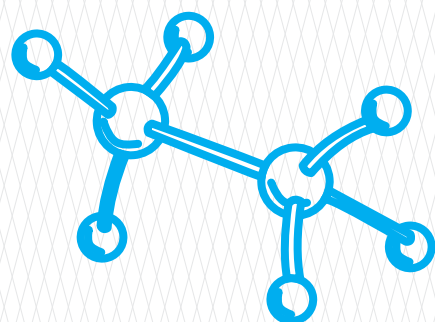
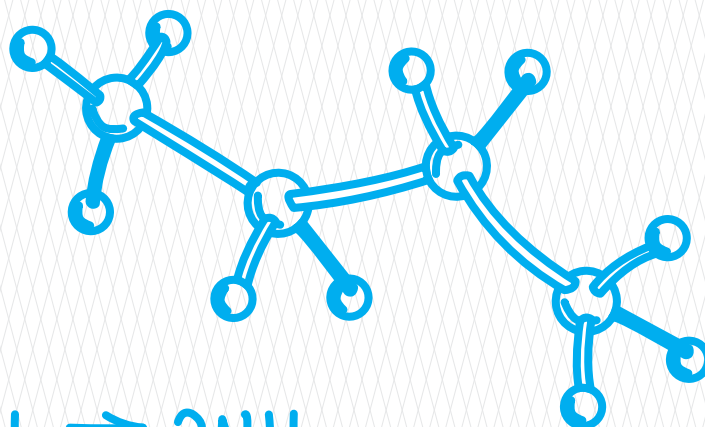
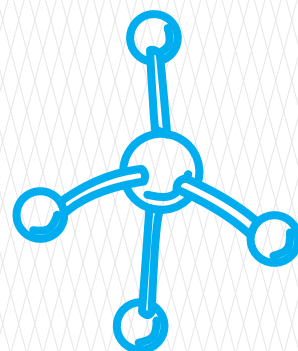
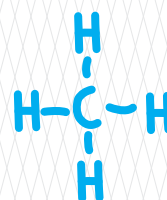
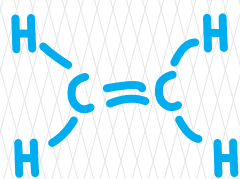
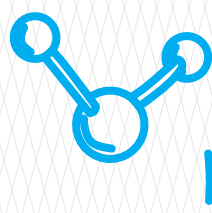




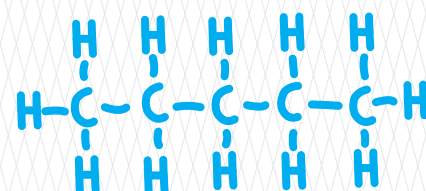
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

методические указания



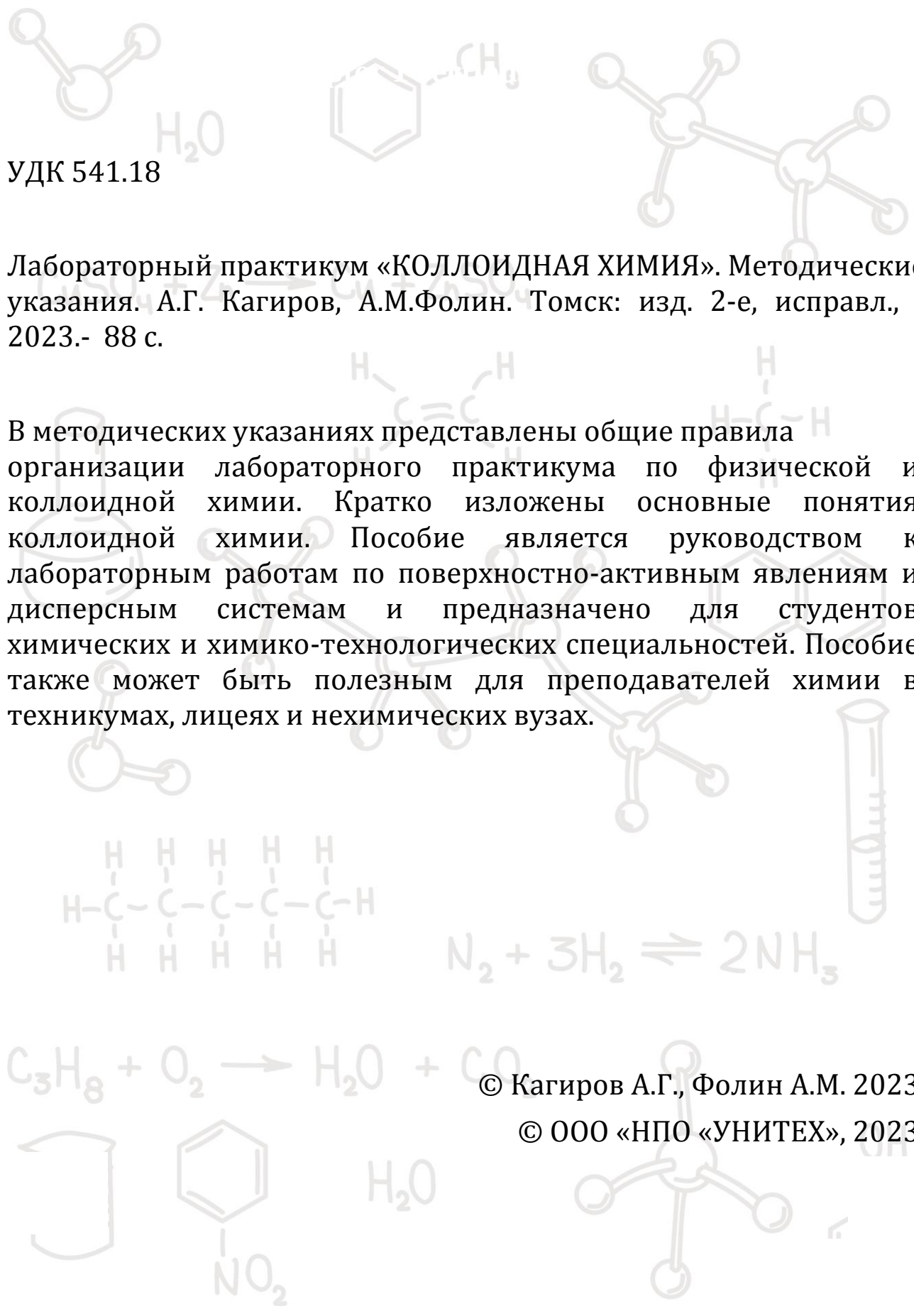
npounitech.ru





«Плоды моих трудов — прежде всего в научной известности, составляющей гордость — не одну мою личную, но и общую русскую. Лучшее время жизни и её главную силу взяло преподавательство. Из тысяч моих учеников много теперь повсюду видных деятелей, профессоров, администраторов, и, встречая их, всегда слышал, что доброе в них семя полагал, а не простую отбывал повинность. Третья служба моя Родине наименее видна, хотя заботила меня с юных лет по сих пор. Это служба по мере сил и возможности на пользу роста русской промышленности».

Д.И. Менделеев



УДК 541.18

Лабораторный практикум «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ». Методические указания. А.Г. Кагиров, А.М.Фолин. Томск: изд. 2-е, исправл., - 2023.- 88 с.

В методических указаниях представлены общие правила организации лабораторного практикума по физической и коллоидной химии. Кратко изложены основные понятия коллоидной химии. Пособие является руководством к лабораторным работам по поверхностно-активным явлениям и дисперсным системам и предназначено для студентов химических и химико-технологических специальностей. Пособие также может быть полезным для преподавателей химии в техникумах, лицеях и нехимических вузах.

© Кагиров А.Г., Фолин А.М. 2023

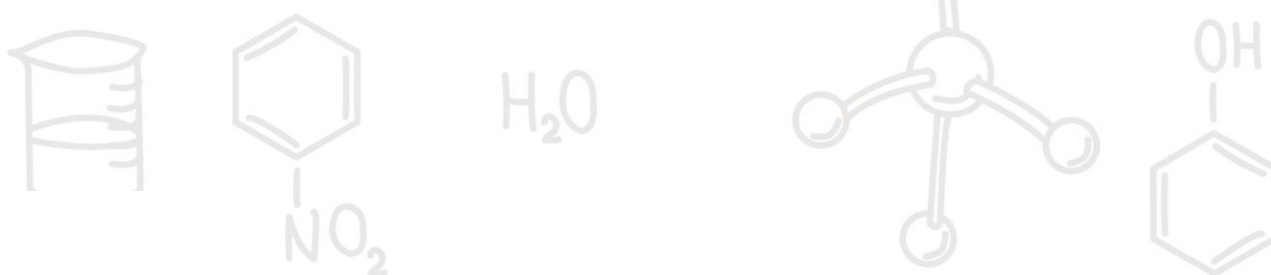
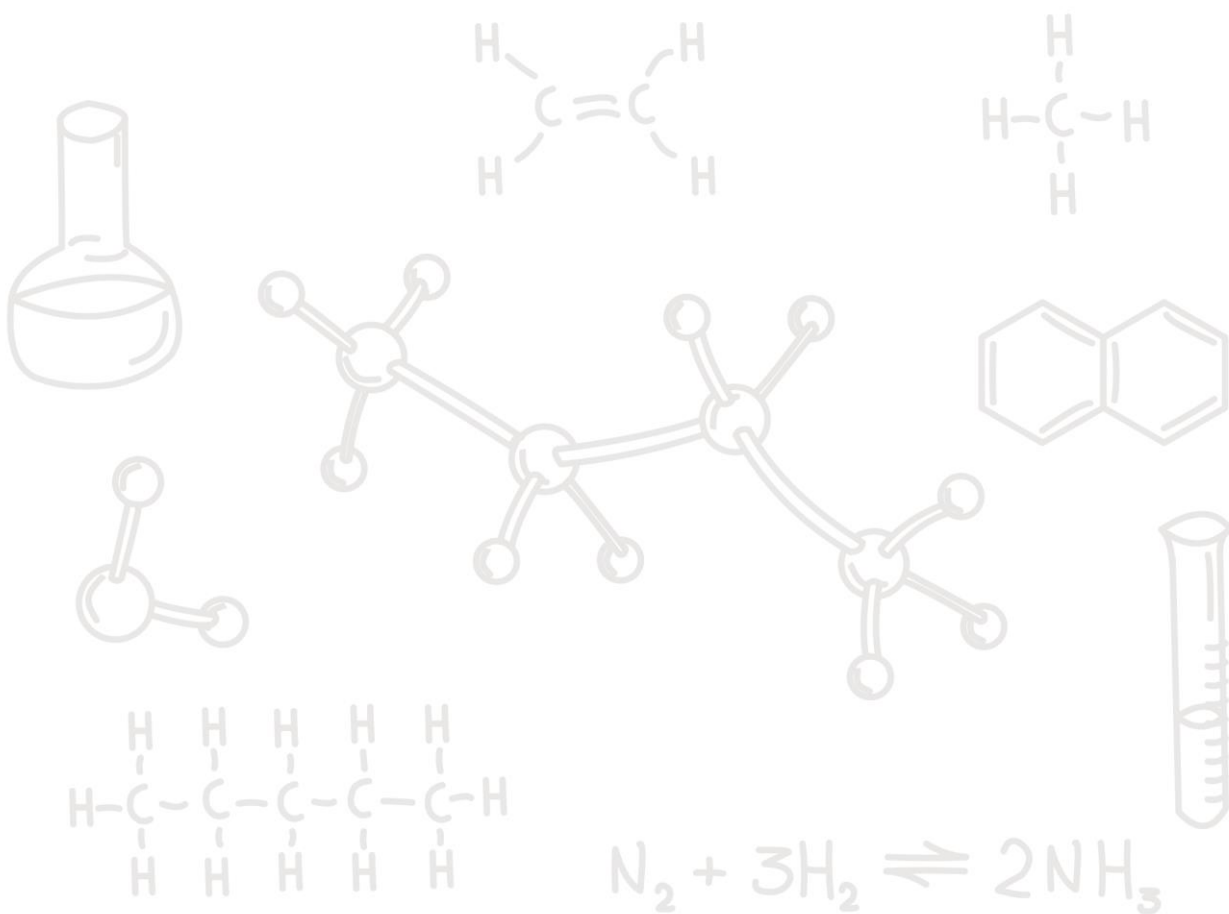
© ООО «НПО «УНИТЕХ», 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ	5
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ .	14
Краткие теоретические сведения	14
Цель работы.....	18
Оборудование.....	18
Реактивы и посуда.....	18
Порядок проведения работы.....	19
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА КОАГУЛЯЦИИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ	22
Краткие теоретические сведения	22
Цель работы.....	25
Оборудование.....	25
Реактивы и посуда.....	26
Порядок проведения работы.....	26
Рекомендации по оформлению отчета	28
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3. ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ФУРАЦИЛИНА НА УГЛЕ	30
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	30
Краткие теоретические сведения	30
Цель работы.....	37
Оборудование.....	37
Реактивы и посуда.....	37
Порядок проведения работы.....	37
Рекомендации по оформлению отчета	40
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ БЕЛКА.....	42
Краткие теоретические сведения	42
Цель работы.....	45

Оборудование.....	45
Реактивы и посуда.....	46
Порядок проведения работы.....	46
Рекомендации по оформлению отчета	54
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5. КОАГУЛЯЦИЯ ЖЕЛАТИНА ПУТЕМ ДЕГИДРАТАЦИИ ЕГО СПИРТОМ В ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ.....	55
Краткие теоретические сведения	55
Цель работы.....	55
Оборудование.....	55
Реактивы и посуда.....	56
Порядок проведения работы.....	56
Рекомендации по оформлению отчета	57
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА	58
Краткие теоретические сведения	58
Цель работы.....	62
Оборудование.....	62
Реактивы и посуда.....	62
Порядок проведения работы.....	62
Рекомендации по оформлению отчета	64
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ПАВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ	65
Краткие теоретические сведения	65
Цель работы.....	70
Оборудование.....	71
Реактивы и посуда.....	71
Порядок проведения работы.....	71
Рекомендации по оформлению отчета	74
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	76
Краткие теоретические сведения	76

Цель работы.....	83
Оборудование.....	83
Реактивы и посуда.....	83
Порядок проведения работы.....	83
Рекомендации по оформлению отчета	87
СПИСОК ИСТОЧНИКОВ	88



ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

Оформление отчета

Лабораторная работа — небольшой научный отчет, обобщающий проведенную студентом работу, которую представляют для защиты преподавателю. К лабораторным работам предъявляется ряд требований, основным из которых является полное, исчерпывающее описание всей проделанной работы, позволяющее судить о полученных результатах, степени выполнения заданий и профессиональной подготовке студентов.

Титульный лист является первой страницей любой научной работы и для конкретного вида работы заполняется по определенным правилам. Для лабораторной работы титульный лист оформляется в соответствии с прил. 1.

Цель работы должна отражать тему лабораторной работы, а также конкретные задачи, поставленные студенту на период выполнения работы. По объему цель работы в зависимости от сложности и многозадачности работы составляет от нескольких строк до 0,5 страницы.

Краткие теоретические сведения. В этом разделе излагается краткое теоретическое описание изучаемого в работе явления — или — процесса, приводятся также необходимые расчетные формулы. Материал раздела не должен копировать содержание методического пособия или учебника по данной теме, а ограничивается изложением основных понятий и законов, расчетных формул, таблиц, требующихся для дальнейшей обработки полученных экспериментальных результатов. Объем литературного обзора не должен превышать 1/3 части всего отчета.

Описание экспериментальной установки и методики эксперимента. В данном разделе приводится схема

экспериментальной установки с описанием ее работы и подробно излагается методика проведения эксперимента, процесс получения данных и способ их обработки.

Экспериментальные результаты. В этом разделе приводятся непосредственно результаты, полученные в ходе проведения лабораторных работ: определенные значения величин, графики, таблицы, диаграммы. Обязательно необходимо оценить погрешности измерений.

Анализ результатов работы. Раздел отчета должен содержать подробный анализ полученных результатов, интерпретацию этих результатов на основе физических законов. Следует сравнить полученные результаты с известными литературными данными, обсудить их соответствие существующим теоретическим моделям. Если обнаружено несоответствие полученных результатов и теоретических расчетов или литературных данных, необходимо обсудить возможные причины этих несоответствий.

Выводы. В выводах кратко излагаются результаты работы: полученные экспериментально или теоретически значения физических величин, их зависимости от условий эксперимента или выбранной расчетной модели, указывается их соответствие или несоответствие законам и теоретическим моделям, возможные причины несоответствия.

Приближенные величины и действия с ними.

Запись результатов измерений и вычислений производят так, чтобы из них была видна точность, с которой выполнены эти действия. Любые данные, получаемые измерением, всегда приближенны, поскольку их точность зависит от многих обстоятельств и в первую очередь — от погрешности средств измерения.

Например, если при измерении температуры последняя цифра оказалась нулем, то её нельзя отбрасывать. Например,

датчик температуры показывает «25.30°C». Это означает, что измерение проводилось с точностью до второго знака после запятой. Если студент в данном случае зафиксирует в тетради «25.3°C», то точность результата будет необоснованно снижена.

При выполнении арифметических действий над приближенными числами следует помнить, что конечный результат сложения или вычитания не должен иметь больше знаков после запятой, чем у наименее точного члена, то есть члена с наименьшим числом знаков. Например, для суммы « $1.222 + 1.88 + 2.4 + 3.9296 = 9.1616$ » правильной является запись «9.2», так как у третьего слагаемого только один знак после запятой. В промежуточных вычислениях после запятой должно быть на один знак больше.

Также при умножении и делении. Например, для произведения « $2.222 \times 0.11 \times 5.02 = 1.2269$ » правильной будет запись «1.2», так как у числа 0.11 всего две значащих цифры. В промежуточных вычислениях значащих цифр должно быть на одну больше.

При возведении в степень или извлечении корня в результате следует оставлять столько значащих цифр, сколько их содержится в исходном числе.

Вычисления и записи, выполненные с нарушением вышеописанных правил, являются неграмотными, так как не отвечают действительной точности результатов работы. Соблюдение этих правил, с другой стороны, облегчает расчеты, так как позволяет отбросить лишние цифры перед выполнением вычислительных операций.

Ошибки измерений

Систематические ошибки одинаковы по знаку и обусловлены постоянно действующими факторами, которые можно учесть или исключить. Например, смещён нуль шкалы

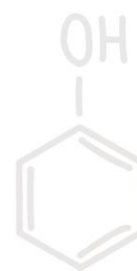
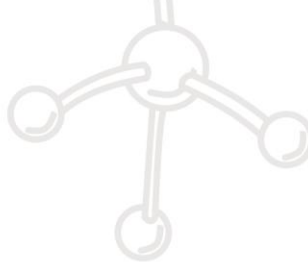
вольтметра, и все результаты измерений отличаются от действительных на 0.07 В.

Случайные ошибки — это непредсказуемые по величине и знаку отклонения измерений от среднего результата. Их особенность в том, что они равновероятны по знаку и подчиняются закону нормального распределения, согласно которому вероятность крупных ошибок меньше, чем мелких.

Промахи — это грубые ошибки, вызванные нарушением условий эксперимента или небрежностью в работе. Например, в ходе эксперимента самопроизвольно менялось сетевое напряжение, в то время как требовалось его постоянство. Или по невнимательности был сделан отсчет «1.1», в то время как прибор показывал «1.01». Результаты с грубыми ошибками в процессе обработки при наличии обоснований отбрасывают.

Правильность результата, то есть наличие систематической ошибки, всегда не трудно проверить, пользуясь стандартными или эталонными образцами. Этот приём широко используется в практике. Он позволяет находить поправки, с помощью которых можно получить правильные результаты на точно, но неправильно работающих средствах измерения.

Случайные ошибки, в отличие от систематических, исключить нельзя. Но, увеличивая количество измерений, можно уменьшить среднюю величину случайной ошибки и, в итоге, повысить точность результата измерений. Действительно, при одном-двух измерениях не исключается возможность того, что они будут выполнены с большой ошибкой. При многократных же измерениях, согласно закону нормального распределения случайных величин, вероятность многократного появления крупных ошибок мала.



Проверьте себя

Дано приближенное число 1.0754327 и его предельная абсолютная погрешность 0.0005. Округлите это число, оставив верные цифры. Учтите погрешность округления.

Портняжной сантиметровой лентой измеряют длину окружности меридиана, пушечного ядра Царь-пушки и теннисного мяча. Измерение какой величины даст большую относительную погрешность?

