

ПРАКТИКУМ ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Под ред. И. С. ЛАВРОВА

Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования
в качестве учебного пособия для студентов
химико-технологических специальностей
вузов



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1983

ББК 24.6
П69
УДК 541.18

В. И. БАРАНОВА, Е. Е. БИБИК, Н. М. КОЖЕВНИКОВА,
И. С. ЛАВРОВ, В. А. МАЛОВ

Рецензенты:

кафедра коллоидной химии Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева (зав. кафедрой проф. Ю. Г. Фролов), Е. Д. Шукин — чл.-корр. АН СССР (кафедра коллоидной химии МГУ)

Практикум по коллоидной химии: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов/ Баранова В. И., Бибик Е. Е., Кожевникова Н. М. и др.; под ред. Лаврова И. С. — М.: Высш. шк., 1983 — 216 с., ил.

В пер.: 65 к.

Учебное пособие представляет собой расширенное руководство к лабораторным занятиям по курсу коллоидной химии, охватывающее основные разделы курса.

Значительное внимание уделено поверхностным явлениям. Каждый раздел содержит большое теоретическое введение.

П 1806000000-327
001(01)—83 72—83

ББК 24.6
541

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый «Практикум по коллоидной химии» предназначен для студентов технических и политехнических вузов. Он содержит описание приборов и методики исследования различных дисперсных систем и поверхностных явлений.

Некоторые из работ изложены впервые, другие существенно модернизированы на основе исследовательских работ авторов и многолетнего опыта преподавания на кафедре коллоидной химии Ленинградского технологического института им. Ленсовета.

По учебному плану прохождение студентами лабораторного практикума часто опережает лекционный курс, поэтому описанию практических задач предшествуют краткие теоретические разделы, вводящие обучающегося в круг изучаемых вопросов и помогающие при подготовке к теоретическим коллоквиумам. Для этой же цели в конце каждой главы приведен перечень литературы.

Несколько полнее других теоретических разделов изложены основы реологии дисперсных систем, так как реологические свойства тесно связаны с взаимодействием частиц и являются основным источником сведений о структуре системы, допускающих количественную трактовку с позиций взаимодействия частиц. Кроме того, изложение реологии дисперсных систем в учебниках недостаточно последовательно и строго, содержит неточности, оставляет неясным физический смысл ряда важнейших понятий.

Отличительной чертой предлагаемого практикума является стремление к развитию у студентов навыков самостоятельного научного поиска. В соответствии с этим часть работ, рекомендуемых в пособии для студенческого практикума, требует углубленного изучения теоретического материала, сопоставления полученных результатов с теорией, т. е. содержит элементы научного поиска и может быть использована как пособие по научно-исследовательской работе студентов.

Для общего практикума по коллоидной химии рекомендуются работы 1, 2, 9, 13—16, 18—22, 24—29, 31—34, 38—43. Некоторые работы полезно выполнять на одном объекте, чтобы получилось комплексное изучение свойств дисперсной системы (например, исследование дисперсионного состава, электрических и реологических свойств суспензии глины в воде и т. п.).

В конце глав приведены краткие практические рекомендации учебному персоналу по подготовке к проведению работ, учитывающие опыт авторов пособия.

Надеемся, что предлагаемое учебное пособие представит интерес и будет полезно также научным работникам и инженерам, имеющим дело с дисперсными системами.

В практикуме гл. I и III (и работа 19) написаны доц. В. А. Маловым, «Введение» и гл. II — проф. И. С. Лавровым, проф. Е. Е. Бибиком и доц., В. А. Маловым; гл. IV (теоретическая часть и работа 12), V, VI (теоретическая часть и работа 16), VII (теоретическая часть и работы 22—22, 24—29), IX, X написаны доц. В. И. Барановой; работы 10, 11, в гл. VI п. 2 (Микроэлектрофорез) и работы 14, 15, 17, 18 — доц. Н. М. Кожевниковой; гл. VIII и работа 23 — проф. Е. Е. Бибиком.

