

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра физической химии

ПРАКТИКУМ ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ
Часть 1. «Поверхностные явления»

Для студентов химического факультета

Минск
2003

УДК 544.7(075.8)

Авторы: Т. А. Савицкая, канд. хим. наук, доцент,
М. П. Шиманович, ассистент

Авторы выражают благодарность студентке 5-го курса
Ализарчик Т. Г. за помощь в подготовке рукописи.

Рецензенты: А. В. Блохин, канд. хим. наук, доцент кафедры
физической химии Белорусского государственного
университета,
Л. Я. Крисько, канд. хим. наук, доцент кафедры
физической и коллоидной химии Белорусского
государственного технологического универси-
тета.

Рекомендовано

Редакционно-издательским советом БГУ
..., 2003г., протокол №...

Практикум по коллоидной химии. Часть 1. «Поверхностные явления». Авт. Т.А. Савицкая, М.П. Шиманович. – Мн.: БГУ, 2003. – 100 с.

Данное издание представляет собой первую часть лабораторного практикума по курсу «Коллоидная химия» и посвящено изучению поверхностных явлений на примере поверхностного натяжения и адсорбции.

Практикум предназначен для студентов химического факультета специальностей Н.03.01.00 «Химия», Н.03.01.15 «Химия лекарственных соединений», Н. 03.01.16 «химическая экология» в качестве учебного пособия по курсу «Коллоидная химия».

УДК 544.7(075.8)

ББК

© БГУ, 2003

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс коллоидной химии знакомит студентов с основами современного учения о дисперсном состоянии вещества и об особых свойствах поверхностных слоев и дисперсных систем.

Основная цель лабораторного практикума по коллоидной химии заключается в том, чтобы помочь студентам закрепить приобретенные теоретические знания законов, которым подчиняются гетерогенные дисперсные системы, получить конкретные навыки по изучению этих систем и умению количественно характеризовать и описывать их свойства.

После прохождения лабораторного практикума студент должен уметь определять поверхностное натяжение на межфазных границах жидкость – газ и жидкость – жидкость, количественно оценивать адсорбцию веществ на поверхности раздела раствор – газ и раствор – твердое тело, проводить седиментационный анализ суспензий, получать гидрофобные золи, оценивать размеры частиц золь на основании их оптических свойств, находить изоэлектрическую точку полиамфолитов, дзета-потенциал золь и их устойчивость к коагуляции, а также оценивать свойства мицеллярных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Эти навыки составляют арсенал классических методов коллоидной химии и должны быть известны любому химику с университетским образованием независимо от его специализации, поскольку большинство реальных тел в производственных процессах и объектов научных исследований находятся в дисперсном состоянии, а сложные коллоидные системы с многообразными поверхностями раздела (биоколлоиды, биомембраны) играют важную роль в функционировании живых организмов. Настоящий практикум посвящен изучению поверхностных явлений на примере поверхностного натяжения и адсорбции.

Поскольку лабораторные занятия начинаются, как правило, раньше, чем заканчивается чтение курса лекций, в теоретическом введении к главам дается достаточно подробное изложение материала.

При этом студентам предоставляется возможность изучения (по желанию) дополнительного материала, который содержится в Приложениях 1, 2, 4, 5. Вопросы для самоконтроля, которые приводятся в конце теоретической части каждой главы, позволят студенту лучше усвоить материал, выделить в нем логическую последовательность изложения и проверить эффективность своей работы. Для обеспечения максимальной наглядности и повышения интереса к изучаемому

предмету в практикум включено Приложение 6, содержащее методические указания по самостоятельному проведению студентами демонстрационных экспериментов на лабораторных занятиях.

Практикум включает 11 экспериментальных работ, которые охватывают все аспекты раздела “Поверхностные явления” и прошли успешную апробацию. Так, работы № 1 – 3 посвящены изучению поверхностного натяжения индивидуальных жидкостей на границах жидкость – газ (№ 1, 3) и жидкость – жидкость (№ 2). Поверхностное натяжение растворов студенты определяют при выполнении работ 4, 5. Выполнение вышеперечисленных работ позволяет студентам сформировать четкие представления о поверхностном натяжении, полной поверхностной энергии жидкости, глубже понять правила Антонова и Дюкло-Траубе, а также убедиться в различии поведения поверхностно-активных и поверхностно-инактивных веществ. Работа № 6 содержит элементы УИРС (поиск дополнительной литературы, просмотр реферативных журналов, анализ существующих теорий строения мицелл казеина и выступление с докладом перед группой, предложение новой лабораторной методики определения содержания жира в молоке). Одновременно эта работа иллюстрирует возможность приложения знаний по коллоидной химии к привычной и повседневно используемой природной дисперсной системе – молоку.

Основные аспекты адсорбции на границах раствор – газ и раствор – твердое тело изложены в теоретическом описании к работам № 7 – 11. При выполнении этих работ студенты должны научиться определять геометрические параметры молекул ПАВ, удельную поверхность адсорбентов (работа № 7), оценивать адсорбционную способность адсорбентов по конкретному веществу (работы № 8, 9) и ознакомиться с практическим применением адсорбции – хроматографическим разделением пигментов хлорофилла (№ 11). Работа № 10, так же, как и работа № 6, содержит элементы УИРС.

Количество работ, включенных в практикум, превышает возможность их выполнения одним студентом в учебное время, отведенное на изучение данного раздела в рамках лабораторного практикума. Однако наличие достаточного количества работ предоставляет преподавателю возможность выбора работ и, в определенной степени, позволяет исключить повторяемость работ у студентов в группе. Работы № 6 и № 10 рекомендуется давать хорошо успевающим студентам после того, как они освоили навыки определения поверхностного натяжения

и адсорбции при выполнении стандартных работ. Выполнение этих работ оценивается максимальным количеством баллов.

Задания к лабораторным работам составлены таким образом, чтобы можно было осуществить дифференцированный подход к оценке знаний студентов. Так, помимо основных вопросов, студентам, заинтересованным в более глубоком понимании предмета, предлагается по желанию ответить и на дополнительные вопросы, изучив для этого материал, содержащийся в Приложениях. Кроме того, студентам предлагается по желанию приложить к работе резюме на английском или немецком языке. Такие дифференцированные задания позволяют осуществлять индивидуальный подход к студенту. Выполнение основных и дополнительных заданий преподаватель оценивает в соответствии с рейтинговой системой оценки знаний по курсу «Коллоидная химия».

Практикум содержит также Требования к оформлению отчета по лабораторным работам и Рекомендации по графическому представлению экспериментальных данных.

Раздел первый

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

К поверхностным относятся явления, происходящие на границах раздела фаз. Они обусловлены тем, что состояние молекул вещества в поверхностных слоях отличается от их состояния в объеме вследствие различия состава и строения контактирующих фаз и связанного с этим различного характера межмолекулярных взаимодействий в фазах. Поверхностные явления можно не принимать во внимание, если поверхность раздела невелика (по сравнению с объемом системы). Однако по мере увеличения поверхности они оказывают все большее влияние на механическое и термодинамическое поведение системы в целом. Особенно важную роль играют поверхностные явления в коллоидных системах, имеющих высоко развитую поверхность. Все наиболее характерные свойства коллоидных систем – агрегативная устойчивость, коагуляция, мицеллообразование, процессы набухания, смачивания, адсорбции и т. д. связаны с явлениями, происходящими на границе раздела фаз.

Поверхностные явления следует учитывать в полупроводниковой технике, металлургии, электрохимии, гетерогенном катализе, при разделении и очистке газов и жидкостей, в производстве высокополимерных материалов, в процессах обмена, протекающих в живых организмах и т. д.

Большая часть исследований поверхностных явлений основана на измерении поверхностного натяжения индивидуальных жидкостей и растворов.

Глава 1. Поверхностное натяжение индивидуальных жидкостей

§ 1. Основные теоретические представления. Молекулы в поверхностном слое по своему энергетическому состоянию, безусловно, отличаются от молекул в объеме. Молекула в объеме испытывает одинаковое в среднем притяжение окружающих ее молекул, вследствие чего равнодействующая молекулярных сил в объеме равна нулю.

Иная картина наблюдается в отношении молекул, находящихся на поверхности раздела фаз. В этом случае равнодействующая не равна нулю и направлена в сторону фазы с большим межмолекулярным взаимодействием. Например, на границе жидкость – газ (собственный пар или воздух) равнодействующая молекулярных сил притяжения направлена в глубь жидкости нормально к ее поверхности. Следова-

тельно, она стремится втянуть молекулы поверхностного слоя¹ внутрь жидкости. Эту силу рассматривают как *внутреннее давление*

$$p_{\text{вн}} = \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T = T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V \quad p. \text{ Для жидкостей оно может быть косвен-$$

ным путем приближенно вычислено как $p_{\text{вн}} = a/V^2$ из уравнения Ван-дер-Ваальса с помощью критических величин. Внутреннее молекулярное давление жидкостей может быть очень велико: 15000 *атм* для воды и 1000 *атм* для бензола. Наличие внутреннего давления приводит к тому, что, предоставленная самой себе, жидкость (капли дождя, тумана, жидкость в состоянии невесомости) стремится принять сферическую форму, при которой ее поверхность (при данном объеме) будет минимальной. Поверхностный слой жидкости находится при этом в состоянии, подобном натянутой пленке.

Представление о границе раздела жидкость–газ как о равномерно натянутой пленке было введено в физику еще во времена Юнга, т. е. более ста лет назад. Тогда же, основываясь на законах механики, поверхностное натяжение рассматривали как следствие внутреннего давления и, в частности, как силу, приложенную к единице длины контура на поверхности раздела фаз, стремящуюся сократить эту поверхность или, что то же самое, препятствующую ее растяжению. Физическая сущность поверхностного натяжения в этом случае проявляется в том, что поверхностные молекулы, обладая не скомпенсированной энергией, стремятся уйти в глубь жидкости, а, следовательно, ориентируются, уплотняются в поверхностном слое и тем самым сжимают поверхность. Поверхностное натяжение является, таким образом, макроскопической мерой стремления поверхности к сокращению и может рассматриваться как интегральная характеристика сил, действующих в поверхностном слое. Заметим, что никаких “особых” сил в поверхностном слое нет. Поверхностное натяжение обусловлено действием межмолекулярных сил. Его можно выразить как *силу, отнесенную к единице длины контура на поверхности раздела фаз, направленную тангенциально (вдоль) поверхности и перпендикулярно к контуру*

¹ Радиус действия межмолекулярного притяжения обычно оценивается величиной порядка 10^{-9} м, т. е. молекулы, находящиеся в энергетически не скомпенсированном состоянии, должны составлять поверхностный слой толщиной в несколько молекулярных диаметров, который различен для различных веществ.

$$\sigma = \frac{f}{l} \quad (1)$$

Именно такое направление силы и означает стремление к уменьшению площади поверхности.

В качестве единицы измерения в этом случае используется H/m в системе СИ и $дин/см$ в системе СГС. Помимо σ в литературе встречается обозначение γ (см. рекомендации ИЮПАК).

Более строго σ выражают через две компоненты (нормальную и тангенциальную) тензора давления

$$\sigma = \int_{\delta'}^{+\delta'} p_N - p_T dz, \quad (2)$$

где $\delta'+\delta''$ - толщина межфазной поверхности, p_N и p_T - соответственно нормальная и тангенциальная составляющие тензора давления а z - вертикальная координата.

Ввиду отсутствия “особых” сил приведенную выше аналогию поверхностного слоя с эластичной пленкой нельзя принимать буквально, тем более что при растяжении такой пленки сила должна возрастать пропорционально деформации (по закону Гука), тогда как для однородной границы жидкость-газ $\sigma = const$ независимо от площади s . Тем не менее, силовая трактовка σ , основанная на строгих законах механики, является столь же правомерной, как и энергетическая, которая приведена ниже.

При увеличении поверхности раздела жидкость-газ, например, при диспергировании, необходимо совершить работу по образованию новой поверхности раздела. При этом часть молекул из объема должна перейти в поверхностный слой. Значит, при диспергировании производится работа, направленная против действия молекулярных сил, удерживающих молекулы в объеме, т. е. против внутреннего давления. Причем, чем оно больше, тем большую работу нужно совершить. Мерой этой работы и является поверхностное натяжение. При увеличении площади поверхности на величину ds ($ds > 0$) работа, совершенная над системой ($\delta W' < 0$), будет равна

$$\delta W' = -\sigma ds, \quad (3)$$

поскольку величина σ должна быть > 0 .

Отсюда *поверхностное натяжение можно рассматривать как работу обратимого изотермического образования единицы поверхности.*

В данном случае работа по созданию новой поверхности есть максимальная полезная работа обратимого процесса. Она связана с изменением энергии Гельмгольца (при постоянных T и V) или Гиббса (при постоянных T и p) уравнениями

$$dA = -\delta W' = \sigma ds, \quad (4)$$

$$dG = -\delta W' = \sigma ds. \quad (5)$$

Отсюда *поверхностное натяжение может быть представлено как частная производная от энергии Гельмгольца (Гиббса) по площади поверхности*

$$\sigma = \left(\frac{\partial A}{\partial s} \right)_{T, V}; \quad (6)$$

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, p}. \quad (7)$$

Чаще поверхностное натяжение выражают через производную от энергии Гиббса, ибо условия p и $T = const$ легко осуществимы экспериментально.

Изменение энергии Гиббса при создании новой поверхности можно представить через избыточную энергию Гиббса G^s ², приходящуюся на единицу площади поверхности, т. е. удельную поверхностную энергию. Если поверхностная энергия $G_{\text{пов}}$ равна $G^s \cdot s$, то

$$dG_{\text{пов}} = d(G^s \cdot s), \quad (8)$$

тогда в изобарно-изотермических условиях

$$\sigma = \frac{\partial G}{\partial s} = G^s + s \left(\frac{\partial G^s}{\partial s} \right)_{p, T}. \quad (9)$$

Важно: термодинамические потенциалы единицы поверхности не изменяются с изменением площади поверхности ($\partial G^s / \partial s = 0$) только для индивидуальных веществ. Поэтому *поверхностное натяжение численно равно удельной поверхностной энергии только в случае однокомпонентных жидкостей*. У растворов, например, удельная энергия Гиббса поверхности зависит от величины удельной поверхности, т. к. в зависимости от последней изменяется состав поверхностного слоя и $\partial G^s / \partial s \neq 0$.

Итак, при постоянных p , T и составе системы $G_{\text{пов}} = \sigma \cdot s$. Вышесказанное становится понятным, если рассмотреть термодинамическое

² Поверхностная энергия представляет собой избыток энергии Гиббса (Гельмгольца) реальной системы по сравнению с идеальной, в которой плотность энергии остается неизменной вплоть до геометрической границы, разделяющей отдельные фазы.

определение поверхностного натяжения, которое вытекает из фундаментального уравнения термодинамики. Запишем его для гетерогенной системы относительно энергии Гиббса:

$$dG = S dT + V dp + \sigma dS + \sum_i \mu_i dn_i \quad (10)$$

При постоянных T , p и n_i имеем

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T, p, n_i}$$

Так как объединенное уравнение может быть записано и относительно других термодинамических потенциалов (энергии Гельмгольца, энтропии и внутренней энергии), то поверхностное натяжение есть частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности (при соответствующих постоянных параметрах).

На границе твердого тела с газом или жидкостью также существует избыточная поверхностная энергия. Однако в отличие от легкоподвижных границ ж-г и ж-ж трактовка этой величины как поверхностного натяжения затруднена вследствие необратимости процессов образования новой поверхности, а также дефектов кристаллической решетки, вносящих свой вклад в поверхностную энергию. В связи с этим для твердых тел правильнее говорить об удельной поверхностной энергии.

В случае энергетической трактовки σ в качестве единиц измерения в системе СИ используется $\text{Дж}\cdot\text{м}^{-2}$ и в СГС - $\text{эрг}\cdot\text{см}^{-2}$.

Соотношение между единицами σ в разных системах:

$$1 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2} = 1000 \text{ эрг}\cdot\text{см}^{-2} = 1 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-1} = 1000 \text{ дин}\cdot\text{см}^{-1} = 1000 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}.$$

Имеет смысл обратить внимание на то, что оба определения σ как силы, *приходящейся на единицу длины*, и энергии, *приходящейся на единицу площади*, в данном случае вполне эквивалентны, поскольку работу увеличения поверхностного слоя в тангенциальной плоскости всегда можно формально представить как работу против силы, действующей в этой плоскости.

Поверхностное натяжение для различных жидкостей неодинаково, т. к. оно зависит от их молярного объема, полярности молекул, способности молекул к образованию водородной связи и т. д. Например, σ для хлороформа, воды и ртути равно соответственно 27,7, 72,58 и 471,6 $\text{мДж}\cdot\text{м}^{-2}$.

Поверхностное натяжение жидкости, как и другие ее свойства, связанные с тепловым движением молекул, зависит от температуры. В самом деле, с повышением температуры увеличивается интенсивность теплового движения молекул, вследствие чего межмолекулярные силы ослабляются, и поверхностное натяжение падает. Поэтому температурный коэффициент чистой жидкости $d\sigma / dT$ всегда отрицателен. В области температур, далеких от критической, и, главным образом, для неассоциированных жидкостей σ изменяется с температурой линейно, и $d\sigma / dT = const$. Рамзай и Шильс для зависимости поверхностного натяжения от температуры приводят эмпирическое уравнение

$$\sigma = K(T_{кр} - T - a), \quad (11)$$

где K и a – постоянные величины, зависящие от природы жидкости; $T_{кр}$ – критическая температура; T – температура опыта.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что при приближении температуры к $T_{кр}$ наблюдаются отклонения от линейной зависимости σ от T .

При изотермическом и обратимом процессе образования единицы поверхности поверхностная энергия системы увеличится на величину σ , т. е. σ можно рассматривать как избыток энергии, например, Гельмгольца ($V = const$), приходящийся на единицу площади поверхности. По аналогии с избытком энергии Гельмгольца можно ввести характеристики удельных (связанных с единицей поверхности) избытков внутренней энергии и энтропии в поверхностном слое. Тогда

$$A^S = \sigma = U^S - TS^S. \quad (12)$$

Далее, используя известное из термодинамики соотношение $dA = -SdT - pdV$, при постоянном составе системы можно записать

$$\left(\frac{\partial A^S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V = -S^S \quad (13)$$

и, применяя уравнение Гиббса-Гельмгольца к поверхности раздела, получить

$$U^S = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V. \quad (14)$$

Учитывая, что, в соответствии со вторым началом термодинамики, избыточная энтропия $S^S = q/T$, получим $T \frac{\partial \sigma}{\partial T} = -q$, где q – теплота образования единицы поверхности. Для индивидуальных веществ те-

плота q всегда положительна, так как при образовании поверхности теплота поглощается. Тогда

$$U^S = \sigma + q. \quad (15)$$

По существу U^S можно рассматривать как полную энергию единичной поверхности.

Для определения U^S по уравнению (14) необходимо измерить поверхностное натяжение и знать температурный коэффициент $(\partial\sigma/\partial T)_V$. Как уже было показано, температурный коэффициент в уравнении имеет отрицательное значение. Поэтому всегда $U^S > \sigma$, причем с изменением температуры U^S не должно изменяться. В самом деле, дифференцируя уравнение (14) по T , для полной поверхностной энергии получим

$$\frac{\partial U^S}{\partial T} = T \frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2}. \quad (16)$$

В том случае, если $\frac{\partial \sigma}{\partial T} = const$, то $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} = 0$ и, следовательно,

$$\frac{\partial U^S}{\partial T} = 0 \text{ и } U^S = const.$$

При критической температуре поверхностное натяжение равно нулю, т.к. исчезает межфазная поверхность. Следовательно, вблизи $T_{кр}$ зависимость $\sigma = f(T)$ приближается к нулю и U^S также падает до нуля. В довольно узкой области, далекой от $T_{кр}$, а также особенно для неассоциированных неполярных жидкостей полная поверхностная энергия действительно практически не зависит от температуры. Это обусловлено тем, что снижение поверхностного натяжения с ростом температуры компенсируется увеличением теплоты образования единицы поверхности. Постоянство U^S делает ее удобной величиной для характеристики свойств различных жидкостей. Установлено, что полная поверхностная энергия углеводородов алифатического ряда не зависит от длины углеродной цепи; для предельных углеводородов от гексана до расплавленных твердых парафинов она остается практически постоянной ($46-48 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$). Введение функциональной группы в молекулу углеводорода изменяет U^S . Например, группа ОН повышает U^S .

Значение σ для границы жидкости с воздухом и с собственным паром вдали от $T_{кр}$ практически совпадают. Интенсивностью силового поля в газовой фазе можно пренебречь (при $T \ll T_{кр}$).

Для границы двух несмешивающихся жидкостей силовое поле второй фазы необходимо учитывать. Действие силовых полей обычно является аддитивным и значение σ для границы двух несмешивающихся жидкостей, называемое пограничным или *межфазным натяжением*, определяется разностью их интенсивностей. Существование аддитивности действия молекулярных сил выражается *правилом Антонова*, согласно которому *межфазное натяжение на границе двух жидкостей равно разности поверхностных натяжений этих жидкостей в условиях их взаимного насыщения (на границах с воздухом)*. Применяя индексы агрегатного состояния, можно записать это правило следующим образом:

$$\sigma_{ж1-ж2} = \sigma_{ж1-г} - \sigma_{ж2-г}. \quad (17)$$

Например, для границы вода – бензол $\sigma_{ж1-г}$ относится к насыщенному раствору бензола в воде, а $\sigma_{ж2-г}$ – к насыщенному раствору воды в бензоле.

Правило Антонова справедливо для ограниченно смешивающихся жидкостей. При увеличении взаимной растворимости $\sigma_{ж1-ж2}$ уменьшается в пределе до нуля с исчезновением межфазной границы. Последнее наступает при достижении неограниченной растворимости (более подробно о правиле Антонова см. Приложение 1).

§ 2. Некоторые методы экспериментального определения поверхностного натяжения на границе жидкость – газ и жидкость – жидкость. Величина поверхностного натяжения может быть сравнительно легко и с достаточной точностью определена для легкоподвижных границ раздела фаз жидкость–газ и жидкость–жидкость.

Методы измерения поверхностного натяжения жидкостей делят на статические, полустатические и динамические.

Статические методы основаны на изучении устойчивого равновесного состояния, к которому самопроизвольно приходит изучаемая система; это позволяет получать истинно равновесные значения поверхностного натяжения, что особенно важно при изучении растворов, для которых требуется время, иногда длительное, для установления равновесного состояния поверхностных слоев.

К числу статических относятся методы капиллярного поднятия, лежащей и висящей капли (пузырька), вращающейся капли, уравновешивания пластинки.

Полустатические методы определения поверхностного натяжения, как и статические, основаны на достижении системой некоторого равновесного состояния, но для полустатических методов это равно-

весие неустойчиво. Определение поверхностного натяжения основано здесь на изучении условий, при которых система теряет равновесие.

Так как приближение к границе устойчивости можно производить очень медленно, полустатические методы позволяют получить значения поверхностного натяжения, весьма близкие к равновесным. Среди полустатических методов наиболее употребительны метод наибольшего давления, необходимого для образования в жидкости пузырька газа (или капли другой жидкости), метод отрыва кольца от поверхности жидкости и метод взвешивания или счета капель (сталагмометрия).

Более специальное назначение имеют *динамические методы* определения поверхностного натяжения: они применяются в основном для изучения неравновесных состояний поверхностных слоев жидкостей и скорости установления равновесной структуры их поверхности. К ним относятся методы капиллярных волн и колеблющейся струи.

В данном параграфе приводятся только два метода измерения поверхностного натяжения. Описание остальных методов см. в Приложении 2.

Наиболее удобным, универсальным и обеспечивающим достаточную точность измерений методом, предложенным П.А. Ребиндером, является *метод наибольшего давления*. Метод состоит в том, что измеряется давление, необходимое для отрыва пузырька или капли от капилляра, погруженного в жидкость.

Чтобы преодолеть капиллярное поднятие смачивающей жидкости в опущенной в нее трубке, следует приложить избыточное давление газа Δp , зависящее от поверхностного натяжения жидкости σ и радиуса кривизны ее мениска r .

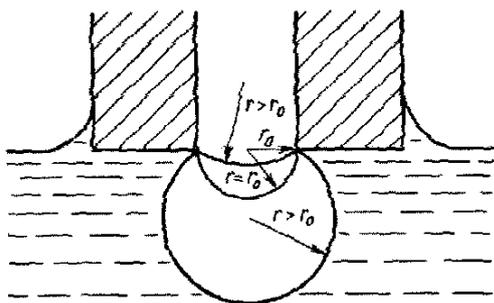


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая образование в жидкости пузырька или капли другой жидкости

Под действием приложенного извне избыточного давления Δp через калиброванный капилляр (рис.1) в объем жидкости продавливается пузырек газа или капля другой жидкости. По мере роста пузырька радиус кривизны его поверхности r уменьшается и достигает минимального значения, равного радиусу капилляра r_0 , когда поверхность пузырька принимает форму полусферы.

При дальнейшем увеличении объема пузырька радиус кривизны его поверхности возрастает ($r > r_0$). Следова-

тельно, капиллярное давление $p_{\sigma} = 2\sigma/r$ при $r = r_0$ достигает своего максимального значения, равного $2\sigma/r_0$. Соответственно при $\Delta p < 2\sigma/r_0$ система механически устойчива; при $\Delta p > 2\sigma/r_0$ капиллярное давление не может уравновесить приложенное давление Δp : пузырек теряет свою устойчивость и, быстро разрастаясь, отрывается от поверхности. При этом обычно происходит заметный сброс приложенного избыточного давления, что позволяет четко фиксировать его максимальное значение, которое соответствует максимальному давлению внутри пузырька и отвечает условию $\Delta p_{\max} = 2\sigma/r_0$. Это значение используется для определения величины σ :

$$\sigma = \frac{1}{2} \Delta p_{\max} r_0. \quad (18)$$

Если же учесть гидростатическое давление столба жидкости, находящейся над пузырьком, то

$$\Delta p_{\max} = \frac{2\sigma}{r_0} + \rho g h_1, \quad (19)$$

где g – ускорение силы тяжести; ρ – плотность жидкости; h_1 – глубина погружения капилляра.

Обычно кончик капилляра погружают весьма незначительно, вследствие чего можно считать $h_1 = 0$. Тогда

$$\sigma = \Delta p_{\max} \frac{r_0}{2}. \quad (20)$$

Измеренное избыточное давление можно выразить через разность уровней столба жидкости в манометре:

$$\Delta h_{\max} = \frac{\Delta p_{\max}}{\rho g}. \quad (21)$$

Тогда

$$\sigma = \frac{r_0 \rho g}{2} \Delta h_{\max}, \quad (22)$$

где ρ – плотность жидкости в манометре

Удобнее величину $r_0 \rho g / 2$, не зависящую от природы измеряемой жидкости и являющуюся для данного прибора постоянной, определять как константу прибора, применяя для этого жидкость с хорошо известным σ_0 . Тогда

$$\frac{r_0 \rho g}{2} = K = \frac{\sigma_0}{\Delta h_{\max}^0}, \quad (23)$$

$$\sigma = K\Delta h_{\max} = \sigma_0 \frac{\Delta h_{\max}}{\Delta h_{\max}^0} \quad (24)$$

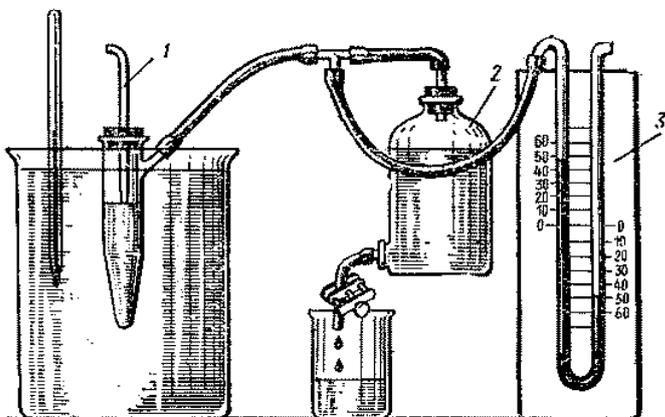


Рис. 2. Прибор Ребиндера.

Простейший прибор П.А. Ребиндера для измерения поверхностного натяжения приведен на рис.2. Он состоит из: пипетки с капиллярным кончиком – 1, помещенной в вакуумную пробирку, жидкостного манометра – 3 и аспиратора, создающего в установке разрежение - 2.

