

Министерство образования Республики Беларусь

**Учреждение образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»**

**Ю. А. Пролесковский, Т. В. Макаренко,
Е. В. Воробьева, С. М. Пантелеева**

Коллоидная химия

**Практическое пособие для студентов специальности
1-31 01 01-02 Биология (научно-педагогическая деятельность)**

**Гомель
ГГУ им. Ф. Скорины
2012**

УДК 544 (076.6)
ББК 24.5я73+24.6я73
Ф 505

Рецензенты:

доктор химических наук А. С. Неверов;
кафедра химии учреждения образования «Гомельский
государственный университет имени Франциска Скорины»

Рекомендовано научно-методическим советом учреждения
образования «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

Пролесковский, Ю. А.

Ф 505 Коллоидная химия: практ. пособие для студ. спец.
1-31 01 01-02 Биология (научно-педагогическая деятельность) /
Ю. А. Пролесковский, Т. В. Макаренко, Е. В. Воробьева,
С. М. Пантелеева; М-во образования РБ, Гомельский гос. ун-т
им. Ф. Скорины. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2012. – 32 с.
ISBN

В практическом пособии представлены краткие теорети-
ческие сведения по разделу «Коллоидная химия» дисциплины
«Физическая и коллоидная химия», приведены практические
работы, вопросы и задания для самоконтроля.

УДК 544 (076.6)

ББК 24.5я73+24.6я73

ISBN

© Пролесковский Ю. А., Макаренко Т. В.,
Воробьева Е. В., Пантелеева С.М., 2012
© УО «Гомельский государственный
университет имени Франциска Скорины, 2012

Содержание

Введение.....	4
Практическое занятие	5
Методы получения дисперсных систем.....	5
Электрофорез, электроосмос, потенциалы седиментации и протекания.....	7
Строение мицелл коллоидных растворов.....	11
Очистка коллоидных систем.....	16
Коагуляция гидрофобных зольей, правило Шульце-Гарди.....	19
Коагуляция и дзета-потенциал.....	23
Лабораторная работа 1 Получение и коагуляция зольей гидроксида железа и берлинской лазури.....	25
Лабораторная работа 2 Нарушение устойчивости растворов высокомолекулярного электролита и защитное действие ВМС.....	29
Лабораторная работа 3 Приготовление растворов высокомолекулярных соединений и определение их вязкости методом вискозиметрии.....	32
Литература.....	37

Введение

В практическом пособии представлены краткие теоретические сведения по разделу «Коллоидная химия» дисциплины «Физическая и коллоидная химия», приведены лабораторные работы, вопросы и задания для самостоятельной работы и самоконтроля. В пособии рассмотрены методы получения дисперсных коллоидных систем, их устойчивость, электрические и молекулярно-кинетические свойства, изложены современные представления о строении и свойствах высокомолекулярных соединений. Лабораторные работы, сопровождающие теоретический материал, предусматривают освоение техники химического эксперимента, методики приготовления растворов, что необходимо будущим специалистам в области биологии и экологии.

Учебный материал данного пособия поможет студентам биологического факультета изучить особенности коллоидных систем, их существенные отличия от реальных растворов и грубодисперсных систем, усвоить коллоидно-химические основы охраны природной среды. Пособие составлено на основе базовой и учебной программ по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» для студентов специальности 1-31 01 01 Биология (по направлениям), в соответствии с современным методологическим и научным содержанием курса физической и коллоидной химии, с учетом опыта его преподавания.

Практическое занятие

Методы получения дисперсных систем. Строение мицелл и коагуляция гидрофобных зольей.

Цель занятия: изучить методы получения дисперсных систем, строение коллоидных мицелл и закономерностей коагуляции гидрофобных зольей электролитами

Методы получения дисперсных систем

Химическое вещество может быть получено в коллоидном состоянии при следующих условиях:

1) размеры частиц данного вещества должны быть доведены до коллоидных размеров (10^{-5} – 10^{-7} см), что можно осуществить двумя методами: а) раздроблением частиц вещества до размеров коллоидной степени дисперсности (дисперсионные методы); б) укрупнением молекул, атомов, ионов до частиц коллоидного размера (конденсационные методы);

2) присутствие стабилизатора, например, ионов электролитов, которые на поверхности коллоидных частиц образуют ионногидратную оболочку и создают заряд, препятствующий слипанию частиц при их взаимном столкновении в растворе;

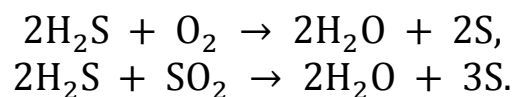
3) коллоидные частицы (дисперсная фаза) должны обладать плохой растворимостью в дисперсионной среде, хотя бы в момент их получения.

При соблюдении названных условий коллоидные частицы приобретают электрический заряд и гидратную оболочку, что препятствует выпадению их в осадок.

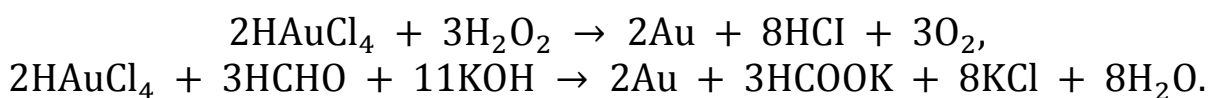
Дисперсионные методы получения коллоидных систем основаны на измельчении относительно крупных частиц вещества дисперсной фазы до коллоидных размеров путем механического, электрического, химического, ультразвукового диспергирования. К химическим методам диспергирования относится и так называемый метод самопроизвольного диспергирования. Например, путем растворения в воде можно получить коллоидные растворы крахмала, желатина, агарагара и др. Самопроизвольное диспергирование совершается без внешних механических воздействий. Этот метод широко применяется для получения растворов высокомолекулярных веществ из твердых полимеров.

Конденсационные методы основаны на переходе молекулярных или ионных растворов в коллоидные растворы за счет укрупнения частиц вещества дисперсной фазы. К конденсационным методам относятся метод замены растворителя, химические методы получения коллоидных растворов с помощью реакций окисления, восстановления, обменного разложения, гидролиза и др., а также метод пептизации. В результате всех химических реакций молекулярные или ионные растворы переходят в коллоидные путем перевода растворенных веществ в нерастворимое состояние. В основе методов конденсации, помимо химических процессов, могут лежать и процессы физические, главным образом явление конденсации паров. При химических методах получения дисперсных систем в качестве стабилизатора выступает одно из исходных веществ, которое берется в избытке.

Метод окисления. Он основан на реакциях окисления, в результате которых одно из веществ может быть получено в коллоидном состоянии. Например, при окислении сероводорода кислородом воздуха или двуокисью серы можно получить золь серы:

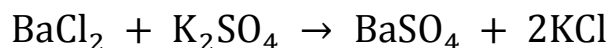


Метод восстановления. В качестве примера приведем реакцию получения золя золота путем восстановления его соли перекисью водорода или формалином:

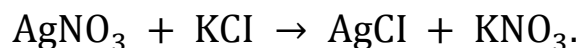


Реакцией восстановления были получены в коллоидном состоянии многие металлы, например, Au, Ag, Pt, Pd, Os, Hg и др.

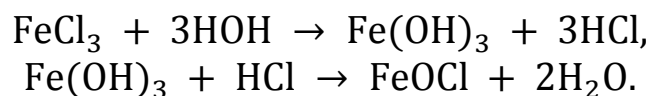
Метод обменного разложения. В качестве примера можно назвать реакцию получения золя сульфата бария:



или хлорида серебра



Метод гидролиза. Труднорастворимый гидроксид Fe(III) образуется при гидролизе хлорида железа (III):



Образующаяся в результате этих реакций хлорокись железа диссоциирует частично на ионы:



Эти ионы обеспечивают ионогенный слой вокруг частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$, благодаря чему они удерживаются во взвешенном состоянии.

Метод пептизации. Пептизацией называют переход в коллоидный раствор осадков, образовавшихся при коагуляции. Может происходить при промывке осадков под влиянием пептизаторов, в качестве которых используются электролиты. Здесь не происходит изменение степени дисперсности частиц осадка, а только их *разъединение*.

Поэтому метод пептизации, в начальных стадиях – конденсационный, а в конечных – дисперсионный, занимает промежуточное положение между конденсацией и диспергированием. Примером золя, полученного методом пептизации, является синтез золя берлинской лазури.

Электрофорез, электроосмос, потенциалы седиментации и протекания

Образование коллоидных систем происходит в присутствии электролита. При взаимодействии коллоидных частиц с электролитами на поверхности частиц адсорбируется один из ионов в соответствии с правилами избирательной адсорбции Пескова-Фаянса (Н. П. Песков и К. Фаянс).

В результате вещество дисперсионной фазы приобретает определенный электрический заряд, а дисперсионная среда – противоположный. Наложение постоянного электрического поля приводит к тому, что частицы дисперсной фазы и среды движутся к противоположно заряженным электродам.