При измерении радиуса круга с точностью до 0.5 см получилось число 12 см. Найдите абсолютную и относительную погрешности площади круга.

Выполните арифметические действия над приближенными числами, все цифры которых верны:

$$130,6 + 0,255 + 1,15224 + 41,84 + 11,8216 = \dots$$

$$35.2 \times 1.748 = \dots$$

$$7.6 / 2.314 = \dots$$

Оцените абсолютную погрешность функции $y = \ln(x)$.

Оцените абсолютную погрешность функции $y = x \times t$ (t — любое действительное число).

Элементарная математическая обработка результатов измерений

Чтобы получить результат, как можно более приближающийся к действительному значению определяемой величины, измерения выполняют многократно и из них находят среднее арифметическое от всех значений (исключая промахи), которое и принимают за фактическое значение измеряемой величины.

$$\bar{a} = \frac{a_1 + a_2 + \dots + a_n}{n}$$

Поскольку эта величина приближительная, следует охарактеризовать её точность. В качестве характеристики точности в простейших случаях пользуются величиной средней ошибки.

$$\bar{\Delta a} = \frac{|\Delta a_1| + |\Delta a_2| + \dots + |\Delta a_n|}{n}.$$

Окончательный результат записывают в виде

$$a = \bar{a} \pm \bar{\Delta a}.$$

Когда определяемая величина является функцией не одной, а нескольких измеряемых величин, то и ошибка определения этой величины зависит от ошибок измерения составляющих величин. Так как ошибки несоизмеримо меньше самих измеряемых величин, можно заменить их разности дифференциалами. Тогда:

$$\Delta Y = \left| \frac{\partial Y}{\partial a} \right| da + \left| \frac{\partial Y}{\partial b} \right| db + \dots + \left| \frac{\partial Y}{\partial k} \right| dk.$$

Вычислим относительную ошибку результата для простейших функций:

$$Y = A + B \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\left| \frac{\partial(A+B)}{\partial A} \right| \Delta A + \left| \frac{\partial(A+B)}{\partial B} \right| \Delta B}{A + B} = \frac{\Delta A + \Delta B}{A + B}$$

$$Y = A - B \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\left| \frac{\partial(A+B)}{\partial A} \right| \Delta A + \left| \frac{\partial(A+B)}{\partial B} \right| \Delta B}{A - B} = \frac{\Delta A + \Delta B}{A - B}$$

$$Y = A \cdot B \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\left| \frac{\partial(AB)}{\partial A} \right| \Delta A + \left| \frac{\partial(AB)}{\partial B} \right| \Delta B}{AB} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B}{B}$$

$$Y = \ln A \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\left| \frac{\partial(\ln A)}{\partial A} \right| \Delta A}{\ln A} = \frac{\Delta A}{A \ln A}$$

Например, при определении молекулярной массы вещества криоскопическим методом пользуются уравнением:

$$M = \frac{K m_1}{m_2 (T_1 - T_2)},$$

где m_1 и m_2 — навески растворенного вещества и растворителя; T_1 и T_2 — температура замерзания растворителя и раствора; K — криоскопическая постоянная.

Пусть $m_1 = 1.0000 \pm 0.0002$ г, $m_2 = 50.00 \pm 0.05$ г,
 $T_1 = 1.207 \pm 0.003^\circ\text{C}$, $T_2 = 1.000 \pm 0.003^\circ\text{C}$, $K = 1.86$. Тогда относительная погрешность определения молекулярной массы:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M}{M} &= \frac{\Delta m_1}{m_1} + \frac{\Delta m_2}{m_2} + \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{T_1 - T_2} = \frac{0.0002}{1.0000} + \frac{0.05}{50.00} + \frac{0.003 + 0.003}{0.207} = \\ &= 0.0002 + 0.001 + 0.029 = 0.0302. \end{aligned}$$

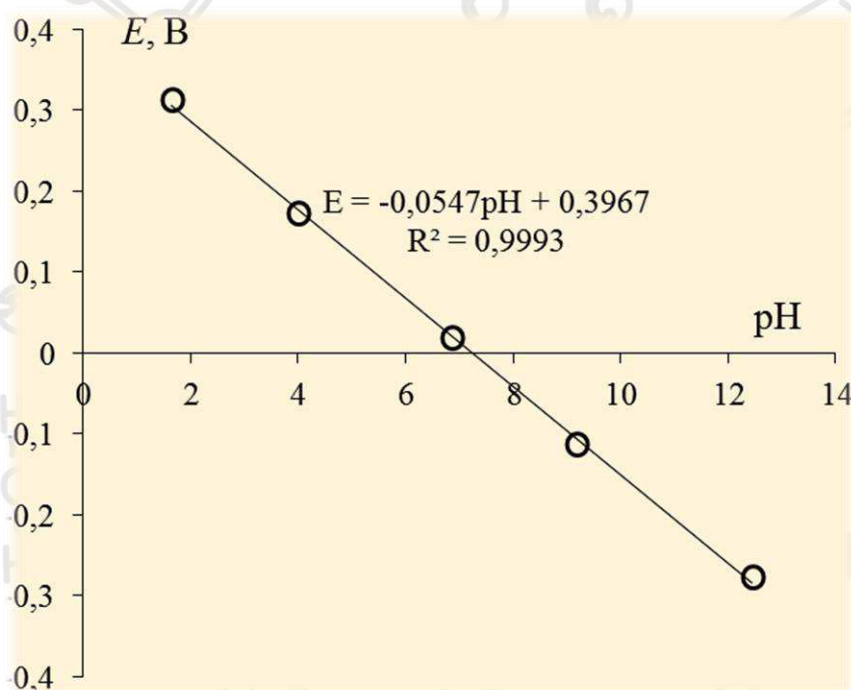
Из расчета следует, что относительная погрешность определения молекулярной массы криоскопическим методом не зависит от молекулярной массы, и наибольшую погрешность вносит ошибка определения разности температур замерзания. Поэтому для повышения точности определения молекулярной массы, в первую очередь, необходимо повышать точность измерения ΔT .

Графическое изображение экспериментальных данных

Наиболее выразительная, информативная и удобная форма представления экспериментальных данных — графическая. Построение графика начинают с выбора его размеров и масштаба координатных осей. Очевидно, что в целях сокращения неиспользуемой площади графика не следует начинать ось с нуля, когда откладываемая величина известна не с нуля. Масштаб выбирают удобным для работы. Например, 1 см по оси соответствует 0.2, 0.5, 1, 2.5 или 10 единицам, но не 0.17, 0.54, 1.3 или 2.48.

Оси должны быть обозначены с указанием размерности. Если измеряемые величины выражаются многозначными цифрами, то их записывают через множитель 10^n , который ставят рядом с условным обозначением оси. Во избежание путаницы в экспериментальных точках при нанесении на один график нескольких зависимостей каждую точку обводят кружком, треугольником или другой фигуркой.

По поставленным точкам строят линию — функциональную зависимость. Так как случайные ошибки неизбежны, точки могут располагаться на графике с некоторым разбросом. Поэтому линию проводят так, чтобы она проходила возможно ближе ко всем точкам, а точки располагались симметрично и равномерно около линии. Обычно прямые строят с помощью линейки, а кривые — с помощью лекал.



Зависимость потенциала стеклянного электрода от pH буферных растворов(пример правильного оформления графика).

На поле и осях графика не должно быть лишних надписей. Подпись к рисунку должна содержать номер рисунка, название зависимости и расшифровку условных обозначений графика.

Содержание отчета

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 перед собой задачи, как понимает и использует теоретический материал, насколько правильно и логично излагает экспериментальную часть работы, как анализирует и оценивает полученные результаты, какие делает выводы. Отсюда следует, что отчет по лабораторной работе служит средством развития навыков по глубокому осмыслению выполняемых заданий и умения выражать свои суждения научным языком.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Коллоидное состояние вещества

Представление о коллоидах как об особой группе веществ вошло в науку в середине XIX века. Растворы этих веществ отличались от обычных рядом признаков, в частности, тем, что растворенное вещество не проходило через мембраны с очень тонкими порами и не обнаруживало заметной диффузии. В начале XX века было установлено, что любое вещество может быть получено в виде коллоида и, следовательно, нужно говорить не о коллоидных веществах, а о коллоидном состоянии как о всеобщем особом состоянии материи. Согласно определению, данному П. А. Ребиндером, коллоидная химия — это физико-химия дисперсных систем и поверхностных явлений в этих системах.

Основные определения

Фаза — часть системы одного состава, имеющая одинаковые физические свойства, ограниченная от других частей поверхностью раздела. Систему, состоящую из одной фазы, а, следовательно, имеющую одинаковые макроскопические свойства во всех ее точках, называют гомогенной. Гетерогенная система состоит из двух и более фаз.

Коллоидное состояние характеризуется определенной дисперсностью вещества. Вещество в этом состоянии диспергировано до очень малых частиц или пронизано мельчайшими порами. Эти частицы и поры невидимы в оптическом микроскопе, но превышают по размерам обычные молекулы. Поскольку раздробленное вещество находится всегда

в какой-либо среде, свойства его нельзя рассматривать в отрыве от этой среды.

Мерой дисперсности могут служить либо линейный размер частиц, либо обратная ему величина — дисперсность, либо удельная поверхность, т.е. площадь границы раздела фаз, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы. Все эти величины взаимосвязаны. Чем меньше размеры частиц, тем больше дисперсность и удельная поверхность.

Понятие дисперсность нецелесообразно распространять на гомогенные растворы. Понятие дисперсности применимо лишь к крупным, относительно обычных молекул, частицам и макромолекулам. В соответствии с этим все дисперсные системы можно классифицировать следующим образом:

Дисперсные системы	Размер частиц или пор, см
Грубодисперсные системы (суспензии, эмульсии)	более 10^{-4}
Системы промежуточной дисперсности (тонкие взвеси, дымы, пористые тела)	$10^{-4} \dots 10^{-5}$
высокодисперсные системы (собственно коллоиды)	менее 10^{-5}

Методы получения коллоидных растворов

Нетрудно заметить, что грубодисперсные, коллоидно-дисперсные и молекулярно-дисперсные системы связаны между собой взаимными переходами. Из истинного раствора можно получить коллоидную систему, которую затем можно превратить в грубодисперсную систему, и наоборот.

Условием образования коллоидной системы являются нерастворимость (или очень малая растворимость) вещества одной фазы, только между такими веществами могут существовать физические поверхности раздела. Коллоидные системы или золи могут быть получены двумя противоположными методами: методом диспергирования

(дробление вещества) и методом конденсации (соединения отдельных молекул или ионов растворенного вещества в агрегаты).

Методы диспергирования основаны на механическом дроблении и химическом диспергировании — пептизации. Пептизация — переход в коллоидный раствор свежеполученных осадков, образованных при коагуляции.

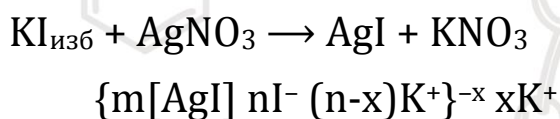
Методы конденсации. К этой группе методов относится получение золь прямой конденсацией, методом замены растворителя и путем химических реакций. Сущность метода замены растворителя заключается в том, что истинный раствор вещества добавляется к жидкости, смешивающейся с растворителем, но в которой само вещество мало растворимо и выделяется в виде высокодисперсной фазы.

Химические методы конденсации основаны на переводе растворенных веществ в нерастворимое состояние при помощи различных химических реакций (восстановление, гидролиз, двойной обмен и др.) с последующей агрегацией и кристаллизацией нерастворимых частиц, образующих дисперсную фазу. Однако, независимо от метода получения относительно устойчивой коллоидной системы, необходимо присутствие в ней стабилизатора. Роль стабилизатора сводится к адсорбции его молекулы или ионов на поверхности частиц дисперсной фазы и образованию на ней ионно-сольватного или молекулярного сольватированного слоя, препятствующего слипанию частиц.

Строение коллоидной частицы

Частицы дисперсной фазы в гидрозолях обладают сложной структурой, зависящей от условий получения золь и природы стабилизатора. Например, частицы гидрозоля йодистого серебра, которые получают приливанием раствора азотнокислого

серебра к раствору KI, находящемуся в избытке, имеют следующую структуру:



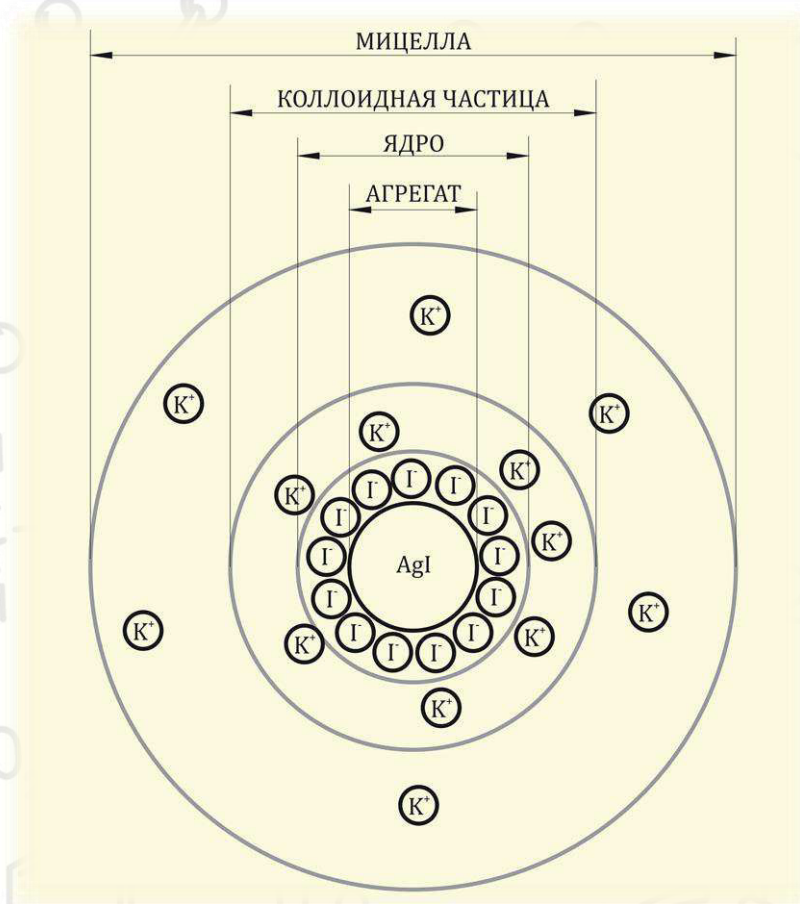
m — число молекул AgI;

n — число избыточных ионов I^- , прочно адсорбированных на поверхности агрегата, называемых потенциалообразующими;

x — число ионов, входящих в диффузный слой;

$(n-x)$ — число противоионов K^+ в адсорбированном слое.

Число таких ионов калия $(n-x)$ меньше числа адсорбированных ионов йода (n), вследствие чего коллоидная частица имеет отрицательный заряд $(-x)$.



Частица дисперсной фазы вместе с окружающим ее диффузным слоем называется мицеллой. На основании

экспериментального материала Ф. Панет и К. Фаянс сформулировали правило: на поверхности твердой фазы раствора предпочтительнее адсорбируются ионы, способные достраивать кристаллическую решетку данного вещества или образующие с ионами кристаллической решетки труднорастворимые соединения. Если получать золь йодистого серебра при некотором избытке AgNO_3 , то частицы золя йодистого серебра приобретают, в отличие от предыдущего случая положительный заряд.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Получить дисперсные системы различными способами и изучить их основные свойства

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»
- Подставка для пробирок
- Сетевой кабель
- USB микроскоп, предметные стекла

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Пробирки, 10 шт
- Фарфоровая ступка с пестиком
- Промывалка с дистиллированной водой
- Масло или любой другой неполярный растворитель
- Раствор масла в ацетоне, 1% масс.
- Водный раствор NaOH , 10% масс.
- Толуольный раствор судана-III
- Водный раствор метилового фиолетового
- Водный раствор стеарата натрия, 2% масс.
- Водный раствор CaCl_2 , 2% масс.
- Желатоза
- Парафинированная стеклянная пластинка

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Практическая часть работы представлена на видео по ссылке https://www.youtube.com/watch?v=Df6_l3mLflM

Опыт №1. Получение эмульсии методом диспергирования

В две чистые пробирки наливают примерно по 10 мл дистиллированной воды и добавляют по 10 капель масла (или любого другого неполярного растворителя). В одну из пробирок добавляют 1 мл раствора 10% щелочи NaOH. Содержимое пробирок энергично встряхивают в течение минуты, после чего пробирки устанавливают в пробиркодержатель и наблюдают за расслоением эмульсий. Эмульсия с добавкой щелочи обладает большей стабильностью.

Затем в ступке тщательно в течение минуты растирают примерно 0.1 г желатозы с 2 мл масла. После этого в ступку добавляют ещё 2 мл дистиллированной воды и снова растирают в течение минуты. Полученную таким образом эмульсию переливают в пробирку и проводят оценку её устойчивости к расслоению.

Опыт №2. Получение эмульсии методом замены растворителя

В чистую пробирку наливают примерно 10 мл дистиллированной воды и при энергичном взбалтывании по каплям добавляют 2...3 мл 1% раствора масла в ацетоне. Образуется тонкодисперсная устойчивая эмульсия.

Опыт №3. Определение типа эмульсии методом окрашивания

Эмульсию с добавкой NaOH из первого опыта разделяют на две равные части. К одной части добавляют несколько капель гидрофильного красителя метилового фиолетового и энергично встряхивают пробирку в течение минуты. К другой части эмульсии добавляют гидрофобный краситель судан-III.

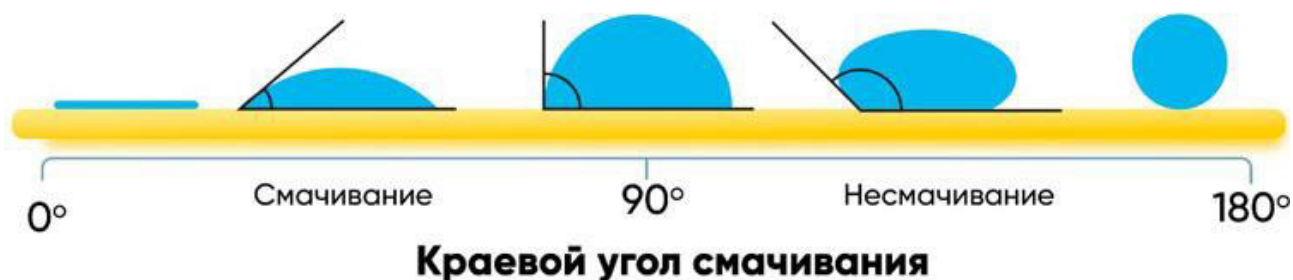
Стеклянной палочкой наносят по капле каждой окрашенной эмульсии на предметное стекло, и рассматривают под микроскопом. Делают вывод о типе эмульсии, схематически зарисовывают эмульсии, окрашенные разными красителями.

Опыт №4. Определение типа эмульсии методом слияния с каплей воды

Каплю эмульсии с желатозой, полученную в опыте №1, стеклянной палочкой осторожно наносят на чистое сухое предметное стекло. Рядом с ней наносят каплю дистиллированной воды. Осторожно наклоняя стекло, приводят капли в соприкосновение. По слиянию капель или его отсутствию делают вывод о типе эмульсии.

Опыт №5. Определение типа эмульсии методом смачивания гидрофобной поверхности

На парафинированную стеклянную поверхность палочкой наносят каплю эмульсии с желатозой из опыта №2 диаметром 2...3 мм и рассматривают её сбоку. Определяют краевой угол смачивания, а основе чего определяют тип эмульсии. В тетради схематически зарисовывают каплю и показывают на рисунке краевой угол.



Опыт №6. Определение типа эмульсии методом впитывания фильтровальной бумагой

На небольшой листок фильтровальной бумаги наносят каплю эмульсии с желатозой, полученную в опыте №1. По характеру ее поведения делают вывод о типе эмульсии и схематически зарисовывают в тетради наблюдаемую картину.

Опыт №7. Обращение фаз

В чистую сухую пробирку наливают примерно 2 мл 2% раствора стеарата натрия и 2 мл масла, добавляют несколько капель красителя судана-III. Содержимое пробирки интенсивно встряхивают в течение минуты. Каплю полученной жидкости рассматривают под микроскопом, определяют её тип и схематично зарисовывают в тетради наблюдаемую картину.