Перед началом работы вакуумная пробирка, пипетка с капиллярным кончиком, колбы для растворов должны быть тщательно вымыты хромовой смесью и затем многократно дистиллированной водой. Из капиллярного кончика оставшуюся жидкость удаляют путем легкого прикосновения капилляра к фильтровальной бумаге.

Исследуемый раствор наливают в вакуумную пробирку (примерно на 2/3 по высоте до ее бокового отверстия), затем в нее плотно, на резиновой пробке вставляется пипетка с капиллярным кончиком (с радиусом r_0) так, чтобы он только касался поверхности, слегка приподнимая жидкость. Глубина погружения капилляра должна быть близкой к нулю для того, чтобы исключить гидростатическое давление. Затем на отросток вакуумной пробирки плотно надевают резиновую трубку, соединяющую ее с манометром и аспиратором. После этого пробирку погружают в термостат или оставляют на воздухе. Аспиратор наполняют водой и плотно закрывают пробкой.

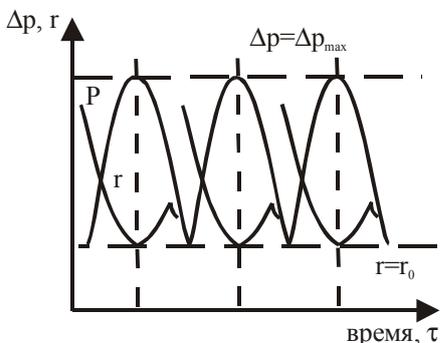


Рис. 3 Зависимость приложенного давления и радиуса кривизны пузырька от времени

Перед измерением установку проверяют на герметичность. Для этого в приборе создают разрежение и закрывают кран аспиратора; если установка герметична, то разность уровней манометрической жидкости не должна изменяться. После термостатирования исследуемой жидкости в течение ≈ 10 мин приступают к измерениям. Медленно открывая

кран аспириатора, постепенно увеличивают в капилляре давление, в результате чего на конце капилляра появляется пузырек воздуха, который затем быстро расширяется и отрывается от капилляра.

На манометре этот процесс регистрируется так: разность давлений столба жидкости в правом и левом коленах манометра постепенно увеличивается, достигает максимума, затем резко падает и снова медленно растет – последнее отвечает образованию и увеличению в объеме нового пузырька. Регулируют кран аспириатора так, чтобы пузырьки воздуха проскакивали через капиллярный кончик в исследуемую жидкость один за другим с интервалом не менее 30-60 секунд. Максимальное давление соответствует наибольшей разности уровней столба жидкости в манометре. Изменение приложенного давления и радиуса кривизны пузырька при проскоке пузырьков воздуха в исследуемую жидкость представлены на рис. 3.

Чтобы не определять радиус капиллярного кончика, обычно определяют поверхностное натяжение относительным методом. В качестве стандартной жидкости берут жидкость, поверхностное натяжение которой известно, например, дистиллированную воду и рассчитывают σ по формуле (24), где Δh_{\max} и Δh_{\max}^0 – разности уровней столба жидкости в манометре для исследуемой и стандартной жидкостей, σ и σ_0 – поверхностное натяжение исследуемой и стандартной жидкостей.

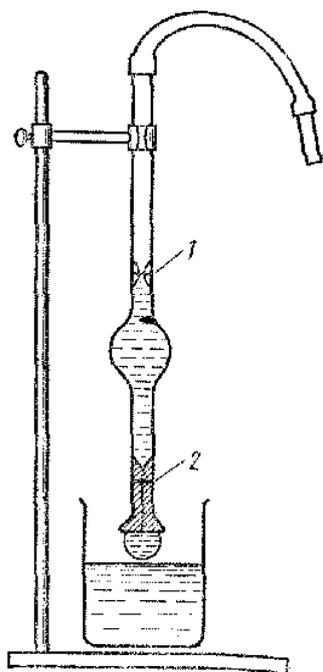


Рис. 4. Сталагмометр

Широкое применение для определения поверхностного натяжения на границе жидкость – газ и особенно для определения межфазного натяжения жидкость-жидкость нашел **сталагмометрический метод**. Простейший сталагмометр представлен на рис.4. Метод основан на определении веса капли, отрывающейся под действием силы тяжести от плоской поверхности торцевого среза капилляра. Для этого обычно с помощью микрошприца (в более старых конструкциях – под действием собственного веса жидкости) выдавливают определенное число капель исследуемой жидкости и, зная их суммарный вес, вычисляют средний вес одной капли. Теория сталагмометрического метода, связывающая вес отрывающейся капли с поверхностным натяжением, достаточно

сложна, но хорошо разработана математически, и данные, необходимые для расчета поверхностного натяжения, табулированы. В самом грубом приближении можно считать, что к моменту отрыва капли ее вес P уравнивается силами поверхностного натяжения, равными произведению поверхностного натяжения на длину окружности капилляра: $P = \sigma \cdot 2\pi r_0$.

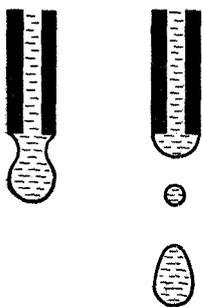


Рис.5. Схема отрыва капли от капилляра

Реальные условия отрыва капли сложнее: перешеек между каплей и частью жидкости, остающейся на конце капилляра, уже диаметра капилляра; кроме того, при отрыве помимо большой капли образуется еще одна или несколько мелких, возникающих при разрыве неустойчивой перемычки между каплей и жидкостью на торце капилляра (рис. 5). Как и в методе отрыва кольца, в уточненное выражение для веса капли вводят поправочный коэффициент R , значения которого рассчитаны и приводятся в таблицах:

$$P = 2\pi r_0 \sigma / R. \quad (25)$$

Обычно вес отдельной капли не измеряют, а подсчитывают число n капель, соответствующих определенному объему вытекающей жидкости v .

Поэтому представляют вес отрывающейся капли как

$$p = \frac{v\rho g}{n}, \quad (26)$$

где v - объем жидкости, вытекающей из сталагмометра; n - число капель при вытекании данного объема жидкости из сталагмометра; ρ - плотность жидкости; g - ускорение силы тяжести. Следовательно

$$2\pi r_0 \sigma = \frac{v\rho g}{n}; \quad (27)$$

$$\sigma = \frac{v\rho g}{2\pi r_0 n}. \quad (28)$$

Вследствие трудностей, возникающих в процессе точного измерения радиуса капилляра, обычно для измерения σ методом отрыва капли применяют стандартную жидкость с хорошо известным поверхностным натяжением σ_0 . Предполагается, что стандартная жидкость образует капли, близкие по объему к каплям измеряемой жидкости, следовательно значения функций, учитывающих влияние радиуса и объема капли, будут для обеих жидкостей одинаковыми. Тогда, приняв для стандартной жидкости (чаще всего это - вода)

$$\sigma_0 = \frac{vg}{2\pi r_0} \frac{\rho_0}{n_0} \quad (29)$$

и разделив уравнение (28) на уравнение (29), получаем

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\rho n_0}{\rho_0 n}, \quad (30)$$

откуда поверхностное натяжение исследуемой жидкости равно

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho n_0}{\rho_0 n}. \quad (31)$$

Таким образом, метод сводится к как можно более точному счету капель воды n_0 и капель исследуемой жидкости n . При температуре эксперимента σ_0 берут из таблицы (см. Приложение 3). При невысоких требованиях к точности измерения плотность воды ρ_0 может быть принята за единицу.

Сталагмометр в простейшем виде (рис. 4) представляет собой толстостенную капиллярную трубку с расширением в середине; нижний конец капилляра плоско отшлифован. Выше и ниже расширения нанесены две метки, ограничивающие определенный объем.

Во время работы сталагмометр укрепляют в штативе в вертикальном положении. Исследуемую жидкость наливают в стакан, который поднимают так, чтобы конец капилляра погрузился в жидкость. С помощью груши набирают жидкость выше верхней метки (1), избегая образования пузырьков воздуха, и зажимом перекрывают резиновую трубку, надетую на верхний конец сталагмометра. Опускают стакан на стол, открывают осторожно зажим, и жидкость начинает капать из капилляра. При совпадении уровня жидкости с верхней меткой начинают счет капель, а с нижней (2) – заканчивают. Опыт повторяют несколько раз (3-4) и берут среднее число капель (расхождение между отдельными измерениями должно быть не более 1-2 капель).

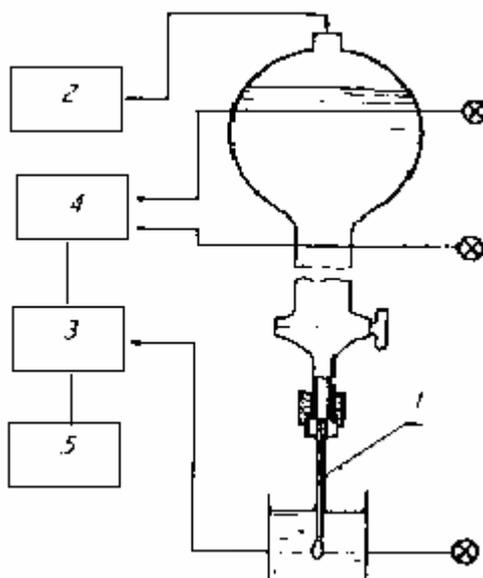


Рис. 6. Схема автоматизированного стагмометра

В общем случае стагмометр (рис. 6), предназначенный для измерения поверхностного натяжения жидкости на границе с газом (паром) состоит из толстостенной трубки 1 с калиброванным выходным отверстием, шарообразного сосуда с метками, ограничивающими объем исследуемой жидкости, дозирующего устройства 2, позволяющего изменять и стабилизировать скорость истечения жидкости из капилляра; специального устройства 3, фиксирующего моменты начала и конца истечения жидкости, устройства 4 устанавливающего или регистрирующего промежутки времени между двумя последовательно образующимися каплями. Устройство 5 может обрабатывать данные от блоков 3 и 4, после обработки выдавать результат измерения в виде значений поверхностного натяжения с учетом поправочных коэффициентов.

Метод стагмометрии удобен и достаточно точен, что и обусловило его широкое применение в лабораторной практике. Существенное повышение точности измерения обеспечивает применение электронно-оптических устройств для регистрации числа капель.

При определении *межфазного натяжения* заставляют вытекать по каплям жидкость в жидкость.

В измерениях летучих жидкостей метод стагмометра встречает трудности, так как требует специальной аппаратуры, позволяющей вести отсчет капель в камере с насыщенным паром исследуемой жидкости.

Вопросы для самоконтроля:

1. Сопоставьте состояние молекул в поверхностном слое жидкости на границе жидкость-газ и в объеме. Как называется состояние вещества в поверхностных слоях? Величиной какого порядка является толщина поверхностного слоя?
2. Что такое внутреннее давление? Можно ли определить его экспериментально? Сравните внутреннее давление для воды и бензола, этанола и тетрахлорида углерода.
3. Дайте определение величины σ , основываясь на силовом подходе к этой величине. Какую размерность имеет в этом случае σ ? Насколько удачен термин «поверхностное натяжение» с точки зрения его физического смысла?
4. Запишите выражение для работы, которую необходимо совершить над системой для увеличения площади поверхности на величину ds или работы, которую совершает система при сокращении площади поверхности на величину ds .
5. Дайте определение величины σ с точки зрения энергетического подхода к этой величине. В каких единицах измеряется в этом случае σ в системах СИ и СГС? Каково соотношение между этими единицами?
6. На каких межфазных границах можно точно измерить поверхностное натяжение?
7. Какие факторы влияют на поверхностное натяжение?
8. Опишите метод наибольшего давления газовых пузырьков (капель), который известен как метод Ребиндера. Изобразите схему прибора. Поясните, как изменяется радиус пузырька по мере роста давления. Изобразите схему периодического изменения давления, измеряемого манометром, и радиуса пузырьков. По какой формуле рассчитывается σ исследуемой жидкости?
9. Охарактеризуйте сталагмометрический метод оценки поверхностного натяжения. Приведите формулу для расчета величины σ и поясните ее.
10. Какие еще методы оценки поверхностного натяжения Вам известны? Представьте классификацию методов поверхностного натяжения в виде схемы.
11. Какие жидкости подчиняются правилу Антонова? От чего зависит межфазное натяжение?
12. Какой знак имеет температурный коэффициент поверхностного натяжения, и при каких условиях он является постоянной величиной?

13. Как определить полную поверхностную энергию жидкости? Как эта величина зависит от температуры? Сопоставьте полную поверхностную энергию бензола и нитробензола.

14. Как можно рассчитать поверхностное натяжение жидкостей? Какие физико-химические свойства жидкости позволяют рассчитать σ ?

Литература:

1. *Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина.* Коллоидная химия. М., 1995. С. 24-51. новые и старые
2. *Ю. Г. Фролов* Курс коллоидной химии. М., 1988. С. 25-29, 32-39.
3. *Д. А. Фридрихсберг.* Курс коллоидной химии. Спб., 1995. С. 55-59.
4. *Б. В. Айвазов.* Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М., 1973. С. 5-15.
5. Методические указания к лабораторному практикуму по коллоидной химии. Ч.1. Мн., 1979. С.1-10.
6. *В. А. Волков, Г. В. Данюшин, Т. В. Семенова.* Лабораторные работы по коллоидной химии. М., РИО МГТУ, 2000. С. 22 – 40
7. *Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд.* Свойства газов и жидкостей. Л. Химия, 1982. – 592 с.
8. *Б. Д. Сумм.* Новые корреляции поверхностного натяжения с объемными свойствами жидкостей. Вестн. моск. ун-та, сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 6.
9. *Приложения 1 и 2.*

РАБОТА № 1. ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ – ГАЗ

Задачи работы:

1. Ознакомиться с методами измерения поверхностного натяжения: сталагмометрическим и методом наибольшего давления газовых пузырьков.
2. Измерить обоими методами поверхностное натяжение индивидуальных жидкостей с известной плотностью.
3. С помощью справочных данных оценить относительную ошибку измерения в каждом из методов и сопоставить полученные результаты.

Оборудование и реактивы: Сталагмометр; прибор Ребиндера; стаканчик вместимостью 50 см³; резиновая груша; термометр в пределах от 0 до 50 °С; изучаемые жидкости (по указанию преподавателя). В работе в качестве изучаемых жидкостей могут быть использованы различные спирты (бутиловый, изобутиловый, пропиловый, изопропиловый, этиловый, гексиловый и т. д.) и другие органические жидкости (гексан, глицерин и т. д.).

Выполнение работы: Определяют поверхностное натяжение для 2-3-х жидкостей (по указанию преподавателя) сначала методом сталагмометрии, а затем на приборе П.А. Ребиндера.

Измерение поверхностного натяжения сталагмометрическим методом. Перед началом опыта тщательно промывают сталагмометр хромовой смесью и многократно дистиллированной водой. Работу начинают с подсчета капель воды (n_0), вытекающей из сталагмометра. Затем тщательно промывают сталагмометр ацетоном, эфиром и осушают струей воздуха с помощью резиновой груши. Так каждый раз осушают прибор перед сменой жидкостей! Жидкость засасывают в чистый и сухой сталагмометр, а затем подсчитывают число капель вытекающей жидкости (n). Расчет поверхностного натяжения ведут по формуле (31), где ρ_0 – плотность воды, принимаемая за единицу.

Вначале определяют σ для конкретного спирта, указанного преподавателем. Полученные данные сравнивают со справочными. Убедившись в правильности определения поверхностного натяжения, приступают к выполнению контрольной задачи: определению поверхностного натяжения жидкости с известной плотностью на границе с воздухом. (Контрольная задача выдается лаборантом).

Результаты измерений заносятся в табл. 1.

Таблица 1

Определение поверхностного натяжения индивидуальных жидкостей на границе с воздухом сталагмометрическим методом

Вещество	Число капель n			σ , мДж/м ²	
	1	2	3	Опытн.	Справочн.
Спирт, $\rho = \dots \text{ г/см}^3$ Контрольная жидкость $\rho = \dots \text{ г/см}^3$					

Затем приступают ко второму методу.

Измерение поверхностного натяжения методом наибольшего давления газовых пузырьков. Сначала тщательно промывают вакуумную пробирку и капиллярный кончик хромовой смесью и дистиллированной водой, и далее определяют максимальное давление образования пузырька воздуха на границе с водой (Δh_{\max}^0). Затем после промывки вакуумной пробирки и капиллярного кончика ацетоном, эфиром и осушения струей воздуха определяют максимальное давление образования пузырька на границе спирт-воздух (Δh_{\max}). Рассчитывают σ по формуле $\sigma = \sigma_0 \frac{\Delta h_{\max}}{\Delta h_{\max}^0}$.

Значение σ_0 (поверхностное натяжение для воды) при температуре опыта берут из таблицы (см. Приложение 3).

Полученные данные сравнивают со справочными. Затем приступают к выполнению контрольной задачи. Результаты измерений заносятся в табл. 2, аналогичную табл. 1.

Далее рассчитывают относительную ошибку измерения в каждом из методов и сопоставляют полученные результаты.

Отчет оформляют в соответствии с Требованиями к отчету.

Задания к работе №1:

1. Ответьте на вопросы 1-14 на стр.21-22, если Вы претендуете на наивысший балл и на вопросы 1-9 там же, если Ваши запросы значительно скромнее.

2. Представьте резюме выполненной работы на английском (немецком) языке, если Вы претендуете на получение дополнительного балла.

РАБОТА №2. ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ

Задачи работы: 1. Ознакомиться с применением метода наибольшего давления пузырьков для оценки межфазного натяжения на границе жидкость-жидкость и сталагмометрического метода оценки поверхностного натяжения на границе жидкость-воздух.

2. Измерить межфазное натяжение на границе двух несмешивающихся жидкостей методом наибольшего давления и поверхностное натяжение сталагмометрическим методом на границе каждой из этих взаимно насыщенных жидкостей на границе с воздухом.

3. На основании полученных данных проверить применимость правила Антонова к данной паре жидкостей.

Оборудование и реактивы: Прибор Ребиндера; сталагмометр; колба коническая на 100 см^3 с притертой пробкой; мешалка магнитная; делительная воронка, вместимостью 100 см^3 ; 2 мерных цилиндра вместимостью 25 см^3 ; две несмешивающиеся жидкости по указанию преподавателя. В качестве несмешивающихся жидкостей могут быть использованы вода и толуол, вода и бензол, вода и керосин и т.п.

В работе используются две несмешивающиеся жидкости. Для того чтобы определить поверхностное натяжение (σ_{12}) на их границе раздела, используют метод наибольшего давления, применимый и для границы жидкость-газ. Однако вместо пузырька воздуха в данной работе выдавливается капля жидкости.

Поверхностное натяжение на границе двух жидкостей σ_{12} рассчитывается по формуле

$$\sigma_{12} = \sigma_0 \frac{\Delta h_{\max}^{12}}{\Delta h_{\max}^0},$$

где Δh_{\max}^0 и Δh_{\max}^{12} – максимальная разность уровней столба жидкости в манометрической трубке при проскоке пузырька воздуха в воду (стандартная жидкость) и при проскоке капли в системе с неизвестным значением σ_{12} на границе раздела фаз.

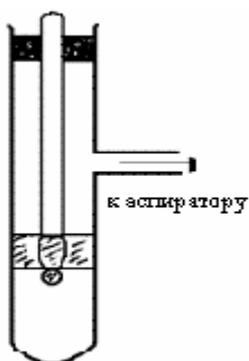


Рис. 7 Правильная установка капилляра на границе двух жидкостей

Выполнение работы: 1. Определение поверхностного натяжения на границе двух жидкостей проводят на приборе П. А. Ребиндера. Опыт начинают с определения максимального давления обра-

зования пузырька воздуха на границе вода-воздух, которое описано в работе 1.

Затем приступают к определению наибольшего давления, необходимого для образования и отрыва капли одной из жидкостей в другую. Для этого в пробирку наливают две несмешивающиеся жидкости (например, вода и толуол, вода и гексан). При этом сначала наливают более тяжелую жидкость (воду), а затем, не торопясь, небольшой слой более легкой жидкости (толуола) как это указано на рис.7. Опускают тщательно вымытую хромовой смесью, дистиллированной водой, ацетоном, эфиром и высушенную пипетку с капиллярным кончиком в жидкость верхнего слоя и засасывают такое ее количество, чтобы уровни жидкости в капилляре и в пробирке при плотно закрытой пробке были одинаковы (рис.7). При этом конец капиллярного кончика должен быть погружен в воду не более, чем на 0,2 мм. Затем оценивают наибольшее давление, необходимое для отрыва только первой капли одной жидкости в другую. Во избежание ошибок опыт повторяют заново до получения воспроизводимых результатов.

Результаты измерений заносятся в табл. 3.

Таблица 3

Результаты определения поверхностного натяжения на границе жидкость – жидкость и жидкость- газ

№№ пп	Вещества на границе разде- ла	t опыта=...°C; $\Delta h_0(\text{H}_2\text{O})=...$; $n_0(\text{H}_2\text{O})=...$; $\sigma_0(\text{H}_2\text{O})=...$					σ , мДж/м ²
		Разность уровней столба жидкости в манометре Δh_{12} , мм или число капель n					
		1	2	3	4	Среднее	
1	ж ₁ -ж ₂						
2	ж ₁ -воздух						
3	ж ₂ -воздух						

Далее приступают к выполнению второй части работы: определению сталагмометрическим методом поверхностного натяжения на границе с воздухом этих же двух жидкостей после их взаимного насыщения

2. Работу начинают с приготовления взаимно насыщенных растворов исследованных в первой части работы жидкостей, (например, толуола в воде и воды в толуоле). *В целях экономии времени эту операцию рекомендуется начать одновременно с выполнением первой части работы.* Для этого в колбу заливают равные объемы исследуемых жидкостей (по 10 мл) и перемешивают с помощью магнитной мешалки в течение 1 часа (в вытяжном шкафу). Затем жидкости разделяют с помощью делительной воронки после полного их расслаивания.

Далее сталагмометрическим методом (см. работу 1) определяют поверхностное натяжение полученных взаимно насыщенных жидкостей на границе их с воздухом.

Результаты измерений заносят в табл. 3. Разность поверхностных натяжений исследуемых жидкостей на границе с воздухом сопоставляют с межфазным натяжением σ_{12} , полученным в первой части работы.

Отчет по работе оформляется в соответствии с Требованиями к отчету.

Задания к работе № 2:

1. Сделайте вывод о применимости правила Антонова для исследованной Вами пары жидкостей.
2. Ответьте на вопросы 1-9, 11 на стр. 21-22, если Вы претендуете на наивысший балл и на вопросы 1-9 там же, если Ваши запросы значительно скромнее.
3. Представьте резюме выполненной работы на английском (немецком) языке, если Вы претендуете на получение дополнительного балла.

РАБОТА №3. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ЖИДКОСТИ

Задачи работы: 1. Ознакомиться с методикой определения поверхностного натяжения на границе жидкость – газ методом наибольшего давления.

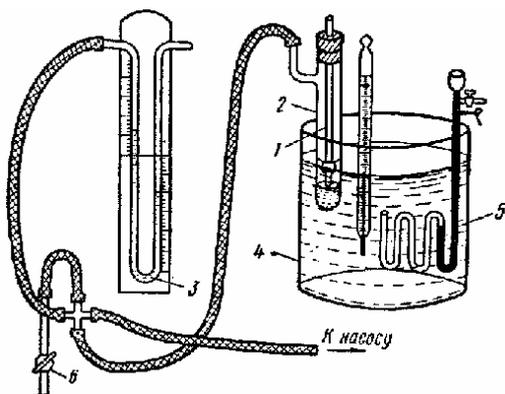


Рис. 8. Схема установки для определения температурной зависимости поверхностного натяжения

2. Установить влияние температуры на поверхностное натяжение индивидуальной жидкости.

3. Определить полную поверхностную энергию жидкости и установить ее зависимость от температуры.

Оборудование и реактивы: Прибор Ребиндера, водяной термостат, толуол (х. ч.)

Метод наибольшего давления газовых пузырьков удобен для определения поверхностного натяжения жидкости при различных температурах. Поэтому определять влияние

температуры на поверхностное натяжение чистой жидкости предлагается именно данным методом.

Выполнение работы: Трубку с капилляром и сосуд для измеряемой жидкости тщательно промывают хромовой смесью и дистиллированной водой. Это требование обязательно, так как малейшее загрязнение прибора приводит к неправильным результатам.

После подготовки термостата (4) (рис. 8) и установления температуры термостатной жидкости $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в сосуд для измерения (2) наливают немного стандартной жидкости ($5\text{-}6\text{ см}^3$), в качестве которой можно рекомендовать дистиллированную воду. Трубку с капилляром (1) опускают в жидкость так, чтобы был погружен только кончик и чтобы пробка, закрывающая измерительный сосуд, обеспечивала его герметичность. После этого приступают к определению константы прибора.

Аспиратором в (2) создают разрежение, вследствие чего через капилляр в жидкость начинают поступать пузырьки воздуха. Степень разрежения и, следовательно, скорость выхода пузырька регулируют посредством крана аспиратора так, чтобы число пузырьков не превышало 1-2 в минуту, иначе результаты измерений могут оказаться неправильными. Показания манометра (3) снимают как можно более тщательно. Оценивают максимальную разность уровней жидкости в манометре. По среднему значению Δh^0_{max} , полученному из нескольких отсчетов, зная поверхностное натяжение воды (см. Приложение 3, с.88), по формуле (23) рассчитывают константу K прибора. Например, для $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\sigma_0=72,75\text{ дин/см}=72,75\cdot 10^{-3}\text{ н/м}$

$$K = \frac{72,75}{\Delta h^0_{\text{max}}}$$

Значения K , определенные при 30, 40, 50 и $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ даются студенту перед выполнением работы (обычно эти значения определяет лаборант или один из студентов на первом занятии).

Затем измеряют Δh^0_{max} для толуола при температуре термостата 20, 30, 40, 50 и $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температуру регулируют с помощью нагревательного элемента (5). Из уравнения (24) получают ряд значений σ , по которым рассчитывают температурный коэффициент, заменяя производную $d\sigma/dT$ отношением конечных приращений $\Delta\sigma/\Delta T$ в данном интервале температур. Полученные значения $\Delta\sigma/\Delta T$ сводят в таблицу, вычисляют среднюю величину и рассчитывают отклонение отдельных измерений от нее. Величина отклонений свидетельствует о точности измерений. Зная критическую температуру толуола и пользуясь опыт-

ными данными σ при различных температурах, можно рассчитать коэффициенты K и a в уравнении (11) методом наименьших квадратов.

По вычисленным данным, пользуясь уравнением (14), рассчитывают полную поверхностную энергию при измеренных температурах и оценивают характер ее зависимости от температуры. Экспериментальные и расчетные данные сводят в таблицу.

Задания к работе № 3:

1. Предложите вариант таблицы для записи полученных в работе экспериментальных и расчетных данных.

2. Ответьте на вопросы 1-10, 12-14 на стр. 21-22, если Вы претендуете на получение наивысшего балла и на вопросы 1-9, 12-13 там же, если Ваши запросы значительно скромнее.

3. Представьте резюме выполненной работы на английском (немецком) языке, если Вы претендуете на получение дополнительного балла.

Глава 2

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАСТВОР-ГАЗ

Чистые индивидуальные жидкости характеризуются постоянной величиной поверхностного натяжения при данной температуре и давлении, так как они имеют одинаковый химический состав, как в объеме, так и в поверхностном слое.

Для жидких растворов поверхностное натяжение – более сложная величина, зависящая не только от температуры, природы растворителя и граничащей с ним фазы, но и от природы, концентрации и распределения в объеме и в поверхностном слое растворенного вещества.

Зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации растворенного вещества при условии $T = const$ называют *изотермой поверхностного натяжения*.

При растворении вещества в растворителе различают три случая: (обозначим: σ – поверхностное натяжение раствора, σ_0 – поверхностное натяжение растворителя)

1. $\sigma = \sigma_0$, т. е. растворенное вещество не изменяет поверхностного натяжения растворителя. Такие вещества равномерно распределяются между поверхностным слоем и объемом раствора. Поверхностное натяжение этих веществ близко к поверхностному натяжению растворителя. Это редкий случай. Например, водный раствор сахара.

2. $\sigma > \sigma_0$, т. е. растворенное вещество повышает поверхностное натяжение растворителя. Такие вещества называются *поверхностно-*

инактивными (ПИВ). Концентрация растворенного вещества в объеме больше, чем в поверхностном слое.

