

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ТАВРИЧЕСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. В.И. ВЕРНАДСКОГО
Химический факультет
Кафедра физической и аналитической химии

Крымова В. В. Коханенко Е. В.

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Часть I

Учебно-методическое пособие к лабораторному практикуму
для студентов 2 – го курса дневной формы обучения
специальности 6040102 «биология»

Симферополь 2009

Рекомендовано к печати научно-методическим советом
Таврического Национального Университета им. В. И. Вернадского
от 12. 03. 09, протокол №3

Авторы: Крымова В. В., Коханенко Е. В.

Рецензент: Баевский М. Ю.

Настоящее учебное пособие позволяет студентам
нехимических специальностей, вместе с выполнением работ,
получить их теоретическое обоснование.

В каждой главе приведено несколько лабораторных работ,
имеются контрольные вопросы, это дает возможность использовать
данное пособие для лабораторных и зачетных занятий,
самостоятельной работы по курсу физическая и коллоидная химия.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
Глава I Термохимия	5
§ 1. Первый закон термодинамики.	5
§ 2. Устройство калориметра.	10
§ 3. Определение истинного изменения температуры в калориметре при термохимическом процессе.	11
Работа 1. Определение тепловой постоянной калориметра и теплоты растворения хлорида калия в воде.	14
Работа 2. Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием в воде	15
Работа 3. Определение теплоты гидратообразования сульфата меди	16
Глава II Разбавленные растворы	18
§ 1. Понижение давления пара над раствором.	18
§ 2. Температура кипения растворов.	19
§ 3. Температура кристаллизации.	21
Работа 4. Эбулиометрический метод определения молекулярного веса вещества	24
Глава III Системы из ограниченно смешивающихся веществ	26
§ 1. Взаимная растворимость веществ.	26
Работа 5. Построение диаграммы взаимной растворимости системы фенол – вода	29
Работа 6. Влияние третьего компонента на взаимную растворимость <i>n</i> -гексана и метанола	30
Глава IV Коллоидные системы	32
§ 1. Получение золей и строение мицеллы.	32
§ 2. Оптические свойства коллоидных систем.	35
§ 3. Электрические свойства коллоидных систем.	37
§ 4. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем.	37
§ 5. Седиментационный анализ.	40
Работа 7. Получение золей и их характеристика	46
Работа 8. Определение порога коагуляции золя гидрооксида железа	48
Работа 9. Определение порога коагуляции золя берлинской лазури	50
Работа 10. Взаимная коагуляция золей	50

Работа 11. Седиментационный анализ при помощи торзионных весов	51
Работа 12. Изучение адсорбции уксусной кислоты на угле	53
Работа 13 Изучение адсорбции изоамилового спирта на границе раздела раствор – воздух	54
Глава V Свойства высокомолекулярных соединений и их растворов	56
§ 1. Набухание ВМС.	56
§ 2. Молекулярный вес ВМС.	58
§ 3. Полиэлектролиты.	59
§ 4. Нарушение устойчивости растворов. ВМС.	60
Работа 14. Определение кинетики набухания полимера объемным методом	62
Работа 15. Определение молекулярного веса полиметакрилата	63
Работа 16 Определение ИЭТ желатина методом набухания	66
Работа 17. Определение ИЭТ желатина методом вязкости	67
Список литературы	

ТЕРМОХИМИЯ

§ 1. Первый закон термодинамики

Раздел химической термодинамики, посвященный изучению тепловых эффектов химических реакций, теплоемкостей веществ и других связанных с ними величин, называется **термохимией**. В основе изучения термохимических процессов лежит первый закон термодинамики, закон сохранения и превращения энергии. Согласно первому закону теплота Q , поглощенная системой при переходе из начального состояния в конечное, идет на увеличение ее внутренней энергии U и на совершение работы против внешних сил, в частности против внешнего давления $A = p(v_2 - v_1) = p \Delta v$:

$$Q = (U_2 - U_1) + p(v_2 - v_1) = \Delta U + p\Delta v, \quad (I.1)$$

где U_1 и U_2 — внутренняя энергия системы в начальном и конечном состояниях; v_1 и v_2 — объемы системы в начальном и конечном состояниях; p — давление, при котором совершается процесс.

Внутренняя энергия U представляет собой сумму различных видов энергии. К этой энергии относится потенциальная и кинетическая (поступательная, вращательная, колебательная) энергия молекул, атомов, электронов и ядер. Потенциальная энергия связана с взаимодействием частиц и зависит от химического состава и реакционного объема или внешнего давления. Кинетическая энергия определяется абсолютной температурой системы. Поэтому изменение внутренней энергии ΔU зависит только от начального и конечного состояний (функция состояния) и не зависит от условий проведения процесса. Работа A (следовательно, и Q) зависит от пути процесса. Если при постоянной температуре процесс протекает при постоянном объеме, *изохорный* процесс (например, в автоклаве), тогда $A = p\Delta v = 0$ и

$$Q_v = \Delta U. \quad (I.2)$$

Таким образом, все количество теплоты, сообщаемое системе при изохорном процессе, идет на увеличение внутренней энергии системы. Если процесс идет при постоянном внешнем давлении и

температуре, *изобарный* процесс — уравнение (I. 1) можно записать в виде

$$Q_p = \Delta U - p\Delta v \text{ или } Q_p = (U_2 + pv_2) - (U_1 + pv_1).$$

Вводя функцию $H = U + pv$, называемую *энтальпией*, получим:

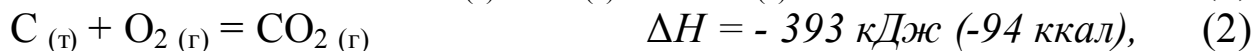
$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (\text{I. 3})$$

т. е. при изобарном процессе все количество поглощенной теплоты идет на увеличение энтальпии. Увеличение энтальпии ΔH системы, как и ΔU , также зависит только от начального и конечного состояний системы, поскольку Δv — разность между конечным и начальным объемом — не зависит от способа его изменения.

Так как изменения внутренней энергии и энтальпии при постоянной температуре не зависят от пути перехода из начального состояния в конечное, то и равные им тепловые эффекты реакции Q_p и Q_v (соответственно при постоянном давлении и постоянном объеме) также приобретают свойства функций состояния, т. е. зависят только от вида и состояния исходных и конечных веществ и не зависят от промежуточных стадий реакции. Это положение Гесс сформулировал в виде закона постоянства сумм теплоты, используя большой опытный материал. Этот закон лежит в основе всех термохимических измерений. Тепловые эффекты реакций $\Delta U(Q_v)$ и $\Delta H(Q_p)$ измеряются экспериментально или вычисляются. Увеличение ΔU или ΔH соответствует *эндотермическому* процессу (тепло поглощается), а их уменьшение — *экзотермическому* процессу (тепло выделяется).

Закон Гесса позволяет косвенным путем определить тепловые эффекты реакций, которые трудно или вообще не поддаются прямому измерению, комбинированием *термохимических уравнений*, т. е. записи химических уравнений с указанием теплового эффекта реакции. В таком уравнении символы реагентов сопровождают указанием их агрегатного состояния. Например, термохимическое уравнение $\text{Pb}_{(т)} + \text{S}_{(т)} = \text{PbS}_{(т)}; -\Delta H = 96.5 \text{ кДж (23.1 ккал)}$ означает, что при взаимодействии 1 г-атома Pb с 1 г-атом S образуется 1 г-моль PbS при 25°C и 760 мм рт. ст. и выделяется 96,5 кДж (23,1 ккал) теплоты. Таким образом ΔH — тепловой эффект образования химического соединения из простых веществ. Тепловые эффекты реакции образования 1 моля вещества из простых веществ при давлении 760 мм рт. ст. и 25°C называются *теплотами образования при стандартных условиях*. Они

приводятся в таблицах в виде ΔH_{298}° . Верхний индекс указывает стандартное состояние, нижний — температуру по Кельвину. Теплоты образования простых веществ принимаются равными нулю. Тепловой эффект реакции, недоступный прямому измерению, можно вычислить по закону Гесса, подбирая реакции так, чтобы конечные и исходные вещества и их состояния были одинаковы и все тепловые эффекты были известны. Рассчитаем тепловой эффект реакции рассмотрим сочетание реакций



Вычитая (3) из (2) и перенося члены, получим тепловой эффект реакции (1):

$$\Delta H = +167 \text{ кДж } (+39,9 \text{ ккал}).$$

Из закона Гесса вытекает ряд следствий. Основное из них: тепловой эффект реакции равен разности между суммами теплот образования продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum (n_i \Delta H_{i, \text{продукты}}) - \sum (n_i \Delta H_{i, \text{исходные}}), \quad (1.4)$$

где n_i — стехиометрические коэффициенты.

В расчетах тепловых эффектов (или энтальпий) химических реакций можно мысленно представить себе такой ход реакций: сначала исходные вещества разлагаются на элементы, и все энтальпии суммируются с соответствующими знаками; затем элементы соединяются с образованием конечных веществ, и энтальпии снова суммируются: разность сумм энтальпий и дает нам энтальпию реакции согласно следствию из закона Гесса.

Тепловой эффект реакции зависит от температуры, так как ΔU и ΔH — функции температуры. Для термохимических расчетов все тепловые эффекты берут при одной и той же температуре. Для реакций, протекающих при 25°C . в уравнении (1.4) используют стандартные теплоты образования из справочных таблиц. Для определения теплового эффекта при других температурах пользуются уравнением Кирхгоффа, описывающего зависимость теплового эффекта от температуры.

Кроме теплот образования при стандартных условиях рассмотрим другие важные тепловые эффекты: сгорания, растворения, разбавления, нейтрализации и гидратообразования.

Теплота сгорания. *Стандартная теплота сгорания $\Delta H_{\text{сгорания}}^{\circ}$* соответствует теплоте, выделяющейся при полном сгорании в

атмосфере кислорода 1 моля вещества (чаще всего органического). Продуктами сгорания в этих условиях являются $\text{CO}_{2(\text{г})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, $\text{SO}_{2(\text{г})}$, $\text{N}_{2(\text{г})}$ и др.

Данные о теплотах сгорания при постоянном давлении позволяют рассчитать теплоты образования веществ и тепловые эффекты любой реакции между органическими веществами по второму следствию из закона Гесса: тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот сгорания исходных и конечных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты n_i :

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum (n_i \Delta H_{i, \text{сгорания}})_{\text{продукты}} - \sum (n_i \Delta H_{i, \text{сгорания}})_{\text{исходные}} \quad (\text{I.5})$$

Теплоты сгорания приводятся в справочниках при 760 мм рт. ст. и 25° С.

Теплоты растворения и разбавления. Интегральной теплотой растворения $\Delta H_{m(\text{раств.})}$ называют количество теплоты, выделяемой или поглощаемой при растворении 1 моля вещества в определенном большом объеме растворителя с образованием раствора концентрации m . Теплоты растворения сравнительно невелики. Для твердых веществ с атомной или молекулярной решеткой они близки к теплоте плавления.

Интегральная теплота растворения электролитов является алгебраической суммой двух величин:

1) поглощения теплоты при разрушении кристаллической решетки ($\Delta H_{\text{реш}}$) и удаления, ионов на расстояния в соответствии с объемом раствора;

2) выделения теплоты при гидратации или сольватации $\Delta H_{\text{гидр}}$ каждого иона молекулами растворителя. В бесконечно разбавленном растворе

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{реш}} + (-\Delta H_{\text{гидр}}). \quad (\text{I.6})$$

Обе величины имеют порядок сотен ккал/моль, но разность их мала, не более десятков ккал.

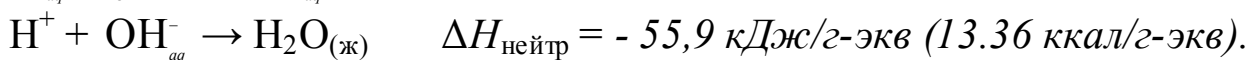
При больших концентрациях $\Delta H_{\text{раств}}$ является функцией концентрации раствора. Для сильно разбавленных растворов она приближается к предельной величине $\Delta H_{\infty \text{ раствор}}$ в бесконечно разбавленном растворе.

Интегральная теплота разбавления ($\Delta H_{\text{разбв}}$) представляет собой: теплоту разбавления раствора, содержащего 1 моль при

концентрации m . до бесконечного разведения. Соотношение между $\Delta H_{\text{раств}}$ и $\Delta H_{\text{разбв}}$ выражается уравнением

$$\Delta H_{\infty \text{ раств}} = \Delta H_{\text{раств}} + \Delta H_{\text{разбв}} \quad (I.6)$$

Теплота нейтрализации. Нейтрализация 1 г-экв любой сильной кислоты сильным основанием в достаточно разбавленном растворе сопровождается почти одинаковым экзотермическим тепловым эффектом, отвечающим одному и тому же процессу — образованию 1 моля жидкой воды из гидратированных ионов $H^+_{aq} (H_3O^+)$ и OH^-_{aq} по уравнению



При нейтрализации слабого основания сильной кислотой или наоборот протекают одновременно два процесса:

1) диссоциация слабого электролита с соответствующим тепловым эффектом $\Delta H_{\text{дисс}}$;

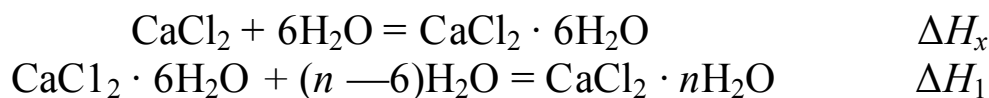
2) процесс нейтрализации.

Поэтому $\Delta H_{\text{нейр}}$ в этих случаях больше или меньше $\Delta H_{\text{нейр}}$ сильной кислоты сильным основанием в зависимости от величины и знака $\Delta H_{\text{гидр}}$ слабого электролита. $\Delta H_{\text{дисс}}$ вычисляют по уравнению

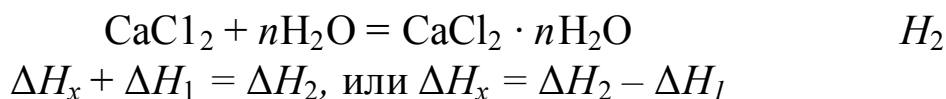
$$\Delta H_{\text{дисс}} = \Delta H_{\text{нейр}} (\text{слабого электролита}) - \Delta H_{\text{нейр}} (\text{сильного электролита}). \quad (I.8)$$

Теплота гидратообразования $\Delta H_{\text{гидр}}$ — теплота, которую система выделяет, присоединяя к 1 молю твердой безводной соли соответствующее количество кристаллизационной воды. Непосредственное определение $\Delta H_{\text{гидр}}$ затруднительно. Ее определяют по закону Гесса из интегральных теплот растворения безводной соли и кристаллогидрата в таких количествах воды, чтобы полученный раствор в обоих случаях имел одинаковую концентрацию и был бы достаточно разбавленным. Например, образование раствора $CaCl_2$ в n молях воды из безводной соли и воды можно получить двумя способами:

1-й способ:



2-й способ:



Определив экспериментально теплоту растворения безводной соли ΔH_2 и теплоту растворения кристаллогидрата $\Delta H_{\text{в}}$, получим теплоту гидратообразования. ΔH_x .

§ 2. Устройство калориметра

Тепловой эффект реакции измеряют в специальных приборах — калориметрах и наблюдают вызванное данным процессом изменение температуры Δt . Для работы пользуются калориметром, который позволяет производить определение тепловых эффектов с относительной погрешностью 2—5% при изменении температуры не менее $0,5^{\circ}\text{C}$.