К оставшейся в пробирке эмульсии добавляют несколько капель 2% раствора хлорида кальция CaCl_2 и снова интенсивно встряхивают в течение минуты. Каплю полученной эмульсии вновь рассматривают под микроскопом. Определяют тип эмульсии и фиксируют в тетради наблюдаемую картину.

Опыт №8. Коалесценция

В тонкодисперсную эмульсию, полученную в опыте №2, добавляют по каплям хлорид кальция пока не наступит расслоение. Расслаивающуюся эмульсию рассматривают на предметном стекле под микроскопом. Наблюдают явление слияния капель — коалесценцию.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА КОАГУЛЯЦИИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

Степень раздробления частиц дисперсной фазы оказывает существенное влияние на свойства дисперсных систем. Однако эти свойства определяются не только размером частиц: большое влияние оказывают сама поверхность раздела между составляющими систему фазами и явления на границе частица—среда.

Известно, что всякая поверхность раздела между фазами характеризуется избытком свободной поверхностной энергии, которая связана с нескомпенсированностью межмолекулярных сил в поверхностном слое, поскольку межмолекулярные силы сцепления в граничащих фазах неодинаковы. Свободная поверхностная энергия, отнесенная к единице поверхности, называется удельной свободной поверхностной энергией или поверхностным натяжением. Свободная поверхностная энергия системы пропорциональна общей поверхности раздела фаз.

Поскольку для дисперсных коллоидных систем значение общей поверхности раздела велико, то нескомпенсированность межмолекулярных сил составляет значительную величину. Согласно второму закону термодинамики, к уменьшению свободной поверхностной энергии системы могут вести два пути: самопроизвольное уменьшение поверхностного натяжения или самопроизвольное уменьшение поверхности раздела фаз в системе.

Следовательно, любая коллоидная система термодинамически неустойчива, в ней возможны самопроизвольные процессы, приводящие к уменьшению поверхностного натяжения и суммарной поверхности раздела.

Под устойчивостью дисперсной системы понимают способность дисперсной фазы сохранять состояние равномерного распределения в дисперсионной среде. Н. П. Песков ввел понятия об агрегативной и молекулярно-кинетической устойчивости. Коллоидные системы обладают высокой кинетической устойчивостью. Нарушение их устойчивости происходит, главным образом, вследствие слипания частиц. Слипшиеся частицы образуют рыхлые агрегаты неправильной формы. Процесс образования таких агрегатов носит название коагуляции.

Коагуляция может наступить при действии на коллоидную систему таких различных по своей природе факторов, как диализ, добавление неэлектролитов, действие света, встряхивания, но наиболее важным фактором для коагуляции гидрофобных зольей является действие электролитов. Коагулирующей частью электролита служит один из его ионов. Коагуляция зольей начинается при концентрациях электролитов выше некоторой критической, называемой порогом коагуляции.

Согласно правилу Шульце - Гарди (правило значности), при коагуляции золя электролитами коагулирующий ион имеет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы; а порог коагуляции при этом тем меньше, чем выше валентность коагулирующего иона. Устойчивость золя при концентрации электролита ниже порога коагуляции обусловлена наличием высокого потенциального барьера, препятствующего сближению коллоидных частиц, возникновение которого связано с взаимодействием двойных электрических слоев сближающихся частиц. Увеличение концентрации электролитов выше порога коагуляции ведет к сжатию двойного электрического слоя, понижению энергетического барьера, препятствующего слипанию частиц при их столкновении, и началу коагуляции.

Своеобразно коагулирующее действие проявляется у органических ионов. Положительно заряженные одновалентные

ионы алкалоидов и красителей действуют гораздо сильнее, чем соответствующие им по валентности ионы неорганических электролитов. Это объясняется высокой адсорбционной способностью громоздких органических ионов, обладающих большой поляризуемостью.

В своих исследованиях Гарди полагал, что коагуляция должна наступать в изоэлектрической точке, когда ξ -потенциал частиц равен нулю. Позднее было установлено, что коагуляция обычно наступает не в изоэлектрической точке, а при достижении некоторого критического ξ -потенциала. Для многих систем этот потенциал близок к 30 мВ.

К особым явлениям, наблюдающимся при коагуляции электролитами, относятся: так называемое явление неправильных рядов, антагонизм и синергизм ионов при коагуляции, коллоидная защита.

Явление неправильных рядов — это явление наблюдается при введении в коллоидные системы электролитов, содержащих многовалентные ионы с зарядом, противоположным заряду частицы. Оно заключается в том, что при добавлении к отдельным порциям золь различных, все возрастающих количеств электролитов, золь сначала остается устойчивым, затем в определенном интервале концентраций происходит коагуляция, далее золь снова становится устойчивым и, наконец, при высоком содержании электролита опять наступает коагуляция, уже окончательная.

При совместном действии коагулирующих ионов могут наблюдаться три эффекта: аддитивность, антагонизм и синергизм. Аддитивность обычно проявляют ионы одинакового заряда и близкие по свойствам (например, K^+ и Na^+ , Cl^- и Br^-). При антагонизме действия электролитов суммарный эффект коагулирующего действия оказывается больше, чем в случае аддитивности. Иногда явление антагонизма проявляется в такой мере, что в коагулирующей смеси содержание каждого

электролита может значительно превышать его собственную пороговую концентрацию. Антагонизм объясняется изменением термодинамической активности ионов при смешении электролитов, взаимодействием между ними с образованием комплексных ионов и адсорбционными эффектами. Антагонизм наблюдается при коагуляции золь AgI смесями $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и K_2SO_4 ; $\text{Th}(\text{NO}_3)_3$ и Na_2SO_4 . Усиление коагулирующего действия одних электролитов при добавлении других называется синергизмом.

Защита коллоидных частиц.

При введении в золь определенных высокомолекулярных веществ (ВМВ) устойчивость системы может быть значительно повышена. Такое явление получило название коллоидной защиты. Веществами, способными обуславливать коллоидную защиту, являются белки, углеводороды, пектины, а для систем с неводной дисперсионной средой – каучук. Для характеристики защитного действия различных ВМВ Зигмонди предложил так называемое «золотое число». Под «золотым числом» подразумевается число миллиграммов ВМВ, которое необходимо добавить к 10 мл красного золя для того, чтобы предотвратить его посинение при введении в систему 1 мл 10 %-ого раствора хлорида натрия. Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из высокомолекулярного вещества.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить порог коагуляции золя гидроксида железа (III) под действием ионов с разным зарядом

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»
- Сетевой кабель
- Подставка для пробирок

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Пробирки, 12 шт.
- Водный раствор хлорида железа (III) 2%
- Водный раствор KCl, 2 моль/л
- Водный раствор K₂SO₄, 0.05 моль/л
- Водный раствор K₃[Fe(CN)₆], 0.005 моль/л
- Промывалка с дистиллированной водой

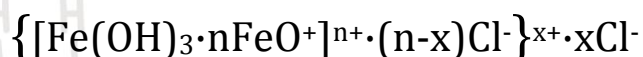
ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт №1. Приближенное определение порога коагуляции

В опыте используют заранее приготовленный золь гидроксида железа и водные растворы электролитов.

Получение и очистка золя гидроксида железа (III).

В конической колбе на 100 мл нагревают до кипения 60 мл дистиллированной воды и в кипящую воду добавляют по каплям 10 мл 2%-го раствора FeCl₃ и кипятят еще 3-5 минут. После кипячения раствора в течении нескольких минут в результате гидролиза образуется красно-коричневый золь гидроксида железа(III). Строение мицеллы полученного золя можно изобразить следующим образом:



Полученный коллоидный раствор подвергают диализу, для чего выливают его в целлофановый мешочек и помещают на 30-40 минут последний в стакан с дистиллированной водой. Проводя каждые 15 минут замену воды в стакане.

Готовят три серии по четыре пробирки в каждой серии. Во все пробирки с помощью мерной пипетки приливают по 5 мл золя.

В соответствии с ниже представленной таблицей приливают в каждую пробирку необходимое количество

электролита, перемешивают содержимое. Для каждого электролита получают четыре раствора, где концентрация золя одинакова, а концентрация электролита в каждой следующей пробирке больше, чем в предыдущей, в два раза. Пробирки устанавливают в штативе в ряд от меньшей концентрации к большей.

№	V _{воды} , мл	V _{электр} , мл	Помутнение через 30 минут		
			KCl	K ₂ SO ₄	K ₃ [Fe(CN) ₆]
1	4.5	0.5			
2	4.0	1.0			
3	3.0	2.0			
4	1.0	4.0			

Через 30 мин отмечают, в каких пробирках произошла явная коагуляция (помутнение), в таблице поставить «+». Отметить минимальную концентрацию, необходимую для коагуляции.

Опыт №2. Точное определение порога коагуляции

Для более точного определения порога коагуляции, для каждой соли проводится вторая серия опытов в соответствии с таблицей, представленной ниже:

Объем электролита в пробирке, в которой произошла коагуляция из первой серии опытов	Рекомендуемые объемы электролита для точного определения порога коагуляции во второй серии опытов
0.5	0.1, 0.2, 0.3, 0.4
1.0	0.6, 0.7, 0.8, 0.9
2.0	1.2, 1.4, 1.6, 1.8
4.0	2.4, 2.8, 3.2, 3.6
Коагуляция не наблюдалась	4.2, 4.4, 4.6, 4.8

Концентрации солей подбирают в интервале между той, которая соответствует пробирке, где произошла коагуляция, и ближайшей к ней, где нет коагуляции. В тщательно вымытые

пробирки наливают 5 мл золя и добавляют рекомендуемое в таблице количество электролита и доливают дистиллированной воды до объема 5 мл. Через 30 мин отмечают коагуляцию.

Результаты фиксируют в таблице:

Электролит	$V_{\text{электр, мл}}$	$V_{\text{воды, мл}}$	Помутнение через 30 минут
KCl			
K ₂ SO ₄			
K ₃ [Fe(CN) ₆]			

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

При оформлении отчета по лабораторной работе необходимо вычислить значения порогов коагуляции и коагулирующую способность для каждого электролита, а полученные данные занести в таблицу

Электролит	Коагулирующий ион	Порог коагуляции, моль/л	Коагулирующая способность, л/моль
KCl			
K ₂ SO ₄			
K ₃ [Fe(CN) ₆]			

Порог коагуляции вычисляют по уравнению:

$$C_{\text{пор}} = \frac{V_{\text{электр}} C_{\text{электр}}}{V_3},$$

где $C_{\text{электр}}$ – концентрация электролита, моль/л; $V_{\text{электр}}$ – наименьший объем электролита, достаточный для коагуляции, мл; V_3 – объем золя, мл.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3. ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ФУРАЦИЛИНА НА УГЛЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Огромный вклад в развитие науки о поверхностных явлениях внес американский физик-химик Ирвинг Ленгмюр. Он создал теорию мономолекулярной адсорбции газов на твердых поверхностях и установил существование предела адсорбции. В 1916 г. развил теорию строения адсорбционных слоев на поверхности жидкостей и показал, что разреженные слои обладают свойствами двумерных газов, а в насыщенных слоях ориентированность молекул позволяет проводить расчет их размеров. Впервые начал разработку теории агрегативной устойчивости коллоидных систем, предложив осмотический механизм стабилизации частиц дисперсной фазы. Идея Ленгмюра положена в основу ряда современных теорий устойчивости дисперсных систем. За комплекс работ в области изучения поверхностных явлений в 1932 г. Ленгмюр удостоен Нобелевской премии.

В развитие учения об адсорбции газов на твердых поверхностях большой вклад внесли русские ученые. Профессор Московского текстильного института и Московского университета А.В. Киселев проводил исследования в области химии поверхности. В 1936 г. он обнаружил на поверхности кремнезема гидроксильные группы. Разработал молекулярно-статистический метод термодинамических характеристик адсорбции. Создал метод хромоскопии для расчета характеристик сложных молекул по данным адсорбционной хроматографии.

Адсорбция. Основные понятия и определения

Поверхностная энергия любой термодинамической системы стремится самопроизвольно уменьшиться. Это выражается в уменьшении или площади межфазной поверхности, или поверхностного натяжения. К явлениям, происходящим вследствие стремления к самопроизвольному снижению поверхностного натяжения, относится адсорбция.

На любой границе раздела фаз существует так называемый «поверхностный слой» – переходная область от одной объемной фазы к другой. Поверхностный слой имеет очень малую толщину (всего несколько молекул), но в нем сосредоточен весь избыток поверхностной энергии и массы вещества. Адсорбция – процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой, т.е. поглощение одного вещества поверхностью другого.

В однокомпонентных системах при формировании поверхностного слоя происходит изменение его структуры (сгущение, уплотнение), которые часто называют автоадсорбцией. В многокомпонентных системах при перераспределении компонентов в поверхностный слой предпочтительнее переходит тот компонент, который сильнее уменьшает межфазное поверхностное натяжение.

Если поглощаемое вещество диффундирует вглубь поглотителя и распределяется по всему объему, то такое явление называют абсорбцией (поглощение объемом).

Адсорбент – вещество, на поверхности которого идет адсорбция.

Адсорбат – вещество, адсорбированное поверхностью адсорбента.

Адсорбтив – вещество, находящееся в объемной фазе, способное к адсорбции.

С термодинамической точки зрения адсорбция — самопроизвольный процесс выравнивания химических потенциалов компонента в объеме системы и поверхностном слое. Этот процесс происходит вследствие стремления к минимуму поверхностной энергии или энергии Гиббса системы.

Количественные способы выражения адсорбции

Количественно величину адсорбции выражают двумя способами:

1. Абсолютная адсорбция (A) – количество вещества (моль) в поверхностном слое, приходящееся на единицу площади поверхности или единицу массы адсорбента (моль/м², моль/г).

$$A = \frac{n_s}{S} = \frac{c_s V_s}{S} = c_s h.$$

где: c_s – концентрация компонента в поверхностном слое объемом V_s , S – площадь поверхности адсорбента, h – толщина поверхностного слоя.

2. Гиббсовская (избыточная) адсорбция (Γ) – избыточное число моль адсорбата в поверхностном слое (на единицу площади поверхности) по сравнению с тем числом моль, которое бы находилось в адсорбционном объеме в отсутствии адсорбции.

$$\Gamma = \frac{N_{\text{общ}} - c_v V}{S} = \frac{V(c_0 - c_v)}{S} = \frac{V(c_s - c_v)}{S} = A - c_v h,$$

где: $N_{\text{общ}}$ – общее число моль адсорбтива; c_v – равновесная объемная концентрация адсорбтива; V – объем фазы; S – площадь поверхности адсорбента; c_0 – исходная концентрация адсорбтива; c_s – концентрация адсорбата в поверхностном слое.

При больших избытках адсорбата в поверхностном слое ($c_s \gg c_v$), равновесной концентрацией адсорбтива в объеме фазы (c_v) можно пренебречь, поэтому величины A и Γ приблизительно равны. При экспериментальном определении величину

адсорбции рассчитывают по разности исходных и равновесных концентраций адсорбтива, т.е. определяют величину Γ

$$\Gamma = \frac{V(c_0 - c_p)}{S},$$

где: c_0 – концентрация адсорбтива до адсорбции; c_p – равновесная концентрация адсорбтива после адсорбции, S – площадь межфазной поверхности, V – объем раствора.

Если адсорбентом является твердое пористое тело, общую поверхность которого определить невозможно, то адсорбцию Γ относят к единице массы адсорбента (моль/г).

Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра

В настоящее время не создано общей теории, которая бы достаточно корректно описывала бы все виды адсорбции на различных поверхностях раздела фаз. Рассмотрим основные положения «классической» теории адсорбции, разработанной в начале XX века Лэнгмюром:

1. Адсорбция молекул адсорбата происходит на активных центрах, всегда существующих на поверхности адсорбента. Активные центры адсорбента энергетически равноценны.

2. Каждый активный центр может адсорбировать только одну молекулу адсорбата. В результате этого на поверхности адсорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата.

3. Адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом. Поэтому время пребывания молекул на активных центрах не зависит от того, заняты молекулами соседние активные центры или нет.

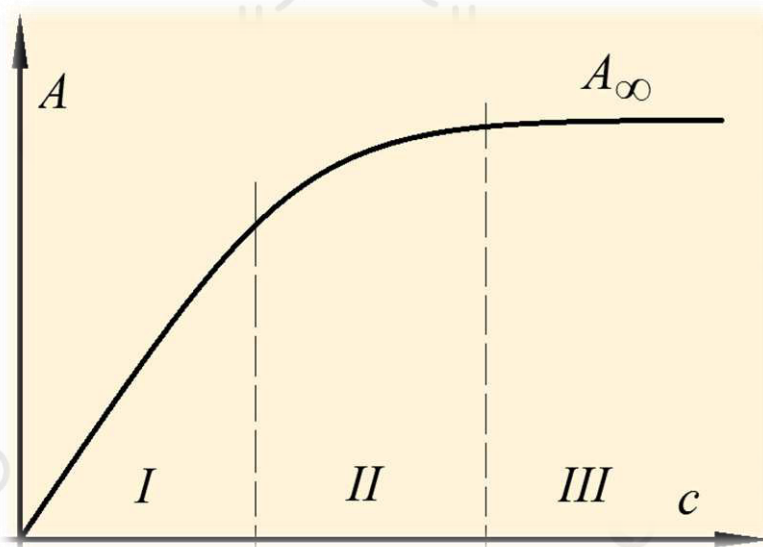
4. Адсорбция носит динамический характер. Адсорбат удерживается на поверхности адсорбента некоторое время, а потом десорбируется.

На основе приведенных исходных положений Лэнгмюром было предложено уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции, которое для адсорбции из растворов имеет вид:

$$A = A_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc},$$

где: c – равновесная концентрация адсорбтива; K – константа адсорбционного равновесия, характеризующая энергию взаимодействия адсорбата и адсорбента; A_{∞} – предельная адсорбция (емкость адсорбционного монослоя).

Типичный вид изотермы Лэнгмюра показан на рис. 1.



Изотерма мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра в координатах $A=f(c)$.

На изотерме адсорбции Лэнгмюра выделяют три участка:

I — область малых концентраций ($Kc \ll 1$), тогда: $A = A_{\infty}Kc$, величина адсорбции линейно растет с увеличением концентрации (уравнение Генри),

II — область средних концентраций,

III — область больших концентраций ($Kc \gg 1$), тогда: $A = A_{\infty}$, вся поверхность адсорбента занята молекулами адсорбата.

Расчет констант уравнения Лэнгмюра

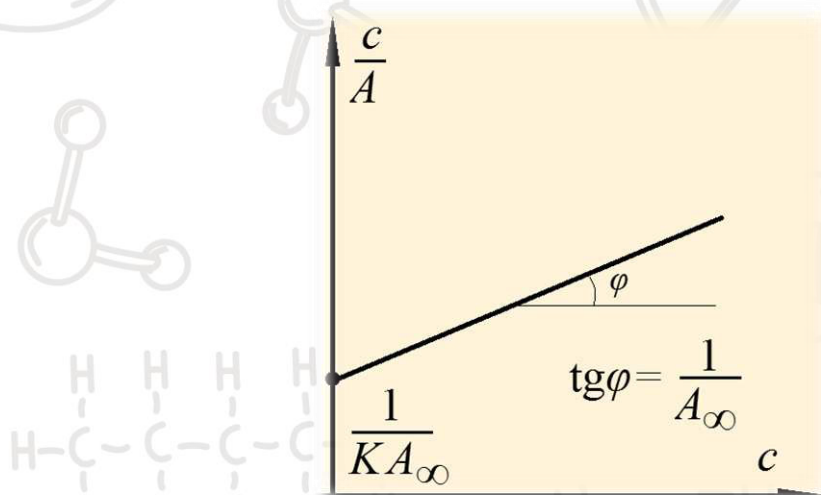
Константы (K и A_{∞}) уравнения Лэнгмюра определяют двумя способами:

1. Аналитический способ: в уравнение подставляют экспериментальные значения A при соответствующих значениях c , решают систему уравнений с двумя неизвестными, находят A_{∞} и K .

2. Графический способ: уравнение приводят к линейному виду: $y=a+bx$.

$$\frac{c}{A} = \frac{1}{A_{\infty}K} + \frac{c}{A_{\infty}},$$

Строят изотерму адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра:



Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра.

Экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок, равный $1/(KA_{\infty})$, тангенс угла наклона прямой равен $1/A_{\infty}$. Уравнение Лэнгмюра, выведенное для описания процесса адсорбции газа на твердой поверхности, используют и для описания молекулярной адсорбции из растворов.

Эмпирическое уравнение адсорбции Фрейндлиха

Для описания процесса адсорбции также используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха.

$$A = \beta c^{\frac{1}{n}},$$

где: c – равновесная концентрация адсорбтива; β и n – константы, определяемые опытным путем.

Константа β по своему физическому смыслу представляет собой значение адсорбции при равновесной концентрации адсорбтива, равной единице (при $c=1$, $A=\beta$). Эта константа для различных адсорбционных систем колеблется в пределах от 2 до 2,5.

Показатель n характеризует степень отклонения изотермы адсорбции от прямой линии ($0,2 \div 0,7$). Константы уравнения Фрейндлиха из опытных данных определяют графически.

$$\ln A = \ln \beta + \frac{1}{n} \ln c.$$

Данное уравнение представляет собой уравнение прямой в координатах $\ln A - \ln c$.

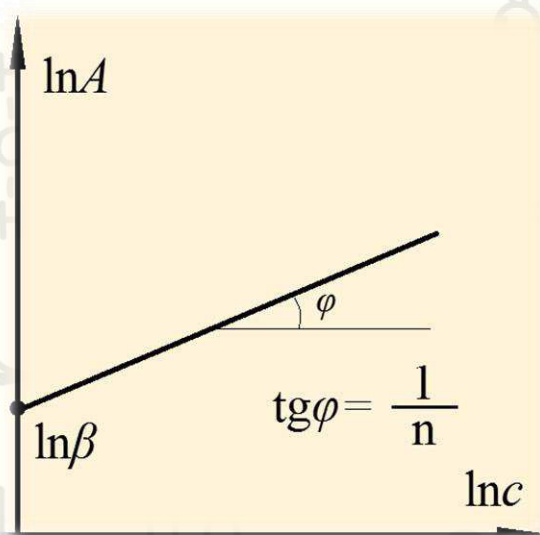


График для нахождения констант в уравнении Фрейндлиха

Экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок, равный $\lg \beta$, тангенс угла наклона прямой равен $1/n$.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Получить экспериментальные значения удельной адсорбции фурацилина на активированном угле в зависимости от его равновесной концентрации в растворе

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»
- Сетевой кабель
- Аналитические весы
- Фотоколориметр 470 нм
- Соединительный провод к датчику
- Штатив с лапками

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Водный раствор фурацилина 0,02 моль/л
- Уголь активированный БАУ-А
- Колба мерная с пришлифованной крышкой 100 мл, 6 шт
- Колба коническая 100 мл, 6 шт
- Химический стакан 25 мл
- Фильтровальная бумага
- Воронка
- Промывалка с дистиллированной водой

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт №1. Построение градуировочного графика

Приготовление раствора фурацилина 0,02 моль/л.

Навеску фурацилина массой 3,9627 г ссыпают в мерную колбу 1000 мл, доливают немного дистиллированной воды,

перемешивают до растворения фурацилина, затем доливают воды до метки.

Путем разбавления исходного 0,02 моль/л раствора, отбирая по 5, 10, 15, 20, 25 и 30 мл, готовят, соответственно по 100 мл растворов следующих концентраций: 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,006 моль/л.

Измеряют оптическую плотность приготовленных растворов с помощью фотоколориметра с длиной волны 470 нм. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

Калибровка датчика «Фотоколориметр».

На рабочую поверхность лабораторного модуля устанавливают стаканчик на 25 мл с дистиллированной водой объемом примерно 20 мл. Фотоколориметр фиксируют на лапке штатива, зафиксировав датчик на такой высоте, чтобы измерительная его часть располагалась по центру стакана. Датчик подключают к модулю с помощью соединительного провода.

На вкладке **Устройства** выбирать **Фотоколориметр**.

Зайти в окно калибровки и ввести в поле **Крутизна** значение «1.000», а в поле **Сдвиг** значение «0.000». Перейти в режим **Измерение** и запомнить текущее показание датчика (например, датчик отображает 0,157). Снова зайти в окно калибровки и ввести в поле **Сдвиг** показание датчика с обратным знаком (сдвиг $b = -0,157$). Показания фотоколориметра должны отображать «0,000(±0,001)».

При измерении оптической плотности рекомендуется дополнительно включать перемешивание раствора. Следует убедиться, что в измерительной части фотоколориметра нет пузырей воздуха. Если пузыри всё же образовались, то удалить их можно поднимая в воздух и опуская вновь в раствор

измерительную часть датчика. Результаты измерения можно видеть во вкладке **Измерение**.

В окне **Доп. параметр** устанавливают значение концентрации для первого раствора фурацилина 0.001 моль/л. Через несколько минут, когда значение оптической плотности перестанет изменяться, фиксируют результат нажатием кнопки **ИЗМЕРИТЬ**. Аналогично проводят измерение оптической плотности растворов фурацилина для других концентраций. При измерении оптической плотности растворов фурацилина стаканчик можно не ополаскивать после предыдущего раствора, если проводить измерения в последовательности от меньших концентраций к большим.

Просмотреть результаты измерений можно во вкладке **Таблица**. Проверить линейность графика можно во вкладке **Графики**. Результаты измерений записывают в тетрадь или переносят в электронную таблицу Excel, в которой удобно обрабатывать экспериментальные данные.

По результатам измерений оптической плотности строят градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации фурацилина.

Опыт №2. Определение равновесной концентрации фурацилина

В шесть пронумерованных конических колб на 100 мл вносят точно взятую навеску 0,1 г, **тщательно растертого в ступке**, активированного угля и добавляют в них по 50 мл приготовленных растворов фурацилина. Интенсивно взбалтывают растворы с углем и оставляют их на 20...30 мин. для установления адсорбционного равновесия, периодически встряхивая колбы с растворами каждые 2...3 минуты.

Затем содержимое колб отфильтровывают в шесть сухих колб через двойные складчатые фильтры. Из каждого фильтрата отбирают пробу в измерительный стаканчик на 25 мл и

измеряют ее оптическую плотность также как при построении градуировочного графика в опыте №1.

По градуировочному графику определяют равновесные концентрации растворов после адсорбции. Результаты заносят в таблицу:

№	$C_{\text{нач}}$, моль/л	$C_{\text{равн}}$, моль/л	A , моль/г	$1/A$, г/моль	$1/C_{\text{равн}}$, л/моль	$\lg A$	$\lg C_{\text{равн}}$
1	0.5×10^{-4}						
2	1.0×10^{-4}						
3	1.5×10^{-4}						
4	2.0×10^{-4}						
5	2.5×10^{-4}						
6	3.0×10^{-4}						

Удельную адсорбцию фурацилина вычисляют по разности концентраций в растворе:

$$A = \frac{(C_{\text{нач}} - C_{\text{равн}})V}{m},$$

где m — навеска адсорбента, г; V — объем раствора, взятый для адсорбции, равный 50 мл; $C_{\text{нач}}$ — концентрация адсорбтива в растворе до адсорбции; $C_{\text{равн}}$ — концентрация адсорбтива в растворе после адсорбции.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

По результатам эксперимента строят изотерму адсорбции – график зависимости удельной адсорбции от равновесной концентрации адсорбтива при постоянной температуре.

Константы в уравнении Фрейндлиха K и n находят графическим путем, используя линеаризованную форму уравнения.

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

Отрезок, отсекаемый на оси ординат равен $\lg K$, тангенс угла наклона прямой равен показателю степени $1/n$.

Константы в уравнении Ленгмюра (A_∞ и K) находят графическим методом, используя линеаризованную форму уравнения:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty K c} + \frac{1}{A_\infty},$$

где A и A_∞ — удельная адсорбция и предельная удельная адсорбция, моль/г; c — равновесная концентрация адсорбтива моль/л; K — константа адсорбционного равновесия.

Точность выполненных построений проверяют, применяя полученные значения констант для вычисления значений удельной адсорбции при различных концентрациях фурацилина. Если результаты расчета по уравнениям сходятся с экспериментальными значениями удельной адсорбции, то графические построения выполнены верно. Расчетные изотермы адсорбции изображают на одной координатной плоскости вместе с изотермой адсорбции, полученной опытным путем.

По результатам работы делают выводы. В выводах приводят найденные значения констант в уравнениях Фрейндлиха и Ленгмюра.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ БЕЛКА

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

К физико-химическим свойствам белков относят амфотерность, растворимость, способность к денатурации, коллоидные свойства.

Амфотерность

Так как белки содержат кислые и основные аминокислоты, то в их составе всегда имеются свободные кислые (COO^-) и основные (NH_3^+) группы.

Заряд белка зависит от соотношения количества кислых и основных аминокислот. Поэтому, аналогично аминокислотам, белки заряжаются положительно при уменьшении pH, и отрицательно при его увеличении. Если pH раствора соответствует изоэлектрической точке белка, то заряд белка равен нулю.

Если в пептиде или белке преобладают кислые аминокислоты (глутамат и аспартат), то белок кислый, при нейтральных pH заряд белка отрицательный и изоэлектрическая точка находится в кислой среде. Для большинства природных белков изоэлектрическая точка находится в диапазоне pH 4.8...5.4, что свидетельствует о преобладании в их составе глутаминовой и аспарагиновой аминокислот.

Если в белке преобладают основные аминокислоты (лизин и аргинин), то при нейтральных pH положительный заряд белка обусловлен этими, положительно заряженными, аминокислотами.

Амфотерность имеет значение для выполнения белками некоторых функций. Например, буферные свойства белков, т.е. способность поддерживать неизменным pH крови, основаны на

способности присоединять ионы H^+ при закислении среды или отдавать их при защелачивании.

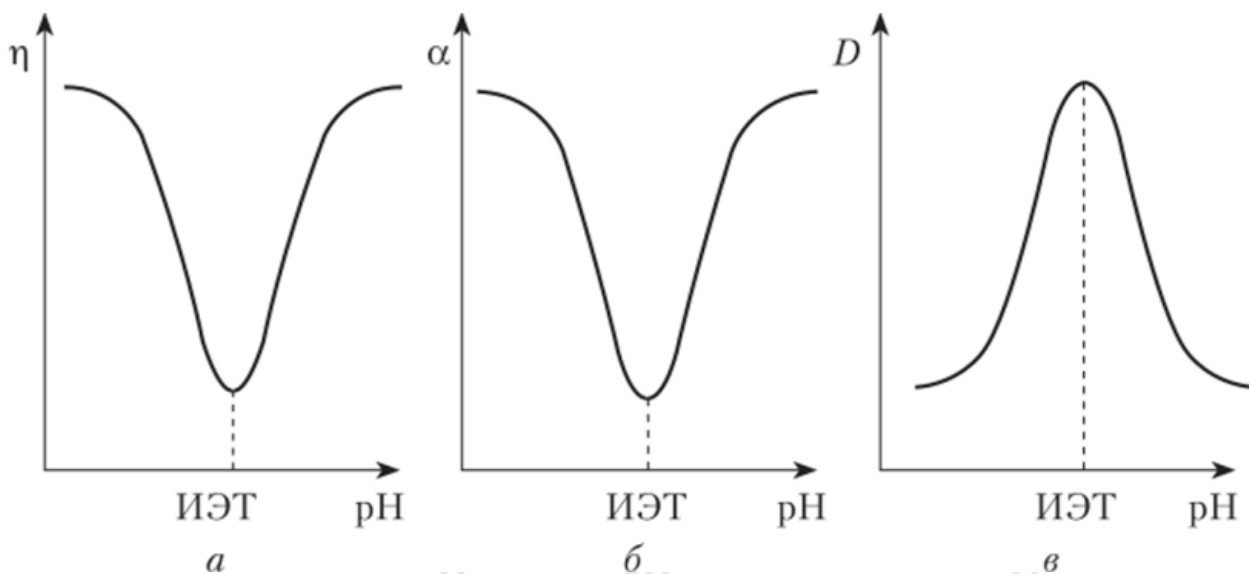
С практической стороны наличие амфотерности позволяет разделять белки по заряду (электрофорез) или использовать изменение величины pH раствора для осаждения какого-либо известного белка. Наличие как положительных, так и отрицательных зарядов в белке обуславливает их способность к высаливанию, что удобно для выделения белков в нативной (живой) конформации.

Растворимость

Так как большинство белков несет много заряженных групп, то в целом они водорастворимы. Растворимость объясняется как наличием заряда и взаимоотталкиванием заряженных молекул белка, так и наличием гидратной оболочки — чем больше полярных и заряженных аминокислот в белке, тем больше гидратная оболочка. Например, 100 г белка альбумина связывает 30...50 г воды.

Вблизи своей изоэлектрической точки белок обладает слабой растворимостью, а в самой точке — минимальной растворимостью.

График зависимости растворимости белка от pH обычно представляет собой параболу, где изоэлектрическая точка — вершина параболы.



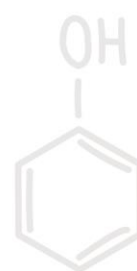
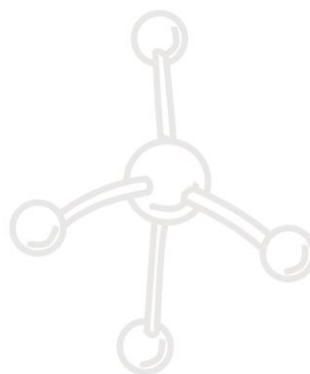
Определение изоэлектрической точки:

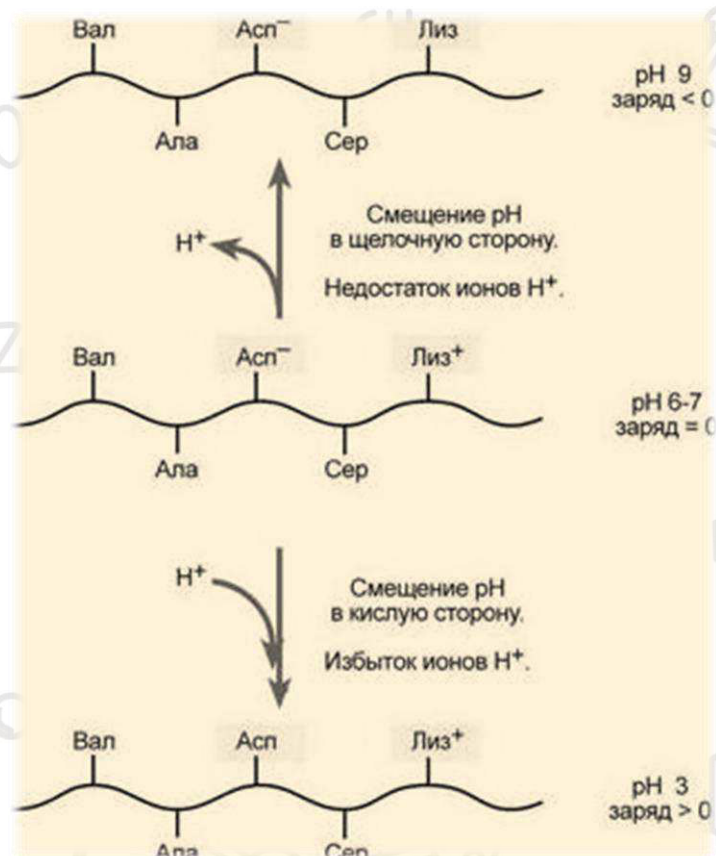
а — по зависимости вязкости раствора от рН; б — по зависимости степени набухания от рН; в — по зависимости оптической плотности раствора от рН

Влияние рН на заряд белка

При изменении рН раствора изменяется концентрация ионов водорода. При закислении среды ниже изоэлектрической точки ионы H^+ присоединяются к отрицательно заряженным группам глутаминовой и аспарагиновой кислот и нейтрализуют их. Заряд белка при этом становится положительным.

При увеличении рН в растворе выше изоэлектрической точки концентрация ионов H^+ снижается и положительно заряженные группы белка (NH_3^+ группы лизина и аргинина) теряют протоны, их заряд исчезает. Суммарный заряд белка становится отрицательным.





Изменение заряда белковой цепи при изменении pH

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить изоэлектрическую точку различных белков по степени мутности и объему осадка с добавкой водоотнимающих средств.

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»
- Сетевой кабель
- Фотоколориметр 470 нм
- pH-метр
- Комбинированный pH электрод
- Соединительный провод к датчику, 2 шт
- Магнитная мешалка
- Извлекатель магнитной мешалки

—Штатив с лапками, 2 шт

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

—Химический стакан объемом до 100 мл, 7 шт

—0,4% раствор казеина в 0,2М растворе ацетата натрия

—1% раствор альбумина

—1% раствор желатина

—Этиловый спирт

—Водный раствор лимонной кислоты, 0.1 моль/л

—Водный раствор гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 , 0.2 моль/л

—Водный раствор уксусной кислоты, 0.2 моль/л

—Водный раствор ацетата натрия, 0.2 моль/л

—0,5% водный раствор танина

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Перед началом работы обязательно откалибровать рН-датчик (в составе мультидатчика «Потенциометрия»). Порядок калибровки следующий:

Для построения градуировочного графика используют буферные растворы с известным значением рН. Обычно используют буферные растворы со значениями рН=4.01, рН=6.86, рН=9.18.

В тщательно промытый стаканчик на 50 мл приливают первый буферный раствор с рН=4.01 в количестве примерно 30–40 мл. Погружают в раствор магнитную мешалку и комбинированный стеклянный электрод. Электрод располагают по центру стакана так, чтобы он не касался его дна. Соединяют разъем стеклянного электрода с датчиком «**Потенциометрия**», который с помощью соединительного провода соединяют с учебно-лабораторным модулем.

Далее подключают учебно-лабораторный модуль к сети.

Выбирают тип эксперимента **Одиночное измерение**. Затем включают перемешивание раствора на скорость 1. В окне **Величина** устанавливают значение pH первого буферного раствора **4.01**. После установления стабильных показаний pH (обычно через 2...3 минуты, после погружения электрода в раствор) нажимают кнопку **ЗАПИСЬ**.

После измерения стаканчик, мешалку и измерительный электрод тщательно ополаскивают дистиллированной водой, а затем несколько раз буферным раствором, pH которого планируют измерить следующим, например буферный раствор с pH=6.86. Затем повторяют вышеописанный алгоритм для оставшихся буферных растворов по вышеописанной методике, не забывая ополаскивать стаканчик и электрод дистиллированной водой перед следующим измерением.