Поверхностно-инактивные вещества обладают следующими свойствами: а) их поверхностное натяжение больше σ_0 ; б) растворимость высокая. Лишь при этом условии они будут стремиться уйти с поверхности в объем. Примером поверхностно-инактивных веществ по отношению к воде являются все неорганические электролиты – кислоты, щелочи, соли. Из органических веществ поверхностно-инактивными относительно воды являются лишь ионизирующиеся вещества, у которых неполярная часть молекулы отсутствует или очень мала. К таким веществам относятся, например, муравьиная и аминоксусная кислоты.

3. $\sigma < \sigma_0$, т. е. растворенное вещество понижает поверхностное натяжение растворителя. Такие вещества называются *поверхностно-активными (ПАВ)*. Концентрация ПАВ в поверхностном слое выше, чем в объеме.

ПАВ обладают следующими свойствами: а) их поверхностное натяжение меньше σ_0 , б) они характеризуются малой растворимостью.

Примером поверхностно-активных веществ могут быть органические соединения (жирные кислоты, соли жирных кислот, спирты, амины). Характерной особенностью строения ПАВ является их дифильность, т. е. они состоят из двух частей – полярной группы (-ОН, -COOH, -NH₂ и др.) и неполярного или ароматического радикала, т. е. соответственно из гидрофильной и гидрофобной группировок (классификация ПАВ и области их применения приведены в Приложении 4).

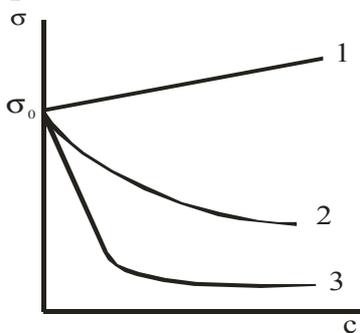


Рис. 9. Влияние растворенных веществ на поверхностное натяжение воды: 1 – раствор ПИВ; 2 – раствор ПАВ (полярное органическое вещество); 3 – раствор ПАВ (мицеллообразующее вещество)

жирных кислот. Кривая 3 относится к мицеллообразующим ПАВ,

Рис. 9 иллюстрирует влияние растворенных веществ на поверхностное натяжение воды. Различия в ходе кривых 2 и 3, являющихся изотермами поверхностного натяжения ПАВ, обусловлены тем, что кривая 2 характеризует зависимость σ от концентрации c для водных растворов полярных органических веществ с углеводородными цепями не очень большой длины и недиссоциирующими или слабодиссоциирующими группами: алифатических спиртов, аминов, жирных кислот.

имеющим большой гидрофобный радикал и сильно гидратирующуюся полярную группу, диссоциирующую или недиссоциирующую. В растворах таких ПАВ при определенной концентрации индивидуальные молекулы организуются в агрегаты – мицеллы.

Способность вещества понижать поверхностное натяжение данной границы раздела фаз называют *поверхностной активностью*. Эту способность можно характеризовать величиной производной $-\frac{d\sigma}{dc}$ при постоянных температуре и давлении, которая изменяется с изменением концентрации. Физический смысл производной можно представить как *понижение поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации ПАВ на единицу*. По предложению Ребиндера, количественной мерой поверхностной активности принята величина, обозначенная в честь Гиббса g :

$$g = \lim_{c \rightarrow 0} \left(-\frac{d\sigma}{dc} \right),$$

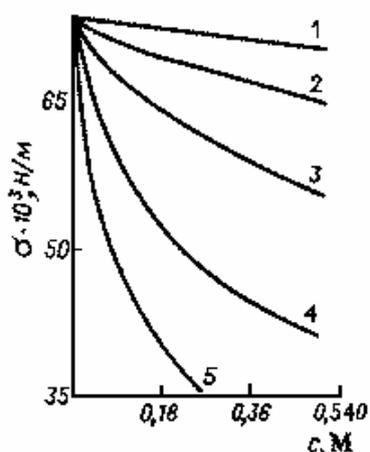


Рис. 10. Семейство изотерм поверхностного натяжения для гомологического ряда ПАВ – органических кислот: 1 – муравьиная; 2 – уксусная; 3 – пропионовая; 4 – масляная; 5 – изовалериановая

т.е. мерой поверхностной активности является максимальное значение производной. Выражают g в единицах СИ (Дж·м/моль или Н·м²/моль), а также в *гиббсах – эрг·см/моль*.

Поверхностная активность зависит главным образом от химической структуры вещества: природы полярной и строения неполярной частей молекул ПАВ. При этом влияние неполярной части молекулы ПАВ на поверхностную активность проявляется наиболее закономерно в гомологических рядах. Г. Дюкло обнаружил эту закономерность, которую затем П. Траубе более точно сформулировал в виде правила, получившего название *правила Дюкло-Траубе*, которое гласит:

В гомологическом ряду нормальных жирных кислот поверхностная активность их по отношению к воде резко возрастает, в среднем в 3÷3,5 раза на каждую группу CH₂ (т. е. для данного ряда соблюдается соотношение

$$\beta = \frac{g_{n+1}}{g_n} = 3 \div 3,5).$$

Величину β называют *коэффициентом Траубе*.

Правило Дюкло-Траубе хорошо иллюстрирует рис. 10, из которого видно, что чем выше стоит вещество в гомологическом ряду, тем сильнее оно понижает поверхностное натяжение воды при данной концентрации. Причина зависимости, установленной правилом Дюкло-Траубе, заключается в том, что с увеличением длины радикала уменьшается растворимость жирной кислоты и увеличивается стремление ее молекул перейти из объема в поверхностный слой. Правило Дюкло-Траубе соблюдается не только для жирных кислот, но и для других гомологических рядов – спиртов, аминов и т. д.

Правило справедливо:

- 1) лишь при малых концентрациях, когда $-d\sigma/dc$ максимально;
- 2) для температур, близких к комнатной. При более высоких температурах коэффициент β уменьшается и стремится к единице. Увеличение температуры способствует десорбции молекул, и поэтому поверхностная активность их уменьшается, различие между поверхностной активностью гомологов сглаживается;
- 3) только для водных растворов.

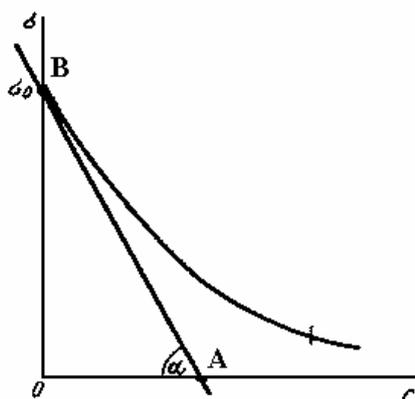


Рис. 11. Графическое определение поверхностной активности

Определение поверхностной активности чаще всего производят графическим путем (рис. 11). Для этого к изотерме поверхностного натяжения через ее начальную точку проводят касательную. Тангенс угла α , выраженный как отношение катетов OB и OA , взятых в единицах σ и c , численно равен величине поверхностной активности.

Как уже отмечалось выше, при растворении в воде ПАВ накапливаются в поверхностном слое, ПИВ, наоборот, концентрируются в объеме раствора. И в том, и в другом случае распределение вещества между поверхностным слоем и объемом подчиняется принципу ми-

нимума энергии Гиббса: на поверхности оказывается то вещество, которое обеспечивает наименьшее поверхностное натяжение, возможное при данных условиях. В первом случае – это молекулы ПАВ, во втором – молекулы растворителя (воды). Происходит адсорбция.

Адсорбцией называется изменение концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с объемной фазой, отнесенное к единице площади поверхности, или, другими словами, адсорбция - это самопроизвольное перераспределение компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой.

Избыток или недостаток растворенного вещества в поверхностном слое, отнесенный к единице площади поверхности или массы адсорбента, обозначают Γ , называют *гиббсовской адсорбцией* и выражают в *моль/м²* или *моль/кг*. Помимо введенной Гиббсом величины Γ количественно адсорбция может быть выражена с помощью величины *полной* или *абсолютной адсорбции* a , которая характеризует количество растворенного вещества в поверхностном слое, отнесенное к единице площади поверхности или массы адсорбента. Для достаточно разбавленных растворов поверхностно-активных веществ значения a и Γ близки.

Уравнение, связывающее адсорбцию с изменением поверхностного натяжения, было дано Гиббсом для разбавленных растворов:

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

где Γ – адсорбция, *моль/м²*; c – концентрация растворенного вещества, *моль/дм³*; σ – поверхностное натяжение раствора, *Дж/м²*; R – газовая постоянная, *Дж/К·моль*; T – абсолютная температура, K .

Из уравнения (32) следует, что, если поверхностное натяжение с концентрацией убывает ($d\sigma/dc < 0$) то величина адсорбции положительна ($\Gamma > 0$). Это характерно для растворов ПАВ. Если σ с концентрацией возрастает ($d\sigma/dc > 0$) то адсорбция отрицательна ($\Gamma < 0$) – (растворы ПИВ). Если $d\sigma/dc = 0$, то $\Gamma = 0$, т. е. нет разницы в концентрации растворенного вещества в объеме и на поверхности.

Конечный результат вычисления Γ по уравнению Гиббса не зависит от способа выражения концентрации c . Размерность и числовая величина поверхностного избытка определяются размерностями поверхностного натяжения σ и универсальной газовой постоянной R .

Из уравнения Гиббса следует, что знак адсорбции определяется знаком производной $d\sigma/dc$. Зависимость знака адсорбции от знака $d\sigma/dc$ называют *правилом Гиббса*.

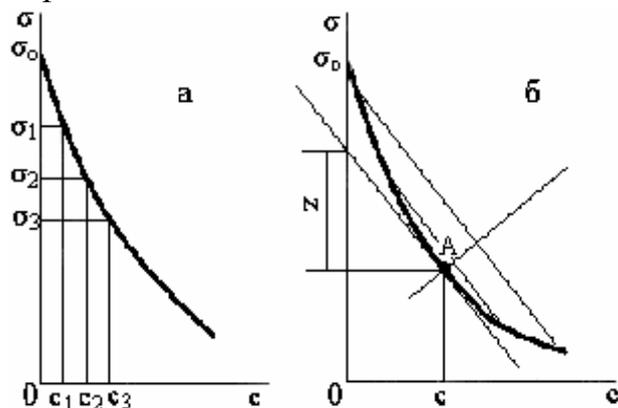


Рис. 12. Графические методы определения величины $\frac{d\sigma}{dc}$

Простых и общедоступных методов прямого определения избытка растворенного вещества в адсорбционном слое на жидких границах раздела пока не имеется. Однако адсорбция в растворах всегда сопровождается изменением поверхностного натяжения. Поэтому удельную адсорбцию Γ на границах раздела жидкость – газ и жидкость- жидкость находят по изменению поверхностного натяжения, пользуясь уравнением Гиббса. Для этого по данным эксперимента строят кривую $\sigma = f(c)$ при постоянной температуре. Значения $d\sigma/dc$ и c в уравнении (32) находят с помощью изотермы поверхностного натяжения (рис. 12); В приближенных расчетах $d\sigma/dc$ заменяют величиной $\Delta\sigma/\Delta c$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = \frac{(\sigma_1 - \sigma_2)}{(c_2 - c_1)}.$$

Тогда

$$\Gamma = -\frac{c_{cp}}{RT} \frac{(\sigma_1 - \sigma_2)}{(c_2 - c_1)}, \quad \text{где } c_{cp} = \frac{1}{2}(c_1 + c_2).$$

На основе графиков изотермы поверхностного натяжения и уравнения Гиббса вычисляют удельную адсорбцию Γ двумя способами.

1. Находят значения $\Delta\sigma/\Delta c$ как показано на рис. 12а, для растворов 4-5 различных концентраций. Для этого значения c_1, c_2, \dots берут на начальном наиболее крутом участке изотермы через равные интервалы концентраций и находят соответствующие значения $\sigma_1, \sigma_2 \dots$. Рассчитывают разности $\Delta\sigma_1, \Delta\sigma_2 \dots$ и $\Delta c_1, \Delta c_2 \dots$ подставляют их в уравнение Гиббса, где

$$c_{\text{cp}} = \frac{1}{2}(c_1 + c_2).$$

2. Из 5-6 произвольных точек на начальном участке изотермы поверхностного натяжения проводят касательные и горизонтальные линии до пересечения с осью ординат (см. точку *A* на рис. 12б). Отрезки оси ординат, ограниченные горизонтальными линиями и касательными и обозначаемые через *z*, имеют следующее математическое выражение: $z = -c(d\sigma/dc)$. Величину отрезка *z* выражают в единицах поверхностного натяжения. Подставляя полученные значения *z* в уравнение Гиббса, получим

$$\Gamma = \frac{z}{RT}.$$

Определив числовые значения отрезков *z* для каждой из взятых на кривой точек, находят величину Γ для соответствующих этим точкам концентраций.

Зависимость Γ от *c* может быть описана уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (33)$$

для которого следует рассчитать постоянные Γ_{∞} и *K* (где Γ_{∞} – предельная адсорбция, т.е. значение адсорбции при полном заполнении монослоя, *K* – постоянная, характеризующая сродство адсорбируемого вещества к поверхности адсорбента).

Для этого используют графический метод, основанный на преобразовании уравнения Лэнгмюра в уравнение прямой путем деления единицы на обе его части с последующим умножением на *c*:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{Kc + 1}{K\Gamma_{\infty}} = \frac{c}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{K\Gamma_{\infty}},$$

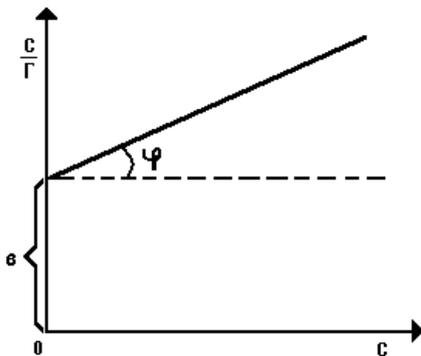


Рис. 13. Графическое определение величин Γ_{∞} и *K*

Если обозначить

$$\frac{1}{\Gamma_{\infty}} = a = const, \quad \frac{1}{K\Gamma_{\infty}} = b = const,$$

то получаем уравнение прямой

$$\frac{c}{\Gamma} = ac + b.$$

Для того чтобы найти Γ_{∞} , откладывают на оси абсцисс значения c , а на оси ординат – величины c/Γ и соединяют полученные точки прямой (рис. 13). Тангенс угла φ , образуемого этой прямой с осью абсцисс, равняется $a = 1/\Gamma_{\infty}$, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $b = 1/K\Gamma_{\infty}$, откуда, подставляя Γ_{∞} , можно вычислить K .

При значительном разбросе точек затрудняется выбор правильного наклона прямой. От этого будет зависеть точность определения величин a и b . В таких случаях применяют метод наименьших квадратов, который позволяет проверить линейность зависимости $y = f(x)$, где $y = c/\Gamma$, а $x = c$. Вычисленные таким путем величины a и b наиболее близки к их истинным значениям.

Зная значение Γ_{∞} , вычисляют площадь q поперечного сечения молекулы (эту величину также обозначают s_0), т.е. площадь, приходящаяся на молекулу в насыщенном адсорбционном слое, а также вычисляют аксиальную длину δ молекулы (рис. 14) по формулам:

$$q = 1/\Gamma_{\infty} N_A, \quad (34)$$

где N_A – число Авогадро, и

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho}, \quad (35)$$

где M – молекулярный вес, ρ – плотность ПАВ.

В уравнении Лэнгмюра Γ есть не избыточное (как у Гиббса), а полное число молекул, адсорбированное в поверхностном слое (обычно обозначается как a). Однако для разбавленных растворов часто можно пренебречь различием между лэнгмюровской и гиббсовской адсорбцией и считать, что они равны.

Наибольшее и постоянное значение адсорбции, при котором достигается насыщение адсорбционного слоя, и адсорбция уже не зависит от концентрации, называют *предельной адсорбцией* $\Gamma_{пр}$ или Γ_{∞} .

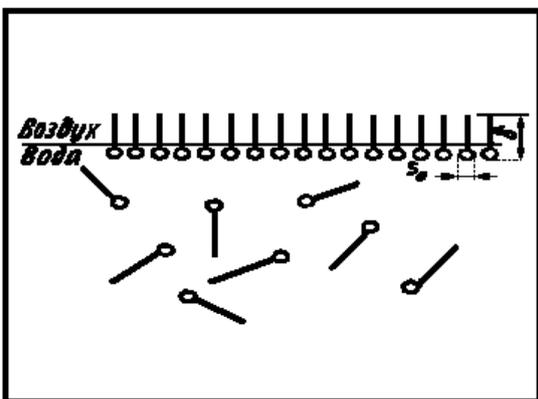


Рис. 14. Схема расположения молекул в поверхностном слое при $\Gamma = \Gamma_{\infty}$

Уравнение изотермы адсорбции Гиббса с точки зрения термодинамики универсально и применимо к границам раздела любых фаз. Однако область практического использования уравнения для определения величины адсорбции ограничена системами, у которых доступно экспериментальное измерение поверхностного натяжения, т. е. системами жидкость-газ и жидкость-жидкость. Рассчитанные по этому уравнению значения Γ наиболее близко совпадают со значениями, найденными другими методами в области разбавленных растворов.

Для твердых тел существует мало приемлемых методов определения поверхностного натяжения и все они весьма трудоемки и не очень точны. Поэтому удельная адсорбция не может быть рассчитана по уравнению Гиббса. Однако на твердых телах с высоко развитыми поверхностями адсорбция может быть сравнительно легко измерена непосредственно по разности между начальной концентрацией раствора (объем раствора v) и его концентрацией после установления адсорбционного равновесия. В этом случае величина удельной адсорбции в расчете на единицу массы адсорбента определяется по уравнению

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c)v}{m}, \quad (36)$$

где c_0 и c – концентрации раствора до и после адсорбции соответственно, v – объем раствора

Вопросы для самоконтроля:

1. Какие факторы влияют на поверхностное натяжение растворов?
2. Как растворенное вещество может влиять на поверхностное натяжение растворителя?
3. Какие свойства характерны для ПАВ и ПИВ? Изобразите для них изотермы поверхностного натяжения.
4. Что такое поверхностная активность? В каких единицах она измеряется?
5. Как определить поверхностную активность вещества в растворе?
6. Поясните, почему при графическом определении поверхностной активности (рис. 11) рассматривается именно угол α .
7. Сформулируйте правило Дюкло-Траубе. При каких условиях оно соблюдается?
8. Дайте определение адсорбции как поверхностного явления.
9. Какие количественные характеристики адсорбции Вам известны?
10. Приведите уравнение Гиббса и поясните, как с его помощью можно определить величину удельной адсорбции.
11. Приведите уравнение Лэнгмюра. Как найти константы уравнения Лэнгмюра? Каков их физический смысл? Размерность?

12. Как определить размеры молекул ПАВ и на чем основано это определение?
13. Что Вы знаете о классификации и применении ПАВ?
14. Охарактеризуйте особенности изотерм поверхностного натяжения и адсорбции для ионогенных ПАВ.
15. Дайте определение поверхностного натяжения. В каких единицах оно измеряется?
16. Опишите метод Ребиндера, который используется в данной работе для определения поверхностного натяжения.

Литература:

1. С. С. Воюцкий. Курс коллоидной химии. М., 1975. С. 114-128.
2. Ю. Г. Фролов. Курс коллоидной химии. М., 1988. С. 45-53, 184-188.
3. Д. А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. Спб., 1995. С. 79-94.
4. Б. В. Айвазов. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М., 1973. С. 34-37.
5. Приложение 4.
6. Химическая энциклопедия. Т. 3, 1992. С.585-589.

РАБОТА № 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ ПАВ И ПИВ

Задачи работы: 1. Определить поверхностное натяжение водных растворов поверхностно-инактивного вещества – хлорида кальция и поверхностно-активного ионогенного вещества – олеата калия методом Ребиндера на границе раствор-воздух.

2. Построить изотермы поверхностного натяжения исследованных растворов.

Оборудование и реактивы: Прибор Ребиндера; водный раствор олеата калия с концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$; водный раствор хлорида кальция с концентрацией 2 моль/дм^3 , колбы на 50 см^3 , пипетка на 10 см^3 , мерные колбы на $25, 50$ и 100 см^3 , цилиндр мерный на 50 см^3 .

Выполнение работы: В тщательно вымытых колбах готовят растворы следующих концентраций (в моль/дм^3):

- олеата калия: 0,10; 0,05; 0,02; 0,01; 0,005
- хлорида кальция: 2; 1,15; 1; 0,75; 0,5.

Измеряют поверхностное натяжение при постоянной температуре на приборе Ребиндера (см. теорию на стр. 14-16 и работу №1).

Полученные данные вносят в таблицу (форма таблицы произвольная) и представляют графически в виде изотерм поверхностного на-

тяжения исследованных растворов (на одном графике). Отчет оформляют в соответствии с Требованиями к отчету.

Задания к работе №4:

1. Нанесите на график дополнительно изотерму поверхностного натяжения растворов гексилового спирта, являющегося неионогенным ПАВ (данные для построения изотермы позаимствуйте у студентов, выполнявших работу № 5). Охарактеризуйте и поясните наблюдаемые различия хода кривых, представленных на графике.

2. Если Вы претендуете на наивысший балл, ответьте на вопросы 1-16 на стр. 37-38. Если Ваши запросы значительно скромнее, ответьте на все вопросы, кроме 13-го и 14-го.

3. Представьте резюме работы на английском (немецком) языке, если Вы претендуете на получение дополнительного балла.

РАБОТА № 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ НЕСКОЛЬКИХ ВЕЩЕСТВ ОДНОГО ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА

Задачи работы: 1. Ознакомиться с применением метода наибольшего давления газовых пузырьков для оценки поверхностного натяжения.

2. Определить поверхностное натяжение растворов поверхностно-активных веществ, принадлежащих одному гомологическому ряду.

3. Проверить справедливость правила Дюкло–Траубе.

Оборудование и реактивы: Прибор Ребиндера; растворы ПАВ; 16 конических колбочек вместимостью 100 см³; пипетки на 5,10,20 см³.

Выполнение работы: В отдельных колбочках готовят путем последовательных разбавлений дистиллированной водой по 20 см³ растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) следующих концентраций:

этилового спирта:

0,50; 0,25; 0,125; 0,062; 0,031; 0,015 моль/дм³;

пропилового спирта :

0,50; 0,25; 0,125; 0,062; 0,031; 0,015 моль/дм³;

гексилового спирта:

0,04; 0,03; 0,02; 0,01 моль/дм³.

Поверхностное натяжение приготовленных растворов определяют методом наибольшего давления пузырька на приборе П.А.Рибиндера (см. теорию на стр. 14-17 и работу №1).

Опыт начинают с определения максимального давления образования пузырьков воздуха на границе вода-воздух, а затем переходят к растворам. Измерения σ ведут, переходя от растворов с меньшей концентрацией к растворам с большей концентрацией. Поверхностное натяжение исследуемого раствора рассчитывают по формуле $\sigma = \sigma_0 (\Delta h_{\max} / \Delta h_{\max}^0)$ где Δh_{\max} и Δh_{\max}^0 – разность высот жидкости в манометрической трубке (для исследуемого раствора и воды), σ_0 – поверхностное натяжение воды (см. Приложение 3).

Результаты измерений заносятся в табл. 4.

Таблица 4

Результаты определения поверхностного натяжения растворов веществ, принадлежащих одному гомологическому ряду

№	t опыта=...°C; $\sigma_0(\text{H}_2\text{O})=\dots$; $\Delta h_{\max}^0(\text{H}_2\text{O})=\dots$				
	Вещество	Разность уровней манометра h , мм			σ , мДж/м ²
1		2	3	Среднее	
пп					

На одном графике (на миллиметровой бумаге) строят изотермы поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$ для растворов этилового, пропилового и гексилового спиртов. Масштаб при построении графиков выбирают таким образом, чтобы углы наклона начальных участков изотерм к горизонтальной оси составляли от 30 до 60°. В начале оси ординат следует отложить наименьшее значение σ из полученных в опытах или близкое к нему округленное число. Ось концентраций начинают от $c = 0$ (чистая вода). Рекомендуемый масштаб по оси ординат: $1 \text{ см} = 2 \cdot \text{мДж/м}^2$. Далее определяют поверхностную активность и проверяют, выполняется ли правило Дюкло-Траубе для растворов этих поверхностно-активных веществ. Для определения максимальной поверхностной активности проводят касательные к начальной точке изотерм, находят тангенсы угла наклона касательных и рассчитывают коэффициент Траубе как отношение поверхностных активностей двух гомологов. Расчет коэффициента Траубе можно провести и другим способом. На начальном участке изотермы в пределах понижения σ не более, чем на 10-15 единиц по сравнению с σ_0 чистого растворителя проводят параллельно горизонтальной оси прямую, которая пересекает все изотермы. Отрезок ординаты от σ_0 до секущей прямой

равен понижению поверхностного натяжения $\Delta\sigma$. Опустив перпендикуляры из точек пересечения прямой с кривыми изотерм, находят концентрации гомологов, при которых достигается одинаковое снижение поверхностного натяжения $\Delta\sigma$. По отношению равновесных концентраций низшего и высшего соседних членов ряда при одинаковом понижении поверхностного натяжения их растворов находят коэффициент β .

Отчет оформляется в соответствии с *Требованиями к отчету*.

Задания к работе № 5:

1. Ответьте на вопросы 1-16 на стр. 36-37, если Вы претендуете на наивысший балл и на вопросы 1-12, 15, 16 там же, если Ваши запросы значительно скромнее.

2. Представьте резюме выполненной работы на английском (немецком) языке, если Вы претендуете на получение дополнительного балла.

РАБОТА № 6. ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МОЛОКА РАЗЛИЧНОЙ ЖИРНОСТИ И СЛИВОК (РАБОТА С ЭЛЕМЕНТАМИ УИРС)

Молоко во многих отношениях является уникальной коллоидной системой природного происхождения. В виде ионного или молекулярно-дисперсного раствора в молоке содержатся соли Ca, K, Mg, молочный сахар, а также водорастворимые витамины, небелковые азотистые соединения, органические кислоты, альдегиды и др. В коллоидно-дисперсном состоянии в молоке находятся сывороточные белки, казеин и большая часть фосфатов Ca.

Размеры коллоидных частиц молока составляют (в нм): β -лактоглобулина – 25–50, α -лактальбумина – 15 – 20, мицелл казеина – 40 – 300, фосфата кальция – 10 – 20. Частицы сывороточных белков молока представлены отдельными макромолекулами, которые свернуты в компактные глобулы и имеют отрицательный заряд и очень прочные гидратные оболочки. Они обладают большой устойчивостью в молоке, не коагулируют при достижении изоэлектрической точки. Выделить белки можно путем уменьшения их растворимости – введением в молочную сыворотку большого количества электролита, т. е. высаливанием.

Казеин в молоке находится в виде отдельных молекул и в форме мицелл. Мицеллы казеина обладают свойствами гидрофильного золя, который при определенных условиях может обратимо³ перейти в гель.

Коллоидный фосфат кальция малорастворим в воде и в молоке образует типичную коллоидную систему с гидрофобной дисперсной фазой. Его растворимость повышается под влиянием казеина (явление коллоидной защиты), вместе с которым он входит в состав мицелл.

Таким образом, мицеллы казеина представляют собой коллоидную фазу смешанного состава, обладающую свойствами гидрофильного и гидрофобного золя.

Структура мицелл казеина окончательно не установлена, но известно несколько ее моделей, которые можно разделить на две группы: модели типа "оболочка - ядро" и модели пористой структуры. В моделях первой группы мицелла представляет собой плотную, компактную глобулу, гидрофобное ядро которой, состоящее из α_s - и β -казеина, покрыто гидрофильной оболочкой из защитного κ -казеина⁴. В моделях второй группы мицеллы принято рассматривать как рыхлые пористые образования типа клубка, сетки, предполагающие равномерное распределение трех фракций казеина по всей массе мицеллы. В настоящее время большее число сторонников получили модели пористой структуры мицелл. С помощью электронно-микроскопического и других современных методов установлено, что мицеллы казеина имеют почти сферическую форму, средний диаметр 70 – 100 нм и молекулярную массу $6 \cdot 10^8$. В свою очередь мицеллы казеина состоят из нескольких сотен субмицелл диаметром 10 – 15 нм и молекулярной массой 250000 – 300000. Субмицеллы представляют собой агрегаты 10 – 12 субъединиц – основных фракций казеина (α_s , β и κ), связанных между собой гидрофобными и электростатическими взаимодействиями, а также водородными связями и кальциевыми мостиками. Полипептидные фракции казеина свертываются в субмицелле таким образом, что большинство гидрофобных групп составляют ее ядро, а гидрофильные располагаются на поверхности субмицелл. Гидрофильная часть (оболочка) содержит отрицательно заряженные кислотные группы глутаминовой, аспарагиновой и фосфорной кислот.