Наличие у дисперсных систем электрического заряда впервые было открыто в 1808 г. профессором Московского университета

Ф.Ф. Рейссом. Перенос коллоидных частиц в электрическом поле получил название *электрофореза* (рисунок 1).

Исследованиями Н. Видемана, проведенными в 1852 г., было установлено, что количество жидкости, прошедшей через капилляры пористой диафрагмы, пропорционально силе тока и при постоянной силе тока не зависит от площади сечения или толщины диафрагмы. Это явление было названо *электроосмосом*.

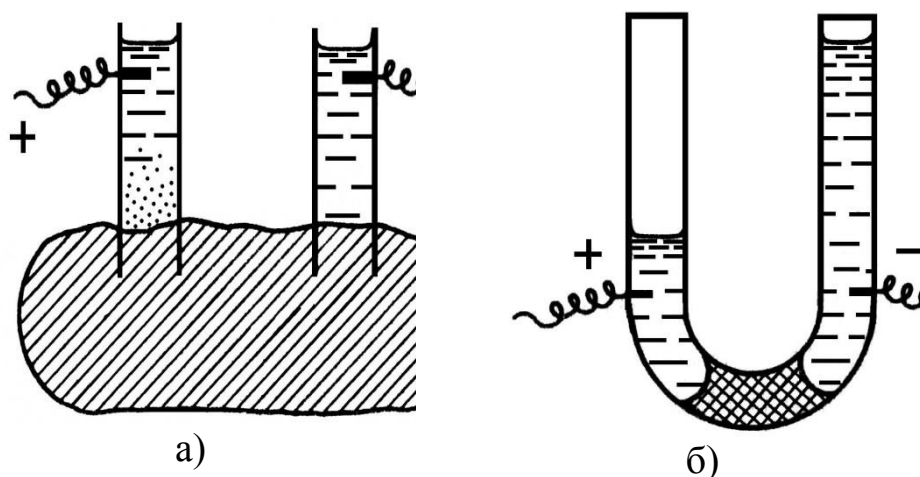


Рисунок 1 – а) схема опыта Ф. Ф. Рейсса по электрофорезу;
б) схема опыта по электроосмосу

В первом опыте жидкость помутнела, следовательно, частицы глины переносятся в электрическом поле к положительному полюсу. При электрофорезе в результате возникновения электрического поля между электродами, благодаря малому размеру частиц глины, происходит перенос отрицательно заряженной дисперсной фазы к положительному электроду. При электроосмосе ввиду того, что частицы песка слишком тяжелы, под влиянием электрического поля по капиллярам, имеющимся в слое песка, к отрицательному электроду передвигается положительно заряженная жидкость.

Причина обоих явлений одна и та же – наличие разноименных зарядов у твердой и жидкой фазы коллоидного раствора.

Явление электрофореза широко используется на практике при обезвоживании сырых нефтей, для улавливания в заводских трубах отходов ценных металлов и т. д. Принципы электроосмоса применяются при строительстве дамб, плотин, намывке грунтов, удалении из них избыточной влаги и др.

В дальнейшем были обнаружены два явления, которые противоположны электрофорезу и электроосмосу. В. Дорн в 1878 г. обнару-

жил, что при оседании каких-либо частиц в жидкости, например песка в воде, возникает разность потенциалов между двумя электродами, введенными в разные места столба жидкости. Это явление, противоположное электрофорезу, получило название *эффекта Дорна*, или *потенциала седиментации (оседания)*, являющегося, как предполагают, причиной возникновения грозových разрядов в атмосфере.

При продавливании жидкости через пористую перегородку, по обеим сторонам которой находятся электроды, также было обнаружено возникновение разности потенциалов. Явление это, открытое С. Квинке в 1859 г. и обратное электроосмосу, было названо *потенциалом протекания*, или *потенциалом течения*.

Все четыре указанных явления получили общее название *электрокинетических явлений*. Причиной этих свойств дисперсных систем считают существование двойного электрического слоя на границе раздела фаз (рисунок 2). Теоретические основы электрокинетических явлений были разработаны Г. Гельмгольцем (1879) и позднее М. Смолуховским (1921).

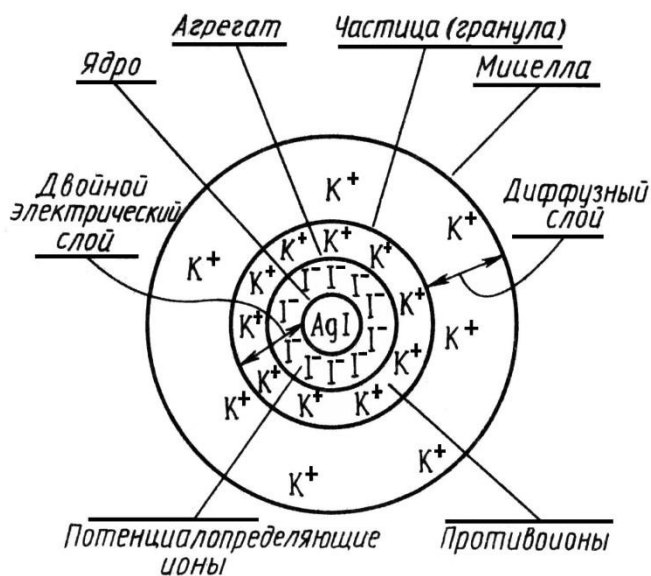


Рисунок 2 – Схема образования двойного электрического слоя вокруг частицы иодида серебра, находящейся в растворе KI

С современной точки зрения заряд на коллоидных частицах лиозолей, проявляющийся при электрофорезе, обусловлен наличием на их поверхности двойного электрического слоя из ионов, возникающего либо в результате избирательной адсорбции одного из ионов электролита, находящегося в растворе, либо за счет ионизации поверхностных молекул веществ.

Иодид-ионы (потенциалопределяющие ионы (ПОИ)) достраивают кристаллическую решетку иодида серебра и тем самым придают частицам отрицательный заряд, а ионы калия (противоионы) находятся в растворе вблизи межфазной поверхности. В целом, весь комплекс, называемый мицеллой, остается электронейтральным.

Возникновение двойного электрического слоя за счет ионизации можно проиллюстрировать образованием двойного электрического слоя на частицах водного золя диоксида кремния. Молекулы SiO_2 , находящиеся на поверхности таких частиц, взаимодействуют с дисперсионной средой, гидратируются и образуют кремниевую кислоту, способную ионизироваться:



При этом силикат-ионы SiO_3^{2-} остаются на поверхности частицы, обуславливая ее отрицательный заряд, а ионы водорода переходят в раствор.

При действии электрического поля на частицы, несущие двойной электрический заряд, происходит явление, напоминающее электролиз. Если дисперсная фаза заряжена отрицательно, коллоидные частицы вместе с адсорбированными на них отрицательными ПОИ движутся к аноду, а положительно заряженные противоионы – к катоду (рисунок 3). Если дисперсная фаза заряжена положительно, направление движения частиц и ионов меняется на обратное.

Следует отметить, что к электроду, имеющему заряд, одноименный с заряженными частицами, движется только часть противоионов. Другая часть противоионов, находящихся весьма близко от поверхности дисперсной фазы, под действием значительных электрических и адсорбционных сил оказывается связанной с частицами и вынуждена двигаться вместе с ними.

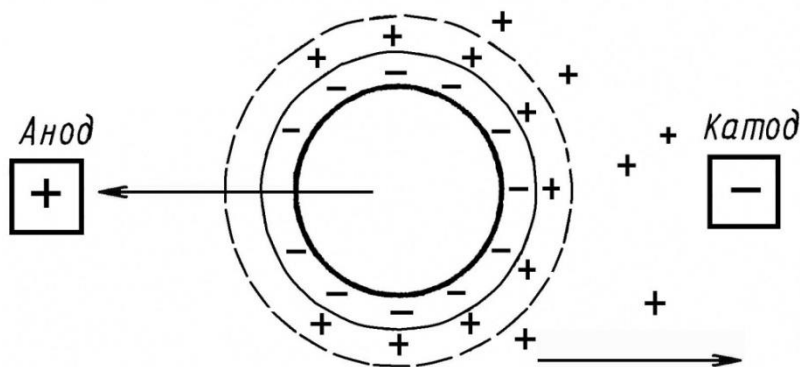


Рисунок 3 – Схема движения коллоидных частиц и противоионов при электрофорезе

При этом совершенно произвольно принято, что ПОИ заряжены отрицательно, а противоионы – положительно.

Строение мицелл коллоидных растворов

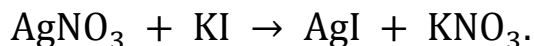
Советские и зарубежные ученые (А. В. Думанский, Н. П. Песков, А. Н. Фрумкин, П. П. Веймарн, В. Паули и др.) на основе теории двойного электрического слоя создали так называемую мицеллярную теорию строения коллоидных частиц. Первоначально представления о мицеллярном строении частиц распространялись на все коллоидные растворы, в том числе и на лиофильные золи. Однако последующие исследования показали, что лиофильные золи (точнее растворы высокомолекулярных и высокополимерных соединений) имеют другое, отличное от лиофобных зольей строение. В настоящее время мицеллярная теория строения коллоидных частиц сохраняет свое значение только для лиофобных (гидрофобных) зольей.