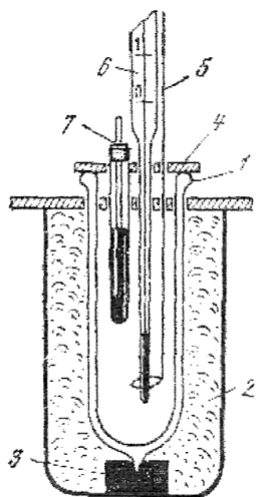


Рис. 1. Схема калориметра
1- металлический стакан;
2- воздушная оболочка;
3- подставка; 4- крышка;
5- мешалка; 6- термометр
Бекмана; 7- ампула с
испытуемым веществом

Калориметр состоит из калориметрического сосуда и изолирующей системы. Схема простейшего калориметра приведена на рис. 1. Калориметрический сосуд представляет собой металлический стакан или сосуд Дьюара. Изолирующей системой служит воздушная оболочка, которая образуется другим сосудом и крышкой из пластмассы. Калориметрический сосуд устанавливается в другой сосуд на асбестовых или пластмассовых подставках. В крышке имеются отверстия для термометра, мешалки и введения испытуемого вещества. Для уменьшения потерь тепла в окружающую среду изменение температуры при взаимодействии веществ в калориметрическом сосуде не должно превышать $2\text{—}3^{\circ}\text{C}$ и реакция должна протекать быстро.

Тепловые эффекты рассчитывают по изменению температуры Δt при реакции в калориметре и оп

ределению тепловой постоянной калориметра K . Последняя величина представляет собой сумму произведений теплоемкостей тех частей прибора и раствора, которые участвуют в теплообмене, на их массу

$$K = \sum m_i c_i, \quad (\text{I.9}),$$

где m_i — массы отдельных частей прибора и жидкости; c_i — удельные теплоемкости отдельных частей прибора и жидкости. Таким образом, величина K соответствует количеству теплоты, необходимому для нагрева калориметра на 1°C . Величину K можно вычислить приближенно как сумму теплоемкостей стакана (сосуда Дьюара), мешалки, воды или раствора. Для этого определяют массу

металлических частей прибора с точностью до $0,01$ г, вычисляют их теплоемкость. Теплоемкость погруженной нижней части термометра Бекмана ν определяют по вытеснению воды в мерном цилиндре. Теплоемкость, отнесенная к 1 мл ртути и стекла, одинакова и равна $1,92$ Дж/мл. Поэтому теплоемкость погруженной части термометра равна $\nu \cdot 1,92$.

Точнее определяют K непосредственным измерением теплоемкости, нагревая калориметр и измеряя изменение температуры. Нагревают или электрическим током, или теплом, получаемым за счет химической реакции, например по известной теплоте растворения соли. Чтобы нагреть систему на Δt , необходимо сообщить ей количество теплоты ΔH :

$$\Delta H = \frac{K \Delta t M}{g}, \quad (\text{I.10})$$

где ΔH — известная теплота растворения соли, кДж/моль; M — молекулярный вес соли; g — навеска соли.

§ 3. Определение истинного изменения температуры в калориметре при термохимическом процессе

Для измерения температуры пользуются термометром Бекмана. При работе с калориметром наблюдаются частичные потери тепла в окружающую среду, что искажает измеряемую разницу температур начала и конца процесса.

Для определения истинного изменения температуры используют графический метод. Весь калориметрический процесс делят на три периода:

- 1) предварительный период 5 мин;
- 2) главный период, соответствующий протеканию термохимического опыта (растворению соли или реакции нейтрализации);
- 3) заключительный период — 5 мин.

Помешивая воду в калориметре, наблюдают каждые 0,5 мин за температурой, которая изменяется в результате обмена с окружающей средой. Когда установится равномерный ход температуры, т. е. когда изменения температуры каждые 0,5 мин станут одинаковыми, начинают записывать температуру через каждые 0,5 мин с точностью до $0,005^\circ$ (предварительный период). Производят 10 отсчетов. На одиннадцатом отсчете начинают

растворение соли или другую реакцию для измерения теплового эффекта, не выключая секундомера и не прерывая записи температуры. Размешивают раствор и продолжают запись температуры (главный период). Если температура изменяется очень быстро, отсчет можно делать с точностью до $0{,}1^\circ$. По окончании главного периода, когда ход температуры снова станет равномерным (заключительный период), делают еще 10 отсчетов и опыт заканчивают. Если отсчет очередного показания термометра во время опыта не был произведен, то следует подчеркнуть пропущенный отсчет и записать следующий на свое место, под своим порядковым номером. Иначе это сократит плавный период и отразится на величине поправки.

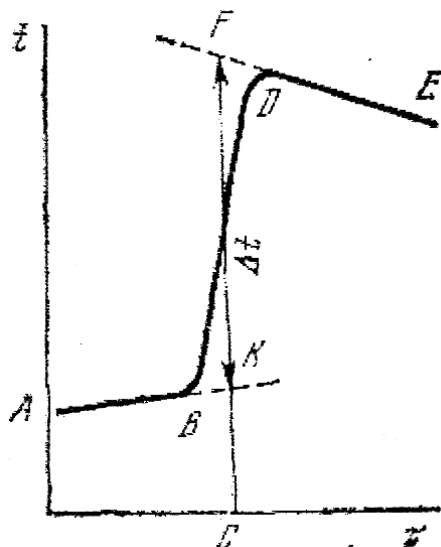


Рис.2 Графический метод определения истинного изменения температуры в калориметре при технoхимическом процессе

По полученным данным строят график (рис. 2) на миллиметровой бумаге, откладывая по оси абсцисс время x , а на оси ординат — температуру t . На графике 10 см соответствует 1° (при $\Delta t \geq 1^\circ$), а 5 мин — 5 см. После нанесения на график всех опытных данных при экзотермическом процессе получится кривая типа $ABDE$, где AB — предварительный период, RD — главный, а DE — заключительный.

Прямые AB и DE экстраполируют и время периода BD делят пополам (точка C). Из точки C восставляют перпендикуляр до пересечения с обеими продолженными прямыми. Отрезок между точками K и F , выраженный в градусах, покажет истинное изменение температуры Δt , вызываемое процессом, с учетом поправки на теплообмен.

Каждый калориметрический опыт оформляют следующим образом:

- 1) цель работы и основные расчетные уравнения;
- 2) навески веществ и объемы растворов;
- 3) запись измерения температур во время опыта;
- 4) график;
- 5) результаты вычислений по уравнениям, процент ошибки.

Допустимая погрешность при калориметрических измерениях в указанных условиях составляет 6— 10%.

Контрольные вопросы

1. Почему тепловые эффекты реакций, протекающих при постоянных объеме и давлении, являются функциями состояния системы?
2. Что такое теплоты образования, нейтрализации, растворения, разбавления?
3. Как вычислить тепловой эффект реакции по теплотам образования и теплотам сгорания веществ?
4. Описать методы определения тепловой постоянной калориметра и истинного изменения температуры в нем. Почему надо записывать ход температуры, а не только начальное и конечное значения ее?
5. Как использовать закон Гесса для определения ΔH реакции, недоступной экспериментальному определению? Привести примеры.
6. Почему ΔH нейтрализации зависит от природы реагирующих веществ?

РАБОТА 1.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОЙ ПОСТОЯННОЙ КАЛОРИМЕТРА И ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ ХЛОРИДА КАЛИЯ В ВОДЕ

Задания.

1. Определить изменение температуры в калориметре в результате растворения определенной навески KNO_3 .
2. Вычислить количество выделившейся теплоты и тепловую постоянную калориметра.
3. Определить удельную и интегральную теплоту растворения KCl .

Выполнение работы.

Тщательно растереть в фарфоровой ступке 5—6 г нитрата калия. Взвесить с точностью до 0,001 г пустую ампулу с палочкой, насыпать в нее около 5 г соли и снова взвесить. По разности вычислить навеску. Отвесить в калориметрический стакан или в сосуд Дьюара 350 г дистиллированной воды (с точностью до 0,1 г). Собрать калориметр, закрыть его крышкой, вставить в нее ампулу так, чтобы шарик ампулы был покрыт водой и лопасти мешалки были ниже шарика. Во второе отверстие опустить термометр Бекмана. Перед началом работы проверить настройку термометра, опустив его в раствор в калориметре. Конец столбика ртути должен установиться около середины шкалы. Пустить мешалку, постепенно увеличивая скорость оборотов, но избегая разбрызгивания воды. Записать показания термометра в предварительном периоде. После десятого отсчета пробить палочкой дно ампулы. При растворении соли температура падает, затем начинает равномерно расти. Начало повышения температуры отвечает концу главного периода. Определить графически Δt и вычислить тепловую постоянную K по уравнению (I.10). Интегральная теплота растворения нитрата калия $\Delta H = 35,62 \text{ кДж/моль} = 8.52 \text{ ккал}$.

Таким же образом провести опыт с KCl . Удельную теплоту растворения $\Delta H_{\text{уд}}$ соответствующую теплоте растворения l г соли, вычислить по уравнению

$$\Delta H_{\text{уд}} = \frac{K \Delta t}{g}. \quad (\text{I.11})$$

Определить ΔH° по уравнению (I.10). Результаты измерений записать в таблицу по форме:

Элементы калориметра	$m, г$	$c,$ $Дж / ^\circ C$	$m - c,$ $Дж$	Время, мин	Показания термометра, $^\circ C$

РАБОТА 2.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ В ВОДЕ

Задания.

1. Определить тепловую постоянную калориметра по сумме теплоемкостей его частей.
2. Определить теплоту разбавления концентрированной сильной кислоты и теплоту ее нейтрализации сильным основанием.

Выполнение работы.

Тепловую постоянную калориметра вычислить по уравнению (I.9), учитывая массы (взвесить) и теплоемкости жидкости и соприкасающихся с ней частей прибора, участвующих в теплообмене: стакана, мешалки, термометра, ампулы. Удельные теплоемкости ($Дж/г-град$): Cu — 0,39, стекла — 0,79, воды и разбавленных растворов — 4,1.

При смешении растворов кислоты и основания наряду с нейтрализацией идет разбавление кислоты и основания. Измеренный в калориметре тепловой эффект ΔH является суммарной величиной:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{нейтр}} + \Delta H_{\text{разб. KOH}} + \Delta H_{\text{разб. кислоты.}}$$

Для нейтрализации брать небольшой избыток основания, чтобы полностью нейтрализовать кислоту. Если исходная концентрация кислоты во много раз больше концентрации основания, то величиной $\Delta H_{\text{разб. KOH}}$ можно пренебречь и принять, что $\Delta H = \Delta H_{\text{нейтр}} + \Delta H_{\text{разб. кислоты.}}$

Определить концентрацию приблизительно приготовленного 4н. раствора кислоты, затем измерить в калориметре теплоту разбавления се. Для этого в ампулу с палочкой, заранее

взвешенную, ввести около 15 мл этой кислоты. Навеску кислоты g_1 определить по разности масс ампулы с кислотой и без нее. Рассчитать объем V кислоты из g_1 и ее плотности. В калориметрический сосуд налить 350 мл дистиллированной воды, собрать калориметр (см. рис. 1), помещая ампулу в соответствующее отверстие крышки. Наблюдать за изменением температуры так же, как и при определении растворения соли (работа 1). В момент 11-го отсчета ампулу разбить, острием стеклянной палочки и определить при непрерывном помешивании изменение температуры Δt . Теплоту разбавления $l_{2-экв}$ кислоты рассчитать по формуле

$$\Delta H_{\text{двс}} = \frac{K \Delta t 1000}{VN}, \quad (\text{I.12})$$

где K — рассчитанная тепловая постоянная калориметра; V — объем кислоты; N — нормальность кислоты.

После этого калориметр разобрать и промыть все его части дистиллированной водой. В калориметрический сосуд налить 350 мл 0,2 н. раствора основания. Взять такую же приблизительно навеску кислоты, как при определении теплоты разбавления кислоты, и провести опыт аналогично предыдущему. Рассчитать суммарный тепловой эффект по уравнению (I.12). По разности ΔH и $\Delta H_{\text{разб}}$ вычислить $\Delta H_{\text{нейтр}}$. Значение $\Delta H_{\text{разб}}$ следует вычесть из суммарной наблюдаемой теплоты нейтрализации, так как реакция разведения эндотермическая. Запись результатов измерений см. в работе 1.

РАБОТА 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФАТА МЕДИ

Задания.

1. Определить интегральную теплоту растворения безводной соли и кристаллогидрата и по разности вычислить теплоту образования кристаллогидрата.
2. Тепловую константу калориметра вычислить по сумме теплоемкостей его частей.

Выполнение работы.

Тепловую константу калориметра рассчитать, как указано в работе 2. Собрать прибор (см. рис. 1). Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ измельчить в фарфоровой ступке. Около 8 г (0,03 моля) его отвесить с точностью до 0,1 г и поместить во взвешенную пробирку. Пробирку с солью взвесить с точностью до 0,001 г. По разности с пустой пробиркой вычислить навеску. В стакан отвесить 300 г воды с точностью до 0,01 г. Реакция идет с поглощением тепла. Измерение и запись результатов аналогичны работе 1.

Около 10 г медного купороса размельчить в фарфоровой чашке и нагреть, помешивая, пока не образуется белая безводная соль. Полученную соль немедленно пересыпать в пробирку и закрыть резиновой пробкой. После охлаждения соли взять навеску 5 г безводной соли и провести измерение аналогично первому.

Глава II

РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Различают идеальные и реальные, растворы. В идеальных растворах компоненты смешиваются, как идеальные газы, без изменения объема и энтальпии. Увеличение энтропии таких растворов рассчитывают по уравнениям для идеальных газов. Растворы, подчиняющиеся законам идеальных растворов при всех концентрациях, называют совершенными: если это условие соблюдается лишь при сильном разбавлении, то их называют бесконечно разбавленными. Чем меньше концентрация раствора, тем ближе его свойства к свойствам идеального раствора. Изучение свойств идеальных растворов (давление насыщенного пара, температура кипения, температура кристаллизации) используют для определения молекулярного веса, степени диссоциации растворенных веществ. В физико-химических исследованиях концентрацию растворов выражают через моляльность — число молей вещества на 1000 г растворителя; или мольные доли, равные числу молей вещества, деленному на число молей всех компонентов в растворе. Для бинарного раствора (из компонентов А и В с числом молей n_A и n_B) мольные доли компонентов N_A и N_B равны:

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}; N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}. \quad (\text{II. 1})$$

Сумма мольных долей компонентов $N_A + N_B = 1$. Все перечисленные концентрации не зависят от температуры.

§ 1. Понижение давления пара над раствором

Характерным признаком идеальных растворов является строгое подчинение их закону Рауля, согласно которому давление пара вещества А над раствором равно давлению пара чистого вещества p_A^0 , умноженному на его мольную долю в растворе. Закон Рауля применяют для вычисления свойств бесконечно разбавленных растворов. Для бинарных растворов неэлектролитов пределом применимости законов идеальных растворов принимают концентрацию, равную $0,1\text{ г-экв/л}$ (иногда и до 1 г-экв/л). В растворах электролитов этот предел очень низок. Для бесконечно

разбавленного раствора, если он образован летучим растворителем А и нелетучим растворенным веществом В:

$$p_B = 0, \quad p_A = p^0 N_A, \quad p_A = p_A^0 (1 - N_B). \quad (\text{II. 2})$$

Решив уравнение (II.2) относительно N_B , получим

$$N_B = \Delta p / p_A^0, \quad (\text{II. 3})$$

где $\Delta p = p_A^0 - p_A$; $\Delta p / p_A^0$ — относительное понижение давления пара растворителя над раствором. Эмпирически установленное уравнение (II. 3) показывает, что при постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

§ 2. Температура кипения растворов

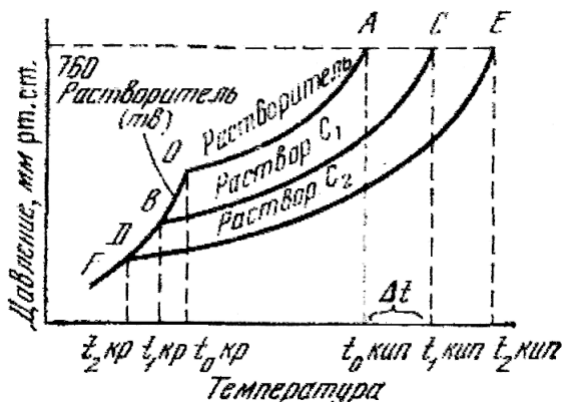


Рис. 3 зависимость давления пара над раствором и растворителем от температуры:

$t_{0 \text{ кип}}$, $t_{0 \text{ кр}}$ — температуры кипения и кристаллизации растворителя; $t_{1 \text{ кип}}$, $t_{1 \text{ кр}}$ — температуры кипения и кристаллизации раствора концентрации c_1 ; $t_{2 \text{ кип}}$, $t_{2 \text{ кр}}$ — температуры кипения и кристаллизации раствора концентрации c_2 .