³ Под действием сычужного фермента золь казеина переходит в гель необратимо, т. е. казеин проявляет свойства, присущие гидрофобным коллоидам.

⁴ В состав субмицелл и мицелл не входит γ -казеин – он находится в свободном состоянии.

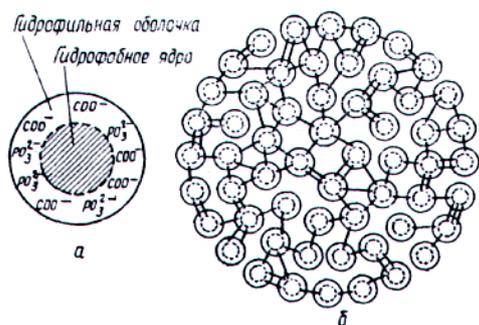


Рис. 15. Схематическое изображение мицеллы казеина: а - субмицелла; б - субмицеллы, соединенные с помощью коллоидного фосфата кальция в мицеллу

Соединение субмицелл в относительно устойчивые мицеллы происходит, по мнению многих исследователей, с помощью коллоидного фосфата кальция (рис. 15) и, возможно, за счет цитрата кальция и гидрофобных взаимодействий. Точный состав коллоидного фосфата кальция и механизм его взаимодействия с казеином пока не установлены, но выяснено, что его удаление из молока вызывает нарушение структуры мицелл. Разрушение структуры мицелл казеина сопровождается увеличением в молоке свободных α_s - и β -казеинов, чувствительных к ионам кальция.

Пористая структура позволяет проникать внутрь мицелл воде и ферментам.

Как показали исследования, мицеллярный казеин гидратирован – содержит 2,0 – 3,7 г и более воды на 1 г белка, что значительно превосходит количество, характерное для гидратных оболочек обычных глобулярных белков с плотной компактной структурой. Следовательно, вода не только окружает мицеллу казеина в виде гидратной оболочки, но и заполняет большую часть ее объема, т. е. иммобилизуется мицеллой.

В свежем молоке мицеллы казеина обладают относительной устойчивостью – не коагулируют при механической обработке (очистке, сепарировании, гомогенизации и др.) и нагревании молока до высоких температур. Снижение их устойчивости и коагуляция наблюдаются лишь при понижении рН молока, повышении концентрации ионов кальция, внесении сычужного фермента и т. д.

Молоко является типичной природной эмульсией жира в воде – жировая фаза находится в плазме молока в виде мелких капель (шариков жира) более или менее правильной формы, окруженных защитной липопротеидной оболочкой. В 1 л молока содержится $1,5 - 3,0 \cdot 10^9$ шариков жира, их средний диаметр равен 2,0 – 2,5 мкм. Размеры шариков жира имеют практическое значение, так как определяют степень перехода жира в продукт при производстве сливок, масла, сыра и т. д. Многочисленные аналитические исследования показали, что оболочка шариков жира состоит из липидов и белков. Эти компоненты, ориен-

тированные определенным образом на поверхности шариков, стабилизируют жировую эмульсию молока. Хотя состав и физико-химические свойства оболочечного материала изучены достаточно подробно, организация его компонентов в оболочке точно еще не определена. Существует несколько моделей структурной организации оболочек. В последние годы все чаще проводится аналогия между составом и структурой оболочек шариков жира и биологических мембран.

В липидной фракции оболочки содержатся фосфолипиды, цереброзиды, холестерин, каротины, витамин А и др.

Белковые компоненты оболочки по растворимости в воде (разбавленных солевых растворах) делятся на две фракции. Одна фракция структурных белков плохо растворима в воде, содержит около 14% азота, по аминокислотному составу отличается от белков молока. В другую водорастворимую белковую фракцию входят гликопротеид с высоким (около 18%) содержанием углеводов и разнообразные ферменты.

В оболочке шариков помимо липидов и белков обнаружены минеральные элементы: Cu, Fe, Mo, Zn, Ca, Mg, Se, Na и K.

По данным электронно-микроскопических исследований, оболочка шарика жира состоит из двух слоев различного состава – *внутреннего (мембрана, матрикс; точная структура неизвестна)* и *внешнего*.

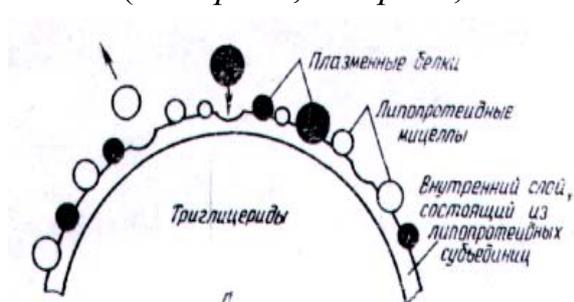


Рис. 16. Модель строения оболочки шариков жира

На тонкой мембране (5 – 10 нм) адсорбирован внешний слой оболочки (рис. 16), состоящий из водорастворимых сферических липопротеидных мицелл различного размера (от 3 до 30 нм и более), которые представляют собой фрагменты разрушенной плазматической мембраны или мембран эндоплазматического ретикулума секреторных клеток.

Установлено, что некоторые липопротеидные мицеллы слабо связаны с мембраной шарика жира и могут мигрировать в плазму при хранении, механической и тепловой обработке молока, о чем свидетельствуют кратеры на ее поверхности (рис. 17).

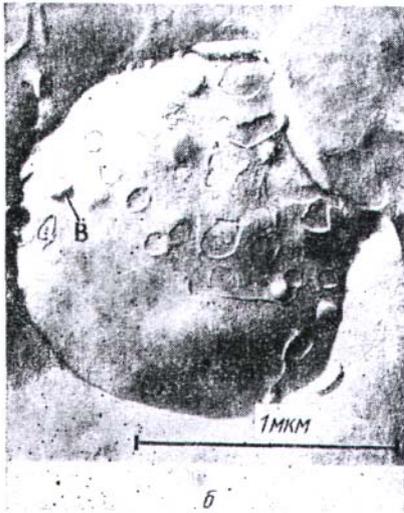


Рис. 17. Оболочка шарика жира под электронным микроскопом; В - липопротеидная частица

Пока остается нерешенным вопрос, какие силы ответственны за поддержание структуры оболочки шариков жира.

Эмульсия шариков жира в молоке достаточно устойчива. Охлаждение молока, механическое воздействие насосов, мешалок, нагревание до относительно высоких температур незначительно изменяют состав, физико-химические свойства оболочек шариков жира, не нарушая при этом стабильности жировой эмульсии.

Стабильность жировой эмульсии молока можно объяснить следующими факторами. Первым важным фактором устойчивости разбавленных эмульсий, стабилизированных эмульгатором, является, как известно, возникновение на поверхности капелек жира электрического заряда.

Оболочки шариков жира содержат на поверхности полярные группы - фосфатные группы фосфолипидов, карбоксильные группы, аминогруппы, СООН-группы сиаловой кислоты белковых и углеводных компонентов. На поверхности шариков создается суммарный отрицательный заряд (их изоэлектрическое состояние наступает при рН молока около 4,5). К отрицательно заряженным группам присоединяются катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и др. В результате образуется двойной электрический слой, аналогичный слою, который возникает на поверхности частиц типичных гидрофобных коллоидов. Таким образом, на границе раздела фаз между шариками жира действуют электростатические силы отталкивания, превышающие силы притяжения (энергетический барьер). Дополнительное стабилизирующее действие оказывает гидратная оболочка, образующаяся вокруг полярных групп мембранных компонентов.

Вторым фактором устойчивости эмульсий является создание на границе раздела фаз структурно-механического барьера. Исследование структурно-механических свойств оболочек шариков жира показало, что они обладают повышенной структурной вязкостью, механической прочностью и упругостью, а, следовательно, могут служить

структурно-механическим барьером, препятствующим слиянию шариков.

Таким образом, стабильность жировой эмульсии молока обуславливается термодинамическими (наличие двойного электрического слоя и гидратной оболочки) и структурно-механическим факторами. Структурно-механический фактор является наиболее сильным фактором стабилизации концентрированных эмульсий, к которым принадлежат, например, высокожирные сливки (П. Л. Ребиндер).

В момент образования молока в организме животного жир находится в жидком состоянии, и молоко представляет типичную эмульсию м/в. При охлаждении молока происходит кристаллизация жира. Молочный жир, диспергированный в плазме, представляет уже не эмульсию, а суспензию.

При выпуске питьевого молока отстаивание сливок недопустимо, поэтому жировые шарики раздробляют, т. е. молоко гомогенизируют.

Гомогенизация - процесс механической обработки молока и сливок для раздробления жировых шариков. В результате гомогенизации жировые шарики уменьшаются в 10 - 20 раз, при отстаивании гомогенизированного молока скорость движения жировых шариков уменьшается примерно в 100 раз. Гомогенизированное молоко выделяет сливки медленно, в то время как сырое - быстро.

Такая высокая устойчивость связана с усилением адсорбции казеина жировыми шариками. В необработанном молоке адсорбированного казеина содержится 2,27 %, в то время как в гомогенизированном - 25,2 %. Гомогенизированное молоко вследствие тонкого раздробления жировых шариков легче усваивается и имеет лучший вкус, чем обычное молоко. Из гомогенизированного молока невозможно получить масло, так как гомогенизированные сливки не сбиваются. В гомогенизированном молоке сильно выражено броуновское движение, но поверхностное натяжение заметно понижено.

Литература:

1. *К. К. Горбатова.* Биохимия молока и молочных продуктов. М. 1984. 189 с.
2. *А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко.* Коллоидная химия, М.: Химия, 1995. 335 с.

Задачи работы: Измерить поверхностное натяжение молока различной жирности, а также сливок, и установить зависимость поверхностного натяжения от содержания жира.

Оборудование и реактивы: Сталагмометр; стаканчик вместимостью 50 см³ пикнометр на 5 см³; воронка; фильтровальная бумага; термометры ртутные с ценой деления 0,1 °С и 0,01 °С; термостат;

шприц медицинский; молоко 0,5 %, 1,5 %, 3,2 %, 6 %-ной жирности; сливки 10 %-ной жирности; вода дистиллированная.

Выполнение работы: Схема установки и техника измерения поверхностного натяжения сталагмометрическим методом такие же, как в работе № 1.

Определение плотности молока осуществляется *пикнометрическим методом* по ГОСТ 3625-84. Пикнометры должны быть тщательно вымыты (хромовой смесью, дистиллированной водой) и высушены, затем выдержаны при комнатной температуре в течение 30 минут и взвешены. Затем процедуру высушивания и взвешивания повторяют, при этом разность между результатами двух взвешиваний не должна превышать 10^{-4} кг. Пикнометры заполняют дистиллированной водой чуть выше метки, помещают в стакан с водой, опускают в термостат и выдерживают в нем 30 минут при температуре $20,00 \pm 0,05$ °C (температура контролируется термометром с ценой деления 0,01 °C). Пикнометры вынимают из термостата, доводят с помощью шприца и фильтровальной бумаги уровень воды в них до метки (по верхнему краю мениска), внутреннюю поверхность шейки выше отметки и пикнометр снаружи вытирают фильтровальной бумагой и оставляют на весах не менее 20 минут, после чего взвешивают. Воду из пикнометров выливают и снова высушивают. Молоко нагревают до температуры 40 ± 2 °C, выдерживают около 5 минут и охлаждают до 20 ± 2 °C. С помощью шприца пикнометр заполняют тщательно перемешанной пробой молока чуть выше метки и закрывают пробкой. Далее измерительная процедура выполняется так же, как и для дистиллированной воды.

Плотность молока вычисляется по формуле (при 20 °C)

$$\rho = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} (\rho_B - e) + e,$$

где m_1 , m_2 , m_3 – массы пустого пикнометра, пикнометра с водой и с молоком соответственно; ρ_B – плотность воды при 20 °C и нормальном атмосферном давлении; $P = 101325$ Па; $\rho_B = 998,20$ кг/м³; e – плотность воздуха при 20 °C и нормальном атмосферном давлении; $P = 101325$ Па; $e = 1,2$ кг/м

Результаты измерений плотности и поверхностного натяжения молока заносят в таблицу. *Отчет* по работе должен содержать теоретическую часть, результаты эксперимента, выводы и список литературы.

Задания к работе №6:

1. Составьте краткое и четкое описание молока как коллоидной системы в виде теоретической части к данной работе. Обратите особое внимание на состав дисперсной фазы и дисперсионной среды. Описание сопроводите собственными иллюстрациями.
2. Ознакомьтесь более подробно, чем изложено в теоретической части работы, с известными на сегодня моделями структуры мицелл казеина, сделайте свой выбор в пользу той или иной модели и подготовьте сообщение (на 10-15 минут) для студентов своей группы, в котором аргументированно защитите свою точку зрения. Для подготовки воспользуйтесь указанными в работе литературными источниками и найдите дополнительный материал. Укажите список использованной литературы.
3. Просмотрите Реферативный журнал «Химия» за последние 3-5 лет по предметному указателю и в Вашем устном выступлении (см. п. 2) проинформируйте слушателей о современных направлениях исследования молока и молочных продуктов.
4. Дайте теоретическое объяснение установленной Вами экспериментальной зависимости σ от содержания жира в молоке.
5. Ответьте на вопросы:
 - а. В каком виде жир находится в молоке? Какими факторами обусловлена стабильность жировой эмульсии молока?
 - б. Поясните, чем обусловлено отличие поверхностного натяжения молока от поверхностного натяжения воды. Укажите вещества, которые могут быть ответственны за величину поверхностного натяжения молока.
 - в. В чем суть процесс гомогенизации? Как он влияет на величину поверхностного натяжения и устойчивость молока как коллоидной системы?
 - г. Что происходит с молоком при скисании?
 - д. Что собой представляют сметана и сливочное масло? В чем с коллоидно-химической точки зрения отличие нагретого от охлажденного молока?
 - е. Как из молока можно получить сухое детское питание?
6. Предложите приемлемый для лабораторного исполнения способ определения содержания жира в молоке, основываясь на его коллоидно-химических свойствах.

РАБОТА №7. ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ НА ГРАНИЦЕ РАСТВОР-ГАЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТА

Задачи работы: 1. Измерить с помощью метода Ребиндера поверхностное натяжение растворов ПАВ до и после адсорбции на активированном угле.

2. По результатам определения адсорбции ПАВ на границе раствор-воздух рассчитать площадь поперечного сечения и аксиальную длину молекул ПАВ.

3. Оценить удельную поверхность твердого адсорбента по результатам определения адсорбции ПАВ на границе раствор ПАВ – адсорбент (активированный уголь).

Оборудование и реактивы: Прибор Ребиндера; растворы поверхностно-активного вещества (по указанию преподавателя из таблицы); уголь активированный; воронка; стеклянная палочка; бумажные фильтры; колбы Эрленмейера на 100 см^3 (12 шт.); пипетки на 5, 10 см^3 ; устройство для встряхивания колб.

Выполнение работы: Работа состоит из двух частей: *в первой части работы* 1) определяют зависимость поверхностного натяжения растворов поверхностно-активного вещества от концентрации и строят изотерму поверхностного натяжения; 2) рассчитывают адсорбцию на поверхности раздела раствор-воздух и получают изотерму адсорбции; 3) рассчитывают площадь поперечного сечения и аксиальную длину молекул ПАВ. *Во второй части работы* 1) определяют изменение поверхностного натяжения раствора ПАВ до и после адсорбции на угле, концентрацию этого вещества в растворе и по изменению концентрации ПАВ в растворе адсорбцию на твердом адсорбенте, 2) рассчитывают удельную поверхность адсорбента.

В качестве поверхностно-активного вещества применяют по указанию преподавателя один из спиртов (пропиловый, бутиловый, амиловый, гексиловый) или одну из кислот (пропионовую, масляную, валериановую).

Для выполнения работы в тщательно вымытых хромовой смесью, а затем дистиллированной водой колбах готовят путем последовательных разбавлений растворы указанного преподавателем ПАВ определенных концентраций (см. табл. 5) в количестве 50 см^3 .

Так как равновесная адсорбция ПАВ на угле достигается через 1,5-2 часа, необходимо поставить опыты по адсорбции на угле заблаго-

временно. Для этого берут 4 навески активированного угля в количестве, указанном в табл. 5. Навески помещают в колбы, затем наливают в них по 30 см³ растворов ПАВ указанных (табл. 5) концентраций и колбы с растворами помещают в аппарат для встряхивания.

Только после этого приступают к выполнению первой части работы, т. е. измеряют поверхностное натяжение водных растворов ПАВ (без угля), методом наибольшего давления пузырьков (см. Работу №1). Измерения начинают с воды и переходят к растворам все возрастающей концентрации. Каждое измерение повторяют не менее 3-5 раз. Результаты измерения значений Δh_{\max}^0 для всех растворов заносят в табл. 6.

Таблица 5

Исходное ПАВ	Спирты			
	Пропиловый	Бутиловый	Амиловый	Гексиловый
Растворимость в воде кг/м ³	∞	90 (15 °С)	27 (15 °С)	5,9 (15 °С)
Молярная масса, г/моль	60	76	88	102
Плотность, кг/м ³	800	810	810	820
Изучаемый ряд концентраций, моль/дм ³	0,015	0,015	0,006	0,0025
	0,031	0,031	0,012	0,0050
	0,062	0,062	0,025	0,010
	0,125	0,125	0,050	0,020
	0,25	0,25	0,10	0,030
	0,50	0,50	0,20	0,040
Концентрации для адсорбции на угле, моль/л	0,062	0,062	0,025	0,010
	0,125	0,125	0,050	0,020
	0,25	0,25	0,10	0,030
	0,50	0,50	0,20	0,040
Навеска угля, г	4	2	1	0,2

Исходное ПАВ	Кислоты		
	Пропионовая	Масляная	Валериановая
Растворимость в воде $кг/м^3$	∞	∞	3,7 (16 °С)
Молярная масса $г/моль$	74	88	102
Плотность, $г/см^3$	0,99	0,96	0,94
Исследуемый ряд кон- центраций, $моль/дм^3$	0,015	0,015	0,0075
	0,031	0,031	0,015
	0,062	0,062	0,031
	0,125	0,125	0,062
	0,25	0,25	0,125
	0,50	0,50	0,25
Концентрации для ад- сорбции на угле, $моль/дм^3$	0,062	0,062	0,031
	0,125	0,125	0,062
	0,25	0,25	0,125
	0,50	0,50	0,25
Навеска угля, $г$	4	3	1

Далее: а) Рассчитывают поверхностное натяжение по формуле (24).

б) Затем вычерчивают на миллиметровой бумаге кривую $\sigma = f(c_0)$ - изотерму поверхностного натяжения.

Таблица 6

Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ в зависимости от концентрации и адсорбция ПАВ на границе раздела раствор-воздух

$t^\circ \text{ опыта} = \dots^\circ \text{C}; \quad \sigma_0 = \dots \text{Дж/м}^2; \quad \Delta h^\circ_{\text{max}} = \dots;$									
№ пп	$c_0,$ $моль/дм^3$	$h_{\text{max}}, \text{мм}$				$\sigma, \text{Дж/м}^2$	$Z, \text{Дж/м}^2$	$\Gamma, \text{моль/г}$	$\frac{c}{\Gamma}$
		1	2	3	Среднее				

в) Рассчитывают величину адсорбции ПАВ по уравнению Гиббса, используя данные изотермы поверхностного натяжения $\sigma = f(c_0)$. Для этого используют графический метод. К кривой $\sigma = f(c)$ (рис. 18) в разных точках строят касательные и продолжают их до пересечения с осью ординат. Через точки, в которых построены касательные, проводятся прямые параллельно оси абсцисс также до пересечения их с осью ординат. Длина отрезка z равна $c \frac{d\sigma}{dc}$, так как согласно по-

строению $\frac{z}{c} = \frac{d\sigma}{dc}$. Откуда $z = c \frac{d\sigma}{dc}$. Подстановка в уравнение Гиббса $\Gamma = \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$ дает $\Gamma = \frac{z}{RT}$.

Таким путем рассчитываются величины Γ для тех концентраций, для которых в соответствующих точках на кривой построены касательные.

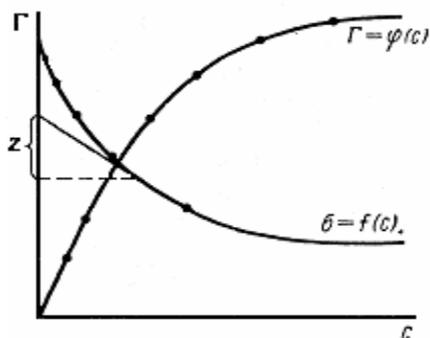


Рис. 18 Изотермы поверхностного натяжения и адсорбции

г) Значения Γ наносят на график и получают изотерму адсорбции $\Gamma = f(c)$ (рис. 18).

д) По уравнению Лэнгмюра $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1+Kc}$ рассчитывают значение предельной адсорбции Γ_{∞} . Для этого используют графический метод, основанный на преобразовании уравнения Лэнгмюра в уравнение прямой (см. с. 34).

е) Зная значение Γ_{∞} , вычисляют площадь q , приходящуюся на молекулу, вернее площадь поперечного сечения молекулы в насыщенном адсорбционном слое, а также аксиальную длину молекулы δ по формулам (34) и (35) (с. 35).

Во второй части работы после того, как растворы ПАВ контактировали с углем в течение 1,5-2 часов, их фильтруют, для чего переносят раствор на влажный фильтр (смоченный дистиллированной водой), стараясь не увлечь уголь. Первые порции фильтрата отбрасывают. Фильтруют одновременно все растворы в пронумерованные сухие колбочки. Определяют поверхностное натяжение растворов σ' после адсорбции ПАВ на угле. Измерения Δh_{\max} производят, переходя от меньшей концентрации к большей. Затем находят равновесную концентрацию растворов ($c_{\text{равн}}$) по изотерме поверхностного натяжения, полученной в первой части работы.

Далее рассчитывают адсорбцию для каждой концентрации (Γ') на угле по формуле (36):

$$\Gamma' = \frac{(c_0 - c_{\text{равн}}) \nu}{m},$$

где Γ' - количество ПАВ, адсорбированное 1 г угля,

m – навеска угля в г.,

v - объем раствора ПАВ, налитого в колбочку (в л),

c_0 и $c_{\text{равн.}}$ – исходная и равновесная концентрации ПАВ, моль/дм³.

Затем графически определяют предельную адсорбцию на угле Γ'_{∞} (моль/г) с помощью уравнения Лэнгмюра, а далее, зная вычисленную в первой части работы площадь поперечного сечения адсорбирующихся молекул (q), рассчитывают удельную активную поверхность активированного угля, выражая ее в м²/г по формуле:

$$S = \Gamma'_{\infty} N_A q,$$

где N_A – число Авогадро.

Результаты измерений заносят в таблицу 7.

Таблица 7

Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ до и после адсорбции и адсорбция ПАВ на активированном угле

		t опыта=...°C;		h_0 =...;		σ_0 =...		
		навеска угля m =...		объем раствора $v=0,03$ дм ³				
№ пп	до адсорбции		после адсорбции					
	C_0 моль/дм ³	σ , Дж/м ²	h , мм	σ' , Дж/м ²	$C_{\text{равн}}$ моль/дм ³	Γ' , моль/г	$\frac{C_p}{\Gamma'}$	Γ'_{∞}

Отчет оформляют в соответствии с *Требованиями к отчету*.

Задания к работе № 7:

1. Ответьте на вопросы 1-16 на стр. 37-38, если Вы претендуете на получение наивысшего балла и на вопросы 1-12, 15-16 там же, если Ваши запросы значительно скромнее.
2. Представьте резюме выполненной работы на английском (немецком) языке, если Вы претендуете на получение дополнительного балла.

Глава 3

АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО – РАСТВОР

Адсорбция (от лат. *ad* – на, при и *sorbeo* – поглощаю) представляет собой процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой.

Под адсорбцией или поверхностным поглощением понимается такой процесс, когда поглощаемое вещество (*адсорбтив* или *адсорбат*) не распространяется в глубь поглощающего тела (*адсорбента*), а

только концентрируется, сгущается в пограничном слое у поверхности раздела фаз. В этом основное отличие *адсорбции* от *абсорбции*, т.е. объемного поглощения, при котором процесс поглощения вещества, начинаясь с поверхности, распространяется по всему его объему. Адсорбентом обычно принято называть более плотную фазу (фазу, определяющую форму поверхности). Адсорбент может быть и твердым и жидким, а адсорбат, как правило, находится в газообразной или жидкой фазе.

Если адсорбция происходит в многокомпонентной системе, то при перераспределении компонентов в поверхностный слой предпочтительнее переходит тот компонент, который сильнее уменьшает поверхностное или межфазное натяжение. В однокомпонентной системе при формировании поверхностного слоя происходит изменение его структуры (сгущение, уплотнение), которое часто называют *автоадсорбцией*.

В общем случае адсорбция может происходить не только благодаря стремлению поверхностной энергии к уменьшению. Она может быть результатом химического взаимодействия компонента с поверхностью вещества (*хемосорбция*), и тогда поверхностная энергия может даже возрасти на фоне уменьшения энергии всей системы.

В зависимости от агрегатного состояния смежных фаз, которое придает специфику явлениям адсорбции, различают адсорбцию газов на поверхности твердых тел, адсорбцию растворенных веществ на границе твердое тело – жидкость и жидкость – жидкость, а также адсорбцию на границе жидкий раствор – газ.

Мы рассмотрим адсорбцию на границе твердое тело – жидкость. При этом жидкая фаза адсорбата может состоять из одного (чистая жидкость) или нескольких (раствор) компонентов. Поскольку адсорбция представляет собой изменение числа молей вещества (в единице объема) в поверхностном слое по сравнению с объемной фазой, то в случае чистой жидкости адсорбция может привести к изменению плотности жидкости.

Несмотря на малую сжимаемость жидкости, изменение плотности (чаще всего – увеличение) иногда достигает десятков процентов и распространяется на расстояние нескольких (3-5) молекулярных диаметров. Могут изменяться и другие свойства жидкости – вязкость, удельная и молярная энтальпия, энтропия, температура замерзания.

Адсорбция из раствора на твердой поверхности, пожалуй, наиболее значима для коллоидной химии, так как именно она лежит в основе таких важнейших явлений как образование и разрушение лиозолей,

а также их устойчивость. Кроме того, вопросы адсорбции из растворов имеют огромное практическое значение, главным образом, в связи с задачей очистки жидкостей.

Адсорбция на границе твердое тело-раствор в общем схожа с адсорбцией на поверхности твердое тело-газ, но в первом случае явление сильно усложняется наличием третьего компонента – растворителя (среды), молекулы которого могут также адсорбироваться на поверхности адсорбента и, следовательно, являться конкурентами молекул адсорбтива. Таким образом, адсорбция этого вида является всегда адсорбцией из смеси. При рассмотрении адсорбции из растворов на твердом теле принято различать два случая: адсорбцию неэлектролитов, когда адсорбируются молекулы адсорбтива (молекулярная адсорбция) и адсорбцию электролитов, когда избирательно адсорбируется один из ионов электролита. В этом случае процесс адсорбции сопровождается перераспределением зарядов и возникновением электрического поля в области поверхностного слоя. Например, переход катионов из объема жидкой фазы на границу с твердой приведет к тому, что последняя зарядится положительно, а жидкая фаза – отрицательно, и в поверхностном слое возникнет двойной электрический слой.

Помимо классификации по виду адсорбата процессы адсорбции классифицируют также в соответствии с типом взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Если это ван-дер-ваальсовы силы, то адсорбция называется *физической*, если валентные (т.е. адсорбция сопровождается образованием поверхностных химических соединений), – химической или *хемосорбцией*. Отличительные черты хемосорбции – необратимость, высокие тепловые эффекты (сотни *кДж/моль*), активированный характер. Между физической и химической адсорбцией существует множество промежуточных случаев (например, адсорбция, обусловленная образованием водородных связей). Варианты физической адсорбции различаются типом взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Наиболее универсально проявление дисперсионных межмолекулярных сил притяжения (так называемая *неспецифическая* адсорбция). Физическая адсорбция может быть также вызвана электростатическими силами (взаимодействие между ионами, диполями или квадрупольными); при этом адсорбция определяется химической природой молекул адсорбтива (*специфическая* адсорбция). В данном разделе мы будем рассматривать только физическую адсорбцию неэлектролитов.