Всякий лиофобный коллоидный раствор состоит из двух частей: мицелл и интермицеллярной жидкости. *Мицеллы* – это отдельные коллоидные частицы, которые в совокупности составляют дисперсную фазу золя, а *интермицеллярная жидкость* – это дисперсионная среда этого же золя, которая включает помимо среды-растворителя, все другие растворенные в ней вещества (электролиты и неэлектролиты), которые непосредственно не входят в состав мицелл.

Коллоидная мицелла имеет более сложное строение, чем обычные молекулы. В ней различают две основные части: внутреннюю – нейтральную, обычно называемую ядром, и внешнюю – ионогенную, в свою очередь, состоящую из двух слоев (адсорбционного и диффузного). Адсорбционный слой слагается из слоя потенциалопределяющих ионов, адсорбированных на поверхности ядра и сообщающих ему свой заряд и части противоионов, проникших за плоскость скольжения и наиболее прочно связанных электростатическими силами притяжения. Вместе с ядром адсорбционный слой образует гигантских размеров многозарядный ион, называемый *гранулой*. Диффузный слой, расположенный за плоскостью скольжения, в отличие от адсорбционного не имеет в дисперсионной среде резко очерченной границы. Этот слой состоит из противоионов, общее число которых равняется в среднем разности между всем числом потенциалопределяющих ионов и числом противоионов, находящихся в адсорбционном слое.

Гранула вместе с диффузным слоем противоионов составляет коллоидную частицу – *мицеллу*. Мицелла всегда электронейтральна. Известно, что противоионами могут служить любые ионы тех электролитов, которые участвуют в реакциях при получении данного золя или присутствуют как посторонние примеси.

В качестве примера рассмотрим получение гидрозоля иодида серебра методом конденсации. Оно основано на химической реакции:

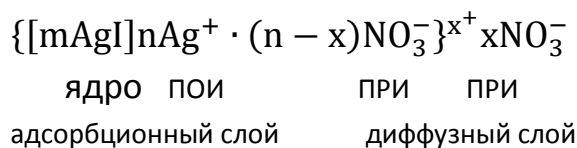


Ядро коллоидной мицеллы в данном случае будет состоять из нейтральных молекул AgI. В зависимости от относительной концентрации реагирующих веществ может быть три случая.

1. Концентрация AgNO₃ больше концентрации KI, нитрат серебра является стабилизатором золя.



Схема строения мицеллы золя иодида серебра (рисунок 4) имеет вид:



Коллоидная частица золя имеет положительный заряд (x⁺). Граница скольжения, по которой мицелла разрывается при движении в электрическом поле, лежит между коллоидной частицей и диффузным слоем.

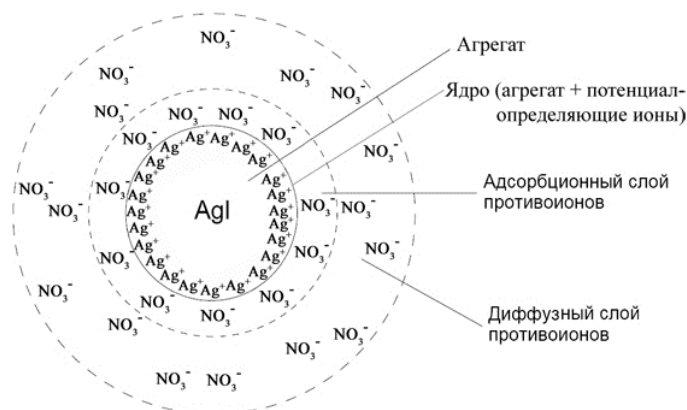
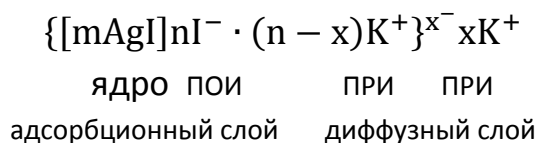


Рисунок 4 – Схема строения мицеллы золя иодида серебра

2. Концентрация KI больше концентрации AgNO₃, иодид калия является стабилизатором золя.

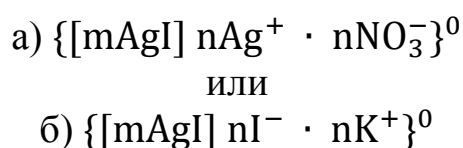


Схема строения мицеллы золя иодида серебра:



3. Концентрации нитрата серебра и иодида калия равны. В этом случае золь находится в изоэлектрическом состоянии, т. е. в состоянии, при котором электрокинетический потенциал (дзета-потенциал) $\zeta = 0$. В этом случае противоионы диффузного слоя мицеллы переходят в адсорбционный слой и коллоидная частица лишена заряда.

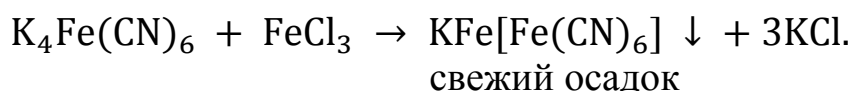
Например:



В коллоидной химии различают следующие виды пептизации:

- а) адсорбционную;
- б) диссолюционную;
- в) промывание осадка растворителем.

Получение золь берлинской лазури адсорбционной пептизацией.
Приготовим осадок берлинской лазури $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



Добавим к образовавшемуся осадку электролит FeCl_3 (пептизатор) – образуется золь, структурная единица дисперсионной фазы которого называется мицеллой.

Как происходит образование мицеллы? Ионы Fe^{3+} (потенциало-пределяющие ионы) адсорбируются на поверхности частиц осадка $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, заряжая их положительно, к положительно заряженной поверхности образовавшегося ядра мицеллы притягиваются ионы противоположного знака – противоионы (ионы Cl^-). Часть этих ионов, составляющая адсорбционный слой, прочно удерживается у поверхности ядра за счет электростатических и адсорбционных сил. Ядро вместе с адсорбционным слоем составляет коллоидную частицу. Остальные противоионы связаны с ядром только электростатическими силами. Эти противоионы образуют диффузный слой. Наличие

заряда у коллоидных частиц приводит к их отталкиванию и обеспечивает устойчивость золя.

Мицеллу золя берлинской лазури можно представить в виде круговой схемы (рисунок 5):

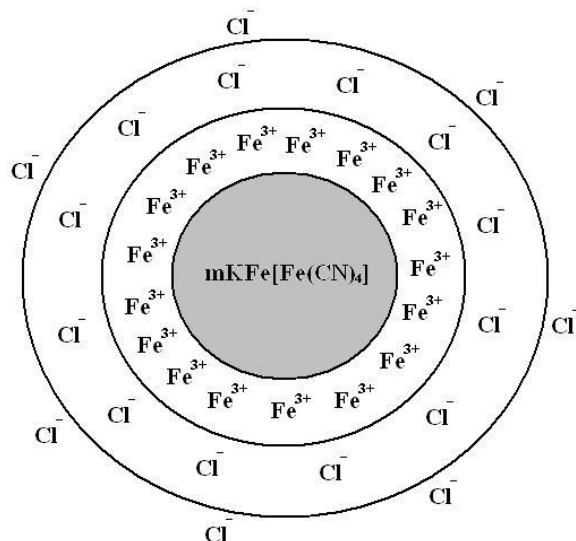
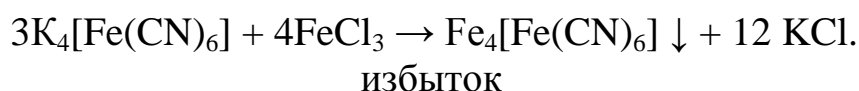


Рисунок 5 – Схема строения мицеллы золя берлинской лазури

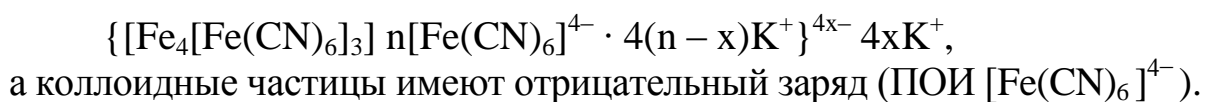
Как следует из данных рисунка и приведенной выше структурной формулы мицеллы, на поверхности твердых частиц осадка располагаются противоположные по знаку заряда ионы, которые пространственно разделены. Эти ионы образуют двойной электрический слой.

Если для получения золя берлинской лазури берется некоторый избыток желтой кровяной соли, то стабилизатором золя будет $K_4[Fe(CN)_6]$.