которое для чистых жидкостей и малого изменения температуры можно записать:

$$\frac{\Delta p}{p_A^0 \Delta t} = \frac{lM}{RT_0^2}, \quad (\text{II. 4})$$

где l — удельная теплота испарения, Дж/г; M — молекулярная масса растворителя; R — газовая постоянная; T_0 — температура кипения растворителя. Для понижения давления пара Δp в точке кипения раствора нелетучего вещества получим:

$$\Delta p / \Delta t_{\text{еет}} = lM p_A^0 / RT_0^2. \quad (\text{II. 4a})$$

Учитывая (II.3) и исключая Δp из (II.3) и (II.4), рассчитаем повышение температуры кипения при данном понижении давления пара растворителя:

$$\Delta t_{\text{эв}} = (RT_0^2 / lM) N_B. \quad (\text{II. 5})$$

В выражении (II. 1) величиной n_B в знаменателе можно пренебречь по сравнению с n_A и тогда запишем $n_B = g_B / M_B = m$, $n_A = g_A / M_A = 1000 / M_A$,

$$\frac{\Delta p}{p^0} = N_B = \frac{n_B}{n_A} = \frac{mM_A}{1000}, \quad (\text{II. 6})$$

где m — число молей, а g_B — навеска вещества В на 1000 г растворителя: M_A и M_B — молекулярный вес растворителя и растворенного вещества. Отсюда, заменяя N_B в уравнении (II. 5), получим

$$\Delta t_{\text{эв}} = \frac{RT_0^2}{l1000} \tilde{n} = \tilde{A} \cdot \tilde{N}, \quad (\text{II. 7})$$

где $RT_0^2 / l1000 = E$.

Согласно уравнению (II.7) повышение температуры кипения пропорционально моляльной концентрации c растворенного вещества. Здесь E — *эбулиоскопическая постоянная*, которая соответствует повышению температуры кипения раствора, содержащего 1 моль вещества на 1000 г растворителя.

Значение E можно рассчитать по уравнению (II.7), зная температуру кипения растворителя t_0 и его удельную теплоту испарения l . Величина E зависит только от природы растворителя. Уравнение (II.7) используется для определения молекулярного веса растворенного вещества по повышению температуры кипения раствора. Если g_B и M — навеска и молекулярный вес растворенного вещества соответственно, а g_A — навеска растворителя, то

$$\tilde{n} = \frac{g_B 1000}{M g_A} \text{ моль/1000 г растворителя}$$

и

$$M = E \frac{1000 g_B}{\Delta t_{\text{эв}} g_A}. \quad (\text{II.8})$$

§ 3. Температура кристаллизации

Если из раствора выделяются кристаллы чистого растворителя, т. е. не происходит образования твердых растворов, то температура кристаллизации раствора ниже температуры кристаллизации чистого растворителя (см. рис. 3). Понижение температуры кристаллизации $\Delta t_{кр}$, как и повышение температуры кипения $\Delta t_{кип}$ пропорционально моляльной концентрации c раствора:

$$\Delta t_{кр} = Kc, \quad (\text{II.9})$$

где K — криометрическая постоянная, или моляльное понижение температуры кристаллизации;

$$K = RT_{\text{ед}}^2 / 1000l', \quad (\text{II.10})$$

где $T_{кр}$ — температура кристаллизации чистого растворителя; l' — удельная теплота плавления.

Эбулиоскопические и криометрические постоянные для некоторых растворителей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Эбулиоскопические и криометрические постоянные для некоторых растворителей

Растворитель	E	Растворитель	K
Вода	0,52	Вода	1,86
Бензол	2,53	Бензол	5,12
CCl_4	5,02	Уксусная кислота	3,90
Ацетон	1,72	Нитробензол	6,90
Хлороформ	3,85	Фенол	7,80
Уксусная кислота	3,14		

Формула для расчета молекулярного веса растворенного вещества по $\Delta t_{кр}$ идентична уравнению (II.8):

$$\Delta t_{\text{ед}} = K \frac{1000g_B}{Mg_A}; \quad M = \frac{K1000g_B}{\Delta t_{\text{ед}}g_A}. \quad (\text{II.11})$$

В уравнениях (II.3), (II.6), (II.9) для свойств разбавленных растворов предполагается, что вторая фаза (пар или кристаллы) образуется только за счет молекул растворителя. Поэтому эбулиометрическим методом можно пользоваться только для

растворов практически нелетучих веществ, а криометрическим методом — только для растворов веществ, которые не образуют с растворителем смешанных кристаллов.

Если растворенное вещество распадается в растворе на ионы, то число частиц в растворе увеличивается. Поэтому понижение давления пара и температуры кристаллизации, а также повышение температуры кипения в растворе электролита больше, чем в растворе неэлектролита с той же моляльной концентрацией. По понижению давления пара, температуры кристаллизации и по повышению температуры кипения можно судить о степени диссоциации слабого электролита, если $\alpha \leq 0,1$. Если n — число ионов, образовавшееся из одной молекулы, N — число молекул растворенного вещества, то в растворе образуется N_{an} ионов и остается $N(1-\alpha)$ недиссоциированных молекул. Общее число частиц в растворе электролита равно:

$$N(1-\alpha) + N_{an} = N[1 + \alpha(n-1)] = Ni, \quad (\text{II. 12})$$

где $i = 1 + \alpha(n-1)$ — *изотонический коэффициент*, или *коэффициент Вант-Гоффа*, показывает, во сколько раз увеличилось число частиц в растворе в результате диссоциации; соответственно должно увеличиться и Δp , Δt_{kun} и $\Delta t_{кр}$:

$$\Delta t_{\epsilon\delta} = iKc, \quad (\text{II. 13})$$

$$\Delta t_{\epsilon\epsilon i} = iA_c. \quad (\text{II. 14})$$

Измерив $\Delta t_{кр}$ и Δt_{kun} при известной моляльной концентрации, можно вычислить коэффициент Вант-Гоффа i и степень диссоциации α :

$$i = \Delta t_{\epsilon\delta} / Kc; \quad (\text{II. 15})$$

$$i = \Delta T_{\epsilon\epsilon i} / Ec; \quad (\text{II. 16})$$

$$\alpha = (i-1)/(n-1). \quad (\text{II. 17})$$

Уравнения (II.15) — (II.17) используют также для определения i и α в неводных растворах кислот и оснований. Согласно современной теории кислот и оснований Бренстеда и Лоури кислоту определяют как вещество, способное отдавать протон, а основание — как вещество, способное принимать протон от кислоты. Реакция присоединения водорода называется реакцией протонирования. Нейтрализация сопровождается переходом протона от кислоты к основанию, причем кислота или основание может быть нейтральной молекулой или ионом. Кажущаяся сила кислот и оснований в любом растворителе зависит от степени их

взаимодействия с растворителем. Это определяется кислотностью или основностью самого растворителя.

Метод криометрии значительно удобнее и им пользуются чаще, чем методом эбулиометрии, так как в первом случае не опасны потери растворителя при испарении. Для водных растворов K в несколько раз больше, чем E .

РАБОТА 4.

ЭБУЛИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ВЕЩЕСТВА

Задания

1. Определить температуру кипения растворителя и испытуемого раствора известной концентрации.
2. Рассчитать молекулярный вес растворенного вещества.

Выполнение работы

При определении температуры кипения раствора термометр должен быть помещен в жидкость. Если его поместить в пар, то конденсирующаяся на нем жидкость соответствует чистому растворителю, и отмечаемая температура кипения была бы температурой кипения растворителя. Однако при погружении термометра в жидкость показания его могут быть завышенными из-за перегрева жидкости.

Опыт 1.

Для получения истинной температуры кипения раствора использовать эбулиоскоп Свентославского (рис. 4.а). Пары жидкости, нагретой в сосуде 1, уносят с собой жидкость по трубке 2, выбрасывая ее в широкий сосуд 3, помещенный в трубку 4. Проходя по трубке, пар и жидкость приходят в состояние равновесия, и любая перегретая жидкость охлаждается при испарении до температуры кипения. Пар конденсируется в холодильнике 5; жидкость сливается по трубке 6 в сосуд 1.

Жидкость налить в прибор так, чтобы уровень ее был на 2 см выше шейки сосуда 1. В трубку 4 поместить на пробке термометр Бекмана 7, установленный так, чтобы температура кипения чистого растворителя соответствовала 2—3° шкалы. Жидкость нагревать микропламенем. Температура сначала повышается, затем становится постоянной и соответствует температуре кипения исследуемой жидкости.

При определении температуры кипения раствора растворитель сначала отвесить с точностью до 0,01 г в стакане и часть его внести в чистый сухой сосуд 1. Потом внести взвешенную на аналитических весах навеску испытуемого вещества. Смыть вещество со стенок остальным количеством растворителя. По разности масс стакана с растворителем и без него вычислить

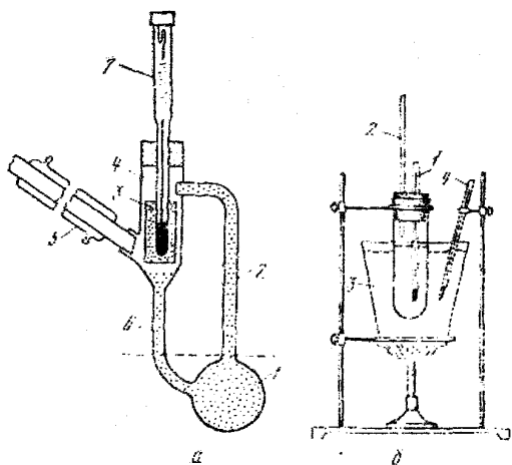


Рис. 4. Схемы эбулиоскопов

количество введенного растворителя. Температуру кипения определить 2—3 раза и взять среднее значение.

Опыт 2.

Для определения молекулярного веса органических веществ можно использовать в качестве растворителя четыреххлористый углерод. Его эбуллиоскопическая постоянная 5,02, что позволяет определять температуру термометром с делениями шкалы $0,1^\circ$. Определение проводить в широкой пробирке (высота 20, диаметр 4 см) (рис. 4.б). В пробирку вставить на корковой пробке термометр 1, стеклянную трубку 2 диаметром 7 мм и высотой 30 см, которая играет роль обратного холодильника. В пробирку налить 20 мл четыреххлористого углерода и поместить кусочки необожженного фарфора, для равномерного кипения. Пробирку вставить в стакан емкостью 600 мл с водой и закрепить ее в штативе. Воду нагреть на $4\text{—}5^\circ\text{C}$ выше температуры кипения растворителя ($81\text{—}82^\circ\text{C}$). Ртуть в термометре сначала быстро поднимается, затем подъем замедляется и, наконец, прекращается. Нагрев прекратить и через лупу контролировать температуру кипения растворителя t_0 . Температуру t_0 определить 2—3 раза и взять среднее значение.

Для определения молекулярного веса испытуемого вещества в чистую сухую пробирку налить пипеткой 25 мл четыреххлористого углерода и внести из бюкса, взвешенного на аналитических весах с точностью до 0,001 г, испытуемое вещество. После этого взвесить пустой бюкс и по разности определить навеску вещества. Температуру кипения раствора замерить 2—3 раза. По уравнению (II.8) зная $\Delta t_{\text{кин}}$ и E , вычислить молекулярный вес растворенного вещества. Данные записать в таблицу по форме:

Растворитель:				
Температура кипения, $^\circ\text{C}$		$t_{\text{кин}}$	M	Ошибка, %
Растворитель	Раствор			

Глава III

СИСТЕМЫ ИЗ ОГРАНИЧЕННО СМЕШИВАЮЩИХСЯ ВЕЩЕСТВ

§ 1. Взаимная растворимость веществ

При очень больших положительных отклонениях от закона Рауля бинарные смеси образуют гомогенную систему только в определенных соотношениях. Добавление первой жидкости ко второй при постоянной температуре до определенной концентрации вызывает образование насыщенного раствора первого компонента. То же наблюдается при добавлении второй жидкости к первой. Таким образом, смешение двух жидкостей в любых соотношениях с образованием насыщенных растворов дает трехфазную равновесную систему, состоящую из двух несмешивающихся равновесных растворов и насыщенного пара над ними постоянного состава. Такие системы характеризуются равенством химических потенциалов каждого компонента во всех фазах. Основные закономерности в отношении взаимной растворимости веществ были установлены Алексеевым. Область сосуществования двух жидких фаз при различных температурах можно представить в виде зависимости температуры растворения от состава насыщенных растворов при постоянном давлении на примере системы фенол — вода или анилин — вода (рис. 5. а). При температуре t_1 точки Q и K , соединенные коннодой, отвечают составу равновесных или сопряженных фаз. На кривой ELC видно, что с повышением температуры состав обеих фаз сближается (точки F и D при температуре t_2), так как растворимость каждой жидкости в другой увеличивается с ростом температуры. При температуре t_K оба слоя идентичны по составу и сливаются в точке L . Температура t_K называется *верхней критической температурой*. Выше нее две ограниченно смешивающиеся жидкости становятся неограниченно смешивающимися. Кривая ELC — кривая расслоения — разделяет области гомогенных и гетерогенных систем. Любая точка в области, ограниченной кривой ELC и осью абсцисс (заштрихована на рис. 5. а), отвечает двухслойной системе. Область вне кривой отвечает гомогенной однослойной системе. Состав слоев в гетерогенной области определяется точками на

кривой при одной и той же температуре. Так, точка M указывает на систему из двух слоев с составами N и P , отвечающими точкам O и K .

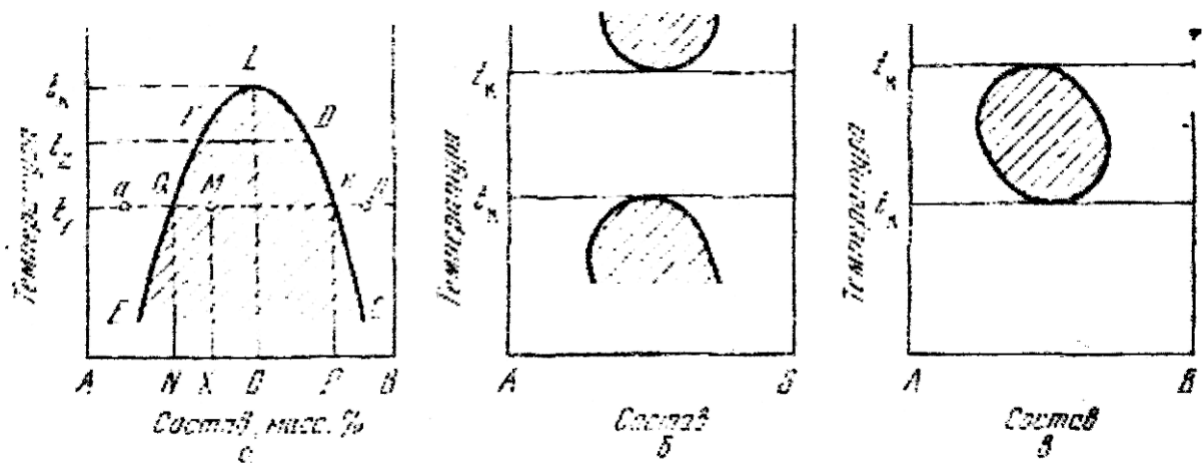


Рис. 5. Диаграммы взаимной растворимости.