Напомним, что для количественного описания адсорбции применяются в основном две величины: a – полная или абсолютная адсорбция и Γ – гиббсовская адсорбция. a – измеряется количеством или массой адсорбата, т.е. числом молей или граммов, приходящихся на единицу площади поверхности или единицу массы адсорбента. Γ – характеризуется избытком вещества в поверхностном слое определенной толщины по сравнению с его количеством в таком же объеме фазы, также отнесенном к единице площади поверхности или единицы массы адсорбента. Если концентрация адсорбента в поверхностном слое значительно больше, чем в объеме, то $a \approx \Gamma$. Отнесение к единице площади поверхности более правильно и удобно для теоретических выводов, но не всегда приемлемо, т. к. требует знания удельной поверхности адсорбента. Второй вариант значительно проще, поскольку определение массы адсорбента m , как и определение количества поглощенного адсорбтива x не представляет затруднений, а поэтому этот прием нашел широкое применение в практических расчетах.

Величина адсорбции Γ для данного адсорбента и данного адсорбтива зависит от двух термодинамических параметров: температуры T и давления p при газообразном адсорбтиве и от температуры и концентрации c при адсорбции из раствора. Если величина адсорбции выражена через a , то она зависит еще и от поверхности адсорбента.

Все три величины Γ , T и c (или p) находятся друг с другом в определенной функциональной зависимости, выражаемой математически общим термодинамическим уравнением $f(\Gamma, T, c) = 0$ или $f(\Gamma, T, p) = 0$, откуда $\Gamma = f(T, c)$ или $\Gamma = f(T, p)$.

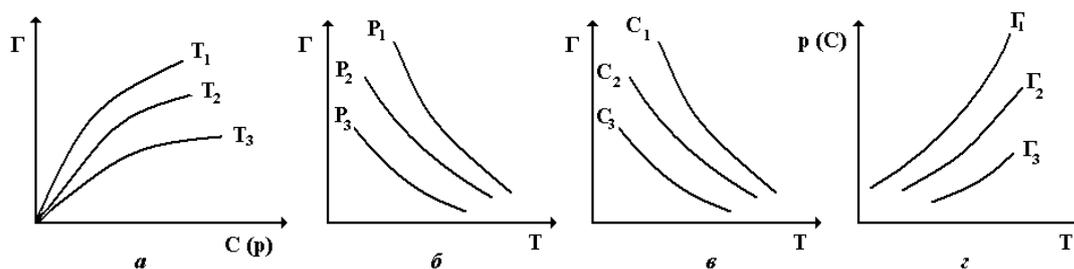


Рис. 19. Типы кривых адсорбции:

a – изотермы ($T_1 < T_2 < T_3$); b – изобары ($p_1 > p_2 > p_3$);

c – изопикны ($c_1 > c_2 > c_3$); d – изостеры ($\Gamma_1 > \Gamma_2 > \Gamma_3$).

Из общих уравнений вытекают частные уравнения:

- 1) $\Gamma = f(c)$
 $\Gamma = f(p)$ при $T = const$ – уравнение изотермы адсорбции
- 2) $\Gamma = f(T)$ при $p = const$ – уравнение изобары адсорбции
- 3) $\Gamma = f(T)$ при $c = const$ – уравнение изопикны адсорбции
- 4) $c = f(T)$
 $p = f(T)$ при $\Gamma = const$ – уравнение изостеры адсорбции

Для более наглядного выражения функциональной зависимости между Γ , T и c (p) прибегают к графическому методу. На рис.19 схематически даны типичные примеры этих кривых.

На характер адсорбции из растворов оказывает большое влияние природа растворителя, адсорбента и адсорбтива.

Влияние природы среды. Молекулы адсорбтива и среды являются конкурентами. Установлено, что чем хуже адсорбируется среда на адсорбенте, тем лучше происходит адсорбция растворенного вещества на поверхности твердого тела.

Здесь можно сформулировать общее правило: если взятый растворитель плохо смачивает твердую поверхность адсорбента, то адсорбция растворенного вещества из такого растворителя будет велика.

Критерием пригодности адсорбента в растворителе является теплота смачивания данным растворителем адсорбента. Под теплотой смачивания понимают теплоту, которая выделяется при адсорбции растворителя на 1 г адсорбента.

Чем больше тепла выделяется при смачивании, тем интенсивнее энергетическое взаимодействие растворителя с адсорбентом и тем, следовательно, худшей средой будет являться данная жидкость для адсорбции.

Влияние природы адсорбента. На адсорбцию из растворов сильно

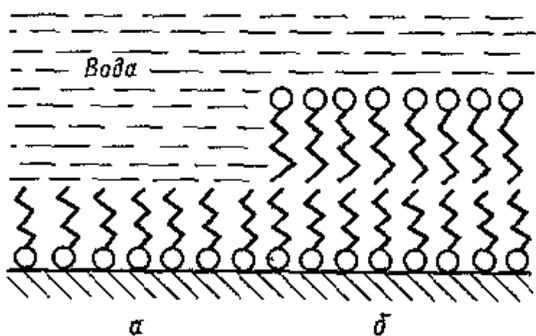


Рис. 20. Адсорбционные слои на границе раздела между водным раствором ПАВ и полярным твердым телом

влияет природа и пористость адсорбента. Неполярные адсорбенты, как правило, лучше адсорбируют неполярные адсорбтивы, а полярные адсорбенты – полярные адсорбтивы. Вследствие большой пористости адсорбента скорость адсорбции зависит также от скорости диффузии адсорбтива в порах. Поэтому адсорбционное равновесие для мелкопористых ад-

сорбентов устанавливается иногда в течение суток. В ряде случаев возможно обращение правила Дюкло-Траубе – с увеличением размера молекул адсорбция на адсорбентах с узкими порами не возрастает, а падает.

Влияние природы адсорбтива. Адсорбируемость адсорбтива B сильно зависит от природы адсорбента A и среды C , которые могут быть полярными и неполярными веществами. Вещество B может адсорбироваться на границе раздела фаз A и C , если оно будет уравнивать полярности этих фаз (правило уравнивания полярностей П.А.Ребиндера). Иначе говоря, адсорбция будет идти, если полярность вещества B , характеризуемая, например, диэлектрической проницаемостью ϵ , будет лежать между полярностью веществ A и C , т. е. если будет соблюдаться условие $\epsilon_A > \epsilon_B > \epsilon_C$ или $\epsilon_A < \epsilon_B < \epsilon_C$. Хемосорбция может приводить к кажущемуся несоблюдению правила уравнивания полярностей: на границе раздела полярного кристалла, (например, силиката или сульфида) и полярной среды (воды) адсорбция происходит таким образом, что углеводородные радикалы оказываются обращенными в сторону воды (рис. 20а). При достаточно высоких концентрациях хемосорбирующегося ПАВ, когда уже вся поверхность покрыта монослоем, начинается образование противоположно ориентированного второго слоя, т.е. «обычная» адсорбция ПАВ из водного раствора на неполярной поверхности (см. рис. 20б). Способность хемосорбирующегося ПАВ при адсорбции из водного раствора образовывать на поверхности частиц полярной твердой фазы адсорбционные слои с направленными в водную фазу углеводородными цепями («намамливать» частицы) лежит в основе применения ПАВ для управления процессом флотационного обогащения полезных ископаемых.

Вычисление величины адсорбции молекулярно-адсорбированного

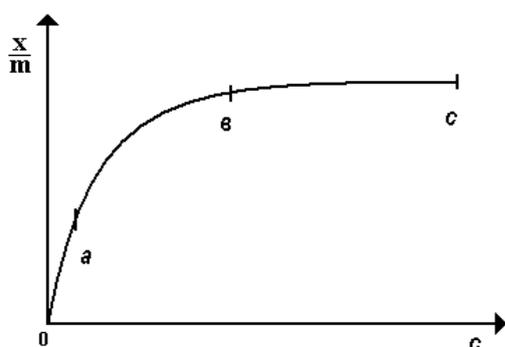


Рис. 21. Изотерма адсорбции

вещества из раствора обычно производится на 1 г адсорбента, так как измерение поверхности пористого адсорбента затруднено

$$\Gamma = \frac{x}{m} = \frac{(c_0 - c_p)v}{m}, \text{ моль/г,}$$

где c_0 и c_p – начальная и равновесная концентрации адсорбтива, моль/дм³, v – объем раствора, из которого происходит адсорбция, дм³;

x – количество адсорбированного вещества, *моль*;

m – количество адсорбента, *г*.

Зависимость молекулярной адсорбции из раствора на твердом адсорбенте при постоянной температуре описывается обычными изотермами (рис. 21). Из изотерм адсорбции следует, что при малых концентрациях растворенного вещества (участок *oa*) наблюдается прямолинейная зависимость количества адсорбированного вещества от концентрации. При сравнительно больших концентрациях (участок *bc*) адсорбированное количество остается постоянным, независимо от возрастания концентрации, т. е. достигается предел адсорбции. В области средних концентраций (участок *ab*) в довольно широком интервале количество адсорбированного вещества возрастает пропорционально дробной степени концентрации. Для этого участка изотермы применимо эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$\frac{x}{m} = Kc^{1/n}, \quad (37)$$

где x/m – количество адсорбированного вещества, приходящегося на единицу массы, c – равновесная концентрация; K – константа, которая представляет собой количество адсорбированного вещества при равновесной концентрации, равной единице (величина K может изменяться в широких пределах и зависит от способа выражения концентрации); $1/n$ – константа, значение которой равно правильной дроби.

Константы уравнения Фрейндлиха находят графически, используя логарифмический вид этого уравнения

$$\ln \frac{x}{m} = \ln K + \frac{1}{n} \ln c.$$

Строят график $\ln(x/m) = f(\ln c)$. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\ln K$, а тангенс угла наклона к оси абсцисс $-1/n$.

Определение констант уравнения Фрейндлиха дает возможность характеризовать количественно процесс адсорбции, а также сравнивать адсорбционную активность различных адсорбентов по отношению к растворенному веществу.

Появление дробного показателя в уравнении адсорбции Фрейндлиха для средних значений концентрации можно интерпретировать следующим образом. Молекулы растворенного вещества адсорбируются при попадании на незанятые места поверхности. При введении в раствор первых, очень небольших, порций вещества, когда поверхность адсорбента свободна, молекулы легко попадают на эти участки. Только небольшая часть поверхности оказывается занятой в каждый

момент времени. Поэтому адсорбция из отдельных вводимых затем небольших порций практически не зависит от адсорбции предыдущего количества. Это и обуславливает пропорциональность величины адсорбции и равновесной концентрации.

При дальнейшем увеличении концентрации все большая часть поверхности оказывается занятой, вероятность попадания молекул на незанятые активные центры значительно уменьшается, а это приводит к тому, что адсорбция растет пропорционально некоторой дробной степени концентрации.

Наконец, постоянство величины адсорбции при больших концентрациях объясняется тем, что вся поверхность адсорбента занята молекулами растворенного вещества.

Итак, уравнение Фрейндлиха не характеризует всего процесса адсорбции. В первом случае (участок *oa*) $1/n = 1$; во втором случае (участок *bc*) $1/n = 0$, в то время как в уравнении Фрейндлиха $1/n$ является дробной величиной.

Таким образом, чем быстрее (т. е. при меньших концентрациях при прочих равных условиях – навеска, температура и т. д.) достигается предел насыщения, тем меньше значение $1/n$. Подтверждение этого положения мы находим в адсорбции жирных кислот, которая, согласно Траубе, возрастает в гомологическом ряду. Так, например, для ряда уксусная – валериановая кислота $1/n$ уменьшается от 0,41 до 0,23. Константа K , напротив, будет возрастать в гомологическом ряду, т. к. возрастает адсорбционная способность. Действительно, в том же ряду уксусная – валериановая кислота значение K увеличивается от 0,1 до 0,34.

С увеличением поверхности адсорбента при адсорбции одного и того же вещества (например, уксусной кислоты углем) общая величина адсорбции возрастает, поэтому и K возрастает. Но с увеличением площади поверхности возрастает число незанятых активных центров, а это ведет к повышению величины $1/n$.

С повышением температуры адсорбция понижается. Поэтому константа K уменьшается. Так как с повышением температуры оказывается занятой все меньшая часть активных мест поверхности, то $1/n$ возрастает.

Итак, эмпирическое уравнение Фрейндлиха хорошо описывает молекулярную адсорбцию из достаточно разбавленных растворов. Уравнение Лэнгмюра

$$a = a_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc},$$

где K – константа, c – равновесная концентрация, также хорошо описывает этот вариант адсорбции. Конечно, для описания адсорбции из раствора на твердом теле применимо и уравнение Гиббса

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

где σ – поверхностное натяжение, c – равновесная концентрация, но, к сожалению, сложность определения поверхностного натяжения на границе твердое тело – раствор не позволяет непосредственно использовать его в этом случае.

Адсорбция из растворов на границе жидкости с твердым адсорбентом имеет важное практическое значение в различных областях техники, природных процессах и широко используется в лабораторной практике.

Это, прежде всего, применение адсорбции из растворов на высокодисперсных порошках и пористых адсорбентах для очистки различных растворов от вредных примесей, либо для улавливания и концентрирования ценных веществ из разбавленных растворов. В соответствии с правилом уравнивания полярностей, поверхностно-активные примеси, растворенные в водной среде, могут быть удалены из нее с помощью неполярных адсорбентов (обычно активированного угля) или же адсорбентов, на которых может происходить хемосорбция полярных групп молекул ПАВ. При очистке неполярных сред от примесей малорастворимых ПАВ (например, для повышения электрической прочности трансформаторных масел) используются полярные адсорбенты, в частности, высокодисперсные глины и цеолиты.

Адсорбция из жидкостей на твердых адсорбентах лежит в основе аналитических и препаративных методов жидкостной адсорбционной хроматографии. В медицине одним из эфферентных (от лат. *efferens* – выводить) методов лечения является энтеросорбция (от лат. *enteron* – кишка), которая обеспечивает удаление вредных, балластных и токсичных веществ из кишечника с помощью твердых адсорбентов, называемых энтеросорбентами.

Дополнительный материал к разделу «Адсорбция из растворов» см. в Приложении 5 и в [1, с.146-153], а также в [5].

Вопросы для самоконтроля:

1. Дайте определение адсорбции. Что такое адсорбент? адсорбтив? В чем отличие адсорбции и абсорбции?

2. Что такое автоадсорбция? Чем граничные слои жидкости отличаются от объемных? Как Вы думаете, почему исследования граничных слоев интенсивно ведутся отечественными и зарубежными научными школами?
3. Как изменяется поверхностная энергия в процессе адсорбции?
4. Как классифицируются процессы адсорбции?
5. Каковы отличительные особенности процесса адсорбции из раствора на твердом адсорбенте?
6. Какие величины используются для количественного описания адсорбции?
7. Изобразите типичные кривые адсорбции, описывающие функциональную зависимость между величинами Γ , T и c .
8. Охарактеризуйте влияние природы среды, адсорбента и адсорбтива на адсорбцию из растворов.
9. Сформулируйте правило уравнивания полярностей Ребиндера. Всегда ли оно соблюдается?
10. Какими уравнениями можно описать адсорбцию из достаточно разбавленных растворов на твердом адсорбенте?
11. Как экспериментально определяют величину адсорбции из раствора на твердом адсорбенте?
12. Как определить константы уравнения Фрейндлиха и каков их физический смысл?
13. Где применяется адсорбция из растворов?
14. Какие методы лечения в медицине называются эфферентными?
15. Что такое энтеросорбция?
16. Какую форму приобретают изотермы адсорбции ПАВ на твердом адсорбенте в области высоких концентраций ПАВ?
17. Назовите наиболее известные энтеросорбенты. Для каких целей в медицине применяются энтеросорбенты?

Литература:

1. С. С. Воюцкий Курс коллоидной химии. М., 1976. С. 137-142.
2. Е. Д. Шукин, А. Перцов, Е. Амелина. Коллоидная химия. М., 1982. С. 90-92.
3. Методические указания к практикуму по коллоидной химии. Ч. 1. Мн., 1979. С. 21-32.
4. Ю. Г. Фролов. Курс коллоидной химии. М., 1988. С. 39-45.
5. Л. А. Лопаткин, Ю. Лопухин Эфферентные методы в медицине. М., 1989. 352 с.

РАБОТА № 8. ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТИЛЕНОВОЙ СИНИ НА УГЛЕ

Задачи работы: 1. Получить изотерму адсорбции красителя из водных растворов на угле. Найти константы адсорбционного уравнения Фрейндлиха.

2. Проверить применимость эмпирического уравнения Фрейндлиха к молекулярной адсорбции красителя из растворов на угле.

Оборудование и реактивы: Колбы для адсорбции вместимостью 50 см^3 , пипетки на 20 , 10 , 5 и 2 см^3 , центрифуга лабораторная, фотометр ФМ-56, уголь активированный, раствор метиленовой сини (2 г/л), вода дистиллированная.

Универсальный фотометр ФМ-56

Универсальный фотометр ФМ-56 предназначен для определения коэффициента светопропускания или оптической плотности твердых и жидких прозрачных сред, коэффициента отражения, яркости и блеска светорассеивающих тел, а также для колориметрических и спектрофотометрических определений. Кроме того, прибор может быть использован в качестве нефелометра, дымкомера и сравнительного микроскопа.

Принцип действия универсального фотометра основан на визуальном уравнении яркостей обеих половин поля зрения путем диафрагмирования входных лучей прибора.

Общий вид универсального фотометра показан на рис. 22. Фотометрическая головка *б* и предметный столик *2* укреплены на вертикальном штативе, на котором после освобождения затяжных винтов они могут быть передвинуты по высоте и установлены в рабочее положение. При помощи тройниковой муфты *4* фотометрическая головка может быть закреплена и в горизонтальном положении. На малом штативе *10* установлен осветитель *9*.

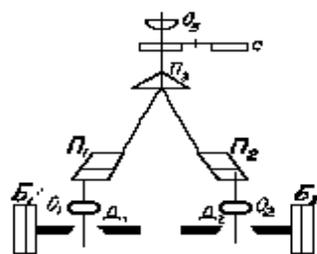
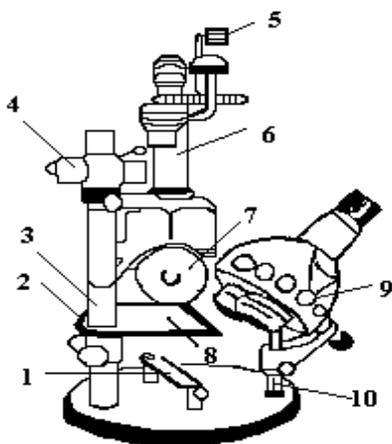


Рис. 22. Универсальный фотометр

На малом штативе *10* установлен осветитель *9*.

Под предметным столиком укреплено плоское зеркало I , вращающееся на двух горизонтальных полуосях и устанавливаемое под соответствующим углом при освещении испытуемых образцов δ . Фотометрическая головка снабжена выдвижной лупой 5 и двумя измерительными барабанами 7 , на которых имеются по две шкалы с красной и черной градуировками: шкала оптической плотности и шкала коэффициентов пропускания (шкала интенсивности). Отсчеты по шкалам ведутся при помощи индексов, нанесенных на стеклянных пластинках и помещенных над барабаном, и луп, расположенных над индексами. Измерительные барабаны служат для определения величины диафрагмы. Каждая диафрагма D_1 и D_2 состоит из двух металлических пластин с прямоугольными вырезами, образующими при соприкосновении квадратное отверстие. При вращении барабана B_1 и B_2 обе пластинки диафрагмы раздвигаются в противоположные стороны, изменяя при этом площадь отверстия от нуля до заданной величины.

Черная шкала проградуирована от 0 до 100 так, что цифры непосредственно пропорциональны интенсивности проходящего света. Интенсивность света, проходящего через диафрагму, пропорциональна площади отверстия S . Если, например, при измерениях коэффициента пропускания испытуемый образец помещен в одном пучке, диафрагма которого стоит на делении 100 (площадь диафрагмы S_0), и поворотом второго барабана уравниваются яркости обоих полей, то отсчет по черной шкале дает непосредственно коэффициент пропускания, выраженный в процентах

$$\tau = \frac{S}{S_0} \cdot 100.$$

Красная шкала – шкала оптической плотности – разделена в зависимости от показаний τ и выражена отрицательным логарифмом τ при основании 10

$$D = -\ln \tau.$$

В поле зрения наблюдатель видит круг, разделенный линией на две половины различной яркости. Яркость левой части поля зависит от светового потока, проходящего через правую диафрагму, а яркость правой части поля – от светового потока, проходящего через левую диафрагму. Когда обе диафрагмы одинаково освещены и одинаково раскрыты, то яркости обеих половин круга равны.

Между окуляром O_3 и бипризмой P_3 помещен револьверный диск с одиннадцатью светофильтрами C и с одним свободным отверстием, используемым для работы в белом свете.

Осветитель прибора служит для одновременного освещения испытуемого образца и эталона. Он снабжен двумя конденсорами K_1 и K_2 и двумя зеркалами Z_1 и Z_2 , расположенными внутри кожуха осветителя под углом 90° . Внутри осветителя имеется подвижный патрон с лампой накаливания L . Для равномерного освещения полей сравнения фотометра перед конденсорами можно установить матовые или молочные стекла M_1 и M_2 .

Молочные стекла сильно ослабляют свет, поэтому ими пользуются только при работе с белым светом. Матовые стекла пропускают значительно больше света и предназначены для работы со светофильтрами.

Чтобы проверить равенство интенсивности обоих пучков, идущих из осветителя, устанавливают левый барабан на отсчет 50 по шкале коэффициентов пропускания и перемещением одного из конденсоров осветителя добиваются отсчета по правому барабану, близкому к 50 (допуск $\pm 0,5$ деления).

Для производства колориметрических измерений жидкостей в комплекте прибора имеются три пары цилиндрических стеклянных кювет длиной 1,10 и 50 мм.

Для определения коэффициента светопропускания или оптической плотности поступают следующим образом. В начале оба барабана устанавливают на отсчет 100. Испытуемый образец помещают над левым отверстием предметного столика и, осветив от зеркала правое и левое отверстия, наблюдают в окуляр. Правая часть поля должна быть при этом темнее левой. Вращая правый барабан, т. е. изменяя величину отверстия диафрагмы, доводят видимое поле до фотометрического равновесия. Отсчет по черной шкале правого барабана дает коэффициент пропускания, а отсчет по красной шкале – оптическую плотность испытуемого образца. Затем образец перекладывают под правое отверстие фотометра и измерения ведут левым барабаном.

Установку фотометрического равновесия обеих частей поля и отсчеты по шкалам барабанов производят несколько раз (до 5-7) с последующим получением среднего значения из группы отсчетов τ_1 и τ_2 или D_1 и D_2 .

Окончательный результат для коэффициента пропускания получают из выражения

$$\tau = \sqrt{\tau_1 + \tau_2}$$

или для оптической плотности

$$D = \frac{1}{2}(D_1 + D_2).$$

При определении коэффициента пропускания τ или оптической плотности D жидкости следует учитывать и исключать D стекла кюветы, в которую наливается испытуемая жидкость. Для этого во второй пучок лучей вводят такой же длины кювету, что и кювета с испытуемой жидкостью, находящейся в первом пучке лучей, но наполненную растворителем. Количество испытуемой жидкости и растворителя должно быть одинаковым. Тогда отсчет по барабану дает соответствующую величину τ и D .

Выполнение работы: В начале работы по заданию преподавателя готовят 6-8 растворов по 30 см^3 красителя (метиленовой сини) различной концентрации (c_0). Возможны следующие серии концентраций:

1. 1,75; 1,5; 1,25; 1,0; 0,75; 0,5 г/дм³
2. 1,8; 1,6; 1,4; 1,2; 1,0; 0,8; 0,6 г/дм³
3. 1,9; 1,7; 1,5; 1,3; 1,1; 0,9; 0,7 г/дм³
4. 1,9; 1,6; 1,3; 1,0; 0,7; 0,5 г/дм³ и т. д.

Затем приступают к измерению оптической плотности приготовленных растворов с помощью фотометра ФМ-56. Для этого оба барабана устанавливают на отсчет 100 по черной шкале. Кювету со стандартным раствором (2 г/дм³) метиленовой сини (1 см³) помещают над левым отверстием предметного столика, над правым отверстием помещают кювету с исследуемым раствором (1 см³). Вращая правый барабан, т. е. изменяя величину отверстия диафрагмы, доводят видимое поле до фотометрического равновесия. Отсчет по красной шкале правого барабана определяет оптическую плотность D испытуемого раствора.

Произведя измерения оптической плотности приготовленных растворов, строят градуировочную кривую зависимости D от c_0 .

Затем к 20 см^3 каждого раствора добавляют уголь, взвешенный на аналитических весах (навеска 30-100 мг по указанию преподавателя) и в течение 1,5-2 ч встряхивают растворы, после чего их некоторое время отстаивают. Затем растворы декантируют или центрифугируют. При пользовании центрифугой необходимо иметь в виду, что пробирки должны находиться друг против друга и должны быть уравновешены. После центрифугирования осторожно отбирают растворы пипеткой, переносят в кювету и определяют оптическую плотность, пользуясь той же кюветой и тем же способом измерения, что и при

получении данных для градуировочной кривой (тот же светофильтр и тот же стандартный раствор). Строго следят за тем, чтобы количества растворов в обоих кюветах совпадали.

Зная оптическую плотность, находят по градуировочной кривой концентрации растворов после адсорбции.

Полученные данные записывают в табл. 8.

Эти данные используют для построения изотермы адсорбции, откладывая на оси абсцисс значения равновесной концентрации (c), а на оси ординат – количество красителя, адсорбированное 1 г угля (x/m).

Таблица 8

Параметры процесса адсорбции метиленовой сини на угле

Приготовление растворов		Исходная концентрация раствора, c_0 , г/дм ³	Оптическая плотность р-ров, D		Концентрация р-ров после адсорбции, c , г/дм ³	Кол-во угля, g	Кол-во метилен. сини в г, адсорбированное 1 г угля $\frac{x}{m} = \frac{(c_0 - c_p) \cdot v}{m}$	K	$1/n$
Р-р красителя, см ³	Вода, см ³		До адсорбции	После адсорбции					

где m – количество угля в г, v – объем раствора метиленовой сини, взятой для адсорбции в дм³.

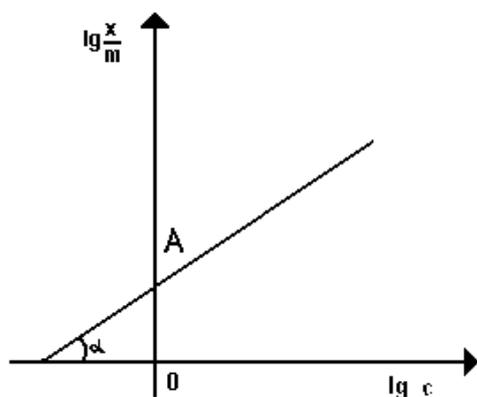


Рис. 23. График для определения констант уравнения адсорбции Фрейндлиха. lg заменить на ln

Для нахождения констант K и $1/n$ пользуются логарифмической формой уравнения Фрейндлиха:

$$\ln \frac{x}{m} = \ln K + \frac{1}{n} \ln c.$$

Наносят значения $\ln(x/m)$ по оси ординат, а по оси абсцисс – $\ln c$, получают прямую, подобную изображенной на рис. 23.

Отрезок OA , отсекаемый прямой на ординате, дает значение $\ln K$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс – величину $1/n$.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n}.$$

Значения $1/n$ и $\ln K$ рассчитывают по методу наименьших квадратов, пользуясь уравнениями

$$\ln K = \frac{(\sum x_i^2)(\sum y_i) - (\sum x_i)(\sum x_i y_i)}{N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2},$$

$$\frac{1}{n} = \frac{N(\sum x_i y_i) - (\sum x_i)(\sum y_i)}{N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2},$$

где $x_i = \ln c_i$, $y_i = \ln(x/m)$, N – число измерений. Эти формулы дают наилучшие оценки постоянных A и B в уравнении линейной зависимости $y = A + Bx$.

Далее с использованием полученных коэффициентов $1/n$ и $\ln K$ находят значения $\ln(x/m)$ для исследованных концентраций и сравнивают их с экспериментальными. Для оценки применимости линейного описания для данного набора значений, т.е. применимости уравнения Фрейндлиха в исследованном интервале концентраций, необходимо определить стандартное отклонение σ в исходных измерениях величины $\ln(x/m)$. Для этого воспользуемся формулой

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum (y_i - A - Bx_i)^2},$$

где под знаком корня стоит сумма квадратов отклонений экспериментальных значений $\ln(x/m)$ от рассчитанных по полученному линейному уравнению. Экспериментальные значения, подчиняющиеся данной зависимости и не содержащие грубых ошибок измерения, должны отличаться от рассчитанных не более, чем на $\pm 2\sigma$. Концентрации, для которых экспериментальные значения $\ln(x/m)$ не попадают в доверительный интервал $\pm 2\sigma$, будем считать не входящими в область применимости уравнения Фрейндлиха.