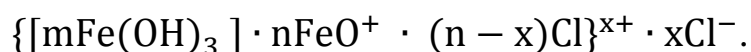
Процесс получения золя может быть представлен уравнением реакции:



Мицеллы данного золя выражаются формулой:



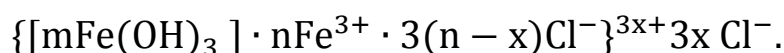
Диссолюционная пептизация отличается от адсорбционной только отсутствием в готовом виде электролита-пептизатора. Рассмотрим на примере получения золя гидроксида железа.



Метод промывания осадка растворителем используется, если осадок получен при значительном избытке одного из реагентов. Это вызывает сжатие двойного электрического слоя. Ионы диффузного слоя проникают в адсорбционный и в результате заряд коллоидной частицы становится равным нулю:

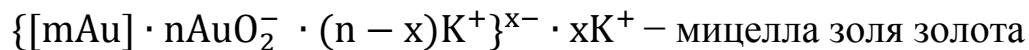
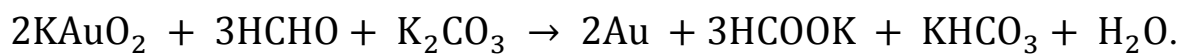


После промывания осадка растворителем мицеллы будут иметь вид:

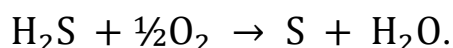


Химический метод конденсации основан на реакциях, приводящих к возникновению твердого продукта. Это реакции:

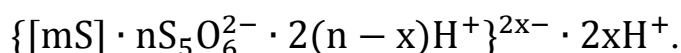
а) восстановления. Например, получение золей золота и серебра при взаимодействии солей этих металлов с восстановителями:



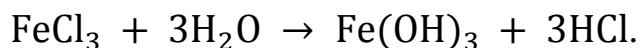
б) окисления. Например, получение золя серы:



Параллельно протекают более сложные процессы, приводящие к образованию полиотионовых кислот $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$, являющихся стабилизаторами. Строение мицеллы полученного золя можно представить следующей формулой:

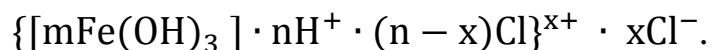
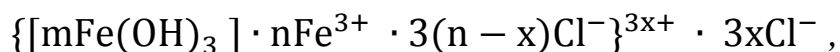
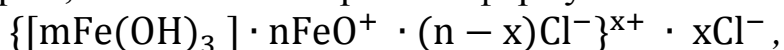


в) гидролиза. Например, красно-бурый золь гидроксида железа получается, если в кипящую воду добавить небольшое количество хлорида железа:



Потенциалопределяющие ионы: $\text{Fe}^{3+}, \text{FeO}^+, \text{H}^+$. Таким образом, мицелла золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в соответствии с тем, какой ион является

стабилизатором, может быть выражена формулами:



г) обмена. Например, получение золя сульфата бария.

При использовании реакции обмена состав мицелл зависит от того, что к чему приливать.

Примером получения коллоидных систем кристаллизацией является кристаллизация из пересыщенного раствора сахарозы в производстве сахара. Процесс десублимации имеет место при образовании облаков, когда в условиях переохлажденного состояния из водяных паров образуется сразу кристаллики, а не капли воды (рисунок 6).

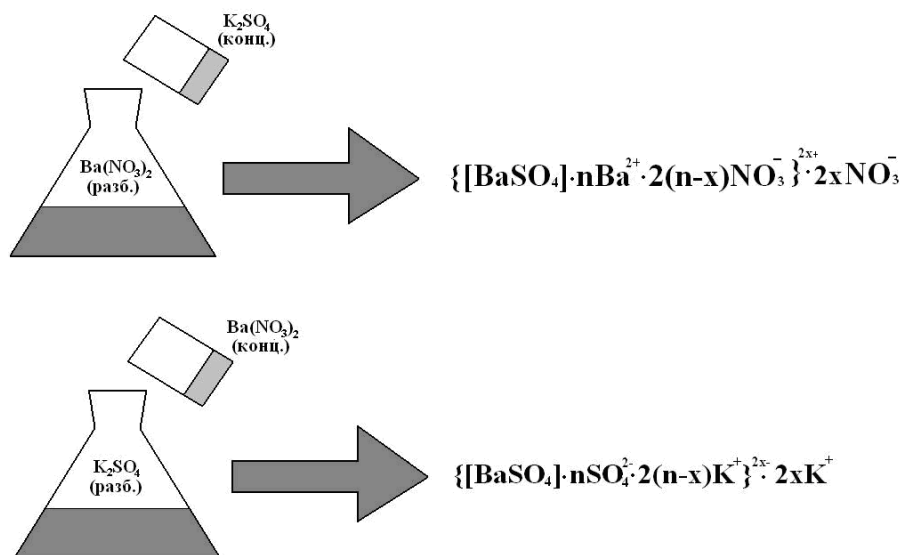


Рисунок 6. Получение коллоидных систем

Очистка коллоидных систем

Гидрофобные золи при образовании почти всегда загрязняются различными посторонними компонентами, чаще всего электролитами. Особенно загрязняются золи, в которые в избытке введен стабилизатор. Часто в системе присутствует исходный электролит.

Для получения устойчивых коллоидных растворов необходимо удалять из них мешающие низкомолекулярные примеси. Рассмотрим

кратко основные методы очистки золь: диализ, электродиализ, ультрафильтрацию.

Диализ – это процесс очистки коллоидных растворов от примесей, способных проникать через полупроницаемые мембраны. Этот метод, предложенный Т. Грэмом, является простым и доступным. Основан на способности примесных ионов и молекул малых размеров свободно проникать через полупроницаемые мембраны, тогда как крупные коллоидные частицы такой способностью не обладают. Полупроницаемыми являются различные растительные, животные и искусственные мембраны; их можно приготовить из пергаменты, бычьего, свиного и рыбьего пузыря, из целлофана и т. д.

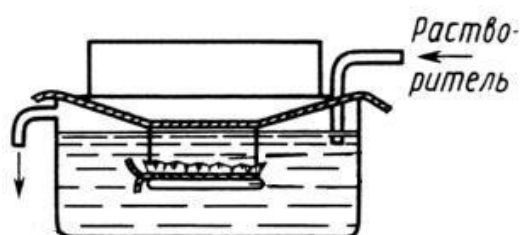


Рисунок 7 – Схема диализатора

Диализ ускоряется:

- а) увеличением поверхности очищаемого коллоидного раствора;
- б) уменьшением слоя диализируемой жидкости;
- в) частой сменой внешней жидкости;
- г) нагреванием коллоидного раствора.

Для ускорения процесса диализа было предложено использовать электрический ток.

Электродиализ – это ускоренный процесс диализа с применением электрического тока. В электродиализаторах различных типов имеются три камеры с внутренними стенками из полупроницаемых мембран:

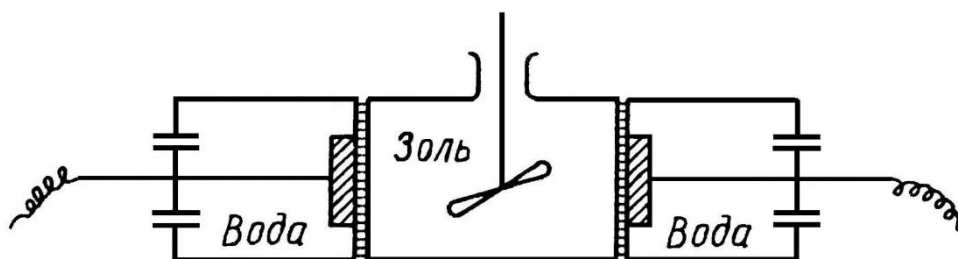


Рисунок 8 – Схема электродиализатора

В среднюю камеру наливают очищаемый коллоидный раствор, а во внешние камеры – растворитель (проточную воду). Во внешних камерах находятся электроды, на которые подается напряжение постоянного тока. При падении потенциала 20–50 в/см и более происходит направленное движение ионов к соответствующим электродам. Так как ионы свободно проходят через полупроницаемую перегородку, а коллоидные частицы не проходят, золь постепенно очищается от примесей электролитов. Продолжительность электродиализа измеряется часами и минутами, причем затраты растворителя сведены до минимума.

Электродиализ применяют в лабораторных исследованиях, в технике, биохимии, медицине, в пищевой промышленности, (например, для удаления из молочной сыворотки солей.) Очищенная сыворотка используется для получения продуктов питания.