Авторы с благодарностью примут пожелания и замечания, направленные на улучшение книги.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

A — работа, Дж	S_0 — энтропия, Дж/К
a — активности; полное содержание адсорбированного вещества в поверхностном слое, моль/кг; моль/м ²	T — температура, К
A, B, C — постоянные величины	t — прозрачность
B — магнитная индукция, Т	U — энергия, Дж; разность потенциалов, В
c — концентрация, моль/м ³	u — линейная скорость, м/с
D — дисперсность, м ⁻¹ , м ² /кг; оптическая плотность	V — объем, м ³
E — напряженность электрического поля, В/м; потенциал протекания, В	v — объемная скорость, м ³ /с
e — заряд электрона, Кл	w — термодинамическая вероятность
F — сила, Н; свободная энергия, Дж	z — валентность
G — поверхностная активность; модуль упругости, Н/м ²	α — коэффициент растекания; коэффициент эффективности мембраны; степень набухания
g — ускорение свободного падения, м/с ²	β — коэффициент структурного сопротивления диафрагмы
H — напряженность магнитного поля, А/м	Γ — удельный поверхностный избыток по Гиббсу, моль/кг, моль/м ²
h — расстояние, м	γ — относительная деформация
I — сила тока, А	$\dot{\gamma}$ — скорость деформации, с ⁻¹
J — намагниченность, А/м	δ — толщина, м
k — постоянная Больцмана, Дж/К	ε — диэлектрическая проницаемость;
L — длина, м	ξ — электрокинетический (дзета-) потенциал, В
M — молекулярная масса; крутящий момент, Дж/м ³	η — вязкость, Па·с
m — масса, кг; магнитный момент, А·м ²	θ — краевой угол
N — число молей, мольная доля	κ — параметр Дебая, м ⁻¹ ; электрическая проводимость, Ом ⁻¹ м ⁻¹
N_A — постоянная Авогадро, моль ⁻¹	μ — химический потенциал, Дж/моль
n — число молекул (частиц) в единице объема, м ⁻³ ; показатель преломления	ν — частота колебаний, с ⁻¹
p — давление, Па	π — поверхностное давление, Н/м; число (3,14 ...)
Q — содержание, %	ρ — плотность, кг/м ³ ; электрическая плотность, Кл/м ³ , Кл/м ²
q — количество электричества, Кл	σ — поверхностное натяжение, Н/м; Дж/м ²
R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); сопротивление, Ом	τ — время, с; напряжение сдвига, Н/м ²
r — радиус, м	φ — потенциал, В; объемная доля
S — поверхность, м ²	ψ — потенциал плоскости максимального приближения, В
	ω — круговая частота, с ⁻¹

ВВЕДЕНИЕ

Коллоидная химия — наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах, их физических, химических, механических свойствах.

Дисперсные системы являются гетерогенными системами, т. е. состоящими из нескольких фаз, чаще всего из двух. Одна из фаз находится в сильно измельченном (диспергированном) состоянии в виде мельчайших твердых частиц, капелек жидкости, пузырьков газа и называется *дисперсной фазой*.

Вторая составная часть дисперсной системы — среда, в которой распределены частицы диспергированного вещества, называется дисперсионной средой.

Агрегатное состояние каждой фазы может быть любым, поэтому дисперсные системы весьма разнообразны. Агрегатное состояние фаз обычно обозначают символами: Т (твердое), Ж (жидкое), Г (газообразное). Большинство типов дисперсных систем имеет и специальное название: суспензии, коллоидные системы (системы типа Т/Ж), пены (системы типа Г/Ж), эмульсии (системы типа Ж₁/Ж₂, где Ж₁ и Ж₂ — две взаимно нерастворимые жидкости), аэрозоли (системы типа Т/Г, Ж/Г).

К числу дисперсных систем относятся также капиллярно-пористые тела (адсорбенты, катализаторы и др.).