Задания к работе № 8:

1. Напишите формулу метиленовой сини и поясните, какие атомы или группы атомов ответственны за адсорбцию на угле.
2. Охарактеризуйте активированный уголь как адсорбент (химический состав, размеры пор, удельная поверхность и т.п.).
3. Ответьте на вопросы 1-18 на стр. 61-62, если Вы претендуете на наивысший балл и на вопросы 1-16 там же, если Ваши запросы значительно скромнее.
4. Представьте резюме работы на английском (немецком) языке, если Вы претендуете на получение дополнительного балла.

РАБОТА № 9. ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА УГЛЕ

Задачи работы: 1. Определить удельную адсорбцию ПАВ (CH_3COOH) на угле. 2. Построить изотерму адсорбции. 3. Определить константы уравнения Фрейндлиха и проверить его применимость к адсорбции органических кислот из растворов на угле.

Оборудование и реактивы: Колбочки на 100 см^3 (12 шт.); пипетки на 5 см^3 и на 20 см^3 ; бюретка на 25 см^3 ; раствор CH_3COOH $0,4 \text{ моль/дм}^3$; активированный уголь; раствор NaOH $0,1 \text{ моль/дм}^3$; спиртовой раствор фенолфталеина.

Выполнение работы:

1. Приготовить 6 водных растворов уксусной кислоты путем разбавления водой исходного раствора CH_3COOH $0,4 \text{ моль/дм}^3$ в следующих соотношениях:

Таблица 9

Компоненты	№ колб					
	1	2	3	4	5	6
CH_3COOH (см^3)	50	25	12,5	6,25	3,125	1,56
H_2O (см^3)	-	25	37,5	43,75	46,875	48,44

2. Отмерить пипеткой по 25 см^3 каждого раствора. Поместить отмеренные количества в заранее приготовленные 6 колбочек.

3. Взвесить на технических весах 6 навесок угля по $0,5 \text{ г}$ каждая, высыпать их одновременно во все 6 колбочек с приготовленными растворами и оставить на 1 час, периодически взбалтывая содержимое колбочек.

4. Определить исходные концентрации растворов, титруя их $0,1\text{N}$ раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Объем для титрования из колбочек №№1, 2, 3 (концентрированные растворы) взять пипеткой на 5 см^3 , а из колбочек №№4, 5, 6 (разбавленные растворы) – пипеткой на 20 см^3 .

По результатам титрования рассчитать концентрации растворов CH_3COOH до адсорбции – c_0 , зная, что

$$c_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}} = c_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}},$$

где $c_{\text{к}}$ и $c_{\text{щ}}$ – концентрация кислоты и щелочи, $V_{\text{к}}$ и $V_{\text{щ}}$ – объемы кислоты и щелочи, взятые для титрования или израсходованные на титрование.

5. Через 1 час отделить растворы от угля декантацией и вновь титрованием определить концентрации растворов после адсорбции – с. Объемы для титрования взять такие же, как и в предыдущем титровании.

Результаты записать в табл. 10 по следующей форме:

Таблица 10

c_0	c	x/m	$\ln(x/m)$	$\ln c_2$

$$\frac{x}{m} = \frac{(c_0 - c)V}{m},$$

где x/m – количество адсорбированного вещества, *моль/г*; V – объем кислоты, взятый для адсорбции, дм^3 ; m – навеска угля в *г*; c_0 и c – концентрация кислоты до и после адсорбции в *моль/дм³*.

На основании полученных данных: строят изотерму адсорбции $x/m = f(c)$, находят $\ln(x/m)$ и $\ln c$ для каждой концентрации и строят кривую $\ln(x/m) = f(\ln c)$. Значения $1/n$ и $\ln K$ рассчитывают по методу наименьших квадратов, пользуясь уравнениями

$$\ln K = \frac{(\sum x_i^2)(\sum y_i) - (\sum x_i)(\sum x_i y_i)}{N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2},$$

$$\frac{1}{n} = \frac{N(\sum x_i y_i) - (\sum x_i)(\sum y_i)}{N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2},$$

где $x_i = \ln c_i$, $y_i = \ln(x/m)$, N – число измерений. Эти формулы дают наилучшие оценки постоянных A и B в уравнении линейной зависимости $y = A + Bx$.

Далее с использованием полученных коэффициентов $1/n$ и $\ln K$ находят значения $\ln(x/m)$ для исследованных концентраций и сравнивают их с экспериментальными. Для оценки применимости линейного описания для данного набора значений, т.е. применимости уравнения Фрейндлиха в исследованном интервале концентраций, необходимо определить стандартное отклонение σ в исходных измерениях величины $\ln(x/m)$. Для этого воспользуемся формулой

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum (y_i - A - Bx_i)^2},$$

где под знаком корня стоит сумма квадратов отклонений экспериментальных значений $\ln(x/m)$ от рассчитанных по полученному линейному уравнению. Экспериментальные значения, подчиняющиеся данной

зависимости и не содержащие грубых ошибок измерения, должны отличаться от рассчитанных не более, чем на $\pm 2\sigma$. Концентрации, для которых экспериментальные значения $\ln(x/m)$ не попадают в доверительный интервал $\pm 2\sigma$, будем считать не входящими в область применимости уравнения Фрейндлиха.

Оформляют отчет в соответствии с Требованиями к отчету.

Задания к работе №9:

1. Ответьте на вопросы 1-18 на стр. 61-62, если Вы претендуете на наивысший балл и на вопросы 1-16 там же, если Ваши запросы значительно скромнее.
2. Охарактеризуйте активированный уголь как адсорбент.
3. Представьте резюме работы на английском (немецком) языке, если Вы претендуете на получение дополнительного балла.

РАБОТА № 10. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ИЗВЕСТНЫХ ЭНТЕРОСОРБЕНТОВ (РАБОТА С ЭЛЕМЕНТАМИ УИРС)

Эфферентные методы лечения с применением энтеросорбентов имеют особое значение в решении одной из самых острых медико-социальных проблем – охраны внутренней среды человека. Возможность удаления из желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) различных ксенобиотиков с помощью энтеросорбентов успешно используется при лечении различных экологически обусловленных заболеваний. Эффективность энтеросорбентов показана при лечении различных аллергий, острых воспалительных заболеваний ЖКТ, пищевых отравлений, при профилактике и лечении атеросклероза и т. д.

Несомненным преимуществом приема энтеросорбентов является их общая детоксицирующая функция, вследствие которой улучшаются биохимические показатели организма.

Задачи работы:

1. На основании литературных данных выбрать адсорбат, который можно использовать в качестве калибранта для оценки сорбционной активности энтеросорбентов, и методику для определения адсорбции.
2. Выбрать два известных энтеросорбента из тех, которые можно приобрести в аптеках, получить для них изотермы адсорбции и сравнить эффективность действия.

Задания к работе:

1. Оформить отчет по работе, который должен содержать теоретическую часть, методику эксперимента, полученные результаты и список просмотренной литературы.
2. Выступить перед студентами с коротким сообщением, в котором необходимо отразить сущность метода энтеросорбции и охарактеризовать наиболее известные энтеросорбенты. Познакомить слушателей с результатами своего исследования.

Глава 4

ХРОМАТОГРАФИЯ

§ 1. Сущность и классификация методов хроматографии

Хроматография является эффективным методом разделения, анализа и физико-химического исследования веществ.

Основоположителем хроматографического метода и самого термина «хроматография» является русский ботаник М. С. Цвет, который в 1903 году опубликовал работу, посвященную хроматографическому анализу хлорофилла.

Хроматографию можно считать универсальным методом, так как она позволяет разделять смеси практически любых веществ. При этом возможна работа как с макроколичествами, так и с микроколичествами веществ. В зависимости от характера задач различают аналитическую хроматографию (качественную или количественную), когда разделяют малые количества веществ, и препаративную хроматографию, позволяющую получать количества веществ, достаточные для исследовательских работ. В настоящее время возможно применение хроматографии и в промышленном масштабе. Еще одно достоинство хроматографии заключается в том, что она легко поддается автоматизации.

Принцип хроматографического разделения основан на различии в адсорбционной способности веществ, которая зависит как от природы адсорбируемых веществ, так и от природы адсорбентов. Различные вещества на одном и том же адсорбенте адсорбируются в разной степени. Это можно представить и таким образом, что при адсорбционном равновесии они неодинаковое время находятся на поверхности адсорбента. Вещество, которое адсорбируется сильнее, дольше удерживается на поверхности адсорбента.

Хроматография - физико-химический метод разделения сложных смесей, при котором компоненты по-разному распределяются между двумя фазами. Одна фаза неподвижна и имеет большую поверхность контакта, другая подвижна и в виде потока фильтруется через неподвижный слой. Неподвижная фаза оформляется в виде колонки или тонкого слоя. Разделяемые вещества в начале растворены в подвижной фазе. Они интенсивно взаимодействуют с неподвижной фазой, ассоциируясь с ней, а поэтому только медленно перемещаются в направлении фронта растворителя. Сильно адсорбирующиеся вещества «отстают» от слабо адсорбирующихся веществ. Разделяются вещества в соответствии с их различной скоростью передвижения в колонке или в тонком слое. Таким образом, хроматография – это метод разделения компонентов подвижной фазы (смеси газов, раствора) при ее движении относительно другой неподвижной фазы (слоя адсорбента).

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы различают газовую и жидкостную хроматографию. Неподвижная фаза, применяемая в хроматографировании, может быть твердой и жидкой. В соответствии с этим газовую хроматографию делят на *газо-адсорбционную* с твердым адсорбентом в качестве неподвижной фазы и *газо-жидкостную*, в которой неподвижной фазой служит твердый инертный носитель, поры которого заполняют жидкостью. Аналогично жидкостную хроматографию делят на *жидкостно-адсорбционную* (неподвижная фаза – твердый адсорбент) и *жидкостно-жидкостную* (обе фазы – жидкие).

По природе взаимодействия разделяемых веществ с твердой фазой жидкостную хроматографию классифицируют на *молекулярно-адсорбционную* (реализуется физическая адсорбция), *ионообменную* (ионообменная адсорбция), *распределительную* (в основе – различная растворимость разделяемых компонентов в жидкостях подвижной и неподвижной фазы), *осадочную* (осадитель в неподвижной фазе с разделенными компонентами образует соединения с различной растворимостью в подвижной фазе), *гель-хроматографию* (различная проницаемость молекул разделяемых веществ в неподвижную фазу геля обусловлена размерами молекул). Адсорбция, ионный обмен, распределение между фазами различного состава протекают непрерывно при последовательном многократном повторении.

По способам оформления метода хроматографию делят на *колоночную* и *плоскостную*. Плоскостная в свою очередь включает *бу-мажную* и *тонкослойную* хроматографию (тонкие слои адсорбента

нанесены на пластинку из инертного материала). В зависимости от способа передвижения компонентов смеси вдоль неподвижной фазы различают три метода: *проявительный* (элюационный), *вытеснительный* и *фронтальный*.

Проявительный (элюационный) метод заключается в том, что смесь веществ сорбируют в верхнем слое неподвижной фазы, а затем через нее пропускают элюент – нейтральный разбавитель, например, инертный газ или вещество, сорбирующееся хуже разделяемых компонентов. В ходе элюирования компоненты выделяются отдельными зонами, которые изолированы друг от друга чистым элюентом.

Вытеснительный метод отличается от *проявительного* тем, что в качестве элюента применяют вытеснитель – вещество, сорбирующееся лучше разделяемых компонентов. При вытеснении разделяемые компоненты смеси выделяются примыкающими друг к другу зонами, выходящими из колонки в порядке увеличения сорбируемости компонентов.

При фронтальном методе смесь веществ непрерывно пропускают через неподвижную фазу. Очевидно, что этот метод непригоден для разделения близких по свойствам компонентов и используется обычно для извлечения из смесей сильно адсорбирующихся веществ.

§ 2. Адсорбционная хроматография

В основе аналитических и препаративных методов жидкостной адсорбционной хроматографии лежит адсорбция жидкостей на твердых адсорбентах. Адсорбционная хроматография основана на молекулярной адсорбции и подчиняется уравнению Лэнгмюра. Она использует различие в средних временах жизни в адсорбированном состоянии различных компонентов раствора, т.е. кинетику процесса. Среднее время пребывания молекул вещества в адсорбционном слое t_a определяется его энергией адсорбции $\mu_0 - \mu_0^{(s)}$, т.е. разностью химических потенциалов компонента в объеме и на поверхности:

$$t_a \approx \exp\left(\frac{\mu_0 - \mu_0^{(s)}}{RT}\right). \quad (39)$$

Эта энергия может быть найдена из отношения концентраций компонента на поверхности и в объеме:

$$\mu_0 - \mu_0^{(s)} = RT \ln \frac{c^{(s)}}{c}. \quad (40)$$

Таким образом,

$$t_a \approx \frac{c^{(s)}}{c} \quad (41)$$

Многokратное повторение актов адсорбции и десорбции при течении раствора через слой адсорбента приводит к «отставанию» наиболее поверхностно-активных компонентов, что позволяет определить их содержание в исходном растворе или отделить их от других, менее адсорбционно-активных веществ. Отдельные растворенные вещества адсорбируются и образуют зоны адсорбции в виде *первичной хроматограммы*. При промывании колонки растворителем зоны адсорбции разделяются (*проявление хроматограммы*).

Методы адсорбционной хроматографии широко применяются для фракционирования аминокислот, нуклеиновых кислот, белков и других биополимеров, для выделения различных ферментов и лекарственных препаратов (пенициллина, тетрациклина, алкалоидов и др.).

Вопросы для самоконтроля:

1. Что такое адсорбция? Какой тип адсорбции лежит в основе хроматографического разделения и анализа смесей веществ?
2. На чем основан принцип хроматографического разделения веществ?
3. Изобразите схему классификации хроматографических методов.
4. Для каких целей может быть использована хроматография? Охарактеризуйте возможности хроматографии как метода физико-химического исследования.
5. Перечислите основные достоинства хроматографии.
6. Опишите метод адсорбционной хроматографии. Что такое первичная хроматограмма? Как осуществить ее проявление?
7. Запишите уравнение Лэнгмюра, описывающее процесс адсорбции и поясните физический смысл входящих в него величин.
8. Чему равно время пребывания молекул вещества в адсорбционном слое?
9. Расскажите подробнее об ионообменной хроматографии и осадочной хроматографии.

Литература:

1. Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. Коллоидная химия. М., 1982. С. 89-93
2. Ю. Г. Фролов. Курс коллоидной химии. М., 1989. С. 211-218.
3. Химия биологически активных природных соединений. Под редакцией Н.А.Преображенского и Р.П.Евстигнеевой. М., 1976. С. 123.

РАБОТА № 11. РАЗДЕЛЕНИЕ ПИГМЕНТОВ ХЛОРОФИЛЛА МЕТОДОМ АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Задачи работы: Ознакомиться с методом адсорбционной хроматографии и получить хроматограмму пигментов хлорофилла на крахмале.

Оборудование и реактивы: фарфоровая ступка с пестиком; хроматографическая колонка (длиной 8-9 и диаметром 1 см); пробирка емкостью 15-20 см³; стеклянная воронка; пипетка; вата; зеленые листья; бензин экстракционный или октан; этиловый спирт; дистиллированная вода; крахмал; оксид алюминия.

Выполнение работы: Растереть с песком в ступке свежие или высушенные зеленые листья (лучше всего крапивы). В широкую пробирку поместить слой листьев (1-2 см), смочить 3-5 каплями этилового спирта, чтобы листья стали влажными, и оставить, слегка встряхивая, на 3-4 мин. Затем в пробирку добавить бензин, покрыв им листья. Спирт хорошо экстрагирует хлорофилл из листьев, но извлеченный хлорофилл лучше растворим в бензине. После встряхивания бензиновый раствор принимает темно-зеленую окраску. Прилить в пробирку дистиллированную воду. Всплывший бензиновый слой снять пипеткой и слить в чистую пробирку и снова промыть его водой от спирта, слегка встряхивая пробирку. Спирт мешает разделению компонентов на колонке.

На дно хроматографической колонки поместить ватный тампон слоем около 0,5 см. Заполнить ее сухим крахмалом, внося его с небольшими порциями и уплотняя легким постукиванием колонки о стол. Колонка должна быть равномерно заполнена без пустот на две трети и закреплена в вертикальном положении.

Несколько капель (8-10) бензинового экстракта внести пипеткой в верхнюю часть колонки, стараясь, чтобы туда не попала вода. При перемещении экстракта вдоль колонки идет разделение на адсорбционные слои (первичная хроматограмма). Хроматограмму проявить, добавляя сверху чистый бензин. Он увлекает с собой разделяемые вещества по степени их адсорбируемости. Основные пигменты зеленого листа располагаются сверху вниз следующим образом: 1 – желтая (ксантофилл); 2 – желто-зеленая (хлорофиллин β); 3 – сине-зеленая (хлорофиллин α); 4 – желтая (ксантофилл); 5 – желтая (ксантофилл α); 6 – желтая (ксантофилл β); 7 – красный (каротин). Ксантофиллы слабо адсорбируются, а каротин на крахмале вообще не адсорбируется. Для

получения зоны адсорбции каротина в нижнюю часть колонки на ватный тампон помещают небольшой слой прокаленного оксида алюминия.

Отчет по работе должен соответствовать Требованиям к отчету.

Задания к работе № 11:

1. Зарисуйте и обозначьте зоны адсорбции для отдельных пигментов хлорофилла.
2. Что собой представляет хлорофилл?
3. Представьте формулы пигментов хлорофилла и поясните расположение пигментов на полученной Вами хроматограмме.
4. Иногда на хроматограмме пигментов хлорофилла проявляется слой серого цвета. Какое вещество концентрируется в этом слое?
5. Предложите конкретные практические приемы для улучшения качества полученной Вами хроматограммы.
6. Ответьте на вопросы 1-8 на стр. 73, если Вы претендуете на получение наивысшего балла и на вопросы 1-7, если Ваши запросы значительно скромнее.
7. Представьте резюме выполненной работы на английском (немецком) языке, если Вы претендуете на получение дополнительного балла.

ПРАВИЛО АНТОНОВА

Если одна из жидкостей растекается по другой, то вначале процесс протекает достаточно быстро, так что толщина растекающегося слоя немного превышает толщину равновесного слоя. Если же растекание происходит медленно, так что обе жидкости успевают взаимно насытиться, то по мере того, как поверхность нижней жидкости **B** покрывается поверхностной пленкой жидкости **A** и ее поверхностное натяжение уменьшается, коэффициент растекания $f = \sigma_B - (\sigma_A + \sigma_{AB})$ также постепенно уменьшается. Пока коэффициент растекания положителен и сумма $\sigma_A + \sigma_{AB}$ меньше σ_B , краевой угол остается равным нулю. Растекание прекращается, когда

$$\sigma_B = \sigma_A + \sigma_{AB},$$

где σ_A – поверхностное натяжение на границе жидкость **A** – воздух, σ_B – поверхностное натяжение на границе жидкость **B** – воздух, σ_{AB} – межфазное натяжение на границе двух жидкостей.

В этот момент краевой угол остается все еще равным нулю. Однако при всяком дальнейшем уменьшении поверхностного натяжения нижней жидкости краевой угол должен принять отличное от нуля значение.

Таким образом, если поверхностное натяжение двух несмешивающихся жидкостей таково, что одна из них растекается по другой до взаимного насыщения, то первая будет покоиться на второй с краевым углом, равным нулю. Будет соблюдаться соотношение:

$$\sigma_B = \sigma_A + \sigma_{AB},$$

или

$$\sigma_{AB} = \sigma_B - \sigma_A. \quad (42)$$

Это соотношение, известное как правило Антонова, можно сформулировать так: *межфазное натяжение на границе двух несмешивающихся жидкостей равно разности между поверхностными натяжениями этих жидкостей на границе с воздухом в состоянии их взаимного насыщения.*

Если две жидкости не растекаются до взаимного насыщения, то краевой угол имеет конечное значение. В этом случае можно ожидать, что

$$\sigma_A + \sigma_{AB} > \sigma_B \quad (43)$$

Из сопоставления (42) с уравнением Дюпре

$$W_a = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB} \quad (44)$$

вытекает:

$$W_a = 2\sigma_A \quad (45)$$

Иначе говоря, работа адгезии между двумя несмешивающимися и взаимно насыщенными жидкостями равна работе когезии жидкости с меньшим поверхностным натяжением после ее насыщения жидкостью с большим поверхностным натяжением.

Проверке правила Антонова в литературе уделялось достаточно много внимания; были попытки как подтвердить, так и опровергнуть его. Оказалось, что жидкости с отрицательным коэффициентом растекания до взаимного насыщения не подчиняются этому правилу, а подчиняются неравенству (43), тогда как для жидкости с положительным коэффициентом растекания правило Антонова выполняется вполне удовлетворительно.

Рассматривая межфазное натяжение различных жидкостей, можно прийти к заключению, что оно связано с химическим строением контактирующих жидкостей, а через него и с их растворимостью. Если привести в соприкосновение друг с другом две чистые жидкости, то $\sigma_A + \sigma_B > \sigma_{AB}$, т. е. свободная энергия системы в процессе взаимного насыщения уменьшается. Величина уменьшения является мерой производимой химической работы и непосредственно связана с природой обеих жидкостей. В этом случае работа когезии W_k представляет собой работу, которую необходимо затратить против сил сцепления жидкости для превращения в пленку участка с площадью поперечного сечения, равной единице. Работа адгезии W_a определится как работа, которую необходимо затратить для превращения в пленку сложного слоя, состоящего в месте контакта как из одной, так и из другой жидкости. Иначе говоря, W_a есть уменьшение свободной энергии при контакте двух жидкостей:

$$W_a = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB}.$$

Рассмотрим систему *n*-октиловый спирт — вода. При разрушении участка пленки октилового спирта его молекулы, находящиеся по обе стороны от плоскости разлома, ориентируются так, чтобы разлом произошел с наименьшей затратой работы. Это условие будет выполняться, если разлом произойдет между концами углеводородных цепей. Тогда для октилового спирта W_k должно быть близким к значению W_k октана. Опыт показывает, что для октана $W_k = 43,5 \text{ эрг/см}^2$, а для октилового спирта $W_k = 51 \text{ эрг/см}^2$. Тот факт, что W_k для октилового спирта оказывается больше, чем для октана, можно объяснить

неполной ориентацией молекул последнего вследствие их теплового движения.

На границе раздела гидроксильные группы спирта ориентированы в сторону воды, вследствие чего при извлечении октилового спирта из воды его полярные группы должны быть отделены от полярных групп воды. Отсюда следует, что W_a на границе раздела спирт — вода должна быть много больше значения W_a на границе раздела октан — вода. Опыт подтверждает это: во втором случае $W_a = 43,8 \text{ эрг/см}^2$, в первом случае $W_a = 91,8 \text{ эрг/см}^2$.

Разность между W_a для органической жидкости, соприкасающейся с водой, и W_k для самой жидкости может служить мерой асимметрии ее молекул. Как нетрудно убедиться из вышеизложенного относительно коэффициента растекания, разность между W_a и W_k численно равна коэффициенту растекания. Соединения, содержащие полярные группы, обладают более высокими значениями $W_a - W_k$ и, следовательно, большим коэффициентом растекания, чем жидкости неполярные.

Химическое строение также существенно влияет на межфазное натяжение и на растворимость. Обычно межфазное натяжение увеличивается с уменьшением растворимости, что особенно проявляется в гомологических рядах. Однако связь растворимости с изменением межфазного натяжения не закономерна и надежным критерием служить не может.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Метод капиллярного поднятия наиболее точен как вследствие простоты теории, не требующей никаких допущений или приближений, так и вследствие возможности достаточно точных измерений.

Разность давлений, возникающих по обе стороны от поверхности жидкости при ее искривлении, называется *капиллярным давлением*. Его величина зависит от поверхностного натяжения и кривизны поверхности и может быть выражена следующим уравнением Лапласа:

$$\Delta p = p_{\sigma} = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (46)$$

где Δp – капиллярное давление; R_1 и R_2 – радиусы кривизны двух главных нормальных сечений поверхности.

Если поверхность сферическая, то

$$R_1 = R_2 = r,$$

откуда

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}, \quad (47)$$

где r – радиус кривизны мениска.

Градиент капиллярного давления всегда направлен к центру кривизны поверхности, вследствие чего для жидкостей с вогнутой поверхностью внутреннее давление уменьшается, а с выпуклой – увеличивается. В первом случае капиллярное давление считается отрицательным, во втором положительным.

При смачивании поверхности капилляра жидкостью возникает вогнутый мениск, при несмачивании – выпуклый. Если капилляр опустить в жидкость, то вследствие возникновения капиллярного давления внутри капилляра граница жидкости перемещается до тех пор, пока не установится равновесие между гидростатическим давлением и капиллярным давлением. При этом смачивающая жидкость поднимается, а несмачивающая, наоборот, опускается. В состоянии равновесия

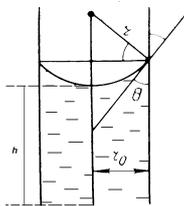


Рис. 24. Метод капиллярного поднятия

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} = (\rho_1 - \rho_2)gh,$$

где ρ_l – плотность жидкости; g – ускорение силы тяжести; h – высота капиллярного поднятия.

Так как измерить r на практике невозможно, то можно измерить радиус капилляра r_0 , который связан с радиусом кривизны мениска соотношением: $r_0 = r \cdot \cos\theta$, где θ – угол смачивания (рис. 24). Тогда величина капиллярного поднятия определится уравнением

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{(\rho_1 - \rho_2)gr_0}. \quad (48)$$

При полном смачивании угол θ равен нулю, и

$$h = \frac{2\sigma}{(\rho_1 - \rho_2)gr_0},$$

$$\sigma = \frac{h(\rho_1 - \rho_2)gr_0}{2}. \quad (49)$$

Для несмачивающих жидкостей угол θ больше 90° , вследствие чего h становится отрицательным, столб жидкости опускается.

Приведенные формулы позволяют определять поверхностное натяжение, исходя из экспериментально измеренного капиллярного поднятия.

При более точных измерениях необходимо учитывать поправки на объем жидкости под нижним уровнем мениска; при сферической форме мениска эта поправка равна разности объема цилиндра с высотой, равной радиусу основания и полусферы того же радиуса, т. е. $2\pi \cdot r^2 - \frac{2}{3}\pi r^3 = \frac{1}{3}\pi r^3$.

При очень точных измерениях учитывают отклонение формы мениска от сферической (особенно, когда применяются широкие капилляры). С этой целью используют результаты численного интегрирования уравнения Лапласа, которые приводятся в таблицах.

Метод капиллярного поднятия может давать точность определения поверхностного натяжения до десятых и сотых долей mH/m .

В противоположность методу капиллярного поднятия *группа методов, основанных на изучении формы капель и пузырьков в поле силы тяжести*, принципиально включает учет отклонения их формы от сферической, т. е. требует интегрирования уравнения Лапласа. Под действием поверхностного натяжения маленькие капли и пузырьки стремятся принять сферическую форму. Если каплю жидкости поместить в среду той же плотности, то эта капля обязательно примет сферическую форму. Если же плотность капли (или пузырька газа) будет отличаться

от плотности среды, то действие поверхностного натяжения будет соизмеримо с действием гравитационных сил и капля (или пузырек) будут иметь форму не сферы, а некоторой фигуры вращения, например показанной на рис. 25. По форме этих капель (или пузырьков газа) с применением уравнения Лапласа можно рассчитать поверхностное натяжение жидкости. Для этого определяют такие параметры капель или пузырьков, которые характеризуют отклонение формы капель (или пузырьков) от сферической.

Эта группа методов особенно ценна для определения поверхностного натяжения жидкостей при высокой температуре; для этого капли фотографируют с помощью длиннофокусных оптических систем либо в рентгеновских лучах.