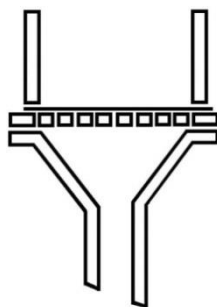


Рисунок 9 – Ультрафильтр

Ультрафилтрация – это фильтрование комплексного раствора через полупроницаемые мембраны под вакуумом или под давлением. Поскольку через поры обычной фильтровальной бумаги (от 1,5 до 5 мн) коллоидные частицы проходят легко, при ультрафилтрации пользуются специальными фильтрами (целлофаном или фильтровальной бумагой, пропитанной каллодием). Методом ультрафилтрации можно производить концентрирование зольей, что позволяет избежать выпаривания, например, для тех соединений, которые не выдерживают высоких температур. Применяя мембраны с определенной степенью пористости, можно в известной степени произвести разделение коллоидных частиц по монодисперсным фракциям и приближенно определить их размеры. Этим методом впервые были определены размеры ряда вирусов и бактериофагов. Иногда в практике применяют комплексный метод ультрафилтрации в сочетании с электродиализом (метод электроультрафилтрации), который по скорости выполнения превосходит метод электродиализа.

Коагуляция гидрофобных зелей, правило Шульце-Гарди

Как известно, дисперсные системы делятся на лиофильные и лиофобные (гидрофильные и гидрофобные).

$$\Delta G = \sigma \Delta s - T \Delta S.$$

П. А. Ребиндер и Н. Е. Щукин (1956) показали, что в лиофильных системах за счет взаимодействия твердых тел и жидкостей происходит сильное понижение поверхностного натяжения (твердое тело обнаруживает склонность к самодисперсированию до размеров частиц 10^{-5} – 10^{-6} см). У лиофобной коллоидной системы поверхность твердой фазы инертна по отношению к жидкой среде $\Delta G > 0$, так как $\sigma \Delta s > T \Delta S$.

Коагуляция наступает под влиянием различных факторов: старения коллоидной системы, изменения температуры (нагревания или замораживания), давления, механических воздействий, действия электролитов (важнейший фактор).

В природных условиях коагуляция коллоидов речных вод происходит под влиянием электролитов морской воды с образованием отмелей в дельтах рек. (Например, дельта Нила образуется в результате слияния двух рек – Белого и Голубого Нила)

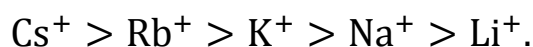
Воды Белого Нила, вытекающие из болот, несут ряд органических веществ, которые частично защищают минеральные коллоиды. Благодаря защитному действию гуматов высокодисперсная водная система весьма устойчива, и воды Белого Нила характеризуются значительной мутностью. Воды Голубого Нила, стекая с горных хребтов Эфиопии, содержат много минеральных солей, вызывающих коагуляцию гидрофобных минеральных частиц. Поэтому воды Голубого Нила совершенно прозрачны. После слияния двух рек вода Нила продолжает оставаться мутной, т. к. концентрация солей в воде Голубого Нила не достигает требуемого порога коагуляции. Коагуляция наступает лишь в устье, где речная вода встречается с солёными водами Средиземного моря, что способствует осаждению зелей и образованию плодородных дельт. Коагуляция зелей всегда наблюдается при взаимодействии их с более минерализованными водами. Так, коллоидный карбонат кальция выпадает в осадок вместе смешения относительно слабоминерализованных вод Каспийского моря и высокоминерализованных вод залива Кара-Богаз-Гол.

Г. Шульце (конец 19 века), изучая коагулирующую силу различных катионов и анионов, установил, что она тем больше, чем выше валентность иона-коагулятора. П. Гарди (1900) подтвердил результаты исследования Г. Шульце и обобщил закономерности коагуляции зольей электролитами.

Обобщенное правило Шульце–Гарди (или правило значности) гласит: *из двух ионов электролита коагулирующим действием обладает тот, знак которого противоположен знаку заряда коллоидной частицы, причем это действие тем сильнее, чем выше валентность коагулирующего иона.*

Например, на положительно заряженный золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ коагулирующее действие оказывают анионы, а на отрицательно заряженный золь As_2S_3 – катионы, т. е. противоионы электролита-коагулятора. Если принять коагулирующую способность однозарядного иона за единицу, то коагулирующая способность двухзарядного иона будет на порядок больше, а трёхзарядного – на два порядка.

Для ионов одинаковой валентности коагулирующее действие возрастает с увеличением его радиуса и уменьшением степени гидратации. Катионы щелочных металлов по коагулирующей способности можно расположить в лиотропный ряд или ряд Гофмейстера:



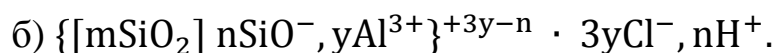
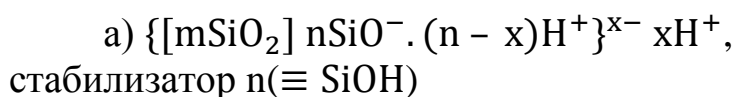
Аналогичные ряды установлены для многовалентных катионов и анионов. Многовалентные ионы имеют большую коагулирующую способность, чем одновалентные. Правило Шульце–Гарди имеет приближённый характер и описывает действие только ионов неорганических соединений. Исключение из правила Шульце–Гарди наблюдается при химическом взаимодействии электролита-коагулятора и коллоидной системы. Органические ионы обычно оказывают большее коагулирующее действие, чем соответствующие неорганические ионы. Это объясняется тем, что объёмные органические ионы обладают сильной специфической адсорбируемостью и легче входят во внутреннюю часть двойного электрического слоя коллоидной частицы. Установлено, что в ряду органических ионов коагулирующее действие вырастает с повышением адсорбционной способности.

Взаимная коагуляция может происходить при смешивании двух (противоположно заряженных) зольей. При сливании коллоидных растворов наблюдается перекрытие диффузных слоев и электрическое притяжение двух противоположно заряженных частиц, что приводит к агрегации системы (И. Линдер, В. Пиктон (1897)). Например,

взаимная коагуляция происходит при смешивании коллоидных растворов $Fe(OH)_3(+)$ и $As_2S_3(-)$; $AgI(+)$ и $AgI(-)$. Полная взаимная коагуляция наблюдается в тех случаях, когда заряды коллоидов противоположны по знаку и равны между собой.

Взаимная коагуляция золь широко распространена в природе и играет важную роль в ряде технологических процессов. Например, образование илистых отложений в дельтах рек связано со смешением речной и морской воды. Ионы солей морской воды адсорбируются на заряженных частицах коллоидов речной воды, в результате чего происходит их коагуляция. Этот процесс приводит к скоплению ила на дне. Важную роль играет процесс взаимной коагуляции в образовании почвенных коллоидов: часть содержащихся в почвах сложных коллоидов возникает в результате взаимной коагуляции положительно заряженных золь $Al(OH)_3$ или $Fe(OH)_3$ и отрицательно заряженных золь SiO_2 и гуминовых веществ.

Если один из коллоидов взят в избытке, например $SiO_2(-)$ и $Fe(OH)_3(+)$, то коагуляция не происходит, а наблюдается перезарядка коллоидных частиц. При действии на золь оксида кремния многозарядных противоионов-коагуляторов (Al^{3+} , Fe^{3+} ...) за счет сверхэквивалентной адсорбции ζ -потенциал меняет знак. Частицы (а) первоначально заряженные отрицательно ($\zeta < 0$) перезаряжаются и начинают двигаться к отрицательному полюсу ($\zeta > 0$). Например, частицы SiO_2 в растворах $AlCl_3$.



Здесь, по-видимому, происходит изменение строения ДЭС и состава мицеллы.

Ионы Al^{3+} условно можно назвать потенциалопределяющими (ПОИ).

Перезарядка коллоидных частиц наблюдается в природе при переходе воды из пресноводной среды в соленую морскую. В. Правдич (1970) установил, что если в пресной воде коллоидные частицы имели заряд минус, то в морской воде они были заряжены положительно. В пресной воде на отрицательных частицах идет адсорбция катионов, а в морской воде с изменением знака заряда частиц анионы адсорбируются, а катионы десорбируются.

Любые электролиты могут вызвать коагуляцию, однако заметное воздействие они оказывают при достижении определенной концентрации. Минимальная концентрация электролита, которая вызывает коагуляцию, получила название порога коагуляции, он обычно обозначается буквой γ и выражается в ммоль/л. Порог коагуляции определяется по началу помутнения раствора, по изменению его окраски или по началу выделения вещества дисперсной фазы в осадок.

При введении в золь электролита изменяется толщина двойного электрического слоя и величина электрокинетического ζ -потенциала. Коагуляция наступает не в изоэлектрической точке ($\zeta = 0$), а при достижении некоторого достаточно небольшого значения дзета-потенциала ($\zeta_{кр}$, критического потенциала).

Если $|\zeta| > |\zeta_{кр}|$, то золь сравнительно устойчив, при $|\zeta| < |\zeta_{кр}|$ золь быстро коагулирует.

Для многих систем $\zeta_{кр} \approx 30$ мВ, для золь в устойчивом состоянии дзета-потенциал имеет значение 70 мВ и выше.