а – с верхней критической температурой; б – с нижней критической температурой; в – с верхней и нижней критической температурой

Если при постоянной температуре t_1 увеличивать содержание компонента B в смеси, то точка a передвигается вправо вдоль горизонтальной линии. Когда состав смеси пересечет кривую ELC (точка Q), начнет формироваться второй слой состава P . При дальнейшем повышении содержания компонента B относительное количество слоя состава N будет уменьшаться, а слоя состава P увеличиваться, но состав каждого слоя останется неизменным, пока в системе присутствуют две фазы при данной температуре. Когда состав системы достигнет состава P , слой состава N перестанет существовать, и от точки K до точки y и далее смесь компонентов A и B образует один слой ненасыщенного раствора компонента A в компоненте B . В гетерогенной области $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Поэтому, если указана температура, то состояние системы полностью определено, так как состав обеих фаз можно узнать по пересечению линии температуры с кривой ELC . Наоборот, если задан состав одной из фаз, то температуру можно определить по кривым EL или LC .

Для определения критической температуры растворения Алексеев предложил использовать приближенное *правило прямолинейного диаметра*, согласно которому среднее арифметическое из состава равновесных (жидких) фаз является линейной функцией температуры. Точка пересечения этой прямой LO с кривой растворения отвечает критической температуре

растворения t_K — Диаграмма температура расслоения — состав позволяет определить как состав системы, так и количественное соотношение фаз в любой точке. Например, в точке M общий состав смеси x , состав первой фазы — N , состав второй фазы — P , а относительные количества фаз можно определить по правилу рычага по конноде OK :

$$\frac{\text{масса второй фазы}}{\text{масса первой фазы}} = \frac{KM}{QM}.$$

РАБОТА 5.

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ ФЕНОЛ — ВОДА

Задания

1. Определить температуры осветления и помутнения для ряда смесей системы фенол — вода.
2. Построить диаграмму температура расслоения — состав.
3. Определить критическую температуру растворения.
4. Рассмотреть диаграмму по правилу фаз.

Выполнение работы

Ограниченную растворимость двух жидкостей изучить по методу В. Ф. Алексеева. В пронумерованные ампулы взять навески фенола и воды, как указано ниже, и запаять их

Фенол, масс. %	10	20	30	40	50	60	70
Вода, масс. %.	90	80	70	60	50	40	30

или их получить готовые у лаборанта.

Ампулы со смесями поместить поочередно в водяную баню, в которую опущен термометр на 100°C , и медленно нагревать со скоростью $5 - 6 \text{ град}/10 \text{ мин}$, чтобы температура жидкости в ампулах соответствовала температуре бани. Ампулы встряхнуть, не вынимая из воды, и отметить температуру, при которой мутная смесь внезапно становится прозрачной (температура осветления). Для перемешивания воды в бане можно использовать каучуковую трубку, через которую вдувают воздух. Определив температуру осветления, воду в бане медленно охладить при помешивании. Отметить температуру, при которой жидкость в ампуле снова мутнеет в результате появления первых капелек новой фазы. Разница между температурами осветления и помутнения не должна превышать 1° . Опыт повторить 2 – 3 раза и рассчитать среднее значение, которое соответствует температуре взаимной растворимости обоих компонентов для данного состава. Результаты опытов занести в таблицу по форме:

Номер ампулы	Состав смеси, масс. %		Температура, °C		
	Фенол	Вода	Осветления (гомогенизации)	Помутнения (гетерогенизации)	Средняя

По полученным данным построить диаграмму растворимости на миллиметровой бумаге ($1\text{ см} - 10\%$ и $1\text{ см} - 5^\circ$).

Определить критическую температуру плавления по правилу прямолинейного диаметра.

РАБОТА 6.

ВЛИЯНИЕ ТРЕТЬЕГО КОМПОНЕНТА НА ВЗАИМНУЮ РАСТВОРИМОСТЬ *n*-ГЕКСАНА И МЕТАНОЛА

Задания

1. Определить критическую температуру в системе *n*-гексан – метанол.
2. Установить изменение критической температуры при добавлении воды или бензола.

Выполнение работы

В мерную колбу на 100 мл налить из микробюретки $0,1\text{ мл}$ воды. Добавить до метки безводный метанол (раствор 1). В другую такую же колбу налить 20 мл бензола и тоже объем довести до метки метанолом (раствор 2). Затем приготовить смеси гексан – метанол следующего состава:

Номер ампулы	<i>n</i> -Гексан, об %	Объем <i>n</i> -гексана, мл	Объем метанола, мл	Метанол, об %	Температура помутнения, °C
1	70,0	11,65	5,0	30,0	
2	72,0	12,84	5,0	28,0	
3	74,1	14,30	5,0	25,9	
4	76,0	15,82	5,0	24,0	
5	78,0	17,73	5,0	22,0	
6	80,0	20,00	5,0	20,0	
7	74,1	14,30	(раствор 1)		
8	74,1	14,30	(раствор 2)		

Смеси поместить в ампулы и запаять (или получить готовые). Для состава 74,1 % *n*-гексана и 25,9 об. % метанола приготовить еще два раствора (ампулы 7 и 8), добавляя вместо чистого метанола соответственно раствор 1 и раствор 2. Все смеси нагреть в водяной бане выше температуры осветления, когда растворы становятся прозрачными. Затем, медленно охлаждая водяную баню и непрерывно помешивая, определить температуру помутнения при помощи термометра, погруженного в баню. Определение повторить 2 – 3 раза. Результаты занести в таблицу. Построить диаграмму температура растворимости – состава. Состав в ампуле 3 соответствует верхней критической температуре расслоения этой системы. Их сопоставления температур помутнения для растворов в ампулах 3, 7, 8 сделать вывод о влиянии добавок на критическую температуру расслоения.

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

К коллоидным системам относятся многокомпонентные гетерогенные диспергированные системы. В любой коллоидной системе различают дисперсионную среду — сплошную фазу, в которой распределены коллоидные частицы, и дисперсную фазу — совокупность этих частиц. Коллоидные системы отличаются определенной очень большой степенью дробления (так называемой *степенью дисперсности*) — размеры частиц от 10^{-9} до 10^{-7} м и отсутствием взаимодействия между фазами. Их относят к ультрамикрогетерогенным системам.

Коллоидные системы термодинамически неустойчивы, обладают высокой адсорбционной способностью и самопроизвольно разрушаются путем агрегирования частиц. В результате уменьшается общая поверхность и поверхностный изобарно-изотермический потенциал. Стремление коллоидных систем к слипанию называется агрегативной неустойчивостью. Препятствием для агрегации служат защитные, стабилизирующие слои на поверхности частиц, возникающие в результате адсорбции.

Коллоидные растворы с твердой дисперсной фазой называются золями, с жидкой — эмульсиями.

§ 1. Получение зольей и строение мицеллы

Получение коллоидных систем в нерастворяющей среде требует дробления вещества до коллоидной степени дисперсности и наличия стабилизатора. Золи получают диспергированием и конденсацией.

Методы конденсации.

1. *Метод 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.

2. *Метод конденсации из паров* основан на одновременной конденсации паров диспергируемого вещества и растворителя на холодной поверхности.

3. *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 рекристаллизацией нерастворимых частиц, образующих дисперсную фазу. Образование новой фазы происходит из пересыщенного раствора в результате роста частиц на центрах или зародышах кристаллизации. Стабилизаторами являются растворимые вещества, возникающие в результате химической реакции.

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

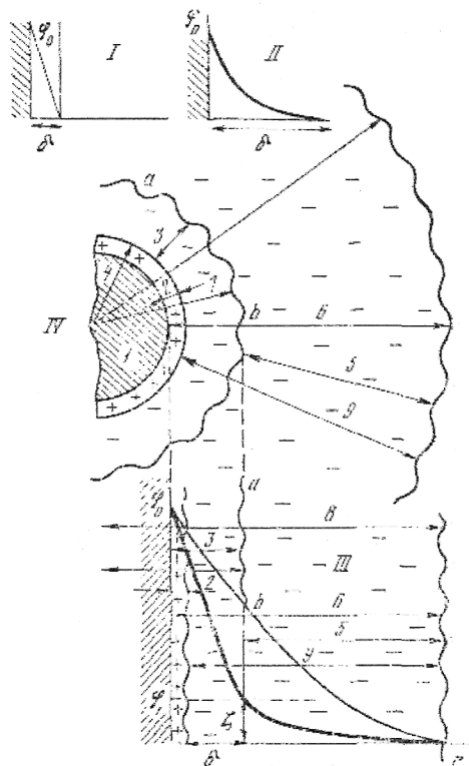


Рис. 6 строение двойного электрического слоя

I — по Гельмгольцу; II — по Гун; III — по Штерну; IV — схема мицеллы; 1 — агрегат; 2 — потенциалопределяющие ионы; 3 — адсорбционный слой противоионов; 4 — ядро; 5 — диффузный слой; 6 — двойной электрический слой; 7 — частица; 8 — мицелла; 9 — слой противоионов; ab — граница скольжения; φ_0 — полный скачок потенциала; ζ — электрокинетический потенциал; δ — толщина двойного слоя

На границе раздела твердая частица — жидкость возникает двойной электрический слой из-за присутствия ионных пар на поверхности. Образование такого слоя возможно двумя путями. Один путь — преимущественная адсорбция одного из присутствующих в растворе иона, входящего в состав твердой фазы или изоморфного с ней. Другой путь образования двойного электрического слоя на границе раздела твердое тело (диэлектрика) — жидкость, т. е. диссоциация поверхностных молекул твердого тела с образованием ионов определенного знака в растворе. Ионы, сообщающие заряд твердой фазе, называются потенциалопределяющими, а ионы, остающиеся в растворе, — противоионами.

Каждая частица дисперсной фазы представляет собой агрегат молекул ультрамикроскопических размеров и называется агрегатом. Агрегат вместе с

двойным электрическим слоем из потенциалопределяющих ионов и противоионов образует мицеллу. Часть мицеллы, состоящая из агрегата и потенциалопределяющих ионов, называют ядром мицеллы. Под действием электростатического притяжения противоионы стремятся расположиться, возможно, ближе к ионам, адсорбированным на поверхности. В предельном случае образуется два слоя ионов, из которых один расположен на твердой поверхности — внутренняя обкладка двойного слоя, другой, заряженный противоположно, расположен в растворе на расстоянии ионного диаметра — внешняя обкладка его. Такой двойной слой представляет собой как бы плоский конденсатор с толщиной δ порядка диаметра молекулы. Это двойной электрический слой по Гельмгольцу (рис. 6). В результате теплового движения ионы внешней обкладки с большей кинетической энергией уходят в объем раствора. Вследствие этого в сильно разбавленных растворах создается объемный заряд, плотность которого убывает с удалением от поверхности раздела. Слой, в котором распределены противоионы, образующие этот заряд, называется диффузным слоем по Гун (см. рис. 6). Толщина его δ_1 т. е. расстояние, на котором еще сказывается влияние заряда поверхности, тем меньше, чем больше концентрация раствора.

В растворах средних концентраций часть противоионов соприкасается с потенциалопределяющими ионами, образуя гельмгольцевский двойной слой. Эти противоионы прочно связаны с ядром мицеллы за счет адсорбционных и электростатических сил и образуют адсорбционный слой противоионов. Они расположены на расстоянии δ с потенциалом ϕ_1 . Другая часть противоионов образует диффузный слой противоионов с потенциалом ξ , удерживаемых около ядра только электростатическими силами. Ядро мицеллы вместе с адсорбционным слоем противоионов называется коллоидной частицей. При разбавлении золя структура двойного электрического слоя приближается к структуре слоя Гунн, а при повышении концентрации — к структуре слоя Гельмгольца.

Рассмотрим строение двойного электрического слоя на частице золя AgI в растворе KI ; из раствора преимущественно адсорбируют I^- -ионы, так что частицы несут отрицательный заряд, а противоионы K^+ располагаются частично в адсорбционном, а частично в диффузном слое. На основании приведенных

представлений можно составить формулу мицеллы (см. рис. 6). Для золя иодида серебра она имеет вид

$$\{[(\text{AgI})_m n\Gamma]^{n-1} (n-x)K^+\}^{x-} xK^+,$$

где $(\text{AgI})_m$ — агрегат; $[(\text{AgI})_m n\Gamma]$ — ядро; $n\Gamma$ — потенциалопределяющие ионы; $(n-x)K^+$ — адсорбционный слой противоионов; xK^+ — диффузный слой противоионов.

§ 2. Оптические свойства коллоидных систем

Для коллоидных растворов характерно рассеяние света в результате дифракции оно обусловлено их ультрамикрорегетерогенностью, так как размеры коллоидных частиц соизмеримы с длиной волны видимого света. В истинных растворах и чистых жидкостях светорассеяние слабо выражено. Поэтому наблюдением светорассеяния в виде светящегося конуса часто пользуются для отличия зольей от истинных растворов. Интенсивность света, рассеиваемого под углом 90° единицей объема раствора, рассчитывается по уравнению Релея

$$I = K \frac{\nu \nu^2}{\lambda^4}, \quad (\text{IV. 1})$$

где $K = 24\pi^2 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right)$; ν — концентрация частиц; ν — объем частицы; λ — длина световой волны; K' — постоянная; n_1 и n_2 — коэффициенты преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно.

Из (IV. 1) следует, что светорассеяние тем больше, чем больше разница в коэффициентах преломления частиц и дисперсионной среды. Уравнение Релея применимо только для частиц с размером около $40 - 50 \cdot 10^{-8} \text{ м}$.

Светорассеяние измеряют в колориметрах-нефелометрах или фотоэлектроколориметрах. Действие нефелометра основано на сравнении интенсивности света, рассеянного исследуемой средой, с интенсивностью света, рассеянного другой средой, которая служит стандартом. Результаты нефелометрических измерений рассчитывают по уравнению (IV. 1). Весовая концентрация в единице объема $c = \nu \nu d$ (где d — плотность дисперсной фазы). Отсюда формулу (IV. 1) можно представить в виде:

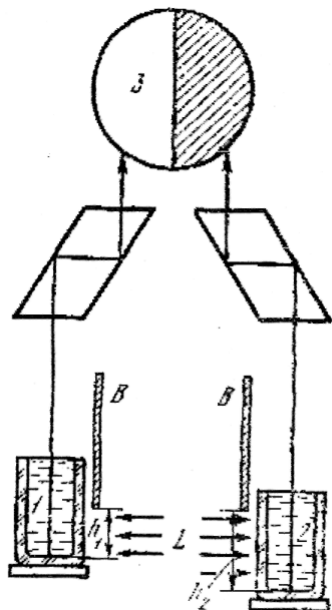


Рис. 7. Схема нефелометра

$$I = K \frac{c\nu}{\lambda^4 d}. \quad (\text{IV.2})$$

Соотношение (IV. 2) позволяет определять:

1. весовую концентрацию коллоидной системы (при одинаковых объемах ν частиц стандартного и испытуемого золя);
2. размеры частиц исследуемого золя (при равных весовых концентрациях сопоставляемых золь).