Метод висящей капли. Висящая капля (или пузырек) вытягивается по мере роста до тех пор, пока гидростатическое давление не урав-

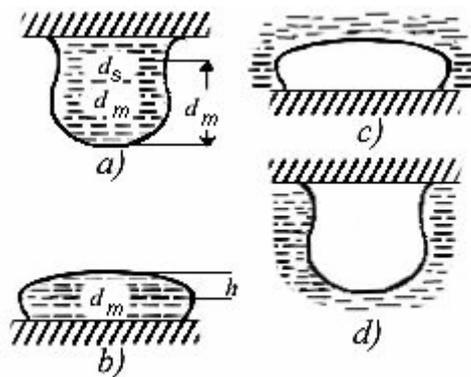


Рис. 25. Формы сидящих и висящих капель и пузырьков: *a* – висящая капля, *b* – сидящая капля, *c* – сидящий пузырек, *d* – висящий пу-

новесится давлением, обусловленным кривизной поверхности, рис. 25*a*. Для определения поверхностного натяжения по форме таких пузырьков и капель измеряют величину S

$$S = d_s / d_m,$$

где d_m - максимальный диаметр капли (пузырька); d_s - диаметр, измеренный на расстоянии d_m от нижней точки капли (или верхней точки пузырька). Расчет поверхностного натяжения проводят по формуле

$$\sigma = \frac{d_m^2 \Delta \rho g}{H}, \quad (50)$$

где $\Delta \rho$ - разность плотностей исследуемой жидкости (капли) и окружающей ее среды (газа) или пузырька и жидкости, в которой он фор-

мируется; H - безразмерный параметр, который приводится в таблицах Бешфора, Адамса и Штауфера в зависимости от параметра S .

По изменению формы висящей капли во времени можно определить зависимость поверхностного натяжения от времени и охарактеризовать кинетику формирования адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Метод сидящей (лежащей) капли или сидящего (лежащего) пузырька. Как видно на рис. 25, b , c сидящая капля и сидящий пузырек симметричны. Поэтому рассмотрим определение поверхностного натяжения на примере капли.

Для крупных капель расчет ведут по уравнению

$$\sigma = \frac{\Delta\rho gh^2}{2}, \quad (51)$$

где h - расстояние от вершины капли до ее максимального сечения.

Для мелких капель необходимо определять их параметры: h - расстояние от максимального сечения до вершины капли и ее максимальный диаметр d_m . Затем по таблицам Бешфора - Адамса находят $f(\beta)$ при измеренном значении d_m и рассчитывают поверхностное натяжение по формуле

$$\sigma = \frac{\Delta\rho g d_m^2}{4[f(\beta)]^2}.$$

Экспериментальные приборы измерения поверхностного натяжения по этому методу включают аппаратуру для получения симметричной капли, обеспечения чистоты поверхности раздела фаз, предотвращения испарения с поверхности, поддержания и контроля параметров состояния и непосредственного измерения размеров капли или для ее фотографирования и определения размеров на фотоснимке. Вследствие того, что поверхностное натяжение зависит от природы контактирующих фаз, а для установления равновесия требуется определенное, подчас значительное, время, более точные результаты получаются при фотографировании капель. Для обеспечения погрешности не более 1-2 % при измерении поверхностного натяжения на границе жидкость - пар и 2-4 % на границе жидкость - жидкость необходимо обеспечить измерение капель или пузырьков с погрешностью, не превышающей 0,1 %.

Основными достоинствами методов, основанных на измерении размеров пузырьков или капель, являются

- независимость найденного поверхностного натяжения от краевых углов смачивания;
- возможность изучения границ раздела жидкость - газ и жидкость - жидкость независимо от их вязкости при высоких давлениях и температуре, при значительном изменении времени существования поверхности (от 10 с до нескольких часов).

К недостаткам указанных методов можно отнести

- длительность единичного измерения поверхностного натяжения;
- сложность устройств, предотвращающих испарение с поверхности жидкость - газ;
- необходимость предварительного изучения распределения компонентов в системе двух жидкостей для изучения явлений переноса массы через межфазную границу.

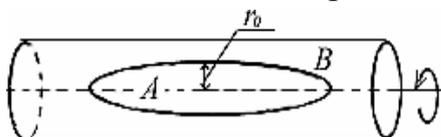


Рис. 26. Схема вращающегося капилляра с каплей жидкости (А)

Интересным вариантом метода лежащей капли является разработанный в последние годы метод **“вращающейся капли”**. Он очень удобен для измерения предельно низкого межфазного натяжения на границе жидкость - жидкость и позволяет измерить необычно низкое межфазное натяжение (до 10^{-3} мДж/м²) с высокой точностью.

Экспериментальная установка включает блок, обеспечивающий вращение с постоянной скоростью капилляра, в который помещают жидкость В (воду или исследуемый раствор) и каплю другой жидкости А (углеводород) (рис. 26). Если плотность жидкости А меньше плотности жидкости В, то капля при вращении располагается в центре капилляра. По мере увеличения частоты вращения происходит вытягивание капли, так как центробежная сила противодействует поверхностному натяжению. При достаточно большой частоте вращения капля принимает форму вытянутого цилиндра. Рассмотрение общей энергии цилиндра длиной L и радиуса r_0 , включающей потенциальную энергию и свободную поверхностную энергию приводит к уравнению

$$\sigma = \frac{\omega^2 \Delta \rho r^3}{4}, \quad (52)$$

где ω - частота вращения, $\Delta \rho$ - разность плотностей жидкостей.

Уравнение (52), известное как уравнение Воннегута, справедливо для цилиндрических вращающихся капель.

Расчет поверхностного натяжения по форме эллиптических капель проводится по более сложному уравнению. Поэтому стремятся подобрать частоту вращения таким образом, чтобы капля приобрела цилиндрическую форму. Хотя этот метод позволяет точно измерять не большое межфазовое натяжение, его применение сдерживается сложностью экспериментальных установок.

Поверхностное натяжение можно определить путем измерения массы предмета в поверхностном слое жидкости (метод Вильгельми) или по максимальному усилию отрыва какого-либо предмета от поверхности жидкости (метод Пэдди, метод Дю-Нуи).

Метод уравнивания пластинки, погруженной в жидкость, (метод Вильгельми).

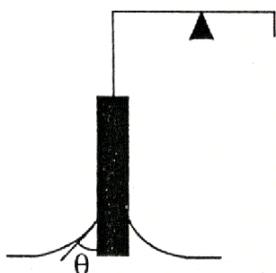


Рис. 27. Метод Вильгельми

В этом методе используют тонкую пластинку, изготовленную из стекла, платины или полимера, шириной l и толщиной b , как правило, хорошо смачиваемую исследуемой жидкостью (рис. 27). Сначала пластинку фиксируют на нулевом уровне отсчета измерительного устройства (торсионных весов, электрических весов, кварцевых нитей или спиралей и т.п.). Затем поднимают уровень жидкости в термостатируемом сосуде, в котором находится пластинка, до тех пор, пока он не коснется пластинки.

При контакте с жидкостью по периметру пластинки образуется мениск и пластинка втягивается в жидкость. Суммарная масса поднятой жидкости, приходящаяся на единицу периметра пластинки, не зависит от формы мениска и при полном смачивании (краевой угол смачивания $\theta = 0$) равна σ . Если пластинку возвратить в исходное положение, то поверхностное натяжение можно рассчитать по уравнению

$$\sigma = \frac{F}{2(l+b)}. \quad (53)$$

С помощью весов фиксируется увеличение массы или определяется сила F , необходимая для уравнивания пластинки при ее возвращении в начальное положение. Если нижняя часть пластинки находится ниже уровня жидкости на глубине H , то необходимо учитывать выталкивающую силу f :

$$f = SH\rho \cdot g = lbH\rho \cdot g .$$

Для точного определения поверхностного натяжения следует с помощью катетометра измерить глубину погружения пластинки и расчет поверхностного натяжения провести по уравнению

$$\sigma = \frac{\Delta P - SH\rho \cdot g}{2(1+b)},$$

где ΔP – изменение массы пластинки вследствие втягивания ее в жидкость.

Метод Пэдди. Принципиальная схема установки аналогична той, которая используется в методе Вильгельми. Метод Пэдди основан на определении усилия при отрыве. В этом случае определяется сила, превышающая массу цилиндра или конуса, точно равная массе жидкости, которая поднимается вместе с цилиндром или с конусом выше общего уровня жидкости. Эта сила для цилиндра может быть рассчитана по уравнению

$$F = \pi R h g \rho + 2\pi \cdot R \cdot \sigma \cdot \sin\varphi, \quad (54)$$

где R – радиус цилиндра;

h – высота поднятия цилиндра в момент отрыва;

ρ – плотность жидкости;

φ – угол смачивания, который соответствует краевому углу смачивания.

Для расчета поверхностного натяжения необходимо измерить не только силу отрыва, но и высоту подъема цилиндра в момент отрыва, а также предварительно угол смачивания материала цилиндра исследуемой жидкостью. Метод отрыва цилиндра или конуса позволяет определить σ жидкостей с высокой точностью, что компенсирует сложность расчета и экспериментальные затруднения.

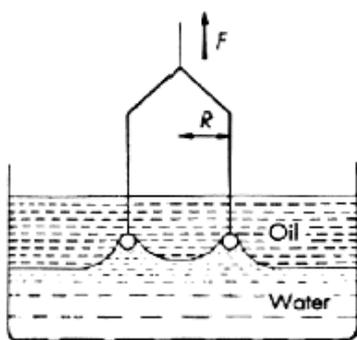


Рис. 28. Метод Дю-Нуи

Метод отрыва кольца (метод Дю-Нуи) так же, как и метод Пэдди, относится к методам, основанным на измерении усилия отрыва предмета от поверхности раздела фаз. Он заключается в измерении усилия F , необходимого для отрыва от поверхности жидкости тонкого кольца радиуса r_k , хорошо смачиваемого жидкостью.

В первом приближении можно считать, что связь поверхностного натяжения σ с силой отрыва F определяется выражением, аналогичным тому, которое используется в методе Вильгельми, толь-

ко вместо ширины пластинки здесь фигурирует длина периметра кольца $2\pi r_k$, т. е. $F = 4\pi \cdot r_k \cdot \sigma$. Однако на самом деле искривление поверхности жидкости в местах ее соприкосновения с кольцом приводит к тому, что векторы поверхностного натяжения отклоняются от вертикали (рис. 28). Кроме того, приходится учитывать роль капиллярного давления, действующего на поверхность кольца и создающего дополнительную силу, препятствующую отрыву кольца (подобно капиллярной стягивающей силе менисков). Поэтому для более точных расчетов σ пользуются выражением

$$\sigma = \frac{F}{4\pi \cdot r_k} R. \quad (55)$$

Здесь R – поправочный коэффициент, зависящий от геометрии кольца, он может быть найден с помощью специальных таблиц, рассчитанных на основе численного интегрирования уравнения Лапласа. Метод Дю-Нуи прост в аппаратном оформлении, достаточно точен и часто используется для определения поверхностного натяжения жидкостей; значительно реже он применяется для определения межфазного натяжения на границе жидкость-жидкость, поскольку в этом случае трудно реализовать условия $\theta = 0^\circ$.

Если неизвестны диаметр кольца или проволоки, из которой оно изготовлено, а их измерения затруднены, то можно применить относительный метод. Для этого сначала определяют усилие, необходимое для отрыва кольца от поверхности жидкости, поверхностное натяжение которой точно известно. Тогда поверхностное натяжение исследуемой жидкости рассчитывают по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \frac{F}{F_0},$$

где F и F_0 – усилие отрыва кольца от поверхности исследуемой и стандартной жидкостей соответственно.

В качестве стандартной жидкости берут такую, краевой угол смачивания которой близок к краевому углу смачивания исследуемой жидкости.

Более специальное назначение имеют *динамические методы* определения поверхностного натяжения: они применяются в основном для изучения существенно неравновесных состояний поверхностных слоев жидкостей и скорости установления равновесной структуры их поверхности. Это особенно относится к *методу колеблющихся струй*, позволяющему изучать свойства поверхности жидкости через очень малые промежутки времени после их образования. Суть метода заключается в следующем.

С помощью эллиптического отверстия образуют струю жидкости в форме эллиптического цилиндра; под действием сил поверхностного натяжения, стремящихся придать струе форму цилиндра с круговым сечением, и инерционных сил устанавливаются поперечные колебания струи – большая и малая оси эллипса поочередно меняются местами. Форма и размер стоячих волн зависят от поверхностного натяжения исследуемой жидкости и размеров эллиптического отверстия. Теория, развитая Рэлеем, а затем Бором и Сатерлендом, позволяет связать длину волны на поверхности струи, определяемую экспериментально оптическими методами, с поверхностным натяжением жидкости:

$$\sigma = \frac{4\rho \cdot Q \left[1 + \frac{37}{34} \left(\frac{a}{b} \right)^2 \right]}{6r \cdot \lambda^2 + \frac{5}{3} \pi^2 r^3}, \quad (56)$$

где ρ – плотность исследуемой жидкости; Q – расход жидкости;

$$\frac{a}{b} = \frac{r_x - r_i}{r_x + r_i}, \quad r = \frac{r_x + 2r_i}{2},$$

r_x, r_i – соответственно максимальный и минимальный радиусы струи; λ – длина волны.

Время существования поверхности при вытекании жидкости ограничено промежутком $(3 \div 16) \cdot 10^{-3}$ с, что обусловлено неустойчивостью струи при большем времени существования поверхности. Точность измерения σ в этом методе зависит от размеров эллиптического отверстия; чем меньше отверстие и больше скорость истечения жидкости, тем скорее наступает адсорбционное равновесие на образующейся поверхности раздела фаз. Зачастую, однако, результаты измерения σ этим методом с помощью приборов с различными отверстиями не совпадают и обычно приводятся с размерами использованных отверстий.

Сопоставление полученных таким образом значений поверхностного натяжения с результатами определения их статическими и полустатическими методами позволяет сделать выводы о скорости установления равновесной структуры поверхностных слоев, кинетике адсорбции и т. д.

Динамические методы мало пригодны для исследования растворов в равновесных условиях и сложны в экспериментальном исполнении. Поэтому их применяют лишь в особых случаях, например, при исследовании

довании кинетики образования поверхностных слоев чистых жидкостей в течение весьма малых промежутков времени. В обычной же практике применяют статические методы, в отношении которых следует сделать некоторые общие замечания, необходимые для получения правильных результатов.

Выбирая метод измерения поверхностного натяжения, большое значение придается простоте экспериментальной техники в сочетании с высокой точностью. Отметим трудности, связанные с различными методами. В методе капиллярного поднятия существенное затруднение вызывает подбор капилляров с одинаковым диаметром по всей длине и тщательность калибровки. В методе отрыва кольца главные затруднения связаны с установкой кольца и поверхности исследуемой жидкости строго в одной плоскости, а также с термостатированием прибора. В методе взвешивания капель трудны учет полноты отрыва капли от конца капилляра, борьба с испаряемостью капель, устройство термостата.

В качестве наиболее удовлетворяющего всем требованиям метода может быть рекомендован метод наибольшего давления пузырька. Применительно к измерениям поверхностного натяжения растворов этот метод разработан Ребиндером и в литературе описан достаточно подробно. Он позволяет относительно просто реализовать условия, обеспечивающие строгость и точность измерений. Его преимущество в том, что удобно проводить измерения с небольшим количеством жидкости в легко термостатируемом объеме, защищенном от загрязнения и испарения. Результаты измерений не зависят от условий смачивания, равновесные значения поверхностного натяжения получаются истинными. Все это делает метод особенно пригодным для измерения поверхностного натяжения растворов и на границе двух несмешивающихся жидкостей. Если прибор имеет хороший микрокран и систему тонких капилляров, регулирующих скорость нарастания давления, то можно легко достичь скорости образования одного пузырька за 30-40 сек, что вполне удовлетворяет условию достижения равновесия.

Единственное условие для получения точных результатов по методу наибольшего давления пузырька – это необходимость иметь достаточно малый размер пузырька. Практика показывает, что такому требованию удовлетворяют капилляры диаметром 0,15-0,25 мм, изготовленные из химически стойкого стекла «пирекс». Бойцов, Богуславский и Миллер сконструировали и применили устройство для автоматической регистрации изменения поверхностного натяжения, измеряемого методом наибольшего давления пузырька. Возможность перехода от визуальных измерений к автоматическим является также одним из существенных достоинств метода.

Источником возможных ошибок при измерениях рассматриваемым методом может быть недостаточно тщательный учет гидростатической поправки на глубину погружения капилляра в жидкость, влияния влаги при измерениях с неводными растворителями и влияния изменения состава раствора вследствие преимущественного испарения более летучего компонента. Однако все эти обстоятельства могут быть легко учтены.

Приложение 3

**ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ВОДЫ
НА ГРАНИЦЕ С ВОЗДУХОМ**

Температура в °C	Поверхностное натяжение мДж/м ²	Температура в °C	Поверхностное натяжение мДж/м ²
0	75,64	25	71,97
5	74,92	26	71,82
10	74,22	27	71,66
11	74,07	28	71,50
12	73,93	29	71,35
13	73,78	30	71,18
14	73,64	35	70,38
15	73,49	40	69,56
16	73,34	45	68,74
17	73,19	50	67,91
18	73,05	55	67,05
19	72,90	60	66,18
20	72,75	70	64,42
21	72,59	80	62,61
22	72,44	90	60,75
23	72,28	100	58,85
24	72,13		

КЛАССИФИКАЦИЯ ПАВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

По механизму действия на поверхностные свойства растворов ПАВ следует разделить на четыре группы. К **ПЕРВОЙ ГРУППЕ** относятся вещества, *поверхностно-активные на границе жидкость — газ и прежде всего на границе вода — воздух, но не образующие коллоидных частиц ни в объеме, ни в поверхностном слое.* Такими ПАВ являются низкомолекулярные истинно растворимые в воде вещества, например низшие члены гомологических рядов спиртов, кислот и т. п. Понижая поверхностное натяжение воды до 50—30 мДж/м², они облегчают ее растекание по плохо смачиваемым гидрофобным поверхностям в тонкую пленку. Эти вещества также *слабые пенообразователи*, повышающие устойчивость свободных двусторонних жидких пленок в пене. Поэтому ПАВ первой группы нашли применение во флотационных процессах, в которых пена должна быть неустойчивой, легко разрушающейся. Наиболее широкое применение ПАВ этой группы получили в качестве *пеногасителей*, резко снижающих устойчивость пены. Пеногасители приобрели значение во всех процессах, где возникновение устойчивых пен нарушает или затрудняет ход процесса, например, в паровых котлах высокого давления, в промывочных растворах, применяющихся в глубоком бурении скважин и др.

Ко **ВТОРОЙ ГРУППЕ** относятся *вещества, проявляющие поверхностную активность на различных границах раздела конденсированных фаз (твердое тело — жидкость, жидкость — жидкость), но не образующие коллоидных структур.* Такие вещества, адсорбируясь на поверхностях раздела, понижают свободную поверхностную энергию жидкости или твердого тела и тем самым облегчают процесс образования новой поверхности, в частности, в процессе диспергирования. Поэтому ПАВ второй группы называются *диспергаторами*. Их применяют в таких важных для практики процессах, как распыление жидкостей, эмульгирование, диспергирование твердых тел и т. п. Диспергаторами могут быть любые ПАВ, адсорбирующиеся на поверхности частиц дисперсионной среды. Однако обычно применяемые диспергаторы представляют собой вещества, стабилизирующие образующуюся высокодисперсную суспензию. Поэтому в водных средах диспергаторами служат гидрофилизующие ПАВ, чаще поверхностно-активные полимеры. Сильно поверхностно-активные вещества, не являющиеся стабилизаторами, могут быть *деэмульгаторами*,

т. е. способствовать разрушению эмульсий, если они сильнее адсорбируются, чем стабилизатор. В этом случае происходят вытеснение вещества стабилизатора с поверхности капелек и адсорбция вещества деэмульгатора. Однако неспособность последнего обеспечить агрегативную устойчивость эмульсий приводит к ее разрушению.

ПАВ, образующие гелеобразную структуру в адсорбционном слое и в растворе, относятся к **ТРЕТЬЕЙ ГРУППЕ**. Такие вещества предотвращают коагуляцию частиц, стабилизируют дисперсную фазу в дисперсионной среде, поэтому их называют *стабилизаторами*. Механизм действия сильных стабилизаторов состоит в том, что, кроме возникновения структурно-механического барьера для сближения частиц, важное условие стабилизации состоит в том, чтобы наружная поверхность такой оболочки была гидрофильной и чтобы не могло произойти агрегирования вследствие соприкосновения наружных поверхностей. Стабилизаторами могут быть сравнительно слабые ПАВ, так как даже при слабой адсорбции они могут образовывать сильно структурированные защитные оболочки. К числу ПАВ, обычно применяемых в качестве стабилизаторов, относятся гликозиды (сапонин), полисахариды высокомолекулярные соединения типа белков. Стабилизаторы не только препятствуют агрегированию частиц, но и предотвращают развитие коагуляционных структур, блокируя путем адсорбции места сцепления частиц и препятствуя тем самым их сближению. Поэтому стабилизаторы суспензий являются также *адсорбционными пластификаторами*. Последние нашли очень широкое применение в гидротехническом строительстве, керамическом производстве, сооружении асфальтовых дорог, инженерной геологии, сельском хозяйстве с целью улучшения структуры почвы и др.

ЧЕТВЕРТУЮ ГРУППУ ПАВ составляют *моющие вещества*, занимающие первое место по масштабам практического применения. Их назначение - удалять, отмывать различного рода загрязнения с поверхности путем перевода веществ, образующих загрязнение, в состояние стабилизированной эмульсии или суспензии. ПАВ четвертой группы должны обладать всем комплексом свойств, характерных для трех предшествующих групп, т. е. способностью сильно понижать поверхностное натяжение, проявлять смачивающее, гидрофилизующее действие и являться не только диспергаторами, но и сильными стабилизаторами эмульсий и суспензий.

Кроме рассмотренной классификации, все ПАВ могут быть классифицированы на основании двух важнейших признаков: по *химиче-*

скому признаку и по коллоидно-структурному. Например, по химическому признаку ПАВ в соответствии с классификацией, принятой на III Международном конгрессе по ПАВ и рекомендованной Международной организацией по стандартизации (ISO) в 1960 году, делятся на **АНИОНАКТИВНЫЕ, КАТИОНАКТИВНЫЕ, АМФОТЕРНЫЕ** и **НЕИОНОГЕННЫЕ**. По коллоидно-структурному признаку их делят на *вещества, находящиеся в истинном растворе*, а поэтому не обладающие моющим действием, и на *коллоидные ПАВ, образующие мицеллярные или даже гелеобразные структуры* и обладающие моющим действием. Моющими веществами, или детергентами, бывают вещества любого из трех классов, т. е. анионактивные, катионактивные и неионогенные. При этом обязательным условием должны быть высокая полярность (гидрофильность) полярной группы и одновременно достаточная длина углеводородной цепи. Именно поэтому высшие гомологи спиртов и карбоновых кислот не являются моющими веществами. При переходе же от кислот к их солям щелочных металлов полярность и, следовательно, гидрофильность групп повышается, что и обуславливает моющие, мылообразные свойства этих соединений.

Введение еще более гидрофильной сульфогруппы усиливает коллоидную растворимость в воде не только щелочных алкилсульфонатов, но и самих кислот, на чем в значительной степени основано действие современных синтетических моющих средств. Моющие вещества могут быть и неионогенными. Таковы, например, полиэтиленгликолевые эфиры алкилфенолов, блоксополимеры полипропилена и полиэтиленгликоля, из которых первый образует гидрофобную часть соединения, второй - гидрофильную. Одним из перспективных направлений широкого применения ПАВ является добыча и переработка нефти, а источником синтеза ПАВ с многообразными свойствами – сырье нефтехимической промышленности.

Строгих принципов выбора ПАВ для каждого случая применения не существует. Предложена (Гриффин, 1949) полуэмпирическая система выбора одного или смеси нескольких ПАВ, в основу которой положен *гидрофильно-липофильный баланс* (ГЛБ). ГЛБ заключается в том, что в молекуле любого поверхностно-активного вещества имеется определенное соотношение, т. е. баланс, между гидрофильными и гидрофобными группами. От баланса гидрофильных и гидрофобных свойств зависит пригодность ПАВ для той или иной цели. Числа ГЛБ для известных (более тысячи) ПАВ составляют от 0 до 40. Числом

ГЛБ 40 обладает наиболее гидрофильное ПАВ (например, додецил-сульфат натрия $C_{12}H_{25}OSO_3Na$).

Величину ГЛБ находят по групповым числам атомных группировок, входящих в молекулу ПАВ Групповые числа отражают сродство данной группировки к воде, они приводятся в справочной литературе (табл.10).

Таблица 10

Групповые числа атомных группировок

Гидрофильные группы	Групповое число	Гидрофобные (липофильные) группы	Групповое число
-OSO ₃ Na	38,7	-CH ₂ -	-0,475
-COONa	19,1	-CH ₃	-0,475
-COOH	2,1	-CH=	-0,475
-OH	1,9	-(CH ₂ -CH ₂ -O)-	-0,15

Расчет числа ГЛБ ($N_{г\text{лб}}$) проводят по эмпирической формуле Дэвиса:

$$N_{г\text{лб}} = 7 + \sum n_i \Delta_i, \quad (54)$$

где 7 – уровень отсчета, n_i – число одинаковых групп, Δ_i – групповое число.

В табл. 11 приведены примерные области применения ПАВ в зависимости от значений числа ГЛБ.

Таблица 11

Влияние числа ГЛБ на применение ПАВ

$N_{г\text{лб}}$	Применение ПАВ
1 - 4	Пеногасители
3 - 6	Эмульгаторы II рода(для эмульсий масло – вода)
6 - 8	Смачиватели
8 - 13	Эмульгаторы I рода(для эмульсий вода – масло)
13 - 20	Эмульгаторы I рода(для эмульсий вода – масло) Солюбилизаторы

ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ НА ГРАНИЦЕ РАСТВОР ПАВ – ТВЕРДОЕ ТЕЛО В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПАВ

При изучении адсорбционных явлений на границе раздела раствор ПАВ - твердое тело ярко проявляются особенности, связанные с формой изотерм адсорбции в области высоких концентрации ПАВ.

Рассмотрим форму изотермы адсорбции из раствора на поверхности твердого адсорбента в системе с неограниченно смешивающимися

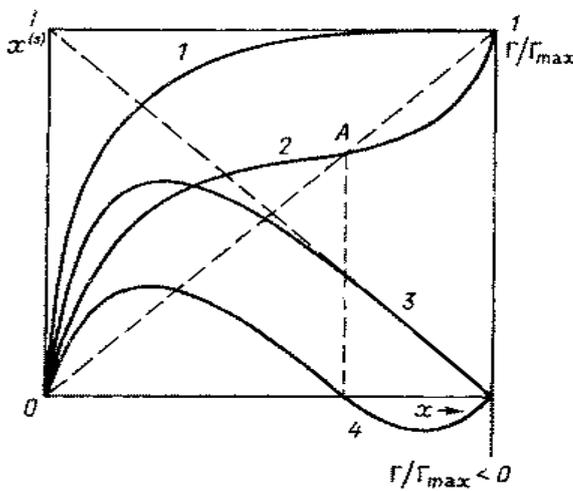


Рис. 29. Изотермы адсорбции из раствора на поверхности твердого адсорбента в системе с неограниченно смешивающимися компонентами

компонентами раствора во всей области концентраций ПАВ от мольной доли x , равной 0, до 1; для этого сопоставим концентрации ПАВ в поверхности $x^{(s)}$ и в объеме x .

В нерасслаивающихся системах возрастанию объемной концентрации x отвечает и рост поверхностной концентрации $x^{(s)}$. В зависимости от природы ПАВ и межфазной поверхности раздела возможны два вида зависимости $x^{(s)}(x)$ (рис. 29). Первый (кривая 1), соответствующий резкому росту $x^{(s)}$ вплоть до полного насыщения поверхностного

слоя ($x^{(s)}=1$) в области малых объемных концентраций x , наблюдается при сильной поверхностной активности адсорбирующегося компонента. Второй, соответствующий S-образной форме кривой (кривая 2), наблюдается при слабой поверхностной активности, при этом кривая зависимости $x^{(s)}(x)$ пересекает диагональ графика в точке A ; в этой точке составы поверхностного слоя и объема раствора одинаковы – наблюдается своеобразная «поверхностная азеотропия» раствора.