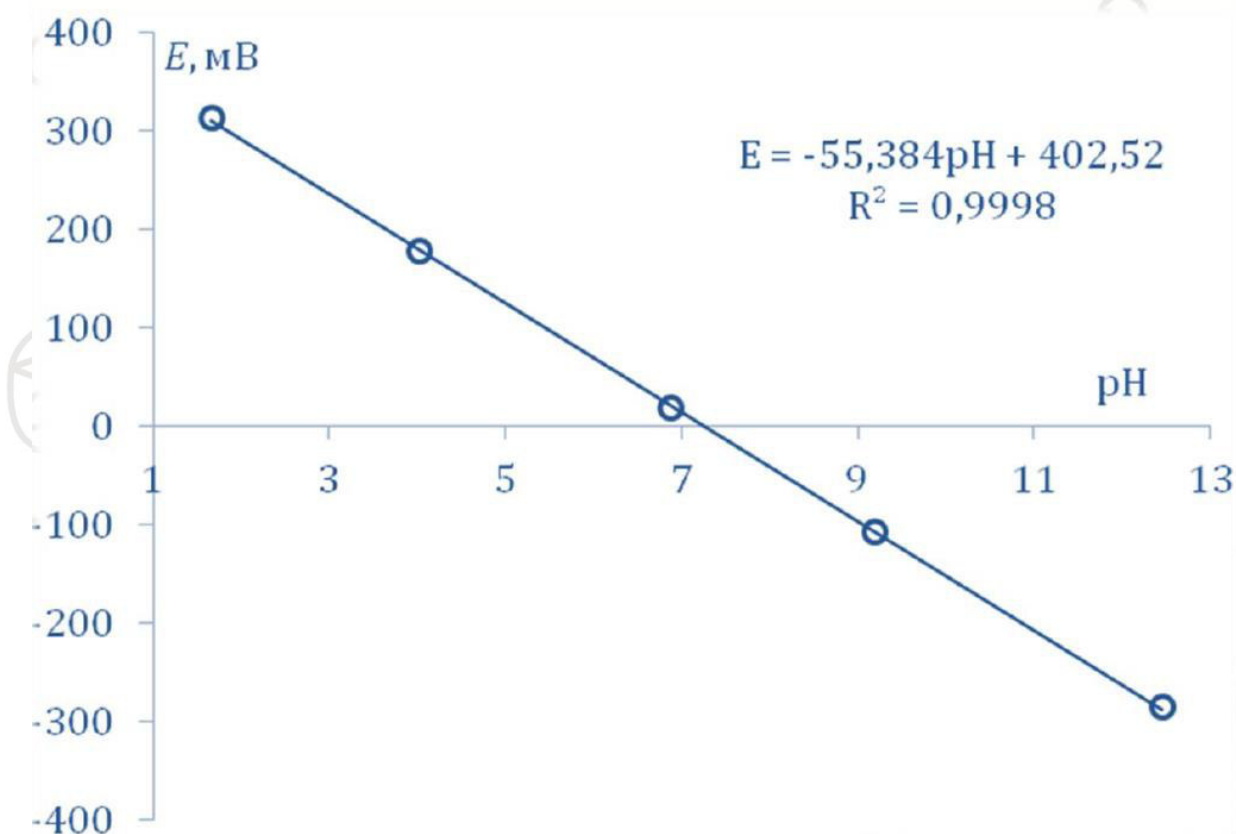
После измерения потенциала стеклянного электрода для всех трёх буферных растворов необходимо произвести дальнейшую обработку экспериментальных данных в компьютерной программе, поддерживающей работу с графиками, например, MS Excel. По оси абсцисс откладывают pH буферного раствора, а по оси ординат — соответствующие значения измеренного потенциала. Затем правой кнопкой мыши кликают по построенному графику и добавляют линию тренда, соответствующую линейной аппроксимации полученных точек.

На график добавляют уравнение аппроксимации и коэффициент детерминации R^2 . Если значение коэффициента детерминации более 0.99, то градуировочный график считают удовлетворительным, в противном случае необходимо повторить эксперимент, с большей тщательностью, а также убедиться в свежести и правильности приготовления буферных растворов.

Из уравнения линейной аппроксимации определяют параметры калибровки E_0 и b . Далее вводят в окне калибровки

модуля соответствующие параметры (по умолчанию крутизна/угловой коэффициент (k)=0.059, сдвиг (b)=0.400). Калибровка закончена.

Ниже представлен градуировочный график, построенный по пяти точкам соответствующим пяти буферным растворам 1.65, 4.01, 6.86, 9.18 и 12.45.



Опыт №1. Определение изоэлектрической точки альбумина

Приготовление 0,2М раствора $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Берут навеску массой 71,628 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и насыпают в колбу объемом 1000 мл, доливают 200-300 мл дистиллированной воды и перемешивают до растворения, затем доливают воды до метки.

Приготовление 0,1М раствора лимонной кислоты.

Для безводной лимонной кислоты берут 19,213 г на литр воды.

Для моногидрата лимонной кислоты берут 21,014 г на литр воды.

Приготовление 1% раствора альбумина.

Навеску 1 г альбумина насыпают в стакан 50-100 мл, затем доливают 40-50 мл дистиллированной воды, нагретой до 30-40°C и тщательно перемешивают до растворения белка. Содержимое стаканчика переливают в мерную колбу, стаканчик несколько раз ополаскивают дистиллированной водой, сливая содержимое в колбу с раствором. Затем доводят объем воды в колбе до метки.

Перемешивание проводят аккуратно, избегая большого пенообразования.

Для определения изоэлектрической точки альбумина готовят буферные смеси, для чего в шесть стаканчиков на 50 мл наливают растворы гидрофосфата натрия и лимонной кислоты в количествах, указанных в таблице:

№ стаканчика	Объем 0.2 моль/л Na_2HPO_4 , мл	Объем 0.1 моль/л лимонной кислоты, мл	pH буфера
1	2.5	7.5	3.2
2	3.4	6.6	3.7
3	4.1	5.9	4.2
4	4.8	5.2	4.7
5	5.4	4.6	5.2
6	6.6	3.4	5.7

В каждый стаканчик к 10 мл буферной смеси добавляют по 5 мл 1% раствора альбумина и по 20 мл этилового спирта в качестве водоотнимающего средства. Через 30...40 минут

определяют рН и оптическую плотность содержимого всех шести стаканчиков, погружая фотоколориметр в надосадочную жидкость, не допуская взвеси.

Для этого на рабочую поверхность лабораторного модуля устанавливают стаканчик и помещают в него магнитную мешалку. Фотоколориметр и рН-электрод фиксируют на лапках штатива на такой высоте, чтобы измерительная часть датчиков располагалась по центру стакана. рН-электрод подключают к рН-метру. Датчики подключают к учебно-лабораторному модулю с помощью соединительных проводов.

Подключают учебно-лабораторный модуль к сети. Выбирают тип эксперимента **Одиночное измерение**. На вкладке **Устройства** выбирают **Фотоколориметр**, **рН-метр** и **Мешалку**. При измерении оптической плотности рекомендуется дополнительно включать перемешивание раствора. Следует убедиться, что в измерительной части фотоколориметра нет пузырей воздуха. Если пузыри всё же образовались, то удалить их можно поднимая в воздух и опуская вновь в раствор измерительную часть датчика. Результаты измерения можно видеть во вкладке **Измерение**.

Фотоколориметр калибруют по раствору: смесь 2,5 мл гидрофосфата натрия 0,2М+7,5 мл 0,1М лимонной кислоты+5 мл дистиллированной воды+20мл этанола. Методика калибровки представлена в паспорте датчика и в Работе №2 данного методического пособия.

Перед измерениями показаний оптической плотности растворов альбумина, содержимое стаканчиков перемешивают до однородности.

Через несколько минут, когда значение оптической плотности и показателя кислотности рН перестанут изменяться, фиксируют результат нажатием кнопки **ИЗМЕРИТЬ**. Аналогично проводят измерение оптической плотности и рН растворов для других стаканчиков. Просмотреть результаты измерений можно

во вкладке **Результаты**. Определить изоэлектрическую точку можно графическим способом во вкладке **Графики**. Результаты измерений записывают в тетрадь или переносят в электронную таблицу Excel, в которой удобно обрабатывать экспериментальные данные.

Примечание. Из-за неоднородности раствора данные фотокolorиметра могут не остановиться на одном значении и варьироваться в реальном времени. В таком случае, запоминается максимальное значение датчика и фиксируется точка, следующая за максимальным значением.

По результатам измерений строят график зависимости оптической плотности от pH раствора, где ось абсцисс – pH, а ось ординат – D, оптическая плотность.

Построение графика.

Выбирается диапазон точек, по нему строится точечная диаграмма, затем выбирается линия тренда – полиномиальная.

В том же окне линии тренда выбрать «показывать уравнение на диаграмме», при необходимости продлить график – выбрать нужное значение прогноза.

Затем графически или математически определяется изоэлектрическая точка белка, которая является вершиной параболы, причем, нам достаточно значения pH (x_0 вершины).

Определяем значение x_0 вершины параболы ($y = ax^2 + bx + c$).

$$x_0 = \frac{-b}{2a}$$

Опыт №2. Определение изоэлектрической точки желатина.

Примечание. Изоэлектрическая точка желатина полученного кислотным способом лежит в диапазоне значений рН от 8,0 до 9,0 (желатин марки А), а щелочным способом – рН от 4,8 до 5,4 (желатин марки Б). Поэтому важно обращать внимание на марку исследуемого желатина.

Растворы ацетата натрия и уксусной кислоты готовят по ГОСТ 4919.2-77.

Приготовление 0,2М раствора $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Навеску тригидрата ацетата натрия массой 27,216 г насыпают в мерную колбу 1000 мл, приливают 200-300 мл дистиллированной воды и перемешивают до растворения соли, затем доливают воды до метки.

Приготовление раствора 0,2М CH_3COOH .

12,010 г ледяной уксусной кислоты (концентрации 99-100%) растворяют в воде, и объем раствора доводят водой до 1 л в мерной колбе.

Приготовление раствора 1% раствора желатина.

Готовят аналогично раствору альбумина из предыдущего опыта.

Приготовление раствора 0,4% раствора танина.

Навеску танина массой 0,4 г ссыпают в колбу 100 мл и растворяют в небольшом количестве воды, затем доливают воды до метки.

Для определения изоэлектрической точки желатина готовят буферные смеси, для чего в пять стаканчиков на 50 мл наливают растворы ацетата натрия и уксусной кислоты в количествах, указанных в таблице:

№ стаканчика	Объем 0.2 моль/л CH ₃ COONa, мл	Объем 0.2 моль/л CH ₃ COOH, мл	pH буфера
1	2.0	18.0	3.8
2	4.0	16.0	4.2
3	10.0	10.0	4.8
4	16.0	4.0	5.4
5	18.0	2.0	5.7

В каждый стаканчик к 20 мл буферной смеси добавляют по 5 мл 1% раствора желатина и по 10 мл танина. Через 30...40 минут определяют pH и оптическую плотность содержимого всех шести стаканчиков, погружая фотоколориметр в надосадочную жидкость, не допуская взвеси.

также как в опыте №1.

Фотоколориметр в данном опыте калибруют по дистиллированной воде.

Опыт №3. Определение изоэлектрической точки казеина

Приготовление 0,4% раствора казеина в 0,2М растворе ацетата натрия.

Раствор ацетата натрия готовят аналогично предыдущему опыту. Навеску казеина массой 0,4 г насыпают в мерную колбу 100 мл и заливают 60-80 мл 0,2М раствором ацетата натрия и оставляют набухать при температуре 20-25° С в течение 2 ч. Затем добавляют 1,6 г тетрабората натрия, доливают водой до метки, перемешивают и ставят на водяную баню при температуре 45-60° С на 30-40 минут до полного растворения казеина, периодически перемешивая, не допуская сворачивания белка.

Для определения изоэлектрической точки казеина в семь стаканчиков на 50 мл наливают 0,2М раствор уксусной кислоты, доливают воды и 0,4% раствор казеина в 0,2М растворе ацетата натрия в количествах, указанных в таблице:

№ стаканчика	Объем 0.2 моль/л CH_3COOH , мл	Объем воды, мл	Объем 0,4% раствора казеина в 0,2М растворе CH_3COONa , мл	pH смеси
1	32	8	4	3,8
2	16	24	4	4,1
3	8	32	4	4,4
4	4	36	4	4,7
5	2	38	4	5,0
6	1,2	38,8	4	5,3
7	0,6	39,4	4	5,6

Через 30...40 минут определяют pH и оптическую плотность содержимого всех семи стаканчиков также как в опыте №1, погружая фотоколориметр в надосадочную жидкость, не допуская взвеси.

Фотоколориметр в данном опыте калибруют по дистиллированной воде.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

При оформлении отчета по лабораторной работе рекомендуется представить экспериментальные данные в виде таблиц и графиков. Выводы по лабораторной работе должны содержать заключение о значении pH, соответствующем изоэлектрической точке каждого из исследовавшихся белков.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5. КОАГУЛЯЦИЯ ЖЕЛАТИНА ПУТЕМ ДЕГИДРАТАЦИИ ЕГО СПИРТОМ В ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Отсутствие заряда у дисперсной фазы соответствует изоэлектрическому состоянию, в котором белки обладают наименьшей устойчивостью, наименьшей вязкостью, минимальным осмотическим давлением и наименьшей способностью к набуханию.

Молекулы белковых веществ настолько велики, что в растворе обладают коллоидными свойствами. В растворах эти молекулы способны диссоциировать на ионы. Так, строение коллоидной частицы белка может быть представлено формулой:



При избытке ионов водорода, преобладают положительно заряженные молекулы, в щелочной же среде — белок имеет отрицательный заряд.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Исследовать процесс коагуляции белка путем дегидратации спиртом в изоэлектрической точке, установить наличие заряда при различных значениях pH дисперсионной среды.

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»
- Сетевой кабель
- Штатив для пробирок

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Пробирки, 9 шт
- Водный раствор CH_3COONa , 0.1 моль/л
- Водный раствор CH_3COOH , 0.1 моль/л
- Водный раствор CH_3COOH , 1.0 моль/л
- Водный раствор желатина, 1.0% масс.
- Этиловый спирт (абсолютированный)
- Промывалка с дистиллированной водой

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Готовят девять чистых сухих пробирок, установленных в ряд в штативе лабораторного модуля. Пробирки нумеруют и добавляют указанные в таблице ниже растворы:

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем 0.1 моль/л CH_3COONa , мл	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Объем 0.1 моль/л CH_3COOH , мл	0.12	0.25	0.50	1.00	2.00	4.00	—	—	—
Объем 1.0 моль/л CH_3COOH , мл	—	—	—	—	—	—	0.80	1.60	3.20
Объем дист. воды, мл	3.88	3.75	3.50	3.00	2.00	—	3.20	2.40	0.80
Объем 1% р-ра желатина, мл	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
рН смеси	6.0	5.6	5.3	5.0	4.7	4.1	4.1	3.8	3.5

Растворы ацетата натрия и желатина отмеривают пипетками. Приготовленные в соответствии с таблицей смеси имеют равные объемы по 8 мл, следовательно, концентрация желатина во всех пробирках одна и та же.

Приливают из бюретки этиловый спирт сначала в пробирку № 5 (содержащую желатин в изоэлектрическом

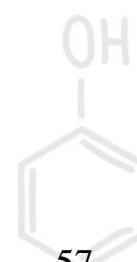
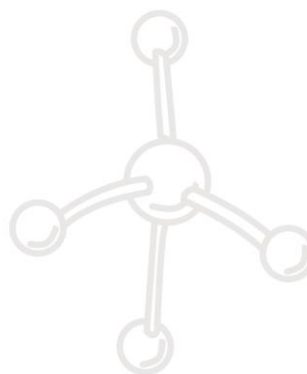
состоянии при $pH=4.7$) до начала легкого помутнения. Затем точно такое же количество его добавляют во все другие пробирки при помешивании.

Результаты наблюдают спустя 30...40 минут, когда заметно усилится помутнение в пробирке №5 и начинается помутнение в соседних с ней пробирках. С течением времени образуются хлопья. Этот опыт иллюстрирует теорию устойчивости гидрофильных коллоидов.

Устойчивость последних зависит от двух факторов – заряда и гидратации. В данном опыте в изоэлектрической точке коллоид лишен заряда: следовательно, его устойчивость обуславливается только наличием гидратированных частиц. Если к такому коллоиду прибавить водоотнимающее вещество, например этиловый спирт, то происходит дегидратация и коллоид, лишенный последнего фактора устойчивости, выпадает в осадок (проб. №5).

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

Коллоид, находящийся в состоянии, близком к изоэлектрическому, еще обладает некоторой устойчивостью после дегидратации, но через некоторое время под влиянием находящихся в растворе электролитов выпадает в осадок (пробирки №3, №4, №6 и №7). В пробирках, в которых коллоидные частицы имеют достаточно большой заряд, спирт, несмотря на его дегидратирующее действие, не может вызвать коагуляцию (пробирки №1 и №9).



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Электрокинетический потенциал (ξ -потенциал) является одним из важнейших параметров ДЭС — однозначной характеристикой электрических свойств границы раздела фаз. Знак и значение ξ -потенциал широко используется для характеристики электрических свойств поверхностей при рассмотрении адсорбции, адгезии, агрегативной устойчивости дисперсных систем, структурообразования в материалах и других важных процессов.

Дзета-потенциал определяется при помощи электрокинетических явлений, наибольшее распространение из которых получили электрофорез и электроосмос. Величину электрокинетического потенциала можно рассчитать по уравнению Гельмгольца–Смолуховского:

$$\xi = \frac{\eta U}{\varepsilon \varepsilon_0 H}.$$

где η — вязкость среды ($\text{Н} \times \text{с} / \text{м}^2$); ε — диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 — электрическая постоянная, равная $8.85 \times 10^{-12} \text{ Ф/м}$; U — линейная скорость перемещения частиц (м/с); H — градиент внешнего электрического поля (В/м). Подставляя в это уравнение значение вязкости и диэлектрической проницаемости для воды ($\eta = 0,01$ пуаз, $\varepsilon = 81$), получим

$$\xi = 1.4 \times 10^6 \frac{U}{H}.$$

Опытные значения электрофоретической скорости обычно достигают $\approx 5.0 \times 10^{-8} \text{ м}^2 / (\text{с} \cdot \text{В})$, а электрокинетического потенциала — до 100 мВ. Экспериментально определенные

значения подвижности оказываются меньше расчетных. Это несовпадение определяется в основном двумя эффектами, не учтенными при выводе уравнения: релаксационным и электрофоретическим торможениями. Релаксационный эффект проявляется в нарушении симметрии диффузного слоя вокруг частицы при движении фаз в противоположные стороны. При этом возникает внутреннее электрическое поле, направленное против внешнего поля.

Электрофоретическое торможение обусловлено сопротивлением движению частицы обратным потоком противоионов, которые увлекает за собой жидкость. Кроме того, электрофоретическая скорость зависит от размера частиц и толщины диффузного слоя.

Таким образом, значения дзета-потенциала, рассчитанные по уравнению Гельмгольца–Смолуховского, не совпадают с его действительным значением, но все это не мешает использовать дзета-потенциал как сравнительную характеристику двойного электрического слоя.

Существует два способа определения скорости электрофореза: микроскопический и макроскопический, или метод передвигающейся границы.

Первый метод заключается в непосредственном измерении скорости движения частицы под ультрамикроскопом. Метод макрофореза (или просто электрофореза) заключается в следующем. Коллоидный раствор помещают в U-образную трубку, сверху наливают разбавленный раствор некоагулирующего электролита, так называемую боковую жидкость, и наблюдают за скоростью перемещения границы раздела золь–боковая жидкость под действием приложенной к раствору разности потенциалов.

В одном колене трубки граница раздела поднимается, так как коллоидные частицы переходят в боковую жидкость, в

другом – опускается, так как частицы перемещаются вглубь коллоидного раствора.

Боковая жидкость необходима для создания границы раздела. При выборе боковой жидкости к ней предъявляются следующие требования:

1. Боковая жидкость не должна содержать коагулирующих ионов и по своему составу должна быть близка к межмицеллярной жидкости, иначе при переходе частиц золя в боковую жидкость будет меняться толщина диффузного слоя и, следовательно, электрокинетический потенциал (будет меняться электрофоретическая скорость).

2. Для получения четкой границы раздела необходимо, чтобы электропроводность боковой жидкости была равна или немного больше электропроводности золя. Выполнение этого требования важно еще и потому, что облегчает расчеты, так как падение потенциала в электрофоретической трубке будет происходить равномерно и градиент потенциала как в золе, так и в боковой жидкости будет иметь одинаковое значение. Наилучшей боковой жидкостью является интермицеллярная жидкость.

Электрофоретическая скорость рассчитывается следующим образом:

$$U = \frac{h}{t},$$

где h – путь, пройденный границей раздела, м; t – время, с.

Если электропроводность золя и боковой жидкости примерно одного порядка, то градиент потенциала внешнего электрического поля может быть найден:

$$H = \frac{E}{l}.$$

где E – внешняя разность потенциалов, В; l – расстояние между электродами, м.

Если боковая жидкость имеет удельную электропроводность, сильно отличающуюся от удельной электропроводности золя, то для подсчета градиента потенциала необходимо знать эти величины, а также расстояние между границами золя. В этом случае расчет H ведут на основании следующих рассуждений.

Полное падение потенциала складывается из двух величин:

$$E = Hl_3 + H_0(l - l_3).$$

где Hl_3 – падение потенциала в коллоидном растворе; $H_0(l - l_3)$ — падение потенциала в боковой жидкости.

Так как сила тока во всех участках одинакова, то по закону Ома

$$\frac{Hl_3}{R_3} = \frac{H_0(l - l_3)}{R_0}.$$

где R_3 и R_0 — сопротивление золя и боковой жидкости; H_0 — градиент потенциала в боковой жидкости.

R связано с удельным электрическим сопротивлением следующим соотношением

$$R_3 = \rho \frac{l_3}{S}, \quad R_0 = \rho \frac{l - l_3}{S}.$$

где ρ_3 и ρ_0 удельные сопротивления золя и боковой жидкости, S – поперечное сечение электрофоретической трубки.