В одну пробирку нефелометра (рис. 7) наливают исследуемый коллоидный раствор, в другую — стандартный раствор. Изменяя высоту освещенной части растворов, добиваются равной освещенности обеих половинок поля зрения в окуляре. Высоты h_1 и h_2 меняют, поднимая или опуская пробирки 1, 2 три помощи кремальеры относительно неподвижных шторок B . Весовую концентрацию золя в 1 мл объема рассчитывают по формуле (IV.2). В нефелометре свет рассеивается объемом столба раствора золя (рис. 7) hS (где h — высота освещенной части пробирки, S — площадь сечения, которая для данного прибора постоянна). Допустим, что исследуемый раствор имеет концентрацию c_1 , а стандартный c_2 и $c_1 < c_2$. Тогда раствор с концентрацией c_1 рассеивает свет меньше, чем раствор с концентрацией c_2 . Для получения равной интенсивности рассеянного света высота столба h_1 должна быть больше. Изменяя высоту h_2 освещенной части столба жидкости, при постоянном значении h_1 добиваются, чтобы наблюдаемая через призмы опалесценция в обоих сосудах стала одинаковой. Концентрацию c_1 вычисляют по концентрации c_2 стандартного раствора:

$$\tilde{n}_1 / \tilde{n}_2 = h_2 / h_1. \quad (\text{IV.3})$$

Очистку коллоидных растворов от растворимых примесей осуществляют методом диализа. Он основан на применении мембран, задерживающих крупные коллоидные частицы и пропускающих ионы и молекулы низкомолекулярных веществ.

§ 3. Электрические свойства коллоидных систем

При наложении электрического поля наблюдается движение частиц твердой фазы золя относительно жидкости. Ядро мицеллы вместе с адсорбционным слоем противоионов движется к одному электроду; а противоионы диффузного слоя — к другому. Перемещение заряженных частиц дисперсной фазы в неподвижной среде к одному из полюсов под действием внешнего электрического поля называется *электрофорезом*. Разность потенциалов между частицей и глубиной раствора (плоскость скольжения) называется *электрокинетическим* или *ξ -потенциалом*. Скорость электрофореза зависит от ξ -потенциала и определяется по уравнению Гельмгольца — Смолуховского

$$\xi = \frac{4\pi\eta U}{D} 300^\circ, \quad (\text{IV.4})$$

где η — вязкость; D — диэлектрическая постоянная; U — электрофоретическая подвижность, Электрофоретическая подвижность представляет собой путь, который проходит частица в секунду при градиенте потенциала 1 В/см :

$$U = h/tH, \quad H = E/l, \quad (\text{IV.5})$$

где h — путь, пройденный частицей за время t , см; H — градиент потенциала внешнего электрического поля; E — разность потенциалов, В; l — расстояние между электродами, см.

В водных растворах частицы различной природы (суспензии, эмульсии, даже живые клетки) имеют близкие значения U ($2 \cdot 10^{-4}$ — $4 \cdot 10^{-5}$ / $\tilde{n}$) и ξ -потенциалов (50—70 мВ). Формула (IV.3) справедлива для частиц, не проводящих электрический ток и диаметр которых велик по сравнению с толщиной диффузного слоя.

§ 4. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

В термодинамически неустойчивых коллоидных системах непрерывно протекают самопроизвольные процессы, ведущие к укрупнению частиц. Укрупнение частиц возможно двумя путями:

1. за счет перекристаллизации;
2. за счет слипания частиц в более крупные агрегаты (коагуляции или коалесценции). Перекристаллизация идет медленно. Коагуляция протекает быстрее. Ее можно вызвать

понижением температуры, кипячением, встряхиванием. Все электролиты способны коагулировать коллоидные системы в определенных концентрациях. Необходима минимальная концентрация электролита (порог коагуляции), вызывающая коагуляцию через определенное время. Коагулирующим является ион, по знаку противоположный заряду частицы; чем выше его заряд, тем сильнее коагулирующее действие (правило Шульце — Гарди). Выпадающий коагулят всегда содержит коагулирующие ионы. Соотношение порогов коагуляции и коагулирующих ионов обратно пропорционально соотношению их зарядов в шестой степени (Z^6).

Коагуляция наступает при значениях, лежащих ниже некоторой величины ξ -потенциала (около 30 мВ). Это так называемый *критический потенциал*. Различают концентрационную коагуляцию при действии ионов с зарядами, равными 1, когда изменяется ионная сила раствора, и коагуляцию нейтрализационную ионами с зарядами более 1, когда заметно снижается ϕ -потенциал. Физическая теория нарушения агрегативной устойчивости основана на представлении о

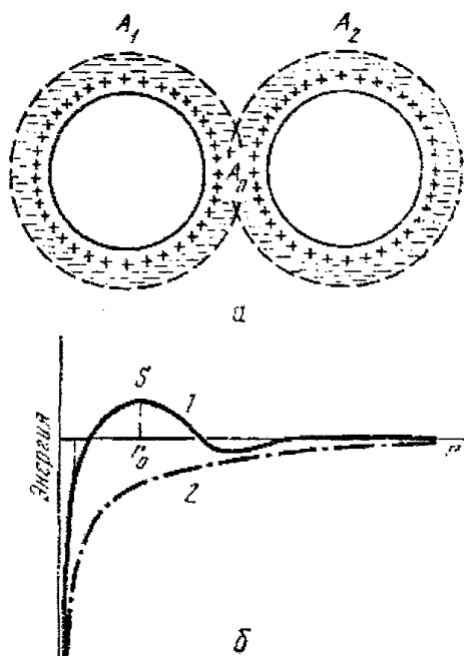


Рис. 8. Перекрывание ионных атмосфер двух коллоидных частиц (а) и энергия взаимодействия двух коллоидных частиц в зависимости от расстояния r между поверхностями (б): A_0 — зона перекрывания; A_1 и A_2 — ионные атмосферы.

соотношении сил притяжения и отталкивания при сближении одноименно заряженных коллоидных частиц. При столкновении коллоидных частиц в результате броуновского движения на них действуют взаимное молекулярное притяжение, обусловленное ван-дер-ваальсовыми силами. Сближению препятствует электростатическое отталкивание, возникающее лишь при перекрытии диффузных слоев A_1 и A_2 коллоидных частиц (область A_0 на рис. 8. а). При малом расстоянии между частицами силы притяжения преобладают над силами броуновского движения. в результате частицы слипаются. Суммарные энергии сил взаимодействия двух коллоидных частиц в зависимости от расстояния

между их поверхностями выражаются так называемой потенциальной кривой I (рис. 8. б). Положительные значения энергии соответствуют отталкиванию, отрицательные — притяжению. На больших расстояниях $r \gg r_0$ преобладают силы притяжения. На расстояниях, соответствующих перекрытию ионных оболочек (точка s) преобладают силы отталкивания, возникает барьер отталкивания, препятствующий сближению частиц. С повышением концентрации электролита барьер s устраняется и система, неустойчива. Устойчивость коллоидной системы зависит от величины энергетического барьера:

$$\tilde{N}_{\text{ко}} = \tilde{E} / Z^6, \quad (\text{IV. 6})$$

где $C_{\text{пор}}$ — порог коагуляции; K —константа. Уравнение (IV.6) хорошо согласуется с правилом Шульце — Гарди, так как значения порогов коагуляции относятся, как $1 : (1/2)^6 : (1/3)^6 : (1/4)^6$ или как $1 : 0,016 : 0,0013 : 0,00024$.

Коагуляция возможна также при сливании двух гидрофобных золей с различными знаками зарядов частиц, называемая взаимной коагуляцией. По своей структуре двойные электрические слои коллоидных частиц этих золей имеют обратный знак, и перекрытие их ионных атмосфер приводит к притяжению коллоидных частиц. Наиболее полная коагуляция наблюдается при взаимной нейтрализации зарядов частиц. При избытке одного из золей ионы перераспределяются, образуя измененные двойные слои вокруг агрегированных частиц. В результате возникает устойчивая система со знаком заряда частиц, содержащихся в избыточном коллоидном растворе.

При введении в раствор золя небольших концентраций высокомолекулярных веществ устойчивость золей значительно повышается, что выражается в повышении порога коагуляции. На этом основано явление защиты лиофобных золей. Механизм защитного действия зависит от образования адсорбционного слоя введенного вещества на поверхности частиц гидрофобного золя. Защитными веществами могут служить в водной среде белки, углеводы, пектины. Защитное действие измеряется так называемым защитным числом — количеством миллиграммов защитного вещества, которое необходимо добавить к 10 мл исследуемого золя, чтобы защитить его от коагуляции.

§ 5. Седиментационный анализ

1. Седиментация. Способность системы сохранять равномерное распределение дисперсной фазы во всем объеме называется седиментационной, или кинетической, устойчивостью. Для определения относительного фракционного состава частиц различного размера в грубодисперсных системах используют седиментационный анализ, основанный на законе Стокса. Принцип седиментационного анализа заключается в измерении скорости оседания частиц дисперсной фазы в какой-либо вязкой дисперсионной среде. Зависимость скорости оседания частицы и (m/c) от их радиуса r (m) выражается законом Стокса

$$u = \frac{2}{9} g r^2 \frac{d_1 - d_2}{\eta}, \quad r = \sqrt{\frac{9u\eta}{2(d - d_1)}}, \quad (IV.7)$$

где g — ускорение силы тяжести (m/c^2), η — вязкость жидкости, $н \cdot с / м^2$: d и d_1 — плотности частицы и жидкости, $кг / м^3$ соответственно.

Для монодисперсной системы, состоящей из частиц, одинаковых по размеру, скорость оседания также одинакова. Все частицы будут смещаться на некоторую высоту H за время t . Скорость оседания $u = H/t$ и радиус частицы вычисляются по уравнению

$$r = \hat{E} \sqrt{H/t}, \quad (V. 8)$$

где $K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(d - d_1)g}}$ величина постоянная для данных

дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Уравнение (V. 8) применимо к частицам с радиусом приблизительно от 1 до 100 $мкм$ ($10^{-9} м$). При меньшем и большем размерах становятся заметными отклонения от этой зависимости. Частицы с $r > 100 мкм$ оседают равномерно ускоренно, а частицы с $r < 1 мкм$ образуют кинетически устойчивые системы, не осаждающиеся под действием силы тяжести.

Наиболее удобным методом седиментационного анализа является метод непрерывного взвешивания. Он сводится к определению скорости накопления осадка на чашке весов. По результатам опыта, строят кривую оседания, т. е. кривую зависимости массы осадка от времени $p-f(t)$, где p — масса осадка на чашке, накопившаяся ко времени t в процентах от общей массы

частиц суспензии в объеме над чашкой. Для монодисперсной суспензии эта зависимость выражается прямой OA (рис. 9 а). При данной концентрации

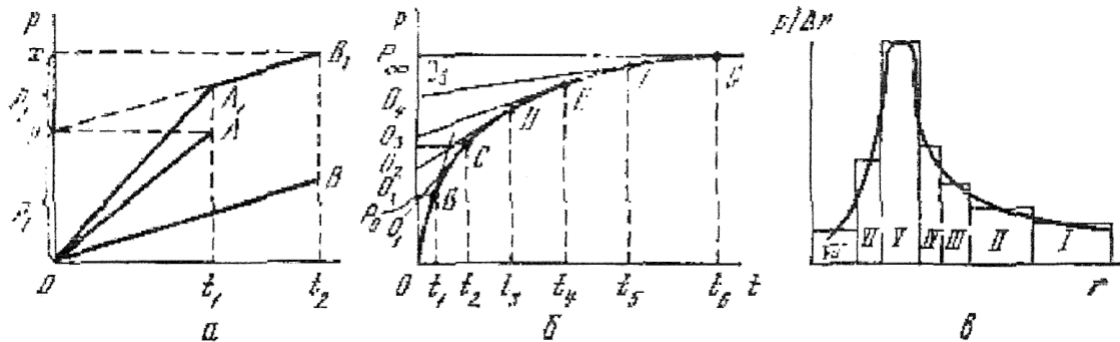


Рис. 9 Кривые седиментации:

а — для бидисперсной системы; б — для полидисперсной системы; в — кривая распределения

суспензии и высоте оседания H угол наклона линии OA или OS зависит только от размера частиц. Ординаты прямой OA дают количество осевшего осадка в процентах от общего количества, осевшего осадка. Точка A отвечает времени t_1 полного оседания суспензии, исходя из которого можно рассчитать скорость оседания $u = H/t$ и затем по (IV.8) вычислить радиус частицы.

Оседание частицами двух разных размеров в суспензиях (бидисперсная суспензия) протекает более сложно. Допустим, частицы разных размеров оседают одновременно. Оседание крупных частиц (радиус r) выразится прямой OA , более мелких (радиус r_2) — прямой OB . Суммирование ординат прямых $OA + OB$ выразится линией OA_1B_1 с изломом, отвечающим полному оседанию фракции частице радиусом r_1 . В момент t_1 получится излом в точке A_1 , когда крупная фракция выпадет полностью, далее кривая идет параллельно прямой оседания OB более мелкой фракции. Точка B_1 отвечает полному оседанию более мелкой фракции и, следовательно, общему количеству осевшей фазы. Продлив линию A_1B_1 до пересечения с осью ординат, получим точку y и отрезок $Oy = At_1$. Проведя через точку B_1 прямую, параллельную оси абсцисс, получим точку x и отрезок $xu = Bt_2$. Отрезки At_1 и Bt_2 выражают полное количество фракций 1 и 2, а B_1t_2 — их сумму, отрезки Oy , xu и Ox выражают то же самое. Вычислив по уравнению (IV.8) радиусы частиц обеих фракций и используя время оседания t_1 и t_2 каждой фракции (время появления изломов на суммарной линии оседания), получим размеры частиц и их относительные количества в суспензии.

Для дисперсии с тремя видами частиц находят две точки излома, с четырьмя видами — три точки излома и т. д. Таким образом, суммарная кривая с изломами позволяет определить относительное содержание фракций суспензии с разными размерами частиц. В общем случае для полидисперсной системы, радиусы частиц которой могут принимать любое значение в определенном интервале, график оседания выражается плавной кривой, близкой к параболе — предел ломаной линии с бесконечно малыми прямолинейными участками (рис. 9 б).

2. Построение кривой оседания и дифференциальной кривой распределения для полидисперсной системы. Кривая оседания строится по опытным данным (см. рис. 9 б). Она выражает зависимость массы осевших частиц p от продолжительности опыта t . Кривую оседания строят на миллиметровой бумаге (20х40 см). На кривой оседания отмечают две крайние точки: p_0 и p_∞ . Точку p_0 берут при малом значении времени; прямолинейный участок OB соответствует оседанию массы самых крупных частиц суспензии. Перпендикуляр, опущенный из точки B , даст время $t_1 = t_{min}$ полного оседания этих частиц. Ордината p_∞ отвечает точке G — полному оседанию всей фазы, когда, кривая переходит в конечную прямую линию (масса осадка постоянна); ей отвечает время $t_6 = t_{max}$. По уравнению (IV.8) вычисляют радиусы самых мелких t_{min} и крупных t_{max} частиц.

Определив предельные радиусы всей полидисперсной системы, теоретически разделяют изучаемую суспензию на ряд фракций. Каждая фракция состоит из частиц, радиус которых лежит в определенных узких пределах. Проще всего выбирать фракции по кривой седиментации, используя ряд точек в местах наибольшего изменения кривизны линии (точки $B, C, D, \dots$). Проводят касательные к кривой в этих точках и спускают из них перпендикуляры на ось абсцисс. По избранным точкам рассчитывают радиусы частиц по формуле (IV.8). Так ко времени t_2 выпадут все частицы первой фракции с радиусами от r_1 до r_2 , ко времени t_2 полностью выпадут частицы второй фракции с радиусами от r_2 до r_3 и т. д. Содержание отдельных фракций в дисперсной системе выражают в процентах от общей массы вещества, приняв за 100% ординату OO_5 .