Очевидно, что $\zeta_{кр}$ соответствует определенная минимальная критическая концентрация электролита $C_{кр}$, называемая порогом коагуляции, который рассчитывается по формуле:

$$\gamma = C_{кр} \cdot V \cdot 100 \text{ (ммоль/л)}.$$

$\zeta_{кр}$ оказался неодинаковым не только для различных золь, но и для одного золь с разными ионами-коагуляторами, поэтому ему теперь отводится несколько меньшая роль.

Изложенные закономерности коагуляции лиофобных золь электролитами успешно объясняет теория ДЛФО. Теоретические расчеты показывают, что энергетический барьер между коллоидными частицами исчезает при достижении порога коагуляции, обратно пропорционального шестой степени валентности коагулирующего иона (закон шестой степени):

$$C_{кр} = \frac{\beta}{Z^6},$$

β зависит от катионов и анионов.

$$C_{кр}^1 : C_{кр}^2 : C_{кр}^3 = \frac{1}{16} : \frac{1}{26} : \frac{1}{36} \approx 730 : 12 : 1.$$

Это соотношение находится в соответствии с эмпирическим правилом Шульце–Гарди, которое получает таким образом теоретическое обоснование.

Коагуляция и дзета-потенциал

Различают два вида коагуляции коллоидных растворов электролитами – *концентрационную и нейтрализационную*.

Концентрационная коагуляция связана с увеличением концентрации электролита, не вступающего в химическое взаимодействие с компонентами коллоидного раствора. Такие электролиты называют индифферентными; они не имеют ионов, способных достраивать ядро мицеллы и вступать в реакцию с потенциалопределяющими ионами. При увеличении концентрации индифферентного электролита диффузный слой противоионов мицеллы сжимается, переходя в адсорбционный слой. В результате уменьшается электрокинетический потенциал, и он может стать равным нулю. Такое состояние коллоидной системы называется *изоэлектрическим*. С уменьшением электрокинетического потенциала агрегативная устойчивость коллоидного раствора снижается и при критическом значении дзета-потенциала начинается коагуляция. Термодинамический потенциал при этом не изменяется.

При нейтрализационной коагуляции ионы прибавляемого электролита нейтрализуют потенциалопределяющие ионы, уменьшается термодинамический потенциал и соответственно уменьшается и дзета-потенциал.

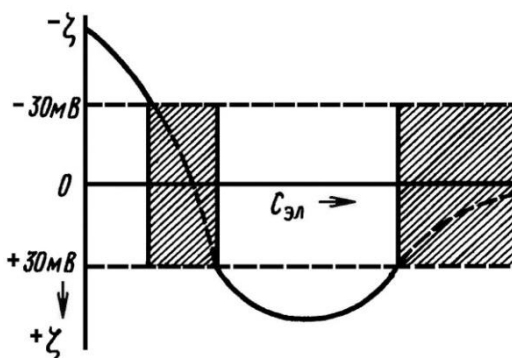


Рисунок 10 – Чередование зон устойчивости (заштрихованы) при введении в золь электролита.

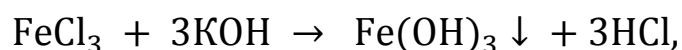
Когда в коллоидные системы вводят порциями электролиты, содержащие многозарядные ионы с зарядом, противоположным заряду частицы, золь сначала остаётся устойчивым, затем в определённом интервале концентраций происходит коагуляция, далее золь снова становится устойчивым и, наконец, при высоком содержании электролита опять наступает коагуляция, уже окончательно. Подобное явление могут вызывать и объёмные органические ионы красителей и алкалоидов.

Рассмотрим механизм этого явления. Вначале содержание введённого электролита многозарядных ионов недостаточно, чтобы скоагулировать золь; при этом дзета-потенциал частиц выше критического его значения. Дальнейшее добавление электролита приводит к тому, что его ионы начинают проявлять коагулирующее действие. Указанный интервал концентраций отвечает значениям электролитического потенциала частиц от критического дзета-потенциала $\zeta_{кр}$ одного знака до $\zeta_{кр}$ противоположного знака. При последующем добавлении многозарядных ионов начинается перезарядка коллоидных частиц, и золь становится опять устойчивым. В этой зоне дзета-потенциал снова выше критического значения, но его знак обратен знаку дзета-потенциала частиц исходного золя. Если продолжать добавлять электролит, то многозарядные ионы снова и окончательно коагулируют золь.

Влияние различных концентраций многозарядных ионов было отмечено давно, и оно получило название явления неправильных рядов. В то время перезарядка частиц золь была мало исследована и только потом выяснилось, что чередование зон устойчивости и неустойчивости при добавлении многозарядных ионов вполне закономерно и поэтому термин *неправильные ряды* должен рассматриваться как условный.

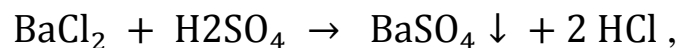
Задачи для самостоятельного решения

1. Написать формулы мицелл золь, получаемых в результате реакций:



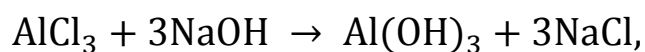
если стабилизаторами являются: а) FeCl_3 ; б) HCl .

2. Написать формулы мицелл золь, получаемых в результате реакции:



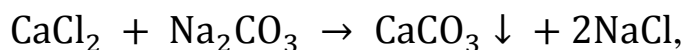
если стабилизаторами золя является: а) BaCl_2 ; б) H_2SO_4 .

3. Написать формулы мицелл золь, получаемых в результате реакции:



если стабилизаторами являются: а) AlCl_3 , б) NaOH .

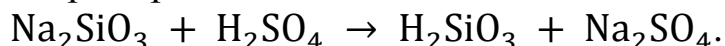
4. Написать формулы мицелл зелей, получаемых в результате реакции:



если стабилизаторами золя являются: а) CaCl_2 ; б) Na_2CO_3 .

5. Написать уравнение реакции получения золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и формулы мицелл, когда стабилизаторами золя являются: а) FeCl_3 ; б) HCl .

6. Гель кремниевой кислоты образуется при действии на раствор силиката натрия раствора серной кислоты:

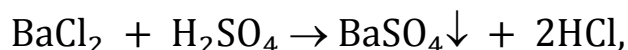


Написать формулу мицеллы золя кремниевой кислоты, назвать основные части мицеллы.

7. Пороги коагуляции для положительно заряженного золя равны: $C_{\text{KCl}} = 180$ ммоль/л, $C_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 3$ ммоль/л, $C_{\text{CaCl}_2} = 175$ ммоль/л, $C_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0,25$ ммоль/л. Рассчитайте, подтверждается ли правило Шульце–Гарди.

8. Рассчитать электрокинетический потенциал гидрозоля, если скорость электрофореза равна $14,72 \cdot 10^{-4}$ см/сек, градиент падения внешнего поля 3,19 в/см, диэлектрическая постоянная 81, вязкость воды 0,01 пуаз.

9. Напишите формулы мицелл зелей, получаемых в результате реакции:



если стабилизаторами золя является: а) BaCl_2 ; б) H_2SO_4 .

Лабораторные работы

Лабораторная работа 1

Получение и коагуляция зелей гидроксида железа и берлинской лазури

1.1 Получение зелей и их коагуляция

Цель работы

1. Получить золь гидроксида железа и золь берлинской лазури.
2. Определить знак заряда зелей гидроксида железа и берлинской лазури методом капиллярного анализа.

3. Рассчитать порог коагуляции золь гидроксидов железа и берлинской лазури под влиянием различных электролитов и сопоставить полученные данные с правилом Шульера-Гарди.

Материалы и оборудование

Хлорид железа (III); желтая кровяная соль; дистиллированная вода; раствор электролитов-коагуляторов: 1,0 и 3,0 М KCl; 0,005 М K₂SO₄; 0,03 М CaCl₂; 0,003 М AlCl₃; 0,0005 М K₃[Fe(CN)₆]; электрическая плитка, конические колбы, пипетки, бюретки.

Ход работы

Получение золь химическими методами

1. Получение золь гидроксидов железа. В конической колбе объемом 250 мл на электрической плитке нагревают до кипения 150 мл дистиллированной воды. Не снимая колбы, плитку выключают и небольшой струей вливают в воду пипеткой 5 мл концентрированного раствора хлорида железа. (Концентрированный раствор хлорида железа готовят лаборант: 50 мл дистиллированной воды и 50 г FeCl₃ · 6H₂O).

В этих условиях происходит гидролиз хлорида железа, в результате чего образуется коллоидный раствор гидроксидов железа интенсивного красно-коричневого цвета, стабилизированный хлоридом железа (III).

Полученный золь охлаждают холодной водой до комнатной температуры, затем фильтруют сквозь складчатый фильтр, увлажненный дистиллированной водой. Золь должен казаться совершенно прозрачным в проходящем свете!