Таким образом,

$$\frac{H}{\rho_3} = \frac{H_0}{\rho_0}, \text{ откуда } H_0 = H \frac{\rho_0}{\rho_3}.$$

Находим градиент потенциала H в коллоидном растворе

$$H = \frac{E}{\frac{\kappa_3}{\kappa_0}(l - l_3) + l_3}.$$

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить электрокинетический потенциал золя гидроксида железа методом электрофореза

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»
- Сетевой кабель
- Источник высокого напряжения
- Соединительный провод «2 крокодила»
- Электроды из нержавеющей стали, 2 шт.

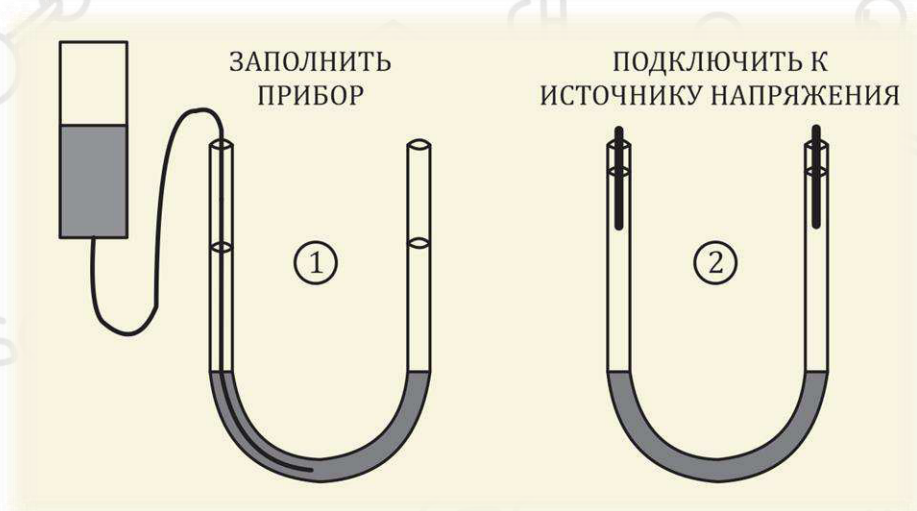
РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Химический стакан на 100 мл, 2 шт.
- U-образная трубка
- Коническая колба 100 мл
- Шприц 10 мл
- Силиконовая трубка диаметр 5-6 мм, длина 10-15 см
- Пипетка Пастера 1 мл
- Водный раствор хлорида аммония NH_4Cl , 1%
- Водный раствор хлорида железа (III), 5%

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Для изучения электрофореза используют прибор, изображенный ниже.

Приготовление золя гидроксида железа (III) описано в работе № 2, с той разницей, что для данной работы он готовится из 5%-ного раствора треххлористого железа.



Он представляет собой U-образную трубку и воронку с капиллярной трубкой. Работу проводят в следующем порядке. Прибор для электрофореза тщательно промывают дистиллированной водой. В трубку наливают небольшое количество боковой жидкости (1%-ный раствор хлорида аммония) примерно до половины высоты трубки.

Собирают устройство для ввода золя. На шприц 10 мл без иглы надевается силиконовая трубка 5-6 мм диаметром, к другому концу которой прикрепляется отрезанный кончик пипетки Пастера 1-3 мл. В шприц набирается золь, подсоединяется к силиконовой трубке с пипеткой. Перед опусканием ее в боковую жидкость необходимо спустить воздух из трубки.

Для трубок малого объема достаточно одной пипетки Пастера.

Затем аккуратно опускают устройство в центр U-трубки и по каплям вносят золь. После заполнения - крайне аккуратно вытаскивают трубку, не расплескав золь в боковой жидкости. Подождать 2-3 мин для оседания золя.

Можно использовать воронку или капельницу, к которой прикреплена пережатая трубка с иглой, которую опускают в боковую жидкость, регулируя нажатие трубки, сливают золь.

Скорость заполнения должна составлять 1...2 мм в минуту. Чем медленнее вливается золь, тем четче будет граница золь-боковая жидкость.

После заполнения трубки коллоидным раствором уровень коллоидного раствора должен быть выше криволинейных участков U-образной трубки.

Затем медленно и осторожно опускают электроды в боковую жидкость на расстояние 4-5 см от границы золя, глубина погружения в боковую жидкость – не менее 1 см.

Подключают электроды к высоковольтному источнику постоянного тока. Отметив начальное положение границы раздела золь—боковая жидкость, устанавливают напряжение 50 В. Наблюдают за скоростью опускания окрашенной границы в одном колене или за скоростью поднятия в другом за определенный промежуток времени.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

По полученным экспериментальным данным определяют электрокинетический потенциал и его знак для коллоидных частиц золя гидроксида железа по уравнению Гельмгольца-Смолуховского для электрофореза:

$$\zeta = \frac{h\eta l}{t\epsilon\epsilon_0 E},$$

где ζ - электрокинетический потенциал, В; η - вязкость среды, для водных растворов 0,001 Н·с/м²; ϵ - диэлектрическая проницаемость среды, для водной среды равная 81; ϵ_0 - электрическая константа равная 8,85·10⁻¹²; h - смещение границы золь боковая жидкость, м; t - время электрофореза, с; l - расстояние между электродами, м; E - приложенная разность потенциалов, В.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДсорбЦИИ ПАВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Методы определения поверхностного натяжения

Существующие методы определения поверхностного натяжения разделяют на три основные группы:

I. Статические методы:

- 1) метод капиллярного поднятия;
- 2) метод лежащей или висящей капли.

II. Полустатические методы:

- 1) метод максимального давления образования пузырька или капли;
- 2) метод отрыва кольца или рамки;
- 3) метод взвешивания и счета капель.

III. Динамические методы:

- 1) метод капиллярных волн;
- 2) метод колеблющихся струй.

В основе большинства статических и полустатических методов измерения поверхностного натяжения лежит метод капиллярности с основополагающим уравнением Лапласа. Наиболее теоретически разработанные методы связаны с измерением разности давлений по обе стороны поверхности раздела фаз, т.е. капиллярного давления. Поскольку кривизну поверхности измерить трудно, то ее оценивают на основании других параметров, например, связывая ее с радиусом капилляра, формирующего мениск.

Для правильного выбора метода исследования растворов мицеллообразующих полукolloидных, высокомолекулярных и

типичных коллоидных поверхностно-активных веществ (сапонин, высшие гомологи ПАВ, красители, белковые вещества) решающее значение имеет учет явлений, определяющих кинетику достижения равновесных значений поверхностного натяжения. Эта кинетика вызывается малой скоростью процесса формирования адсорбционных слоев, связанной с медленной диффузией сложных молекул из объема к поверхности, ориентацией их в поверхностном слое (двумерная миграция), явлениями коллоидного старения.

Явления старения связаны с появлением в адсорбционном слое и прилегающих к нему слоях жидкости сплошной сетчатой (гелеобразной) структуры с явно выраженными упругопластичными вязкими свойствами.

Если эти свойства достаточно сильно развиты, то пленка становится упругой (твердой) и любые измерения поверхностного натяжения, требующие достаточной подвижности поверхности раздела, становятся неосуществимыми. Поэтому, чтобы получить в таких растворах истинные равновесные значения поверхностного натяжения, лучше пользоваться статическими методами. Однако и некоторые полустатические методы (как, например, метод наибольшего давления пузырька или капли) вполне пригодны для этой цели, обладая при этом преимуществом простоты и удобства измерений.

Метод максимального давления образования пузырька

Измеряемой величиной в этом методе является максимальное давление, необходимое для продавливания пузырька воздуха через капилляр, опущенный в исследуемую жидкость. При этом измерения необходимо проводить таким образом, чтобы время формирования новой поверхности (пузырька) было достаточным для установления адсорбционного равновесия. Для обычных низкомолекулярных ПАВ статические значения σ , отвечающие адсорбционному

равновесию, достигаются менее чем за минуту. В растворах ПАВ более сложной структуры время, соответствующее статическим значениям составляет 1...3, а иногда 10 минут и более.

Если в жидкость выдавливается пузырек воздуха из капиллярной трубки, то условие равновесия давлений в любой точке поверхности пузырька запишется следующим образом:

$$P = P_{\text{гидр}} + P_{\text{кап}} = P_{\text{гидр}} + \frac{2\sigma}{R},$$

P — внешнее давление, приложенное к жидкости в капилляре;

$P_{\text{гидр}}$ — гидростатическое давление, соответствующее погружению капилляра под плоскую поверхность жидкости;

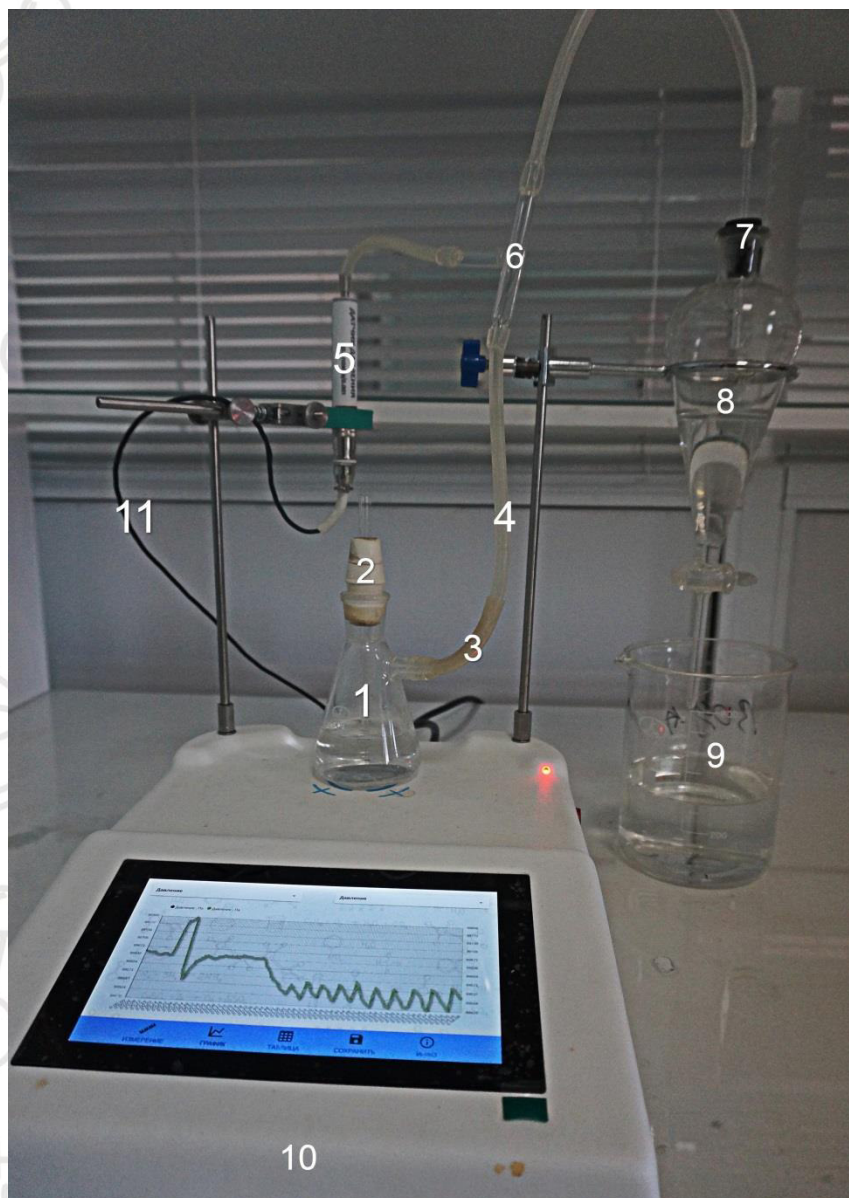
$P_{\text{кап}}$ — капиллярное давление на вогнутой со стороны жидкости поверхности образующего пузырька;

R — радиус пузырька.

Измерение поверхностного натяжения методом наибольшего давления образования пузырька воздуха производится в приборе П. А. Ребиндера.



Схема прибора для измерения поверхностного натяжения



Фотография собранной установки.

1 – Колба Бунзена; 2 – пробка с капилляром; 3 – переходник для соединительной трубки; 4 – соединительная трубка; 5 – датчик давления; 6 – стеклянный тройник; 7 – пробка с газоотводной трубкой; 8 – делительная воронка; 9 – ёмкость для слива жидкости; 10 – модуль «Коллоидная химия»; 11 – соединительный провод датчика.

Главная часть измерительной установки — капиллярный кончик, погружаемый в исследуемую жидкость так, чтобы он только касался поверхности. Глубина погружения капилляра должна быть близка к нулю для того, чтобы исключить гидростатическое давление. В пространстве над жидкостью в вакуумной пробирке с помощью насоса или аспиратора создается разрежение, и атмосферное давление выдавливает пузырек из капиллярного кончика. Для образования пузырька необходимо преодолеть гидростатическое и капиллярное давление.

Уравнение равновесия давлений показывает, что внешнее давление, уравнивающее $P_{\text{гидр}}$ и $P_{\text{кап}}$, должно изменяться по мере роста пузырька. По мере увеличения давления этот пузырек растёт, меняя свою форму и радиус кривизны. Вначале радиус кривизны пузырька велик. По мере роста пузырька радиус кривизны его поверхности уменьшается, достигая минимальной величины. В этот момент радиус кривизны пузырька R равен радиусу капилляра r , а затем снова начинает возрастать. При этом величина P и $P_{\text{кап}}$ должны проходить через максимум.

При увеличении внешнего давления в системе пузырек будет находиться в устойчивом состоянии (давление воздуха на стенку пузырька уравнивается давлением со стороны стенки пузырька), пока внешнее давление не достигает максимального давления при $R = r$. Дальнейшее увеличение внешнего давления приводит к увеличению радиуса кривизны пузырька и уменьшению давления со стороны стенки пузырька, которое уже не может уравнивать внешнего давления. Пузырек приходит в неустойчивое состояние — он быстро расширяется и отрывается от капилляра.

На манометре этот процесс регистрируется так: давление постепенно увеличивается, достигая максимума, затем резко падает и снова медленно нарастает — это и отвечает образованию, увеличению в объеме и отрыву пузырька. Максимальному давлению соответствует образования пузырька

в капилляре. Для повышения точности отсчета разности уровней используются лупы, катетометры или наклонные манометры.

Таким образом, максимальное давление, необходимое для образования пузырька, определяется тем максимальным значением капиллярного давления, которое возникает в процессе образования пузырька (при $R = r$), поэтому поверхностное натяжение можно определить по формуле

$$\sigma = \frac{P_{\max} r}{2},$$

Данный метод определения поверхностного натяжения удобнее использовать как относительный, чтобы избежать определения радиуса капилляра. Для двух жидкостей, одна из которых является эталонной с известным поверхностным натяжением при определении давления с одним и тем же капиллярным кончиком

$$\sigma_{\text{этал}} = \frac{P_{\max, \text{этал}} r}{2}.$$

Путем деления первого уравнения на второе, получаем

$$\sigma = P_{\max} \frac{\sigma_{\text{этал}}}{P_{\max, \text{этал}}},$$

где $\sigma_{\text{этал}}$ – коэффициент поверхностного натяжения воды, 0,073 Н/м; $P_{\max}$ – максимальное давление пузырька в исследуемой жидкости (разница между средним атмосферным давлением и давлением отрыва пузырька); $P_{\max, \text{этал}}$ – максимальное давление пузырька в эталонной жидкости.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Измерить поверхностное натяжение и построить изотерму адсорбции для водных растворов ПАВ на границе с воздухом, определить площадь поперечного сечения и осевую длину молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»
- Сетевой кабель
- Датчик давления
- Соединительный провод к датчику
- Кольцо для штатива

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Серия водных растворов ПАВ, например, додецилсульфата натрия разной концентрации в диапазоне 0,01-0,5 моль/л
- Мерные колбы с пришлифованной крышкой на 100 мл
- Промывалка с дистиллированной водой
- Стекланный тройник – 1 шт.
- Колба Бунзена – 1 шт.
- Делительная воронка – 1 шт.
- Силиконовая соединительная трубка диаметром 5-6 мм – 3 шт.
- Силиконовый переходник диаметром 9-10 мм – 1 шт.
- Пробка с капилляром или пробка-пипетка со шлифом 19/20 – 1 шт.
- Пробка с газоотводной трубкой – 1 шт.
- Емкость для слива жидкости – 1 шт.

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Проведение работы представлено на видео и доступно по ссылке https://www.youtube.com/watch?v=exPpSmM_-n8.

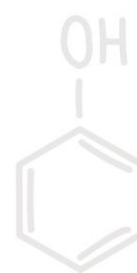
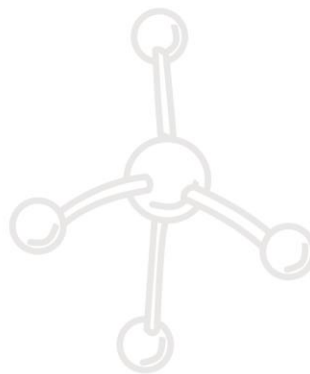
В лабораторной работе используют относительный метод определения поверхностного натяжения, чтобы избежать определения радиуса капилляра. Сначала проводят эксперимент по определению максимального давления пузырька для

жидкости с известным значением поверхностного натяжения, а затем для жидкостей с неизвестным значением σ .

Исследуемую жидкость наливают в колбу Бунзена и опускают пробку с капилляром (пробкой-пипеткой) в вертикальном положении так, чтобы он был погружен в жидкость не более чем на 0.2-0.5 мм. Отвод колбы Бунзена соединяют силиконовой трубкой через переходник большего диаметра с датчиком давления (с помощью тройника и соединительной трубки) и делительной воронкой, заполненной водой. Собранный установка представлена на фотографии выше.

Скорость вытекания жидкости из делительной воронки определяет скорость образования пузырька. Регулируя скорость вытекания жидкости из воронки, добиваются такой разницы между давлением внутри капилляра и атмосферным, чтобы через погруженный капиллярный кончик проскакивал пузырек воздуха с периодичностью не чаще 1 пузырька в 20..30 с. После установления стабильной скорости проскакивания пузырька в капилляре проводят измерение максимального давления образования пузырька.

Рекомендация. Измерения начинают до закрывания пробкой делительной воронки, чтобы зафиксировать атмосферное давление, подождать 10-15 точек. Лучше заранее настроить скорость прохождения пузырька, вытащить пробку из воронки, подождать установления атмосферного давления, запустить измерения, подождать 10-15 точек и вставить пробку в воронку. Текущее атмосферное давление должно отображаться на графике





Пример графика по эталонной жидкости

Опыт №1. Определение максимального давления пузырька в эталонной жидкости

Датчик давления подключают к учебно-лабораторному модулю с помощью соединительного провода. Подключают учебно-лабораторный модуль к сети. Выбирают тип эксперимента **Кинетика**. На вкладке **Устройства** выбирают **Датчик давления**. На вкладке Режим измерения выбирают **Кинетика**, поскольку необходимо определить максимальное во времени давление пузырька. Результаты измерения можно видеть во вкладке **Измерение**.

На вкладке **Измерение** задают интервал измерений **1** раз в секунду, а общее количество точек **250-300**. Далее нажимают кнопку **ЗАПИСЬ**. По завершении записи данных просмотреть результаты измерений можно во вкладке **Результаты**. Определить точку, соответствующую максимуму давления можно графическим способом во вкладке **Графики**. Результаты измерений записывают в тетрадь или переносят в электронную таблицу Excel, в которой удобно обрабатывать экспериментальные данные.

Опыт №2. Определение максимального давления пузырька в исследуемых растворах ПАВ

Пробирку, пипетку с капилляром, колбы для растворов после исследования поверхностного натяжения дистиллированной воды можно дополнительно ничем не промывать. Пробирку вместо дистиллированной воды заполняют раствором ПАВ с наименьшей концентрацией и проводят измерение максимального давления образования пузырька аналогичным способом, описанным в опыте №2. Далее переходят к измерению максимального давления пузырька следующего раствора ПАВ по мере увеличения концентрации.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

Для определения поверхностного натяжения растворов ПАВ используют уравнение

$$\sigma = P_{\max} \frac{\sigma_{\text{этал}}}{P_{\max, \text{этал}}}.$$

Затем в крупном масштабе строят график зависимости поверхностного натяжения от концентрации ПАВ $\sigma = f(c)$. На основании уравнения Гиббса

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

где c – молярная концентрация раствора ПАВ, моль/л; T – температура, при которой происходит адсорбция, К; R – газовая постоянная 8,314 Дж/(моль·К); $\frac{d\sigma}{dc}$ – изменение поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации

вычисляют величины адсорбции при разных концентрациях ПАВ, наносят эти значения на график и получают адсорбционную изотерму.