Результаты седиментационного анализа можно представить более наглядно в виде кривой распределения (рис. 9 в), построив, ее

по кривой оседания. Для этого на оси абсцисс откладывают рассчитанные радиусы $r_6, r_5, r_4, \dots$, а на оси ординат — значения $\bar{p}/\Delta r$ для каждой фракции. Весовое содержание каждой фракции выразится площадью соответствующего прямоугольника $p = (\bar{p}/\Delta r)\Delta r$. Построив такие прямоугольники для всех выбранных фракций и соединив средние точки их верхних оснований, получают кривую распределения. По ней определяют, какая фракция преимущественна в данной системе.

Контрольные вопросы

1. Указать характерные свойства коллоидных систем и их отличие от истинных растворов.
2. Описать основные методы получения коллоидных систем. Привести примеры.
3. Как определить размеры частиц и концентрацию коллоидных систем'?
4. Как образуется двойной электрический слой на поверхности коллоидной частицы? Каково его строение?
5. Как измерить электрокинетический потенциал? Каков его метод расчета?
6. Каковы основные эффекты взаимодействия коллоидных систем с нейтральными солями? Какова зависимость между ξ -потенциалом и скоростью коагуляции? Что такое критический потенциал?
7. Чем определяется агрегативная устойчивость зольей? Ее отличие от кинетической устойчивости.
8. Что такое потенциальные кривые взаимодействия коллоидных частиц? Какой Рид они имеют? Как на их основе объяснить коагуляцию?
9. В чем состоит правило Шульце — Гарди?
10. Что такое взаимная коагуляция, пептизация, зашита?
11. Каковы задачи седиментационного анализа? Как определить кривую распределения частиц по размерам?

Задачи

1. Золь иодида серебра получен при добавлении к 20 мл 0,01 н. раствора KI 15 мл 0,2% – ного раствора AgNO₃ (пл. 1). Каков заряд золя и строение мицеллы?
2. Частицы золя сульфата бария, полученного смешением равных объемов BaCl₂ и H₂SO₄, перемещаются в электрическом поле к катоду. Одинаковы ли исходные концентрации растворов?
3. Для коагуляции 100 мл золя гидроокиси железа потребовалось добавить следующие количества каждого из электролитов: 10,5 мл 1 н. раствора KCl, 62,5 мл 0,01 н. раствора Na₂SO₄ и 37 мл 0,001 н. раствора Na₃PO₄. Определить знак заряда золя и пороги коагуляции.
4. Даны пороги коагуляции для следующих электролитов (ммоль/л): KNO₃ 50; MgCl₂ 0,717; Na₃PO₄ 43; Na₂SO₄ 49; MgSO₄ 0,810 и AlCl₃ 0,099. Каков заряд частиц золя?
5. Порог коагуляции золя Al(OH)₃ составляет 0,63 ммоль/л. Какое количество 0,01 М раствора K₂Cr₂O₇ надо добавить, к 100 мл золя, чтобы вызвать его коагуляцию?
Ответ: 6,7 мл.
6. При градиенте потенциала 100 В/м пузырек воздуха перемещается при электрофорезе к катоду со скоростью $4,6 \cdot 10^{-6}$ м/с. Вычислить g-потенциал на границе воздух-вода, если вязкость воды $\eta = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{с} / \text{см}^2$, диэлектрическая постоянная 81.
Ответ: 68,6 мВ.
7. При каком падении напряжения велись измерения, если электрофоретическая скорость для золя равна $5,3 \cdot 10^{-6} \text{ см} / \text{с}$, средой служила вода с диэлектрической постоянной 81 и вязкостью $1 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{с} / \text{см}^2$.
Ответ: 2,17 мВ.

8. Вычислить средний радиус частиц гидрозоля латекса по данным нефелометрических измерений: высота освещенной части стандартного золя $h_1 = 8 \cdot 10^{-9}$ м, средний радиус частиц $r = 88 \cdot 10^{-9}$ м; высота освещенной части для неизвестного золя $h_2 = 18 \cdot 10^{-9}$ м. Концентрации золь равны.
 Ответ: $6,72 \cdot 10^{-8}$ м.
9. Вычислить перемещение (мм) частиц золя при электрофорезе за 10 мин, если ζ -потенциал равен 42 мВ, внешняя э.д.с. — 240 В, расстояние между электродами 30 см, диэлектрическая постоянная среды 81, вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ г·см/с.
 Ответ: 14,36 мм.
10. По данным седиментации молотого песка в воде построить дифференциальную кривую распределения по радиусам:

Время оседания, с	20	90	120	180	300	600	900	1800
Количество осевшей суспензии Q , %	42	55	61	73	80	94	97	100

Плотность песка $d = 2,1 \cdot 10^3$ г/см³; $d_{\text{вода}} = 1 \cdot 10^3$ г/см³,

$$\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ г·см/с}$$

$$\text{Высота } h = 11 \cdot 10^{-2} \text{ м}.$$

Литература: С. С. Воюцкий. Курс коллоидной химии М. — Л.. Химия. 1975 с 22—42.45—53 68—77 (169—207. 259-306).

РАБОТА 7.

ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЕЙ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА

Задания

1. Получить один из золей, написать уравнение реакции, формулу мицеллы: отметить цвет и степень опалесценции.
2. Исследовать некоторые свойства золя: способность к диализу, знак заряда частиц, светорассеяние.

Выполнение работы

Получение золя методом замены растворителя. К *1 мл 1 %-ного* спиртового раствора канифоли (парафина, мастики) в колбе на *25 мл* добавить при встряхивании *10 мл* воды.

Получение золя гидроокиси железа (+3) методом гидролиза. Нагреть до кипения *50 мл* дистиллированной воды. Добавить *10 мл 2%-ного* раствора хлорида железа (+ 3) и кипятить еще несколько минут. Мицелла образуется за счет адсорбции ионов FeO^+ , получившихся в результате гидролиза на поверхности частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Противоионами служат ионы Cl^- .

Получение золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ методом пептизации. К *5 мл 1 М FeCl_3* в колбе на *250 мл* добавить *100 мл* воды. Осадить Fe^{3+} небольшим избытком раствора аммиака. Колбу заполнить водой доверху. Дать осадку отстояться. Осадок многократно декантировать до исчезновения запаха NH_3 . Объем раствора довести до *150 мл*. Добавить пептизатор — *15—20* капель насыщенного раствора FeCl_3 . Нагреть раствор на водяной бане, взбалтывая. Если осадок останется, то добавить еще несколько капель пептизатора, продолжая нагревание.

Получение золей берлинской лазури с различными зарядами. Приготовить в двух пробирках коллоидные растворы берлинской лазури из *0,005 н. FeCl_3* и *0,005 н. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$* в следующих соотношениях:

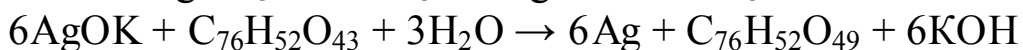
- а) *3 мл FeCl_3* и *1 мл $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$* ;
- б) *3 мл $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$* и *1 мл FeCl_3* .

Проверить заряды частиц на фильтровальной бумаге. Написать формулу мицеллы для обоих золей.

Получение золя берлинской лазури пептизацией на фильтре. Внести в пробирку пипеткой *1,5 мл* насыщенного раствора ферроцианида калия и *0,5 мл 50%-ного* раствора хлорида

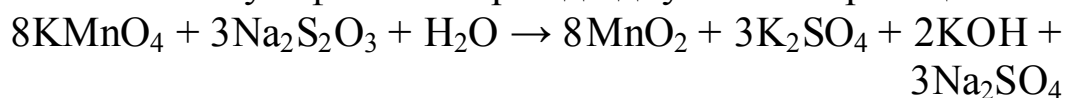
железа (+ 3). Полненный осадок перенести на фильтр, промыть водой, залить на фильтре 2—3 мл 2%-ного раствора щавелевой кислоты и размешать стеклянной палочкой. Осадок быстро пептизируется и из фильтра стекает интенсивно окрашенный золь берлинской лазури. Анион CrO_4^{2-} сильно адсорбируется на частицах осадка, сообщая им заряд и агрегативную устойчивость.

Получение золя металлического серебра. Нитрат серебра легко восстанавливается в щелочной среде. Внести пипеткой 1 мл 0,1 н. AgNO_3 в 100 мл дистиллированной воды. Добавить 2—3 капли 1 %-ного раствора K_2CO_3 и 1 мл свежеприготовленного 0,1 %-ного раствора танина и нагреть. При нагревании интенсивность окраски раствора усиливается. Уравнения реакции:



Танин $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ окисляется до флобафенов $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{49}^-$. На поверхности агрегатов адсорбируются ионы AgO^- ; противоионами являются ионы K^+ .

Получение золя двуокиси марганца. Перманганат калия восстанавливается тиосульфатом натрия до двуокиси марганца



Потенциалоопределяющие ионы MnO_4^- противоионы K^+ . К 1 мл 1,5%-ного раствора KMnO_4 в пробирке добавить 10 мл воды. По каплям из пипетки ввести 0,5 мл 1%-ного раствора тиосульфата натрия.

Очистка золь диализом. В коллодийный мешочек налить горячий золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Подвесить мешочек на стеклянной палочке и погрузить в стакан с горячей дистиллированной водой. Повышенная температура способствует ускорению процесса. Через 10 — 15 мин определить присутствие ионов Cl^- и отсутствие окрашивания в воде, омывающей мешочек. Отметить по окраске, прошли ли мицеллы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ через мембрану.

Определение знака заряда частиц. В окрашенных золях знак заряда частиц можно определить методом капиллярного анализа. Он основан на том, что целлюлозные стенки капилляров фильтровальной бумаги заряжаются отрицательно, а пропитывающая бумагу вода — положительно. На листок бумаги нанести каплю исследуемого золя. После всасывания капли золь с положительно заряженными частицами адсорбируется на бумаге и

дает окрашенное в центре и бесцветное по краям пятно; золь с отрицательно заряженными частицами не адсорбируется бумагой и образует равномерно окрашенное пятно.

Определить знак заряда частиц неокрашенного золя можно, помещая его в *U*-образную трубку и вводя в оба колена трубки медные электроды, соединенные с источником постоянного тока. Положительно заряженные частицы накапливаются у отрицательного электрода (усиление мути), а у положительного электрода золь просветляется (ослабление мути).

Наблюдение светорассеяния. Золь налить в кювету с плоскопараллельными стенками. Пропустить через него световой луч от проекционного фонаря. Наблюдать сбоку светорассеяние (конус Тиндаля). Параллельно тот же опыт поставить с водой. Отметить разницу в светорассеянии обоими растворами.

РАБОТА 8.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЯ ГИДРООКИСИД ЖЕЛЕЗА

Задания

1. Определить порог коагуляции золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при действии KCl , K_2SO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
2. Рассчитать отношение порогов коагуляции.
3. Проверить правило Шульце — Гарди.

Выполнение работы

Использовать золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$, приготовленный в работе 7, и растворы 2 *М* KCl , 0,05 *М* K_2SO_4 и 0,005 *М* $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Подготовить три серии пробирок по 8 пробирок в каждой. Налить в четыре пробирки по 5 *мл* золя, в другие четыре пробирки соответствующие количества дистиллированной воды и раствора электролита (см. таблицу). Смешать попарно, встряхивая раствор электролита и золя. Получить четыре раствора, в которых концентрация золя одинакова (1:1), концентрация электролита в каждой следующей пробирке больше, чем в предыдущей, в два раза. Через 30 *мин* отметить, в каких пробирках произошла явная коагуляция (помутнение). При помутнении поставить в таблице знак «+».

Номер пробы	Золь, <i>мл</i>	Вода, <i>мл</i>	Электролит, <i>мл</i>	Помутнение через 30 мин
1	5	4,5	0,5	
2	5	4,0	1,0	
3	5	9,0	2,0	
4	5	1,0	4,0	

Объемы золя, растворов солей и воды отмерять из бюреток. Пробирки с одним и тем же электролитом размещать в штативах в ряд от более низкой концентрации к более высокой. Отметить минимальную концентрацию, необходимую для коагуляции, и рассчитать приближенное значение порогов коагуляции. Чтобы более точно определить порог коагуляции, надо приготовить для каждой соли вторую серию из четырех растворов. Концентрации их подобрать в интервале между концентрацией в пробирке, где произошла коагуляция, и в ближайшей к ней, где нет помутнения. Слить 5 *мл* золя с соответствующим разбавленным раствором электролита и через 30 мин определить коагуляцию. Результаты опыта также занести в таблицу. Вычислить порог коагуляции (*ммоль/л*) по уравнению

$$\tilde{N}_{\text{ср}} = \frac{\tilde{n}v}{\omega} 1000, \quad (\text{IV.9})$$

где *c* — концентрация электролита, *моль/л*; *v* — наименьший объем раствора электролита, достаточный для коагуляции, *мл*; *ω* — объем золя, *мл*. В отчете указать коагулирующие ионы и соблюдение правила Шульце — Гарди.

РАБОТА 9.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЯ БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРИ

Задания

1. Определить порог коагуляции золя берлинской лазури для растворов: 2 M KCl , $0,02\text{ M MgCl}_2$ и $0,002\text{ M AlCl}_3$.
2. Проверить влияние заряда коагулирующего иона на порог коагуляции (правило Шульце — Гард и).

Выполнение работы

Приготовить золь берлинской лазури: к $50\text{ мл } 0,01\%$ -ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ добавить $60\text{—}62$ капли 2% -ного раствора FeCl_3 , непрерывно помешивая. Получится золь с отрицательно заряженными частицами. Дальнейшее выполнение см. работу 8.

РАБОТА 10.

ВЗАИМНАЯ КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ

Задание

Определить зоны коагуляции и устойчивости смеси двух золей с противоположно заряженными частицами.

Выполнение работы

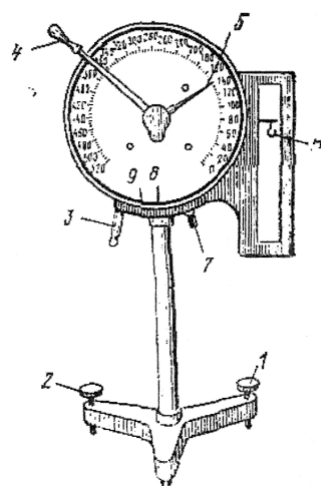
Взять золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с положительно заряженными частицами и золь берлинской лазури с отрицательно заряженными частицами. Получение золей берлинской лазури и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ см. работу 7 и 9. В пять пробирок налить золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (мл): в первую 10 , во вторую 8 , в третью 6 , в четвертую 4 и в пятую 2 . Во все пробирки, кроме первой, добавить 10 мл золя берлинской лазури. Через 30 мин отметить коагуляцию и окраску золей. Определить знак заряда частиц в смеси золей там, где не наступила коагуляция. Если во всех пробирках жидкость над осадком окрашена в цвет одного из золей, то этот золь следует разбавить вдвое и опыт повторить, добиваясь полной взаимной коагуляции золей в одной из пробирок.

Рассчитать процентные соотношения золей, при которых они смешиваются без нарушения устойчивости и при полной взаимной коагуляции.

СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ПРИ ПОМОЩИ ТОРЗИОННЫХ ВЕСОВ

1. Взвесить на торсионных весах через определенные промежутки времени массу осадка при оседании полидисперсной системы.
2. Построить кривую оседания и дифференциальную кривую распределения.