2. Получение золь берлинской лазури. В коническую колбу объемом 250 мл наливают 25 мл дистиллированной воды и добавляют микропипетками (емкостью 1 мл и 2 мл) 0,2 мл концентрированного раствора хлорида железа (III) и 2 мл насыщенного раствора желтой кровяной соли при перемешивании. Добавление концентрированного раствора хлорида железа рекомендуется производить пипеткой на 0,2 мл.

Задания

1. Заполнить таблицы 1 и 2, указать, каким методом получают золи гидроксида окиси железа и берлинской лазури. Привести соответствующие уравнения реакций.

2. Как определяется знак заряда коллоидных частиц, что лежит в основе этого метода? Записать наблюдения и сделать вывод о знаке заряда коллоидных частиц гидроксида железа и берлинской лазури.

3. Сделать вывод, какие ионы электролита-коагулятора должны оказать коагулирующее действие на золи гидроксида железа и берлинской лазури.

4. Написать формулы мицелл полученных золь и рассмотреть их строение. Указать, какой электролит является стабилизатором золь гидроксида железа и берлинской лазури.

Таблица 1 – Коагуляция золя гидроксида железа под влиянием электролитов

Ряд пробирок	Коагулятор		Порог коагуляции γ , ммоль/л	Номер пробирки					
				1	2	3	4	5	6
	Электролит	Ион							
1	3,0 М КСl								
2	0,005 М K_2SO_4								
3	0,0005 М $K_3[Fe(CN)_6]$								
Объем, мл	Дистиллированной воды			0	1	2	3	4	4,5
	Раствора электролита			5	4	3	2	1	0,5
	Золя гидроксида железа			5	5	5	5	5	5

Примечание – Время начала опыта ... час ... мин
 Время окончания опыта ... час ... мин

Таблица 2 – Коагуляция золя берлинской лазури под влиянием электролитов

Ряд пробирок	Коагулятор		Порог коагуляции γ , ммоль/л	Номер пробирки					
				1	2	3	4	5	6
	Электролит	Ион							
1	1,0 М КСl								
2	0,03 М CaCl ₂								
3	0,003 М AlCl ₃								
Объем, мл	Дистиллированной воды			0	1	2	3	4	4,5
	Раствора электролита			5	4	3	2	1	0,5
	Золя берлинской лазури			5	5	5	5	5	5

Примечание – Время начала опыта ... час ... мин Время окончания опыта ... час ... мин

5. Рассчитать пороги коагуляции золь для каждого электролита-коагулятора.

Порог коагуляции выражается в миллимолях (ммоль) на литр золя. Суммарный объем растворов в каждой пробирке 10 мл, следовательно, концентрация золя во всех пробирках одинаковая. Если C – молярная концентрация раствора электролита, V – минимальное число миллилитров этого электролита, достаточное для коагуляции 10 мл золя, то CV дает число миллимолей электролита, добавленного к 10 мл золя. Для пересчета на 1 л золя CV надо умножить на 100, тогда порог коагуляции равен

$$\gamma = C \cdot V \cdot 100 \text{ ммоль/л.}$$

6 Найти соотношение порогов коагуляции для одно-, двух- и трехзарядных ионов электролитов и сопоставить полученные данные с правилом значности Шульце–Гарди.

Лабораторная работа 2

Нарушение устойчивости растворов высокомолекулярного электролита и защитное действие ВМС

2.1 Нарушение устойчивости растворов высокомолекулярного электролита под влиянием дегидратирующих веществ. Определение изоэлектрической точки белка (ИЭТ)

Цель работы

1. Исследовать устойчивость растворов желатина в зависимости от pH среды под влиянием дегидратирующего вещества – этилового спирта при постоянной температуре;
2. Определить ИЭТ белка.

Материалы и оборудование

Соляная кислота, уксусная кислота, ацетат натрия, гидроксид натрия, желатин, дистиллированная вода; пробирки, бюретка, пипетки, стаканчики.

Ход работы

Для работы необходимо приготовить 9 чистых сухих пронумерованных пробирок (на 25 мл). В первую пробирку наливают пипеткой 5 мл 0,01 н раствора HCl , во вторую – 5 мл 0,001 н раствора HCl . В пробирках 3–7 готовят по 5 мл ацетатных буферных смесей со значениями pH , равными 3,8; 4,4; 4,7; 5,1; 5,7 сливанием определенных объемов 0,1 н растворов CH_3COOH (А) и CH_3COONa (В) (смотри таблицу). Объемы растворов CH_3COOH и CH_3COONa отмеряют пипетками (на 5 мл). Приготовленные буферные смеси перемешивают встряхиванием. В восьмую пробирку наливают 5 мл 0,001 н раствора $NaOH$, а в девятую – 5 мл 0,01 н раствора $NaOH$.

Водородный показатель растворов кислоты и щелочи измеряется на рН-метре. Перед работой необходимо ознакомиться с методикой измерения рН на приборе рН-121.

Во все пробирки добавляют из бюретки (объемом на 25 мл) по 2 мл 1 %-ного раствора желатина, тщательно перемешивают. Затем из бюретки емкостью 25 мл добавляют в каждую пробирку по 2 мл этилового спирта (по возможности безводного) при интенсивном встряхивании.

Заносят в таблицу 1 время начала опыта.

Таблица 1 – Устойчивость растворов желатина в зависимости от рН среды

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Электролит	HCl 0,01н	HCl 0,001н	Ацетатные буферные смеси					NaOH 0,001н	NaOH 0,01 н
рН раствора			3,8	4,4	4,7	5,1	5,7		
Время помутнения от начала опыта, мин									

Примечание – Время начала опыта ... час ... мин
Время окончания опыта ... час ... мин

Приготовленные смеси имеют равные объемы (9 мл). Следовательно, концентрация желатина во всех пробирках одинакова.

Наблюдают за растворами, отмечая время появления помутнения. Появление помутнения лучше наблюдать на темном фоне, для чего пробирки ставят на лист черной бумаги и просматривают их сверху через всю толщу раствора. Записывают время помутнения (мин) от начала опыта.

Задания

1. Заполнить таблицу 1, построить кривую зависимости устойчивости растворов желатина от рН среды, откладывая на оси абсцисс рН, на оси ординат – время появления помутнения.

2. Сделать вывод о влиянии рН среды на устойчивость раствора желатина. При каком значении рН раствор желатина обладает наименьшей устойчивостью? Дать мотивированное объяснение.

2.2 Защитное действие высокомолекулярных соединений

Цель работы

Исследовать влияние защитного действия ВМС в зависимости от их природы на устойчивость золя берлинской лазури.

Материалы и оборудование

Золь берлинской лазури, желатин, крахмал, соль алюминия, дистиллированная вода; пробирки, бюретка, пипетки, стаканчики.

Ход работы

В три пронумерованные пробирки объемом 5 мл наливают по 4 мл дистиллированной воды, 5 мл золя берлинской лазури. В первую пробирку добавляют 1 мл 0,5 % раствора желатина, во вторую – 1 мл 0,5 % раствора крахмала, в третью – 1 мл дистиллированной воды. Хорошо перемешивают содержимое пробирок встряхиванием. При встряхивании поочередно во все три пробирки приливают из микропипетки по каплям 0,2 М раствор соли алюминия до наступления явной коагуляции золя берлинской лазури (просматривать растворы в проходящем свете). Замеряют объемы растворов соли алюминия, необходимые для коагуляции золя в первой, второй и третьей пробирках. Данные заносят в таблицу 1.

Задания

- 1 Заполнить таблицу 1, рассчитать порог коагуляции.
- 2 Сделать вывод о влиянии ВМС на устойчивость золя берлинской лазури.
- 3 Как изменяется порог коагуляции в зависимости от природы защитных ВМС? Дать теоретическое объяснение.

Лабораторная работа 3

Приготовление растворов высокомолекулярных соединений и определение их вязкости методом вискозиметрии

Цель работы

Познакомиться со способами приготовления растворов высокомолекулярных соединений (ВМС) и вискозиметрическим методом их исследований.

Теоретическая часть

Вискозиметрия является одним из методов исследования механических или, как их часто называют, реологических свойств дисперсных систем, растворов ВМС, а также электролитов.

Различают два вида течения: ламинарное и турбулентное. При ламинарном течении жидкость движется параллельными несмешивающимися слоями. При высокой скорости течения ламинарное течение переходит в турбулентное, которое характеризуется нарушением слоистости течения, образованием вихрей и перемешиванием жидкости.

Ламинарное течение подчиняется уравнению Ньютона. Это уравнение имеет вид:

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dx},$$

где S – площадь слоев рассматриваемого объема жидкости;

$\frac{dv}{dx}$ – градиент скорости, характеризующий изменение скорости с расстоянием в направлении, перпендикулярном направлению течения;

η – это постоянная для каждого жидкого вещества, носящая название коэффициента внутреннего трения или коэффициента вязкости.

Жидкости, подчиняющиеся закону Ньютона, называются ньютоновскими жидкостями.