Используя уравнение Ленгмюра (см. работу №3),

$$\frac{c}{A} = \frac{c}{A_{\infty}} + \frac{1}{KA_{\infty}},$$

графическим методом определяют предельную адсорбцию A_{∞} и вычисляют площадь, приходящуюся на каждую молекулу в насыщенном адсорбционном слое q и осевую длину молекулы δ :

$$q = A_{\infty} N_A, \quad \delta = A_{\infty} \frac{M}{\rho}$$

где N_A — постоянная Авогадро, 6.023×10^{23} моль⁻¹; M — молярная масса ПАВ, г/моль; ρ — плотность ПАВ, кг/м³.

Результаты измерений и расчетов сводят в таблицу, представленную ниже. В отчете кратко описывается методика измерения поверхностного натяжения, дается схема установки, подробно производят все расчеты, прилагаются таблицы и графики.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, образующиеся самопроизвольным диспергированием, являются лиофильными системами, они находятся в состоянии равновесия, обратимы и термодинамически устойчивы. Принято считать, что к термодинамически устойчивым (лиофильным) системам относятся растворы мицеллообразующих ПАВ, микроэмульсии и критические эмульсии.

Растворы мицеллообразующих ПАВ

Поверхностно-активные вещества не только снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, но и способны к самоорганизации, образуя в растворах наноразмерные ассоциаты, состоящие из десятков, сотен и даже тысяч мономерных молекул и ионов ПАВ. Эти ассоциаты были названы мицеллами (Дж. МакБен, 1913 г., от лат. *mīsa* – крошка).

Способностью к самоорганизации обладают не все ПАВ, а только те, которые имеют оптимальное соотношение гидрофобной (углеводородный радикал) и гидрофильной (полярная группа) частей, определяемое гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ).

Не существует в настоящее время термодинамически точного расчета, позволяющего найти величину ГЛБ (φ), исходя из строения и свойств молекулы ПАВ. В соответствии с полуэмпирическим подходом

$$\varphi = 7 + 0.36 \ln \frac{c_w}{c_0}.$$

где c_w и c_0 — растворимости ПАВ соответственно в воде и неполярном растворителе.

Численные значения φ для всех известных ПАВ составляют шкалу от 1 до 40, за единицу принимается ГЛБ олеиновой кислоты $C_{17}H_{35}COOH$, олеат натрия имеет $\varphi = 18$, а додецилсульфат натрия $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ $\varphi = 40$. Значения ГЛБ позволяют прогнозировать свойства ПАВ: так, число 7 является граничным между липофильными и гидрофильными ПАВ, способность к мицеллообразованию проявляется при $\varphi \geq 12...13$, это возможно, когда молекула ПАВ содержит 8...18 атомов углерода в радикале.

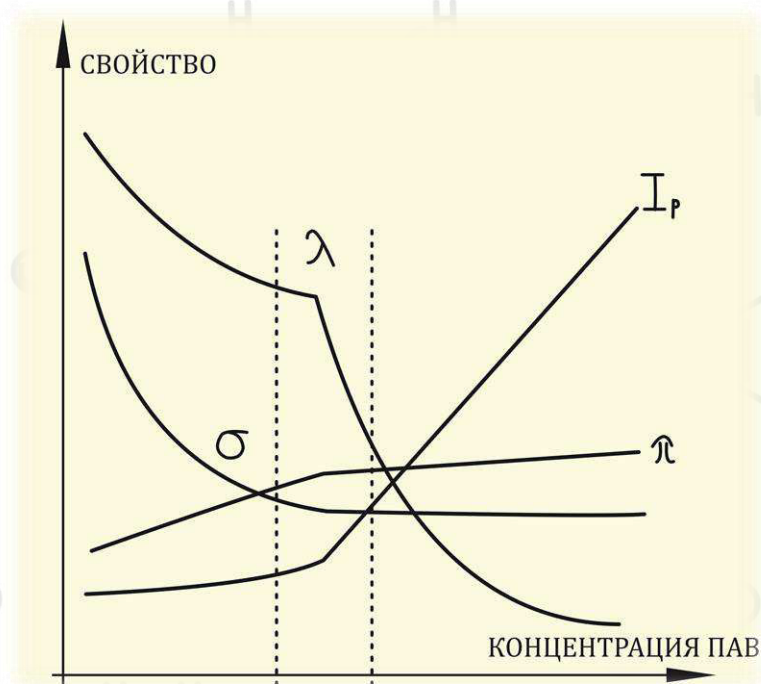
Возникновение в дисперсионной среде ассоциатов (мицелл) можно обнаружить по резкому изменению экспериментально измеряемых физико-химических свойств дисперсной системы при увеличении концентрации ПАВ. При достижении некоторой концентрации $c_{кр}$ наблюдается резкий рост светорассеяния; плавное уменьшение поверхностного натяжения при увеличении концентрации ПАВ (в соответствии с правилом Шишковского) при достижении $c_{кр}$ сменяется постоянством σ ; появляется резкий излом на кривых зависимости удельной и молярной электрической проводимости. Концентрацию $c_{кр}$, выше которой начинается мицеллообразование, называют критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

Можно считать, что ККМ — это диапазон концентраций, в котором зависимость многих свойств растворов ПАВ претерпевает существенные изменения. ККМ — это минимальная концентрация растворенного ПАВ, при которой можно экспериментально обнаружить коллоиднодисперсную фазу.

Значение ККМ зависит от многих факторов, прежде всего, от природы ПАВ. Для большинства ПАВ значения ККМ находятся в интервале $10^{-4}...10^{-1}$ моль/л, причем с увеличением длины

углеводородного радикала в гомологическом ряду ПАВ значения ККМ резко убывают. Наличие боковых цепей, двойных связей или ароматических групп также приводит к изменению ККМ.

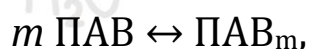
Температура оказывает существенное влияние на величину ККМ. Это связано с увеличением растворимости при повышении температуры, что приводит к образованию мицелл. Температуру, соответствующую началу образования мицелл, называют точкой Крафта.



Зависимость свойств водного раствора ПАВ от концентрации:

λ – молярная электропроводность; I_p – интенсивность рассеянного света; π – осмотическое давление; σ – поверхностное натяжение

В растворах мицеллярных ПАВ существует равновесие дисперсной фазы (мицелл) с молекулярным раствором. В простейшем случае (квазихимический подход) процесс образования мицелл можно описать подобно химической реакции:



где m – число агрегации (число молекул ПАВ в мицелле).

По закону действующих масс

$$K_M = \frac{c_{\text{миц}}}{c_M^m} = \frac{c_{\text{миц}}}{KKM^m},$$

K_M – константа равновесия процесса мицеллообразования; $c_{\text{миц}}$ – число моль мицелл, обнаруженных экспериментально; c_M – число моль неассоциированного ПАВ в растворе, равное KKM .

В соответствии с законами термодинамики изменение энергии Гиббса при мицеллообразовании в расчете на 1 моль ПАВ

$$\Delta G = -\frac{RT}{m} \ln K_{\text{миц}} = -RT \left(\frac{\ln c_{\text{миц}}}{m} - \ln KKM \right),$$

Так как в большинстве случаев

$$\frac{\ln c_{\text{миц}}}{m} \ll \ln KKM,$$

то

$$\Delta G \approx -RT \ln KKM,$$

С другой стороны,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

отсюда

$$\Delta H = -RT^2 \frac{d \ln KKM}{dT},$$

Таким образом, экспериментальное определение KKM позволяет рассчитать изменение энергии Гиббса, а изучение температурной зависимости KKM — определить тепловой эффект и изменение энтропии мицеллообразования.

Структура мицелл определяется правилом уравнивания полярностей. В прямых мицеллах неполярные углеводородные радикалы располагаются во внутренней части, образуя ядро мицеллы. Наружная часть мицеллы образована полярными группами и обращена в сторону полярной дисперсионной среды (водный раствор). В обратных мицеллах расположение ПАВ

диаметрально противоположно по сравнению с прямыми мицеллами. Ядро состоит из полярных групп, а в сторону неполярной дисперсионной среды обращены углеводородные цепи. Установлено существование разных форм мицелл в зависимости от концентрации ПАВ (полиморфизм мицелл).

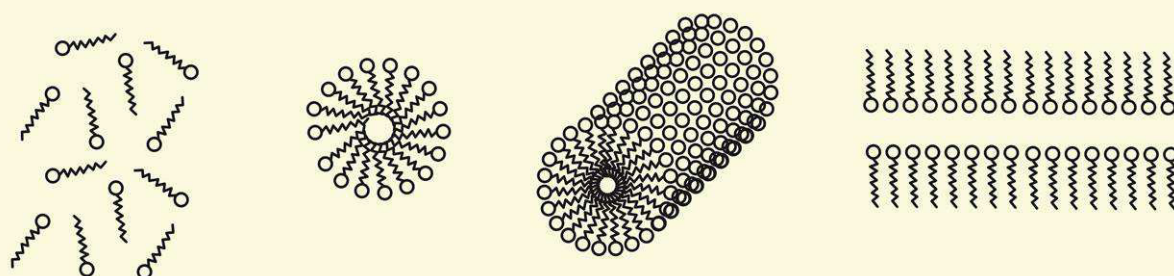
Процесс образования мицелл можно представить следующим образом:

$c < \text{ККМ}$: истинный раствор ПАВ;

$c = \text{ККМ}$: сферические мицеллы;

$c > \text{ККМ}$: цилиндрические (палочкообразные) мицеллы;

$c \gg \text{ККМ}$: пластинчатые мицеллы.



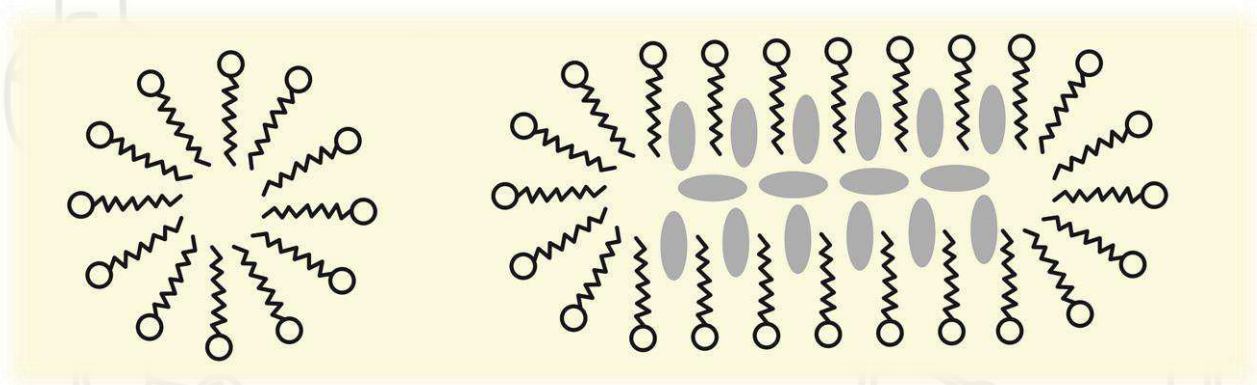
Полиморфизм мицелл ПАВ

Мицеллообразующие ПАВ обладают способностью к солюбилизации. Солюбилизация заключается в аккумуляровании мицеллами внутри себя значительного количества веществ, которые не растворяются в жидкой дисперсионной среде. Солюбилизацию называют коллоидным растворением. Прямые мицеллы солюбилизуют неполярные вещества, а обратные – полярные. Поглощенное мицеллами вещество называется солюбилизатом, а мицеллярная фаза – солюбилизатором.

Количественной характеристикой солюбилизации служит солюбилизационная емкость, которая равна числу молей

солюбилизата, приходящихся на один моль ПАВ, образующих данную мицеллу. Солюбилизационная емкость может быть достаточно большой. Так, растворимость углеводов в воде незначительна, например, для октана она составляет 0,0015%, а в 10%-ном растворе олеата натрия растворимость увеличивается до 2% (более чем на три порядка).

Солюбилизирующая способность мицелл и расположение солюбилизата в мицелле зависят от формы мицелл и природы солюбилизата. Предельные углеводороды концентрируются в ядре прямых мицелл, образуя нанокляп. Вода солюбилизируется в обратных мицеллах, аккумулируется их ядром.



Деформация прямой мицеллы при солюбилизации неполярной жидкости

Солюбилизация неполярных веществ в прямой мицелле вызывает ее удлинение с переходом, например, от эллипсоидной формы к цилиндрической.

Малополярные вещества (спирты с короткой углеводородной цепью) при солюбилизации располагаются вблизи оболочки, при удлинении углеводородного радикала солюбилизиат перемещается в ядро мицеллы.

Кондуктометрическое определение ККМ основано на определении концентрационной зависимости электропроводности растворов ионогенных ПАВ. В области

концентраций до ККМ зависимость удельной электропроводности от концентрации ПАВ соответствуют аналогичным зависимостям для растворов средних по силе электролитов. При концентрациях, соответствующих ККМ, на графиках зависимостей наблюдается излом, обусловленный образованием сферических мицелл. Подвижность ионных мицелл меньше подвижности ионов и, кроме того, значительная часть противоионов находится в плотном слое Гельмгольца, что существенно уменьшает электропроводность раствора ПАВ. Поэтому при увеличении концентрации ПАВ больше ККМ возрастание удельной электропроводности значительно ослабляется. По изменению электропроводности можно определить ККМ₂ (см. график ниже).

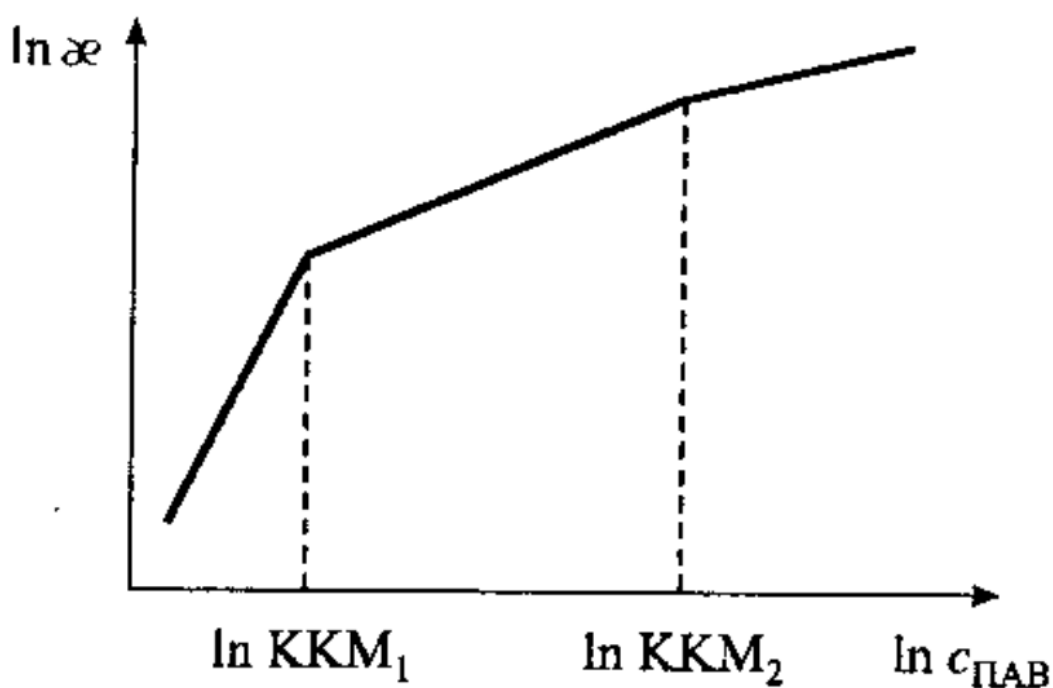


График зависимости удельной электропроводности от концентрации ПАВ.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить критическую концентрацию мицеллообразования ПАВ в воде кондуктометрическим методом

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»
- Сетевой кабель
- Термодатчик
- Кондуктометр
- Соединительный провод к датчику, 2 шт
- Магнитная мешалка
- Извлекатель магнитной мешалки
- Штатив с лапками

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Химический стакан 50-100 мл, 10 шт.
- Водный раствор додецилсульфата натрия, 0.08 моль/л
- Водный раствор KCl, 0.01 моль/л
- Промывалка с дистиллированной водой

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Приготовление 0,01М раствора хлорида калия.

Навеску хлорида калия массой 0,0745 г насыпают в мерную колбу на 100 мл, добавляют 30-60 мл дистиллированной воды и перемешивают до растворения соли. Затем доливают воды до метки.

Приготовление 0,08М раствора додецилсульфата натрия.

Навеску додецилсульфата натрия массой 2,307 г насыпают в мерную колбу на 100 мл, добавляют 30-60 мл

дистиллированной воды и перемешивают до растворения соли. Затем доливают воды до метки.

Поскольку кондуктометрические измерения сильно зависят от температуры, то необходимо проводить измерения в термостате или же при расчетах учитывать температурную зависимость удельной электропроводности. Поэтому в первом опыте производится измерение температуры раствора.

Измерение температуры раствора

В тщательно промытый стаканчик на 50 мл приливают примерно 30–40 мл раствора хлорида калия KCl для проведения калибровки кондуктометрического датчика и измерения температуры раствора во время эксперимента. Термодатчик закрепляют в лапке штативов по центру стакана так, чтобы он не касался его дна. Термодатчик соединяют с помощью соединительного провода с учебно-лабораторным модулем.

Далее подключают учебно-лабораторный модуль к сети. Выбирают тип эксперимента **Одиночное измерение**. На вкладке **Устройства** выбирают **Термодатчик** и **Мешалку**, переходят на вкладку **Проверка** и нажимают кнопку **НАЧАТЬ ЭКСПЕРИМЕНТ**. Включают магнитную мешалку на минимальную скорость и через 1–2 минуты фиксируют температуру эксперимента.

Калибровка кондуктометрического датчика

Термодатчик отключают, а вместо него подключают кондуктометр. Выбирают тип эксперимента **Одиночное измерение**.

- 1) Погрузить датчик в калибровочный раствор.
- 2) Зайти в окно калибровки датчика и ввести крутизну ($k=1.000$) и сдвиг ($b=0.000$).
- 3) Перейти в режим измерения и запомнить текущее показание датчика (например, датчик отображает 0,157)

4) Снова зайти в окно калибровки и ввести в поле крутизна значение, равное отношению удельной электропроводности калибровочного раствора к текущему показанию $k = 0.141/0,157=0.8981$).

5) Калибровка закончена.

Для того, чтобы определить какое значение крутизны удельной электропроводности (УЭП) задать, необходимо знать справочное значение при текущей температуре раствора.

κ , См/м	0,117	0,123	0,128	0,133	0,139	0,144	0,150	0,155
t , °C	16	18	20	22	24	26	28	30

Для определения иных значений в диапазоне 15-30°C строится график зависимости УЭП от температуры, например, в программе MS Excel. На график накладывают линию тренда и выводят уравнение на диаграмму.

График и уравнение по таблице получается следующего вида.