Установить торзионные весы по уровню опорными винтами 1 и 2 (рис. 10). Подвесить на коромысло специальный груз. Переместив вправо арретир 3, освободить коромысло. Рычагом 4 установить стрелку 5 на нуль. Стрелка 9 (указатель равновесия) должна совпадать с нулевой риской 8. Если совпадения с нулем нет, то указатель привести в это положение винтом 7. Установленные весы арретировать. Приготовить 0,5%-ную суспензию из порошка (например, из талька). Для этого навеску порошка поместить в фарфоровую ступку, растереть с небольшим количеством воды, внести в стакан для седиментации, добавить остальную воду (1 л) и перемешать. В другой стакан налить столько воды, чтобы уровень в нем был таким же, как в стакане с суспензией. Опустить в него чашечку, подвешенную на крючок 6 и взвесить ее. Для этого освободить коромысло, переместив вправо арретир 3 и рычагом передвинуть стрелку 5 настолько, чтобы указатель 9 совпал с риской 8. Арретировать весы. Массу чашечки p_0 отсчитать по шкале против стрелки 5. Одновременно измерить расстояние H (см) от дна чашечки до поверхности жидкости. Стакан выбрать такой, чтобы расстояние от его дна до дна чашечки было 2—3 см, от дна чашечки до поверхности жидкости 10—12 см и от бортов чашечки до стенок стакана 2—3 см.



Перед опытом суспензию в стакане перемешать 3—5 мин поступательным движением по вертикали стеклянной палочкой с

резиновым диском на конце для равномерного распределения частиц суспензии по всему объему. Поставить стакан у прибора и быстро погрузить в него чашечку, подвешенную на крючок коромысла. Одновременно с погружением чашечки включить секундомер. Первый отсчет сделать через 15 с, освободив коромысло передвижением арретира вправо. Отсчеты производить сначала через каждые 30 с, затем, в связи с замедлением оседания с течением времени, увеличить интервалы времени между отсчетами до 1—2 мин и, наконец, до 5 мин. Для каждого интервала сделать 2—3 замера и взять среднее значение. Если два отсчета с интервалом 5 мин совпадают, опыт закончить. Полученные данные занести в таблицу по форме и построить кривую оседания в координатах p (%) — t (мин).

Интервал времени, мин	Время оседания от начала опыта, мин	Масса чашечки с осадком p_1 , мг	Масса осевших частиц p , мг	Относительная масса осадка, %

Для построения кривой распределения необходимо:

- 1) рассчитать K в уравнении (IV.8);
- 2) определить t_{min} и t_{max} по кривым седиментации;
- 3) рассчитать r_{min} и r_{max} по (IV.8);
- 4) наметить число фракций (обычно 5, 6) и определить r_{min} и r_{max} каждой фракции;
- 5) в намеченных точках провести касательные и определить относительную массу каждой фракции. Удобно для этой цели использовать лезвие бритвы. Его ставят перпендикулярно плоскости бумаги в выбранной точке, например D (см. рис. 9.6), и поворачивают вокруг этой точки так, чтобы кривая до точки D плавно переходила в свое отражение на поверхности лезвия. Лезвие тогда образует нормаль к кривой в точке D и касательную проводят как линию, перпендикулярную нормали;
- 6) рассчитать Δr и $p/\Delta r$ для каждой фракции и занести все результаты в таблицу по форме:

Номер фракции	$t'_{\max}$, <i>мин</i>	$t'_{\min}$, <i>мин</i>	$r'_{\max}$, 10^6 <i>мин</i>	$r'_{\min}$, 10^6 <i>мин</i>	Δr , 10^6 <i>мин</i>	$r'_{\text{ад}}$, 10^6 <i>мин</i>	Длина отрезков, <i>см</i>	Содержание фракций p , %	$p/\Delta r$

По данным таблицы построить дифференциальную кривую распределения. Определить размеры частиц наиболее вероятной фракции в суспензии.

РАБОТА 12.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА УГЛЕ

Задания

1. Количественно определить адсорбцию уксусной кислоты на угле.
2. Построить изотерму адсорбции.
3. Определять графически константы в уравнении Фрейндлиха.

Выполнение работы

Приготовить исходный 0,4 н. раствор CH_3COOH и оттитровать его 0,1 н. NaOH с фенолфталеином. Приготовить разбавлением исходного раствора по 50 мл растворов следующих концентраций (г-экв/л): 0,2; 0,1; 0,05; 0,025 и 0,0125. В шесть сухих пронумерованных колб с пробками отвесить по 1,5 г активированного угля на технических весах. В каждую колбу влить по 50 мл приготовленных растворов кислоты. Интенсивно-взболтать и оставить стоять на 20—30 мин, чтобы установилось равновесие. Взбалтывать растворы каждые 3—5 мин.

Приготовить шесть сухих колб с воронками, в которые поместить сухие складчатые фильтры. Растворы отфильтровать, отбрасывая первые порции фильтрата (3—5 мл), и фильтрат оттитровать. Титровать каждый раствор до и после адсорбции 2—3 раза, используя одинаковые объемы кислоты. Из первых двух растворов с большей концентрацией взять для титрования по 10 мл кислоты, а из последних трех — по 20 мл.

Результаты занести в таблицу по форме:

До адсорбции			После адсорбции		
Объем кислоты, <i>мл</i>	Объем щелочи, <i>мл</i>	Концентрация кислоты	Объем кислоты, <i>мл</i>	Объем щелочи, <i>мл</i>	Концентрация кислоты

Массу адсорбированной кислоты рассчитать по формуле

$$\dot{A} = \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\dot{o}} \nu \cdot 1000,$$

где c_1 — исходная концентрация кислоты, *моль/л*; c_2 — равновесная концентрация кислоты, *моль/л*; ν — объем раствора, взятый для адсорбции, *л*; m — масса адсорбента, *г*.

Вычислить $\lg A$ и $\lg c$ и построить график, откладывая $\lg A$ на оси ординат, а $\lg c$ — на оси абсцисс. Рассчитать и записать значения r и n .

РАБОТА 13

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ИЗОАМИЛОВОГО СПИРТА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА РАСТВОР — ВОЗДУХ

Задания

1. Изучить зависимость поверхностного натяжения от концентрации поверхностно-активного вещества в растворе и построить изотерму $\sigma = f(c)$.
2. Вычислить Γ , Γ_∞ , S_∞ и по уравнениям Гиббса и Ленгмюра, пользуясь кривой $\sigma = f(c)$.

Выполнение работы

Приготовить 0,15; 0,1; 0,05 и 0,025 *М* растворы, разбавляя водой 0,2 *М* раствор изоамилового спирта. Измерить поверхностное натяжение воды и всех пяти растворов, переходя от меньшей концентрации к большей. Измерения проводить сталагмометром или по методу наибольшего давления пузырька при данной температуре. Каждый раствор измерять 4—5 раз и взять среднее значение. Рассчитать a растворов. Для воды при данной температуре взять a из справочника. Построить кривую изотермы поверхностного натяжения, откладывая на оси ординат σ , а на оси абсцисс — концентрацию c .

Пользуясь изотермой поверхностного натяжения, рассчитать Γ по уравнению Гиббса. Для этого к кривой $\sigma = f(c)$ в нескольких точках провести касательные до пересечения их с осью ординат, провести также прямые параллельные оси абсцисс до пересечения их с осью ординат. Из треугольника ABD находят $\operatorname{tg} \alpha = AB/BD$; $\operatorname{tg} \alpha = -(d\sigma/dc)$. Каждой концентрации c соответствует отрезок z на оси ординат между касательной и горизонтальной прямой, проведенной через ту же точку. Длина отрезка, выраженная в единицах поверхностного натяжения, равна $z = -c_1(d\sigma/dc)$, так как согласно построению $-(z/c_1) = (d\sigma/dc)$. Подбавив полученные значения z в уравнении, получим $\tilde{A} = z/RT$. Используя значения z для ряда концентраций, рассчитать адсорбцию Γ . Начертить изотерму адсорбции, отложив на оси абсцисс концентрацию, а на оси ординат — адсорбцию. В интервале концентраций $0,2—0,15$ моль/л трудно точно провести касательную, поэтому рассчитывают $\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$ и $\Delta\tilde{n} = \tilde{n}_2 - \tilde{n}_1$ и определяют — $\Delta\sigma/\Delta\tilde{n}$ для средней концентрации $0,175 M$.

Данные занесены в таблицу по форме:

c	$\sigma, \text{í/ì}$	$z, \text{í/ì}$	$\tilde{A}, \text{íëü /ñì}^2$	$\tilde{n}/\tilde{A}$

Значение Γ_∞ определить графически по уравнению Ленгмюра, преобразовав его в уравнение прямой линии

$$\frac{\tilde{n}}{\tilde{A}} = \frac{1}{R\tilde{A}_\infty} + \frac{1}{\tilde{A}_\infty} \tilde{n}. \quad (\text{IV.10})$$

На рис. 9, β α — угол наклона прямой к оси абсцисс, $\tilde{A}_\infty = c \operatorname{tg} \alpha$, отрезок AB равен $1/R\tilde{A}_\infty$. Определив Γ_∞ найти R . Из величины Γ_∞ вычислить l и S_∞

СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ РАСТВОРОВ

Высокомолекулярные соединения (ВМС) — как природные, составляющие основу всей живой материи, так и синтетические — вещества, образованные из цепных макромолекул с молекулярным весом от нескольких тысяч до нескольких миллионов. Они построены из небольших групп (звеньев) атомов, соединенных химическими связями. Разнообразие физических свойств аморфных и кристаллических ВМС определяется химическим составом макромолекул (от него зависит способ их укладки для образования конечных структур) и температурой. Макромолекулы образуют цепи разнообразных равновероятных геометрических форм — *конформации*, которые возникают благодаря свободному} - вращению звеньев вокруг единичной связи С—С по отношению к соседним звеньям., Некоторые конформации энергетически более выгодны. На переход, макромолекул из более выгодного положения (с минимальным запасом потенциальной энергии) в менее выгодное затрачивается энергия: преодолевается *потенциальный барьер вращения*. Чем выше барьер, тем меньше гибкость макромолекулы. В растворах она зависит также от природы растворителя и взаимодействия между частицами. Из гибких макромолекул образованы каучуки, обладающие способностью к большим обратимым деформациям при; небольшой нагрузке. Целлюлоза и ее эфиры состоят из линейных: жестких молекул. Макромолекулы белков и нуклеиновых кислот имеют спиральную конфигурацию.

§ 1. Набухание ВМС

ВМС набухают и растворяются в низкомолекулярных жидкостях. Так как подвижность молекул растворителя намного больше подвижности макромолекул, то первой стадией взаимодействия является *набухание* — проникновение молекул растворителя в глубь ВМС со значительным увеличением его массы и объема, но с сохранением формы: образуется гель. Если низкомолекулярная жидкость ограниченно растворима в ВМС то набухание будет ограниченным, оно не заканчивается

образованием текучей системы. Растянутая сетка макромолекул, стремясь сократиться, препятствует увеличению содержания растворителя. При неограниченной растворимости низкомолекулярной жидкости в полимере его пачки после набухания продолжают раздвигаться и макромолекулы постепенно диффундируют в растворитель, образуя раствор. Такое набухание называют неограниченным. Основным отличием разбавленных равновесных растворов ВМС от лиофобных зольей является их термодинамическая устойчивость, что свойственно и истинным растворам.

В синтетических полярных полимерах и белках набухание начинается с сольватации полярных групп. При образовании сольватных слоев поглощается около 20—40% растворителя от массы сухого полимера. Следующая стадия набухания — поглощение десятикратного объема растворителя — объясняется осмотическими явлениями. Набухание в современной трактовке тесно связано с молекулярной структурой полимера. С термодинамической точки зрения процессы набухания ВМС и растворения низкомолекулярных веществ весьма сходны между собой: набухание — явление, характерное для полимеров.

Набухание оценивается по степени набухания массы жидкости, поглощенной 1 г сухого полимера. Степень набухания определяют весовым и объемным методом. Весовым методом определяют массу сухого и набухшего полимера и по разности находят массу поглощенной жидкости. Объемным методом измеряют изменение объема тела при поглощении им жидкости, или объема жидкости, в котором происходит набухание. Степень набухания Q вычисляют по уравнению:

$$Q = [(a_2 - a_1)/a_1] \cdot 100, \quad (\text{V.1})$$

где a_1 и a_2 — масса или объем вещества до и после набухания.

Набухание зависит от скорости диффузии жидкости в полимер, а поэтому скорость набухания dQ/dt описывается кинетическим уравнением первого порядка:

$$\frac{dQ}{dt} = K(Q_\infty - Q), \quad (\text{V.2})$$

где Q — масса жидкости, поглощенная набухающим веществом за время t ; Q_∞ — максимальная масса поглощенной жидкости (предельное набухание); K — постоянная для данной системы, определяющая способность вещества к набуханию.

Зависимость скорости набухания от времен строится в системе координат $t — dQ/dt$. Чтобы вычислить константу K , уравнение (V.2) интегрируют

$$K = \frac{2,3}{t} \lg \frac{Q_{\infty}}{Q_{\infty} - Q}.$$

Строят прямую в координатах $t - \lg \frac{Q_{\infty}}{Q_{\infty} - Q}$. Тангенс угла наклона прямой, умноженный на 2, 3, соответствует K .

§ 2. Молекулярный вес ВМС

Молекулярный вес полимера, форму макромолекул и энергию их взаимодействия с растворителем определяют по свойствам растворов ВМС. Большинство полимеров обладает набором молекулярных весов, они полимолекулярны и для них пользуются понятием среднего молекулярного веса. Различают средневесовой молекулярный вес M_w , усредненный по массе частиц и среднечисленный молекулярный вес M_n , усредненный по числу частиц. Для полидисперсных систем $M_w > M_n$. Молекулярный вес устанавливают по светорассеянию, осмотическому давлению, вязкости и др. Один из наиболее распространенных методов — вискозиметрический, им определяют M_n . Он основан на зависимости вязкости раствора полимера от его молекулярного веса. Вязкость раствора полимера η больше вязкости η_0 растворителя. Отношение η/η_0 называется относительной вязкостью — $\eta_{\text{отн}}$, а $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ — удельной вязкостью;

$$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1. \quad (\text{V.3})$$

Зависимость $\eta_{\text{уд}}$ от концентрации раствора c , выраженной в г/100 мл раствора, и молекулярного веса полимера M описывается уравнением Штаудингера:

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{\tilde{n}} = \hat{E} \cdot \tilde{I}, \quad (\text{V.4})$$

где K — постоянная; $\eta_{\text{уд}}/\tilde{n}$ — приведенная вязкость $\eta_{\text{пр}}$.

Вязкость зависит еще и от межмолекулярного взаимодействия и формы макромолекул. Взаимодействие между молекулами не учитывается при очень малой концентрации раствора. Предельное

значение приведенной вязкости в бесконечно разбавленных растворах называется характеристической вязкостью $[\eta]$. Зависимость $[\eta]$ от молекулярного веса описывается уравнением Марка — Хувинка

$$[\eta] = \left[\frac{\eta_{\text{св}}}{\tilde{\eta}} \right]_{\tilde{\eta} \rightarrow 0} = K \cdot M^{\alpha}, \quad (\text{V.5})$$

где K и α — постоянные, характерные для данного полимергомологического ряда в конкретном растворителе и температуре; α выражает степень свертывания молекул и гибкость цепи; для жестких палочкообразных молекул $\alpha \approx 1$, для гибких молекул, свернутых в глобулу, $\alpha \approx 0,5$.