Коэффициент вязкости – η обычно называется вязкостью или динамической вязкостью. В честь французского ученого Пуазейля, впервые изучавшего движение жидкостей в капиллярах, единица вязкости названа пуазом (П), который равен $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Для маловязких жидкостей пользуются величиной в 100 раз меньшей – сантипуазом (сП). Следует помнить, что вязкость воды при 20 °С весьма близка к 1 сП.

Во многих случаях вязкость выражают в виде кинематической вязкости, обозначаемой буквой ν (ню):

$$\nu = \frac{\eta}{\rho},$$

где ρ – плотность.

Единица кинематической вязкости носит название стокс. 1 стокс = 1 см²·сек⁻¹. Одна сотая стокса называется сантистоксом. Пуазейль показал, что между объемом жидкости, протекающим через капилляр, и вязкостью жидкости существует следующая связь:

$$\frac{\nu}{t} = \frac{\pi \cdot P \cdot R^4}{8 \cdot L \cdot \eta},$$

где ν – объем жидкости;

t – время;

R – радиус;

L – длина капилляра;

P – разность давления на концах капилляра.

Связь между ν и ее η используется для измерения вязкости. На ней основан наиболее распространенный вид вискозиметрии, а именно капиллярные вискозиметры, которые используются в исследованиях дисперсных систем и ВМС.

Вязкость растворов, содержащих молекулы ВМС, обычно выше вязкости растворов низкомолекулярных соединений (мономеров). Найдено Р. Штаудингером, что между молекулярным весом полимеров линейного типа и концентрацией их раствора, с одной стороны, и вязкостью раствора, с другой, существует следующее соотношение:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{уд.} = K \cdot M \cdot C,$$

где M – молекулярный вес;

C – концентрация раствора, выраженная в «основных молях» на литр (C – это число граммов, равное молекулярному весу мономера, из которого получена молекула полимера; например, у полибутадиена «основной» молекулярный раствор должен поддерживать 54 г полимера в 1 л).

K – константа для каждого полимергомологического ряда.

Значения K для различных растворов можно найти в химических справочниках.

Это уравнение применимо только для разбавленных растворов, для которых соблюдается закон вязкости Ньютона.

Вискозиметрия позволяет судить о форме молекул в растворителе, о степени взаимодействия коллоидных частиц в растворителе, когда образуются конгломераты со слипшимися частицами коллоидного раствора или суспензии. При этом наблюдается нарушение подчинения таких систем закону вязкости Ньютона, что выражается в непостоянстве градиента скорости течения. В капиллярном вискозиметре у таких растворов произведение $P \cdot t$ снижается с увеличением ρ (где, ρ – разность давления на концах капилляра, t – время), т. е. наблюдается падение вязкости.

Отклонение от закона Ньютона получило название аномалии вязкости.

Методика работы

Провести измерение динамической вязкости растворов агара-агара или желатина с помощью вискозиметра Оствальда (рисунок 11).

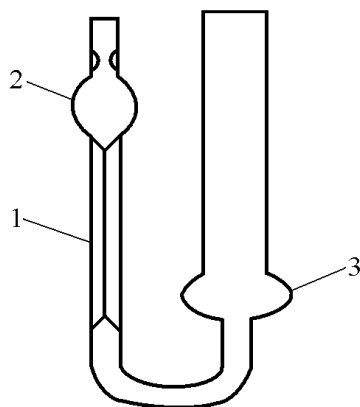


Рисунок 11 – Вискозиметр Оствальда

В левое колено вискозиметра впаяны капилляр 1 и полый шарик 2. Сверху и снизу шарика нанесены метки, на это колено надевают резиновую трубку с зажимом или краном. Правое колено вискозиметра состоит из широкой трубки с шаровой полостью 3.

Прибор промывают хромовой смесью (быть осторожным при работе из-за ее агрессивности). Затем 2–3 раза водопроводной и 3 раза дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу.

В правое колено пипеткой вводят исследуемый раствор. Его объем выбирается так, чтобы после наполнения левого колена до верхней метки мениск раствора в правом находился в нижней части шарика 3.

При помощи резиновой трубки в левое колено засасывают исследуемую жидкость настолько, чтобы ее верхний мениск был на 2–3 мм выше верхней метки над расширением. Затем дают раствору свободно течь по капилляру. Секундомером измеряют время прохождения мениска от верхней до нижней меток.

Для измерения динамической вязкости должны быть известны или измерены плотности калибровочной и испытуемых жидкостей. В этом случае соотношение можно записать так:

$$\frac{\eta_1}{\eta_0} = \frac{t_1 \rho_1}{t_0 \rho_0},$$

где η_1 , ρ_1 , t_1 – динамическая вязкость, плотность и время протекания исследуемого раствора;

η_0 , ρ_0 , t_0 – аналогичные показатели калибровочной жидкости (воды).

Введя постоянную вискозиметра

$$K = \frac{\eta_0}{\rho_0 \cdot t_0},$$

получим для исследуемого раствора:

$$\eta_1 = K \cdot t_1 \cdot \rho_1.$$

Для определения постоянной вводят в вискозиметр калибровочную жидкость (дистиллированную воду), вязкость которой известна. Для 20 °С ρ_0 воды составляет 0,9982 г/см³. Пять раз измеряют время t_0 и вычисляют постоянную вискозиметра.

После калибрования вискозиметр высушивают и проводят измерения исследуемых растворов.

Методом разбавления готовят водные растворы из указанных преподавателем веществ следующих концентраций 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 г на 100 мл.

Определяют их плотность и измеряют динамическую вязкость. Далее вычислить относительную, удельную и приведенную вязкость всех растворов. Определить характеристическую вязкость раствора заданного вещества. Для этого строят график зависимости приведенной вязкости от концентрации. На графике откладывают значения C и

$\eta_{уд}/C$, начиная с нуля. Продолжение прямой, проходящее через точки в сторону начала осей координат, отсекает на оси ординат значение характеристической вязкости.

При работе пользуйтесь выражениями различных способов вязкости, представленных в таблице 2.

Таблица 2 – способы вязкости

Название	Обозначение	Зависимости от вязкости раствора и растворителя
Относительная вязкость	$\eta_{отн}$	η/η_0
Удельная вязкость	$\eta_{уд}$	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$
Приведенная вязкость	$\eta_{уд}/C$	$(\frac{\eta}{\eta_0} - 1) \div C$
Характеристическая вязкость	$[\eta]$	$\lim_{C \rightarrow 0} (\frac{\eta_{уд}}{C})$

Растворы ВМС имеют свои особенности приготовления, так как они проходят вначале стадию набухания, а уж затем растворения.

Например, растворы агар-агара или желатина готовят следующим образом. В отмеренный объем воды вносят навеску растворяемого вещества и в течение 30 минут дают ему набухнуть при комнатной температуре, после чего раствор нагревают, перемешивая стеклянной палочкой до полного растворения гелеобразных комочков растворяемого вещества. В легколетучих растворителях нагрев проводят на водяной бане в круглодонной колбе с обратным холодильником.

Задания

1. Определить плотность растворов и измерить их динамическую вязкость.
2. Вычислить относительную, удельную и приведенную вязкость всех растворов.
3. Определить значения характеристической вязкости растворов граворическим методом.

Литература

- 1 Мушкамбаров, К. Н. Физическая и коллоидная химия / К. Н. Мушкамбаров. – М.: ГЭОТАРМЕД, 2002. – 380 с.
- 2 Мушкамбаров, Н. Н. Элементы математики и физической химии для биологов / Н. Н. Мушкамбаров. – М.: Моск. мед. акад., 2001. – 439 с.
- 3 Уильяме, В. Физическая химия для биологов / В. Уильяме. – М.: Мир, 1976. – 600 с
- 4 Балезин, С. А. Основы физической и коллоидной химии / С. А. Балезин. – М.: Просвещение, 1975. – 398 с
- 5 Горшков, В. И. Физическая химия / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. – М. : МГУ, 1986. – 263с.
- 6 Киреев, В. А. Краткий курс физической химии / В. А. Киреев. – М.: Химия, 1978. – 624 с.
- 7 Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия / А. И. Болдырев. – М.: Высшая школа, 1974. – 504 с.
- 8 Шершавина, А. А. Физическая и коллоидная химия / А. А. Шершавина – М.: Новое знание, 2005. – 799 с.

Производственно-практическое издание

**Пролесковский Ю. А.,
Макаренко Т. В.,
Воробьева Е. В.,
Пантелеева С. М.**

Коллоидная химия

Практическое пособие
для студентов специальности 1-31 01 01-02 Биология (научно-
педагогическая деятельность)

Редактор *В. И. Шкредова*
Корректор *В. В. Калугина*

Подписано в печать.2012. Формат 60×84^{1/16}.
Бумага офсетная. Ризография. Усл. печ. л.
Уч.-изд. л.. Тираж 100 экз. Заказ №.

Издатель и полиграфическое исполнение:
учреждения образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»
ЛИ №02330/0549481 от 14.05.2009.
Ул. Советская, 104, 246019, г. Гомель