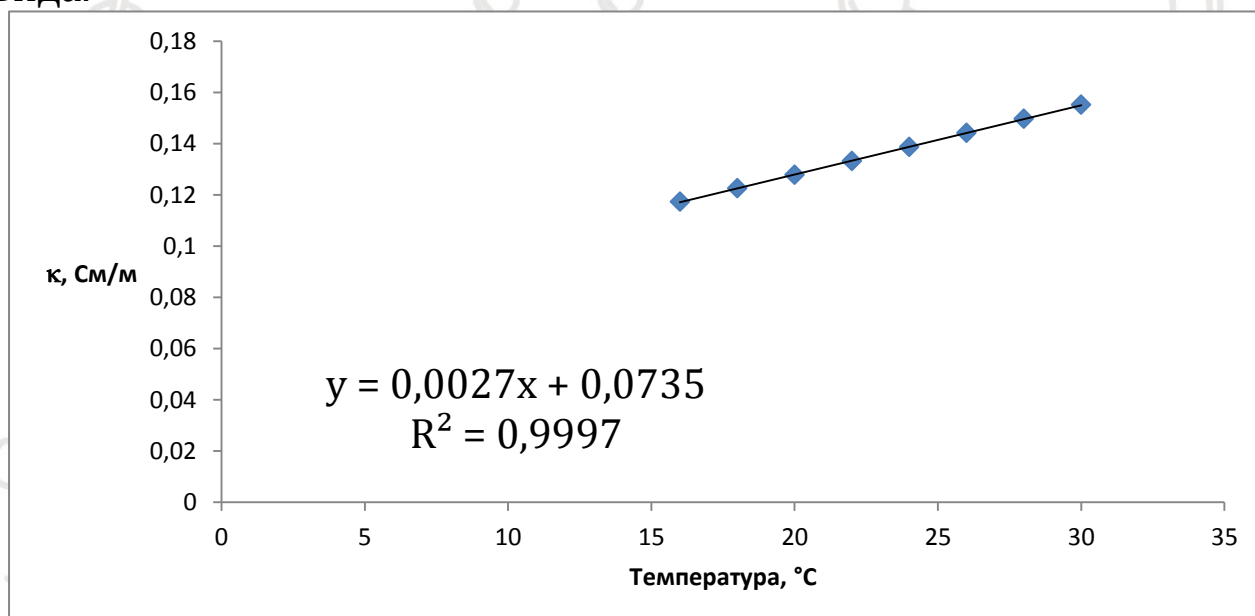


График зависимости удельной электропроводности κ от температуры раствора 0,01М хлорида калия.

Уравнение $y=0,0027x+0.07235$

Для вычисления электропроводности при текущей температуре – подставляют вместо x показания термодатчика или определяют по графику.

После калибровки необходимо нажать кнопку **НАЧАТЬ ЭКСПЕРИМЕНТ**.

Измерение УЭП растворов ПАВ

Калибровочный раствор хлорида калия выливают. стакан, магнитную мешалку и кондуктометр ополаскивают дистиллированной водой, после чего в стаканчик приливают ровно 40 мл раствора додецилсульфата натрия с концентрацией 0.08 моль/л.

Включают перемешивание раствора на минимальную интенсивность. В окне **Доп. параметр** устанавливают значение концентрации для первого раствора 0.08 моль/л. Через несколько минут, когда значение УЭП перестанет изменяться, фиксируют результат нажатием кнопки **ИЗМЕРИТЬ**.

Далее повторяют измерение УЭП растворов ПАВ, полученных путем разбавления исходного раствора в 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256 и 512 раз. Разбавление производят путем замены ровно 20 мл исходного раствора таким же объемом дистиллированной воды.

Просмотреть результаты измерений можно во вкладке **Результаты**. Проверить линейность графика можно во вкладке **Графики**. Результаты измерений записывают в тетрадь или переносят в электронную таблицу Excel, в которой удобно обрабатывать экспериментальные данные.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

Молярную электропроводность определяют по формуле

$$\lambda = \frac{\kappa}{c},$$

где λ , См · м²/моль – молярная электропроводность; κ , См/м – удельная электропроводность; c , моль/л – концентрация.

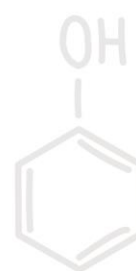
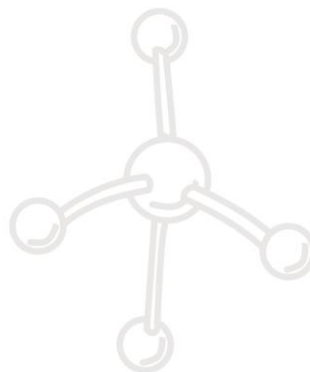
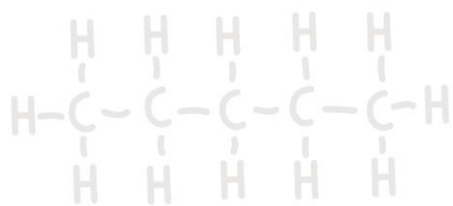
По полученным результатам строят графики зависимости κ от c , λ от $\sqrt{c}$ и $\ln \kappa$ от $\ln c$.

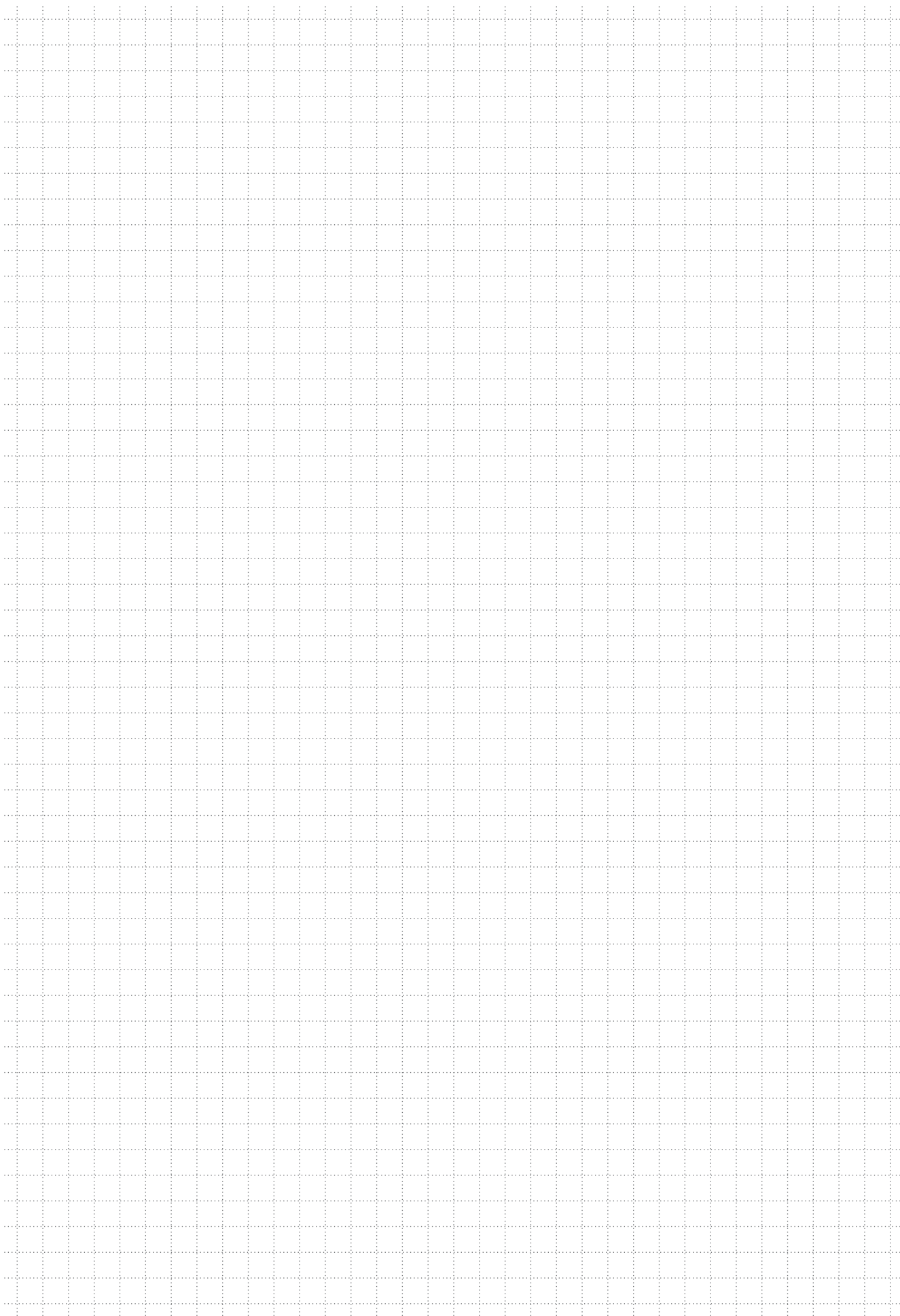
$c_{\text{ПАВ}}$, моль/л	$\ln c$	κ , См/м	$\sqrt{c}$	$\ln \kappa$	λ , моль См/м ²
$8 \cdot 10^{-2}$					
$4 \cdot 10^{-2}$					
$2 \cdot 10^{-2}$					
$1 \cdot 10^{-2}$					
$5 \cdot 10^{-3}$					
$2,5 \cdot 10^{-3}$					
$1,25 \cdot 10^{-3}$					
$6,25 \cdot 10^{-4}$					
$3,125 \cdot 10^{-4}$					
$15,625 \cdot 10^{-5}$					

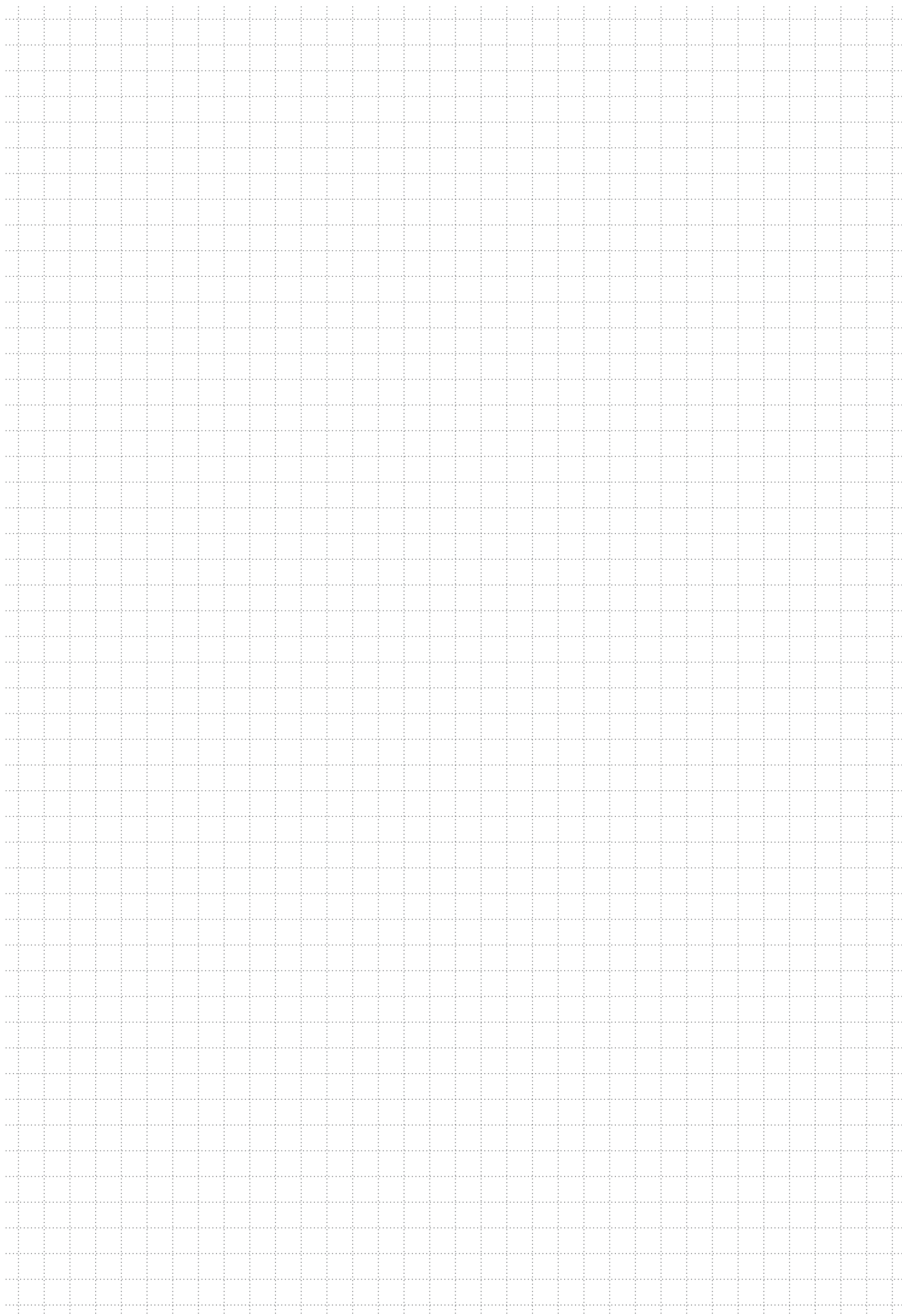
По излому кривых определяют критические концентрации мицеллообразования ККМ₁ и ККМ₂.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Саркисов, Ю.С. Лабораторный практикум по коллоидной химии: учебное пособие / Ю.С. Саркисов, А.Н. Павлова. – Томск: Изд-во Том. гос. ар-хит.-строит. ун-та, 2013. – 100 с.
2. Шиляева Л.П., Судакова Н.Н., Белоусова В.Н., Минакова Т.С., Мамонтов Г.В. Практические работы по коллоидной химии: учеб. пособие. – Томск : Издательский Дом Томского государственного университета, 2015. – 244 с.
3. Дисперсные системы: Метод. указ./ Сост. И.В. Летенкова, – Великий Новгород, 2014. – 83с.
4. Маринкина Г.А. Физическая и коллоидная химия: практикум / Новосиб. гос. аграр. ун-т; Г.А. Маринкина, Н.П. Полякова, Ю.И. Коваль. – 2-е издание, исправленное. – Новосибирск, 2015. – 176 с.
5. Письменко В.Т., Калюкова Е.Н. Коллоидная химия. Методические указания к лабораторной работе по коллоидной химии. Ульяновск: УлГТУ, 2007, 76 с.









НПО УНИТЕХ

Получать знания легко!

 npounitech.ru

Научно-производственное объединение Унитех - отечественный разработчик и поставщик современного учебно-лабораторного оборудования. Более 17 лет помогаем готовить инженеров, химиков и экологов. За это время зарекомендовали себя в качестве надёжного и ответственного поставщика.



Миссия НПО Унитех - всесторонняя поддержка организации учебно-лабораторных и научно-исследовательских практикумов.

Мы так же, как и вы, заинтересованы в повышении качества образования молодых специалистов и готовы оснащать классы и учебные лаборатории не только современным типовым оборудованием, но и решать индивидуальные задачи образовательных учреждений всех ступеней, с учетом специфики учебно-исследовательской деятельности каждого нашего клиента.



Наше оборудование и ваш опыт - это основа качественного практического обучения будущих специалистов.

Мы предлагаем:



Современное оборудование, методические пособия и инструктивные материалы.



Комплексные и индивидуальные решения для образовательных организаций.



Всестороннюю поддержку преподавателя в освоении современного учебного оборудования: курсы повышения квалификации, бесплатное обучение и консультации.

Периодическая система химических элементов

3.0-RU/EN-W



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1,008 Водород Hydrogen	2 He 4,0026 Гелий Helium	3 Li 6,94 Литий Lithium	4 Be 9,0122 Бериллий Beryllium	5 B 10,81 Бор Boron	6 C 12,011 Углерод Carbon	7 N 14,007 Азот Nitrogen	8 O 15,999 Кислород Oxygen	9 F 18,998 Фтор Fluorine	10 Ne 20,1798 Неон Neon	11 Na 22,9898 Натрий Sodium	12 Mg 24,305 Магний Magnesium	13 Al 26,9815 Алюминий Aluminium	14 Si 28,085 Кремний Silicon	15 P 30,9738 Фосфор Phosphorus	16 S 32,06 Сера Sulfur	17 Cl 35,45 Хлор Chlorine	18 Ar 39,95 Аргон Argon
19 K 39,0983 Калий Potassium	20 Ca 40,078 Кальций Calcium	21 Sc 44,9559 Скандий Scandium	22 Ti 47,867 Титан Titanium	23 V 50,9415 Ванадий Vanadium	24 Cr 51,9961 Хром Chromium	25 Mn 54,938 Марганец Manganese	26 Fe 55,845 Железо Iron	27 Co 58,9332 Кобальт Cobalt	28 Ni 58,6934 Никель Nickel	29 Cu 63,546 Медь Copper	30 Zn 65,38 Цинк Zinc	31 Ga 69,723 Галлий Gallium	32 Ge 72,63 Германий Germanium	33 As 74,9216 Мышьяк Arsenic	34 Se 78,971 Селен Selenium	35 Br 79,904 Бром Bromine	36 Kr 83,798 Криптон Krypton
37 Rb 85,4678 Рубидий Rubidium	38 Sr 87,62 Стронций Strontium	39 Y 88,9058 Иттрий Yttrium	40 Zr 91,224 Цирконий Zirconium	41 Nb 92,9064 Нобий Niobium	42 Mo 95,95 Молибден Molybdenum	43 Tc 98,9064 Технеций Technetium	44 Ru 101,07 Рутений Ruthenium	45 Rh 102,9055 Родий Rhodium	46 Pd 106,42 Палладий Palladium	47 Ag 107,8682 Серебро Silver	48 Cd 112,414 Кадмий Cadmium	49 In 114,818 Индий Indium	50 Sn 118,71 Олово Tin	51 Sb 121,76 Сурьма Antimony	52 Te 127,6 Теллур Tellurium	53 I 126,9045 Йод Iodine	54 Xe 131,293 Ксенон Xenon
55 Cs 132,9055 Цезий Cesium	56 Ba 137,327 Барий Barium	57 La 138,9055 Лантан Lanthanum	58 Ce 140,9077 Гафний Hafnium	59 Pr 140,9077 Прометий Promethium	60 Nd 144,242 Неодим Neodymium	61 Pm [145] Прометий Promethium	62 Sm 150,36 Самарий Samarium	63 Eu 151,964 Европий Europium	64 Gd 157,25 Гадолиний Gadolinium	65 Dy 162,5 Диспрозий Dysprosium	66 Ho 164,9303 Гольмий Holmium	67 Er 167,259 Эрбий Erbium	68 Tm 168,9342 Тулий Thulium	69 Yb 173,045 Иттербий Ytterbium	70 Lu 174,9668 Лютеций Lutetium	71 Hf 178,49 Гафний Hafnium	72 Ta 180,9479 Тантал Tantalum
87 Fr [223] Франций Francium	88 Ra 226,0254 Радий Radium	89 Ac 227,0278 Актиний Actinium	90 Th 232,0377 Торий Thorium	91 Pa 231,0359 Протактиний Protactinium	92 U 238,0289 Уран Uranium	93 Np 237,0482 Нептуний Neptunium	94 Pu 244 Плутоний Plutonium	95 Am [243] Америций Americium	96 Cm [247] Курций Curium	97 Bk [247] Берклий Berkelium	98 Cf [251] Калифорний Californium	99 Es [252] Эйнштейний Einsteinium	100 Fm [257] Фермий Fermium	101 Md [258] Менделевий Mendelevium	102 No [259] Нобелий Nobelium	103 Lr [261] Лоуренсий Lawrencium	104 Rf [261] Риферфордий Rutherfordium
113 Nh [286] Ни́хоний Nihonium	114 Fl [290] Флеровий Flerovium	115 Mc [290] Московский Moscovium	116 Lv [293] Ливерморий Livermorium	117 Ts [294] Теннесси Tennessine	118 Og [294] Оганесон Oganesson	119 Uue [295] Унуненний Ununennium	120 Uub [295] Унбисект Unbibium	121 Uut [295] Унунтрий Ununtrium	122 Uuq [295] Унквад Unquadium	123 Uup [295] Унпентий Unpentium	124 Uuh [295] Уншестий Unsextium	125 Uuq [295] Унквад Unquadium	126 Uuh [295] Уншестий Unsextium	127 Uuo [295] Уншестий Unsextium	128 Uuu [295] Уншестий Unsextium	129 Uuu [295] Уншестий Unsextium	130 Uuu [295] Уншестий Unsextium

символ

атомный номер

стандартная атомная масса

название на русском

название на английском

полуметалл

84

208,9824

ПО

ПОЛОНИЙ

Polonium

+4

относительный размер атома

радиоактивный

- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы



Приведённые в периодической системе данные актуальны по состоянию на 01.09.2023 года. Названия химических элементов указаны в соответствии с номенклатурой ИУРАС (Международного союза теоретической и прикладной химии). Данные о стандартных атомных массах предоставлены Комиссией ИУРАС по изотопному содержанию и атомным массам (CIAAW), Королевским химическим обществом (RSC), Американским физическим обществом и Объединённым институтом ядерных исследований (Россия). Визуализация атомных радиусов основана на информации Ке́мбриджской базы структурных данных (CSD). Разработано на основе варианта дизайна ПСХЭ от научно-популярного проекта «Химия – просто». Дизайнер: Андрей Заверев (<http://vk.com/ansvart>).