Различному характеру зависимости $x^{(s)}(x)$ отвечает и различный вид изотерм адсорбции $\Gamma(x)$. Адсорбция может быть выражена через

избыток концентрации в поверхностном слое и толщину этого слоя δ с помощью соотношения (36)

$$\Gamma = \left(\frac{x^{(s)}}{V_m^{(s)}} - \frac{x}{V_m} \right) \delta, \quad (55)$$

где $V_m^{(s)}$ и V_m - молярные объемы ПАВ в поверхностном слое и объеме. При сильной поверхностной активности компонента (первый вид зависимости $x^{(s)}(x)$ во всей области значений объемной концентрации ПАВ (вплоть до $x = 1$) поверхностная концентрация превышает объемную (т. е. $x^{(s)} > (x)$); в таком случае на изотерме адсорбции $\Gamma(x)$ имеется максимум (кривая 3). При этом в области значительных поверхностных концентраций $x^{(s)}$, приближающихся к единице, адсорбция Γ практически линейно падает с ростом концентрации раствора x . Экстраполяция этого линейного участка изотермы адсорбции $\Gamma(x)$ на нулевую концентрацию в объеме ($x = 0$), согласно выражению (56), дает значение предельной адсорбции $\Gamma_{\max} = \delta/V_m^{(s)}$; на рис. 29 этому отвечает значение $\Gamma/\Gamma_{\max} = 1$ при $x \rightarrow 0$.

Второму типу зависимости $x^{(s)}(x)$ (в форме S-образной кривой) отвечает изотерма адсорбции, имеющая максимум и минимум, расположенный в области отрицательных значений Γ (кривая 4). Точке поверхностной азеотропии соответствует, естественно, нулевое значение адсорбции.

Следует отметить, что в таких системах оба компонента являются поверхностно-активными в области малых концентраций и инактивными в области высоких концентраций. Подобный вид зависимости адсорбции от концентрации наблюдается для растворов, находящихся недалеко от точки расслаивания.

Еще одна особенность адсорбции из растворов на поверхности твердых тел заключается в том, что заметную роль в адсорбционных и, в первую очередь, хемосорбционных процессах может играть неоднородность («мозаичность») строения поверхности и особенно различные дефекты структуры поверхности. Это имеет важное значение при хемосорбции на поверхности полярных тел неорганических ионов, создающих заряд поверхности.

Об одном применении адсорбции из растворов в медицине. Адсорбция из растворов на границе между двумя жидкостями с твердым адсорбентом имеет важное практическое значение в самых различных областях техники, природных процессах и широко используется в клинической практике.

Например, с 60-х годов сорбционные методы используются для прижизненного удаления токсических веществ из биологических жидкостей. С этой целью через слой сорбента пропускают кровь, плазму и лимфу. Соответственно эти процессы называют гемо-, плазмо- и лимфосорбцией. Гемосорбция была первым методом для лечения отравлений. Техника этой процедуры достаточно проста: цельную кровь, взятую из артериальной системы организма, пропускают через колонку с адсорбентом, после чего вновь возвращают в организм. Недостатком гемосорбции является прямой контакт адсорбента с клеточными частицами крови (эритроцитами, тромбоцитами, лейкоцитами), в результате чего некоторые виды адсорбентов (в настоящее время используются главным образом активные угли) могут вызвать травму клеток. Для устранения этого недостатка было предложено заключать частицы угля в полупроницаемые мембраны. Такой вариант представляет собой комбинацию мембранного и сорбционного методов очистки. При его использовании проявляются недостатки гемодиализа: трудность извлечения веществ со средней молекулярной массой и гидрофобных соединений. Чисто сорбционный характер очистки сохраняется, если через сорбент пропускать не цельную кровь, а бесклеточную среду – плазму.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ДЕМОНСТРАЦИОННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАМ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА

Проведение демонстрационных опытов преследует цель обеспечения максимальной наглядности и совершенствования методики преподавания курса «Коллоидная химия». При этом мы не рассматриваем демонстрационные опыты только как форму преподавания, поскольку в студенческом исполнении они являются весьма важной составной частью экспериментальной работы студентов на лабораторных занятиях.

Предлагаемые студентам к исполнению демонстрационные опыты охватывают следующие разделы курса:

1. *Методы получения гидрофобных золей.*
2. *Сравнение истинных растворов и коллоидных золей, основанное на различии скоростей диффузии молекул и коллоидных частиц, а также оптических свойств.*
3. *Оптические свойства коллоидных систем.*
4. *Поверхностные пленки малорастворимых ПАВ.*
5. *Поверхностное натяжение.*

Порядок проведения демонстрационных опытов следующий:

1. За две недели до начала лабораторного практикума в студенческих группах подбираются (по желанию) студенты, ответственные за демонстрационный эксперимент. В течение этих двух недель они осваивают методики проведения опытов.

2. После начала практикума на каждом лабораторном занятии преподаватель выделяет 10 – 15 минут для проведения эксперимента. Студент, ответственный за демонстрацию опыта в студенческой группе, демонстрирует опыт и дает теоретические пояснения. Студенты, проводящие демонстрационный эксперимент, получают дополнительные баллы, которые предусмотрены в рейтинговой системе для поощрения активных студентов на лабораторных занятиях.

В данных «Методических указаниях» содержится описание 5 опытов, которые прошли успешную апробацию в течение 3-х семестров. Отбор демонстрационных опытов осуществлялся в соответствии с относительной простотой их проведения, доступностью реактивов, экспериментальной наглядностью и наглядностью. Эти методические указания являются

вариативными и могут периодически обновляться и пополняться новыми опытами в соответствии с пожеланиями студентов и преподавателя.

ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ОПЫТ № 1

(готовится за 3-4 дня до начала практикума).

Демонстрирует различную скорость диффузии ионов, молекул и коллоидных частиц в гель желатина.

10 г желатина растворяют в 200 см³ воды. Для этого к навеске желатина добавляют 100 см³ H₂O дистиллированной, после 6-8 часов набухания – еще 100 см³ и нагревают при температуре 40-50 °С, после чего тщательно перемешивают раствор. Для стабилизации к полученному раствору добавляют несколько капель формальдегида.

Горячий раствор аккуратно разливают в длинные узкие пробирки (по 25 см³) и помещают в специальный штатив. После того, как раствор превратится в гель, в каждую пробирку осторожно наливают по 3 см³ следующих жидкостей:

- золь Fe(OH)₃
- 0,02 %-ный водный раствор конго красного
- 0,02 %-ный водный раствор метиленовой сини
- разбавленный раствор черной туши
- раствор CuSO₄•5H₂O, имеющий приблизительно ту же интенсивность окраски, что и раствор метиленовой сини.

Пробирки остаются в лаборатории в течение всех 5-ти занятий лабораторного практикума. На каждом занятии преподаватель обращает внимание студентов на изменения, происходящие в пробирках, и предлагает им сделать выводы. Набор жидкостей может быть дополнен или изменен.

ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ОПЫТ №2

Методы получения коллоидных золей. *Конденсационные методы.*

Химическая конденсация

Реакции обмена .

1. Золь берлинской лазури. 0,1 см³ насыщенного на холоду раствора FeCl₃ разводят в 100 см³ H₂O. В разбавленный раствор вводят при взбалтывании 1 каплю 20 %-ного раствора K₄[Fe(CN)₆]. Образуется золь берлинской лазури синего цвета Fe₄[Fe(CN)₆]₃ гексациано – (II) феррата железа (III).

2. Золь берлинской лазури. $0,5 \text{ см}^3$ 20 %-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют водой до 100 см^3 . К разбавленному раствору добавляют при взбалтывании каплю насыщенного раствора FeCl_3 . Образуется прозрачный, синего цвета золь берлинской лазури. От двух капель раствора FeCl_3 золь еще более синее.

3. Золь гексациано-(II) феррата меди (II) (железисто-синеродистой меди). $0,5 \text{ см}^3$ 20 %-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют до 100 см^3 водой. В разбавленный раствор прибавляют 3-4 капли 10 %-ного раствора CuSO_4 при взбалтывании. Образуется красно-бурый золь $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

4. Золь гексациано-(II) феррата кобальта. 2 см^3 20 %-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют водой до 100 см^3 . В этот раствор медленно, при взбалтывании, вводят $6-7 \text{ см}^3$ 0,1 %-ного раствора CoSO_4 . Образуется золь гексациано-(II) феррата кобальта зеленого цвета.

Реакции гидролиза.

5. Золь гидроокиси железа. К 100 см^3 кипящей воды прибавляют 3-4 капли насыщенного раствора FeCl_3 . При этом энергично происходит процесс гидролиза хлорного железа (III), и появляющиеся молекулы гидроксида железа конденсируются в коллоидные частицы. Образуется золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вишнево-красного цвета.

Физико-химическая конденсация.

6. Золь канифоли. К 50 см^3 H_2O при взбалтывании добавляют 10-15 капель 10%-ного раствора канифоли в этиловом спирте (из капельницы). Образуется опалесцирующий золь канифоли в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

Диспергационные методы.

Физико-химическое диспергирование или пептизация.

Адсорбционная пептизация.

7. Золь гидроокиси железа. Гидроксид железа (III) образуется при взаимодействии хлорида железа (III) с карбонатом аммония. С этой целью 2 см^3 насыщенного (без нагревания) хлорида железа разбавляют водой до 50 см^3 . При энергичном взбалтывании в раствор по каплям вводят 20 %-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ до тех пор, пока выпадающий в осадок гидроксид железа (III) перестанет растворяться при взбалтывании. Для его пептизации прибавляют несколько капель на-

сыщенного раствора FeCl_3 и сильно встряхивают колбу до исчезновения осадка (полностью).

8. Золь берлинской лазури. $1,5 \text{ см}^3$ 20 %-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют водой до 100 см^3 , и к этому раствору прибавляют $0,5 \text{ см}^3$ насыщенного раствора FeCl_3 . Выпавший осадок переносят на фильтр, промывают водой, заливают раствором щавелевой кислоты концентрации $0,05 \text{ моль/дм}^3$. Осадок быстро пептизируется щавелевой кислотой, и через фильтр проходит синий золь берлинской лазури.

Пептизация путем промывания осадка растворителем.

9. Золь берлинской лазури. Получают пасту(осадок) берлинской лазури при добавлении к 5 каплям насыщенного раствора хлорида железа (III) 1 капли 20 %-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Пасту слегка размешивают палочкой и разбавляют большим объемом воды. Получается синий золь берлинской лазури, при этом часть осадка остается нерастворенной.

10. Золь гексациано(II)-феррата меди(II). Получают осадок $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ путем смешивания 1 см^3 20%-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с 5 см^3 2 %-ного раствора CuCl_2 . Осадок переносят на бумажный фильтр и промывают водой. Сначала фильтрат остается бесцветным, затем медленно начинает проходить золь красно-бурого цвета.

ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ОПЫТ № 3.

Оптические свойства золей.

1. Демонстрация эффекта Тиндаля.

Золи, приготовленные в опыте № 2, наливают в сосуды с плоскопараллельными стенками. Готовят также несколько растворов роданида железа (2 % -ный), сульфата меди (5 %-ный) и также наливают их в сосуды.

Получают узкий интенсивный пучок света с помощью проекционного фонаря или лазерной указки.

Во всех коллоидных растворах наблюдается интенсивный конус Тиндаля, а в истинных растворах он отсутствует.

2. Имитация ультрамикроскопии и явление искрящихся слоев.

Проведение опыта А. Приготавливают 100 см^3 0,01 н раствора ацетата свинца. Если раствор окажется мутным, то к нему прибавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты до просветления. Приготавливают также 300 см^3 0,01 н. раствора иодида калия и приливают к нему ранее приготовленный раствор ацетата свинца. В

результате реакции между этими растворами образуется желтый осадок иодида свинца. Затем жидкость нагревают на газовой горелке до полного растворения осадка, после чего ее охлаждают под струей холодной воды. По мере охлаждения в растворе выпадают мелкие кристаллы золотистого цвета. Наливают этот раствор в цилиндр с пробкой и сильно его встряхивают.

Результат опыта. При встряхивании цилиндра жидкость в нем приходит в движение и движущиеся золотистые кристаллы иодида свинца дают эффект искрящихся слоев, нитей.

Проведение опыта Б. Приготавливают осадок иодида свинца, как это было описано в предыдущем опыте, с той лишь разницей, что берут растворы иодида калия и ацетата свинца 0,1 н. концентрации.

Жидкость с осадком нагревают на газовой горелке до полного растворения осадка и оставляют ее остывать при комнатной температуре. Через сутки из раствора выделяются крупные золотистые кристаллы иодида свинца.

В проекционный фонарь вставляют кинолампу мощностью 500 Вт и помещают после линзы-конденсора диафрагму с отверстием диаметром 30-40 мм. Отверстие диафрагмы перекрывают светло-синим светофильтром. Далее на предметный столик перед диафрагмой ставят батарейный стакан квадратного сечения емкостью 2 дм³. Стенки этого стакана с трех сторон обклеивают черной бумагой. При этом на стенке, обращенной к аудитории, оставляют незаклеенной полоску шириной примерно 4 см. Стенку, через которую будет проходить свет, не заклеивают, а придвигают ее вплотную к диафрагме со светофильтром.

Батарейный стакан наполняют дистиллированной водой примерно на $\frac{4}{5}$ объема и включают осветитель проекционного фонаря. Затем в стакан при энергичном помешивании вливают небольшими порциями жидкость, содержащую крупные кристаллы иодида свинца.

Результат опыта. Через прозрачную часть стенки сосуда с незаклеенной полоской наблюдается следующая картина: в голубоватом потоке света на черном фоне беспорядочно движутся и мерцают отдельные светящиеся точки. Точно такую же картину можно наблюдать при рассматривании коллоидного раствора в ультрамикроскопе.

3. Демонстрация влияния степени дисперсности частиц золя на его окраску.

Проведение опыта. В кювету с плоскопараллельными стенками длиной 1 см заливают 15 см³ 0,05 н раствора гипосульфита натрия

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, помещают кювету в узкий луч проекционного фонаря и добавляют разбавленный раствор фосфорной кислоты ($0,1 \text{ см}^3$ с $d = 1,70 + 4,9 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$).

Результат опыта. В результате реакции образуется золь серы, и в процессе постепенного увеличения частиц непрерывно меняется цвет системы, возникает ясная и красивая серия цветов. Прежде всего в проходящем свете появляется желтая окраска, быстро переходящая в оранжевую. Через минуту – опыт продолжается около 15 мин – наблюдается переход к красному цвету. Через пять минут образуется фиолетовый, затем определенный чудесно голубой цвет, который иногда приобретает зеленоватый оттенок. Затем система бледнеет, становится непрозрачной или «серой».

ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ОПЫТ № 4.

Действие поверхностного натяжения.

Наблюдение шарообразной формы капли анилина в воде (опыт Дарлинга).

Химический стакан наполняют дистиллированной водой, не долив ее примерно на 3 см до верха, и нагревают на газовом пламени до кипения. Затем стакан с кипящей водой ставят на песчаную баню, поддерживая таким образом во время всего опыта воду в горячем состоянии. Далее, отмерив с помощью цилиндра $25\text{-}30 \text{ см}^3$ анилина, плотность которого близка к плотности воды, вливают его в горячую воду, наблюдая за формой образования капли.

Результат опыта. После вливания в горячую воду анилин образует сначала выступ в нижней части своего слоя, а затем этот выступ отрывается в виде крупной шарообразной капли и медленно опускается на дно стакана. Достигнув дна, капля так же медленно всплывает и растекается на поверхности воды. Через некоторое время весь процесс вновь повторяется.

Замечание. Этот опыт может быть проведен и несколько другим способом. Сначала в стакан наливают анилин, а затем его доверху наполняют холодной дистиллированной водой. После нагревания стакана на песчаной бане наблюдают ту же самую картину, что и в предыдущем опыте.

ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ОПЫТ № 5.

Поверхностные пленки малорастворимых ПАВ на поверхности воды (опыт Дево).

Пленки нерастворимых веществ на поверхности подлежащей жидкости (пленки Ленгмюра) образуются при нанесении на нее раствора вещества в легколетучем растворителе. Самопроизвольно растекаются по поверхности воды только олеиновая кислота и камфара, причем, камфара – медленно, а олеиновая кислота – быстро.

На поверхность воды в большом кристаллизаторе опускается кораблик в виде флажка, вырезанный из фольги. В выемку с помощью пинцета помещается кристаллик свежезоженной камфары. Молекулы камфары распределяются по поверхности воды (поверхностное растворение) и толкают кораблик, который может плавать довольно долго. Здесь же, на воде, размещена пушка с ядром, вырезанная из парафинированной бумаги. На поверхность воды непосредственно за ядром наносится капля олеиновой кислоты, которая мгновенно образует поверхностную пленку, ядро в результате этого вылетает из пушки, а кораблик останавливается.

Литература, использованная при составлении Приложений:

1. *А. И. Болдырев*. Демонстрационные опыты по физической и коллоидной химии. Москва "Высшая школа", 1976. 254 с.
2. *В. И. Баранова, Е. Е. Бибик, Н. М. Кожеевникова и др.* Практикум по коллоидной химии. М.: "Высшая школа", 1983. 216с.
3. *М. В. Товбин, Е. В. Рустямова*. Лекционные демонстрации к курсу коллоидной химии. Киев, издательство Киевского университета, 1967. 178 с.
4. *В. Оствальд*. Мир обойденных величин / Пер. с нем. Н. Н. Малютин. Л.: Научное химико-техническое издательство, 1930. 352 с.
5. **Адамсон**
6. *В. А. Волков, Г. В. Данюшин, Т. В. Семенова*. Лабораторные работы по коллоидной химии. М., РИО МГТУ, 2000. С. 22 – 40.

ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ ПО ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

Отчет может быть оформлен в тетради или на отдельных листах формата А4.

Отчет является документом, по которому судят о характере работы, о качестве ее выполнения и об 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 обязательны: формулировка цели, описание основных положений теории, краткое изложение существа экспериментальной части, обработка 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, то есть связь поставленной цели с экспериментально определяемой величиной. Например, суть работы *«Определение поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ»*: *проверка справедливости правила Дюкло-Траубе основана 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 быстро проверить весь ход 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, что указывает на выполнение правила Дюкло-Траубе»*.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ

При предоставлении графических данных чаще всего используется прямоугольная система координат, и по оси абсцисс откладываются значения независимой переменной, задаваемой экспериментатором, а по оси ординат – значения функции этой переменной, т.е. непосредственно определяемой величины.

Построение графика начинают с выбора его размеров и масштаба координатных осей. Вначале по наименьшему и наибольшему значениям откладываемых по осям величин находят интервалы их изменения и подбирают площадь, достаточную для размещения этих интервалов. Очевидно, что в целях сокращения неиспользуемой площади график не следует начинать с нуля, когда откладываемая величина отсчитывается не с нулевого значения.

При выборе масштаба нужно исходить из следующих соображений:

а) экспериментальные точки не должны сливаться друг с другом.

б) масштаб должен быть простым. Проще всего, если единице измеренной величины (или 10, 100, 0.1 единицы и т.д.) соответствует 1 см. Можно выбрать такой масштаб, чтобы 1 см соответствовал 2 или 5 единицам. Других масштабов следует избегать, поскольку иначе при нанесении точек на график придется производить расчеты в уме, и работать и таким графиком будет неудобно. Масштаб по обеим осям, как правило, разный. Соотношение масштабов осей должно быть таким, чтобы прямые или имеющие малую кривизну кривые располагались на графике примерно под углом 45° к оси абсцисс. Подобное положение обеспечивает наибольшую точность данных, когда их берут с графика. Отступление от этого правила возможно в тех случаях, когда нужно особо выделить какую-то часть кривой.

На обе оси графика наносят равномерные цифровые шкалы. Их оцифровка также должна выполняться удобными для работы цифрами и проставляться не слишком часто и не слишком редко. В конце каждой оси должны находиться условное обозначение откладываемой величины и ее размерность, например: *C*, %. При отсутствии общепринятого обозначения вдоль оси пишут название и размерность этой величины. Если измеряемые величины выражаются многозначными цифрами, то их записывают через множитель $10^{\pm n}$, который ставят рядом с условным обозначением или названием этих величин, например: $a \cdot 10^{-6}$. Часто пользуются двумя различными способами указания

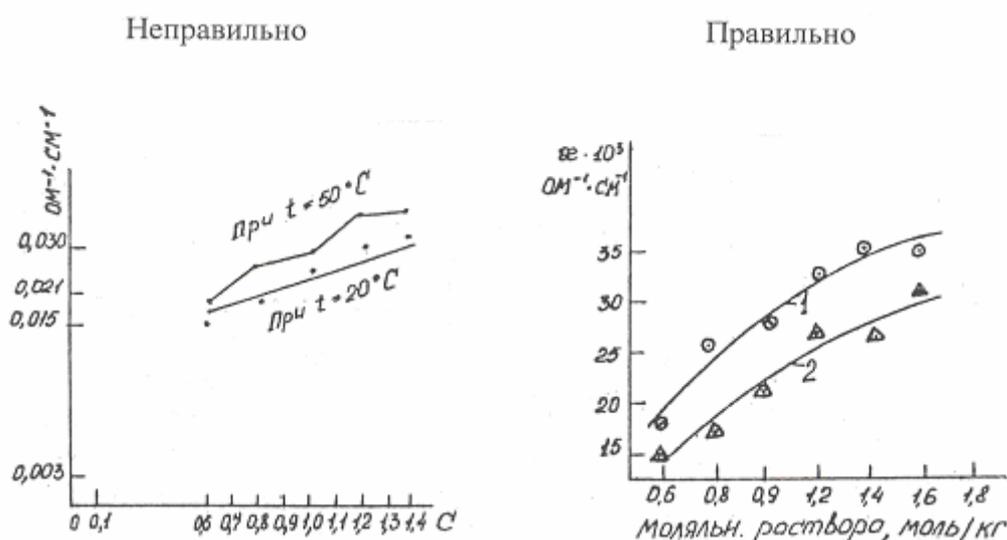
десятичного множителя при единице измерения, что иногда приводит к ошибкам в понимании истинного значения величины, однако оба этих метода верны. Пусть, например, концентрация некоторого вещества во времени растёт и имеет порядок 10^{-6} моль/л, что на графике можно указать двумя способами: c , 10^{-6} моль/л или $c \cdot 10^6$ моль/л. Первый способ кажется более естественным: после величины ставят запятую и указывают единицу измерения, в данном случае 10^{-6} моль/л. Однако в литературе широко используется и второй способ.

Экспериментальные точки наносятся на поле графика без написания их координат ни на поле, ни на осях. Координаты точек определяются оцифровкой шкал и положением точек на графике. Во избежание путаницы в экспериментальных точках при нанесении на один график нескольких зависимостей, а также путаницы за счёт случайно или неверно нанесённых точек и помарок, каждую действительную точку обводят кружком, треугольником или иной фигурой.

По проставленным точкам строят линию – функциональную зависимость. Так как случайные ошибки неизбежны, точки могут располагаться на графике с некоторым разбросом. Поэтому сглаживающую кривую проводят так, чтобы она проходила как можно ближе ко всем точкам (сумма квадратов отклонений экспериментальных точек от кривой должна быть минимальна), а точки располагались по возможности равномерно и симметрично около линии (не должно быть систематического отклонения от аппроксимирующей кривой). Вид кривой берётся из теоретической зависимости (линейная, экспоненциальная, квадратичная, проходящая через начало координат, асимптотически приближающаяся к оси абсцисс или ординат), а если таковой нет, то выбирается функция, наиболее близко описывающая экспериментальные точки. Кривая через точки проводится обычно на глаз либо с использованием специальных компьютерных программ (пакет «Анализ данных» программы Excel, Table Curve и др.). Она неизбежно включает в себя элемент произвола и, очевидно, приводит к замене истинной (неизвестной) функции некоторой приближённой. Но обычно эти две функции достаточно близки. Нередко экспериментальные точки соединяют ломаной линией, тем самым предполагая, что соотношение между двумя величинами носит скачкообразный характер, что должно иметь теоретическое обоснование (например, фазовый переход в температурном интервале проведения эксперимента) и обычно маловероятно. Иногда некоторые точки могут «выпасть». В этом случае обычно считают, что выпадение точки обусловлено ошибкой

экспериментатора, то есть предполагают, что кривая должна быть гладкой и не содержать «особых» точек, и выпавшую точку отбрасывают. Однако это можно делать только в достаточно изученных случаях, когда нет оснований ожидать таких «особых» точек.

На поле и осях графика не должно быть лишних надписей и цифровых сносок. Подрисуночная надпись должна содержать номер рисунка, название зависимости и расшифровку условных обозначений графика. Если рисунок один, пишется слово рис. без номера.



Зависимость электропроводности от концентрации

Рис. 1.1. Зависимость удельной электропроводности электролита от концентрации при температуре: 1-20 °С; 2-50 °С

Рис. 30. Пример неправильного и правильно оформленного графика

В прилагаемом примере неправильного оформления графика допущены следующие ошибки (рис. 30):

1. Неверный выбор начала координат, наличие неиспользованной площади графика.
2. Неудачный выбор соотношения осевых масштабов, в результате чего наклон кривых очень мал.
3. Отсутствие масштабной единицы на оси ординат, неравномерная разметка оси, неудобная и громоздкая нерегулярная оцифровка.
4. Нерегулярная и слишком тесная оцифровка оси абсцисс.

5. Отсутствие символа удельной электропроводности или наименования откладываемой на оси ординат величины.
6. Неопределенность знака ϵ и отсутствие размерности на оси абсцисс.
7. Отсутствие фигур, обозначающих точки графика.
8. Неверно проведена верхняя линия графика: вместо ломаной следовало провести плавную кривую.
9. Неверно проведена нижняя линия графика: слева точки оказались под линией, а справа – над ней, тогда как на всем протяжении линия должна проходить между точками.
10. Излишние надписи на поле графика.
11. Неполная подпись рисунка.
12. Отсутствие слова рис. и номера рисунка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
<i>Раздел первый. Поверхностные явления.....</i>	<i>6</i>
<i>Глава 1. Поверхностное натяжение индивидуальных жидкостей.....</i>	<i>6</i>
§ 1. Основные теоретические представления.....	6
§ 2. Некоторые методы экспериментального определения поверхностного натяжения на границе жидкость – газ и жидкость – жидкость.....	13
Метод наибольшего давления.....	14
Сталагмометрический метод.....	17
Вопросы для самоконтроля.....	20
Литература.....	21
<i>Работа 1. Измерение поверхностного натяжения на границе раздела жидкость – газ.....</i>	<i>22</i>
<i>Работа 2. Измерение поверхностного натяжения на границе двух жидкостей.....</i>	<i>24</i>
<i>Работа 3. Изучение влияния температуры на поверхностное натяжение и определение полной поверхностной энергии жидкости.....</i>	<i>26</i>
<i>Глава 2. Поверхностные явления на границе раствор-газ.....</i>	<i>28</i>
Вопросы для самоконтроля.....	36
Литература.....	37
<i>Работа 4. Определение поверхностного натяжения растворов ПАВ и ПИВ.....</i>	<i>37</i>
<i>Работа 5. Определение поверхностного натяжения растворов нескольких веществ одного гомологического ряда.....</i>	<i>38</i>
<i>Работа 6. Измерение поверхностного натяжения молока различной жирности и сливок (работа с элементами УИРС).....</i>	<i>40</i>
<i>Работа 7. Изучение адсорбции на границе раздела раствор – газ и определение удельной поверхности адсорбента.....</i>	<i>48</i>
<i>Глава 3. Адсорбция на границе твердое тело – раствор.....</i>	<i>52</i>
Вопросы для самоконтроля.....	61
Литература.....	61
<i>Работа 8. Изучение адсорбции метиленовой сини на угле.....</i>	<i>62</i>
<i>Работа 9. Изучение адсорбции уксусной кислоты на угле.....</i>	<i>68</i>
<i>Работа 10. Сравнительная оценка сорбционной способности известных энтеросорбентов (работа с элементами УИРС).....</i>	<i>71</i>
<i>Глава 4. Хроматография.....</i>	<i>72</i>
§ 1. Сущность и классификация методов хроматографии.....	72
§ 2. Адсорбционная хроматография.....	74
Вопросы для самоконтроля.....	75
Литература.....	75
<i>Работа 11. Разделение пигментов хлорофилла методом адсорбционной хроматографии.....</i>	<i>75</i>
<i>Приложение 1. Правило Антонова.....</i>	<i>77</i>
<i>Приложение 2. Методы определения поверхностного натяжения.....</i>	<i>80</i>

<i>Приложение 3. Поверхностное натяжение воды на границе с воздухом.....</i>	<i>90</i>
<i>Приложение 4. Классификация ПАВ и их применение.....</i>	<i>90</i>
<i>Приложение 5. Изотермы адсорбции на границе раствор ПАВ – твердое тело в области высоких концентраций ПАВ.....</i>	<i>94</i>
<i>Приложение 6. Методические указания к демонстрационным экспериментам для лабораторного практикума.....</i>	<i>97</i>
<i>Требования к отчету по лабораторным работам.....</i>	<i>104</i>
<i>Рекомендации по оформлению графических данных.....</i>	<i>106</i>