§ 3. Полиэлектролиты

Если звенья макромолекулы содержат боковые ионогенные группы, то полимеры проявляют своеобразные; электрические, конфигурационные и гидродинамические свойства. Такие полимеры называют полиэлектролитами. К ним относятся поликислоты (полиметакриловая, нуклеиновые кислоты и др.): полиоснования; полиамфолиты. Полиамфолиты содержат кислотные и основные группы в одной макромолекуле. Это белки и синтетические полипептиды. Они построены из аминокислот и содержат основные (NH_3OH) и кислотные (—COOH) группы, которые располагаются не только на концах цепей, но и в боковых ответвлениях. Раствор каждого полиамфолита в зависимости от его состава имеет определенное значение pH , при котором сумма положительных и отрицательных зарядов в цепи равны. Это значение pH называется изоэлектрической точкой (ИЭТ). При pH ниже ИЭТ в цепи преобладают положительные заряды из-за подавления диссоциации COOH -групп. При достаточно низком pH полиамфолит превращается в полиоснование. При pH выше ИЭТ полиамфолит постепенно переходит в поликислоту.

Цепи молекул белков и полипептидов построены из разнообразных остатков l -аминокислот. Помимо соединяющих их пептидных связей —CO—NH— аминокислотные остатки связаны большим числом водородных связей с удаленными остатками в результате их конформации. Условия максимального насыщения водородных связей и максимальной плотности упаковки аминокислотных остатков приводят к свертыванию цепи в

предельное устойчивое состояние по типу α -спирали. обеспечивающему максимальное удаление боковых радикалов. Другим устойчивым предельным состоянием является неупорядочное свертывание — статистический клубок.

Конформация цепи определяется степенью ионизации — удаленностью pH от ИЭТ. В ИЭТ раствор полиамфолита показывает минимальные вязкости, степень набухания, растворимость и заряд. Это позволяет использовать зависимость указанных свойств от pH раствора для определения ИЭТ амфолитов. Переход α -спираль — клубок можно наблюдать и по изменению оптического вращения. Удельное вращение $[\alpha]$ раствора складывается из двух членов, один из которых соответствует «внутреннему» вращению, зависящему от асимметричных С-атомов каждого звена, другой — конформационному вращению. обусловленному спиралью в целом. α -Спираль вращает плоскость поляризации вправо, а отдельные аминокислоты — влево. При изменении конформации меняется лишь информационное (правое) вращение. Поэтому изменение $[\alpha]$ связано только с конформацией цепи.

Спиральная структура макромолекул может сохраняться в растворителях, слабо действующих на Н-связи даже при полной сольватации индивидуальных молекул. В сильно взаимодействующих растворителях водородные связи нарушаются, и форма спирали переходит в статистический клубок. Переход спираль-клубок наблюдают по изменению оптического вращения и вязкости растворов в зависимости от состава смеси слабого (например, хлороформа) и сильного (например, дихлоруксусной кислоты) растворителя. При увеличении концентрации дихлоруксусной кислоты правое вращение сменяется на левое. Вязкость растворов при этом резко падает.

§ 4. Нарушение устойчивости растворов. ВМС

Устойчивость растворов ВМС нарушается с понижением температуры ниже критической или при добавлении осадителя — жидкости, в которой полимер не растворяется, что приводит к ограниченной растворимости или нерастворимости. Растворимость при добавлении осадителя зависит от молекулярного веса полимера. В растворах полидисперсных полимеров, имеющих цепи

разной длины, постепенное добавление осадителя вызывает выделение фракций в порядке убывания молекулярного веса.

Белки выделяют из водных растворов введением соли. Этот процесс называют высаливанием. Его проводят в насыщенных или полунасыщенных растворах солей, что указывает на его отличие от коагуляции лиофобных золь, вызываемой растворами малых концентраций. К высаливанию не применимо правило Шульце – Гарди. При высаливании ионы солей сильно связываются с дипольными молекулами растворителя, в результате молекулы растворенного вещества вытесняются из сферы действия электрического поля введенных ионов. По влиянию на высаливание анионы натриевых солей располагаются в лпотропный ряд:

сульфат > цитрат > ацетат > хлорид > йодид > роданид

Наибольшее высаливающее действие оказывает ион SO_4^{2-} , наименьшее — CNS^- .

Фракционирование белков и других полярных полимеров основано на комбинации осаждающего действия от добавления спирта и уменьшения растворимости при понижении температуры. Снижение растворимости вызывает также коацервацию — расслоение раствора на два слоя, резко различающиеся содержанием полимера. Раствор, более богатый высокомолекулярным веществом, выделяется в виде капель-коацерватов. Коацерваты всегда возникают в условиях перехода к взаимно ограниченной растворимости компонентов. Коацервация играет важную роль в живых организмах.

РАБОТА 14.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИКИ НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРА ОБЪЕМНЫМ МЕТОДОМ

Задания

1. Определить массу поглощенной жидкости ко времени t образцом резины при набухании в ксилоле.
2. Построить график зависимости скорости набухания $t — dO/dt$ от t и

$$\lg \frac{Q_{\infty}}{Q_{\infty} - Q} \text{ от } t.$$

3. Рассчитать K .

Выполнение работы

Установить прибор Догадкина (рис. 11. а) в вертикальном положении. Налить через верхний шарик столько ксилола, чтобы уровень его был ниже верхнего деления бюретки. Пластинку резины (красный бюреточный каучук, 1,5—2 см) взвесить и на

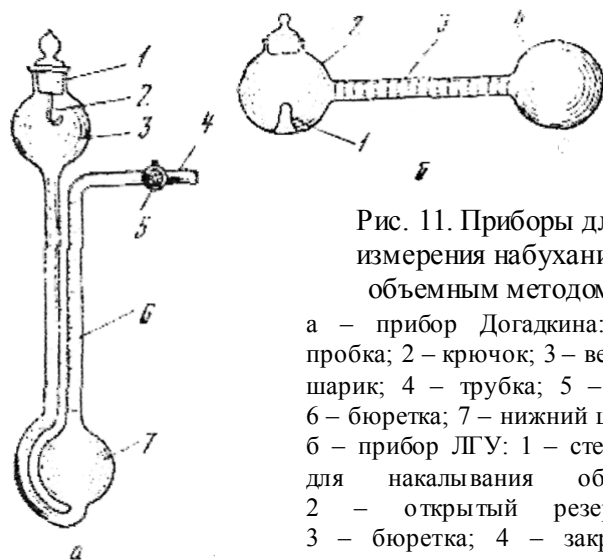


Рис. 11. Приборы для измерения набухания объемным методом

а — прибор Догадкина: 1 — пробка; 2 — крючок; 3 — верхний шарик; 4 — трубка; 5 — кран; 6 — бюретка; 7 — нижний шарик;
б — прибор ЛГУ: 1 — стержень для накалывания образца; 2 — открытый резервуар; 3 — бюретка; 4 — закрытый резервуар

тонкой проволоке подвесить к стеклянному крючку пробки. Пробку вставить в гнездо и повернуть таким образом,

чтобы отверстия в гнезде и пробке совпали, сообщив тем самым прибор с атмосферой.

Отметить уровень жидкости h_0 в бюретке. При помощи груши, соединенной с трубкой 4, осторожно передавить жидкость из

нижнего шарика в верхний так, чтобы она полностью покрыла пластинку каучука. Закрывать кран 5 и повернуть пробку 1, чтобы изолировать прибор от атмосферы. Отметить время на часах. Через определенные промежутки времени измерять объем поглощенной жидкости; сначала через 15, затем через 30 мин. Продолжительность опыта 3 ч.

Чтобы измерить объем поглощенной жидкости, повернуть пробку, медленно открывая кран, вновь сообщив прибор с

атмосферой. Спустить жидкость в нижний шарик. Отметить уровень мениска h в бюретке. Снова заполнить жидкостью верхний шарик. По окончании опыта набухшую пластинку взвесить. Результаты занести в таблицу по форме:

Номер измерения	Время от начала опыта, t , <i>мин</i>	Уровень жидкости, <i>мм</i>	Количество поглощенного растворителя		Степень набухания, <i>%</i>
			<i>мл</i>	<i>г</i>	

Убыль объема жидкости $h_0 - h$ в делениях шкалы перевести сначала в миллилитры, используя константу прибора, а затем — в граммы, учитывая плотность. Вычислить степень набухания Q по уравнению

$$Q = \frac{vd}{m} 100,$$

где m — начальная масса пластинки; v — объем поглощенного растворителя; d — плотность поглощенного растворителя.

Для определения константы в (V.2) построить графики

$$Q = f(t) \text{ и } \lg \frac{Q_{\infty}}{Q_{\infty} - Q} = f(t).$$

Аналогичным образом можно провести определение в приборе ЛГУ (рис. 11. б), Определение производят так же, как в приборе Догадкина. Разница только в том, что прибор при набухании образца должен находиться в горизонтальном положении, а положение мениска в градуированной трубке следует отсчитывать в вертикальном положении.

РАБОТА 15.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Задания

1. Измерить время истечения растворов полиметилметакрилата разных концентраций в хлороформе.

2. Определить графически характеристическую вязкость.
3. Рассчитать молекулярный вес полимера.

Выполнение работы

Приготовить разбавлением исходного 0,2%-ного раствора метилметакрилата в хлороформе по 30 мл следующих растворов (включая исходный), %: 0,02; 0,05, 0,1, 0,15. Измерить время их истечения в вискозиметре Оствальда или Убеллоде (рис. 12). Вискозиметр предварительно промыть хромовой смесью, затем дистиллированной водой и высушить в сушильном шкафу. Укрепить вискозиметр вертикально в термостате при 20°C . В шарик широкого колена вискозиметра Оствальда вводит пипеткой 10—15 мл жидкости. Ее объем постоянный во всей серии опытов.

После термостатирования отметить время истечения раствора по секундомеру.

Относительную вязкость $\eta_{\text{отн}}$ рассчитывают по уравнению

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{td}{t_0d_0},$$

где t , t_0 — время истечения раствора и растворителя; d и d_0 — плотность раствора и растворителя.

Надев длинную каучуковую трубку на конец узкого колена, грушей засасывают жидкость из нижнего шарика в верхний так, чтобы при заполнении его мениск поднялся несколько выше метки 7. При свободном истечении отсчитывают время по секундомеру от момента, когда мениск проходит метку 1 до момента, когда мениск проходит нижнюю метку 2.

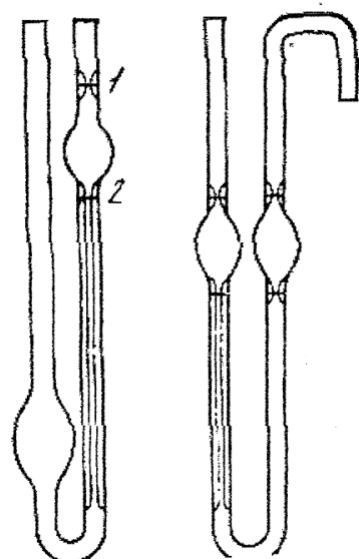


Рис. 12. Капиллярные вискозиметры:

а — по Оствальду: 1 — верхняя метка; 2 — нижняя метка;
б — по Убеллоде

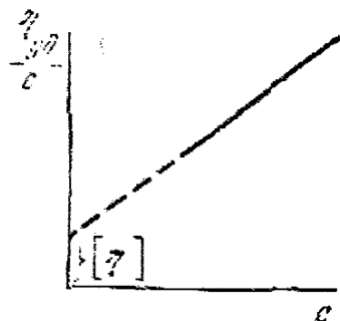
Рекомендуются вискозиметры со временем истечения воды 100—120 с. При объеме шарика 3 мл и длине капилляра 4—5 см.

Повторить измерение 2—3 раза. Измерения начинать с наименее концентрированного раствора. Меняя раствор, сполоснуть им вискозиметр. Проталкивать жидкость через капилляр при помощи груши.

Рассчитать относительную вязкость, приравняв d к d_0 , затем удельную и приведенную.

Построить график $\eta_{пр} = f(c)$. По отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат (рис. 13). вычислить $[\eta]$. Молекулярный вес рассчитать по уравнению

$$\lg M = \frac{\lg([\eta]/K)}{a}.$$



Для растворов полиметилметакрилата в хлороформе $a = 0,82$. $K = 0,49 \cdot 10^{-4} \text{ л}^3/\text{г}$.

Для работы можно также использовать растворы поливинилового спирта в воде, каучука в толуоле и др.

Рис. 13. Зависимость приведенной вязкости ВМС от его концентрации

РАБОТА 16.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЭТ ЖЕЛАТИНА МЕТОДОМ НАБУХАНИЯ

Задания

Измерить набухание желатина в растворах с различным pH .

Выполнение работы

Приготовить смесь буферных растворов состава, как указано ниже. Объем каждого раствора 10 мл . Налить их в пробирки. Внести в них приклеенные к тонкой нити кусочки желатина, взвешенные на торзионных весах. Через час желатин осушить фильтровальной бумагой и снова взвесить таким же образом. Определить привес и вычислить степень набухания. Результаты представить по форме

0,2 М раствор CH_3COONa , мл	1,80	2,65	3,70	4,90	6,00	7,05	7,90
0,2 М раствор CH_3COOH , мл	8,20	7,35	6,30	5,10	4,00	2,95	2,10
pH смеси	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2
Масса желатина до набухания, г							
Масса желатина после набухания, г							
Степень набухания, %							

Построить график в координатах степень набухания — pH раствора. По минимуму набухания определить ИЭТ белка.

РАБОТА 17.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЭТ ЖЕЛАТИНА МЕТОДОМ ВЯЗКОСТИ

Задания

1. Определить относительную вязкость растворов желатина с различными значениями pH .
2. По минимуму вязкости найти ИЭТ.

Выполнение работы

В шесть пробирок налить по 10 мл 1,5%-ного раствора желатина и по 5 мл следующих растворов:

- 1) 0,3 н. HCl;
- 2) 0,025 н. HCl;
- 3) 0,003 н. HCl;
- 4) дистиллированной воды;
- 5) 0,05 н. NaOH;
- 6) 0,2 н. NaOH.

Измерить pH полученных растворов на потенциометре. Определить время истечения растворов вискозиметром Оствальда (см. работу 15) в термостате при 35° С. При той же температуре определить время истечения воды. Рассчитать относительную вязкость. Результаты занести в таблицу по форме:

Состав раствора	Время истечения воды, t , с	Время истечения раствора, t , с	pH	$\eta_{отн}$
0,3н. HCl				
0,025н. HCl				
дистиллированная вода				
0,05н. NaOH				
0,2н. NaOH				

Построить кривую вязкость — pH , откладывая по оси абсцисс pH , по оси ординат — относительную вязкость. По минимуму вязкости определить ИЭТ. Работу можно провести также с раствором яичного или сывороточного альбумина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добычин Д. П., Каданер Л. И., и др. Физическая и коллоидная химия, Москва, Просвещение, 1986г
2. Евстратова К. И., Куприна Н. А., Малахова Е. Е. Физическая и коллоидная химия, Москва, Высшая школа, 1990г
3. Воюцкий С. С. Коллоидная химия, Москва, Высшая школа, 1975г
4. Думецкая Р. А., Фельдман Р. И. Практикум по физической и коллоидной химии, Москва, Высшая школа, 1978г

Физическая и коллоидная химия. Часть I
Учебно-методическое пособие к лабораторному практикуму
для студентов 2 – го курса дневной формы обучения
специальности 6040102 «биология» 2009г – 69с.

Авторы: Крымова Валентина Витальевна,
Коханенко Евгений Валерьевич
Редактор: Н. А. Василенко

Подписано в печать _____ формат 60×84/16 бумага тип ОП
Объем 2,5 п. л. тираж 50 Заказ _____

Таврический национальный университет им. В. И. Вернадского
95007, Симферополь, пр. Вернадского, 4