Дисперсные системы чрезвычайно широко распространены в природе, технике и используются в различных технологических процессах. Подавляющее большинство окружающих нас материалов относится к дисперсным системам: почва, древесина, атмосфера, природная вода, большинство пищевых продуктов, резина, краски и т. д.

Коллоидная химия изучает общие для всех дисперсных систем свойства. Эти общие свойства, объединяющие разнообразные дисперсные системы в единый объект исследования, обусловлены прежде всего дисперсностью фаз.

Дисперсность (D) есть мера раздробленности одной из фаз и является величиной, обратной среднему размеру (a) частиц (капель) дисперсной фазы, т. е. $D=1/a$. Другой мерой измельченности материала является его удельная поверхность $S_{уд}$, равная отношению общей поверхности S всех частиц к их массе m (или объему V):

$$D=S/V[\text{м}^{-1}] \text{ или } D=S/m[\text{м}^2/\text{кг}].$$

Таким образом, дисперсность и удельная поверхность (на единицу объема) практически совпадают по величине.

В дисперсных системах удельная поверхность составляет величину порядка $10-10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$. Если она не превышает $10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ ($a > 10^{-6} \text{ м}$), то система называется грубодисперсной. К таким системам относятся, например, суспензии, эмульсии, порошки.

Если $S_{уд} \geq 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$ ($a \leq 10^{-7} \text{ м}$), то система называется высокодисперсной (коллоидные системы, аэрозоли и т. д.).

Наличие сильно развитой поверхности придает всем дисперсным системам общие свойства. Обусловлено это особым состоянием молекул и атомов на поверхности фазы. Поэтому и состав поверхностного слоя обычно отличается от состава каждой из соприкасающихся фаз.

Иное энергетическое состояние и состав поверхностного слоя позволяют выделить его в отдельную «поверхностную фазу». Таким образом, любая реальная дисперсная система, кроме двух основных фаз (дисперсной фазы и дисперсионной среды), имеет еще и третью — поверхностную фазу. Наличие этой фазы определяет многие свойства дисперсной системы, в том числе и возможность ее существования, или устойчивость системы.

В связи с этим можно выделить три главные проблемы коллоидной химии:

1) изучение поверхностных явлений и свойств поверхностных слоев;

2) изучение условий существования дисперсных систем, определяемых свойствами поверхностной фазы, и факторов, влияющих на устойчивость таких систем (т. е. способность к существованию без изменения свойств во времени);

3) изучение других свойств дисперсных систем как функции ее устойчивости и взаимодействия частиц дисперсной фазы.

В процессе развития науки о дисперсных системах отдельные ее разделы выделились в самостоятельные научные дисциплины: теория броуновского движения, послужившая основой молекулярной и современной статистической физики; развитие более общих представлений о природе растворов, которые включают в себя как частный случай учение об истинных растворах низкомолекулярных веществ; физико-химия полимеров и их растворов и, наконец, реология — наука о деформационных свойствах материалов, обобщающая учение о деформации (течении) жидкостей, упругих материалов (физико-химическая механика) и промежуточных по свойствам материалов, к числу которых относятся многие дисперсные системы.

Коллоидная химия в настоящее время является не только фундаментальной общеобразовательной дисциплиной, но и дисциплиной инженерной, позволяющей прогнозировать, а в некоторых случаях и рассчитывать количественно ряд важных для техники и технологии свойств дисперсных систем.

ГЛАВА I

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ ГАЗ—ЖИДКОСТЬ

§ 1. ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ МОЛЕКУЛ. ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ

В коллоидной химии изучаются свойства гетерогенных систем, имеющих развитую поверхность раздела фаз. Свойства таких систем существенно зависят от свойств поверхностного слоя. Поверхностный слой находится в особых условиях и поэтому обладает иными свойствами по сравнению с остальной частью системы. Основная причина этого различия заключается в том, что молекулы поверхностного слоя по-разному взаимодействуют с молекулами каждой фазы, так как в гетерогенной системе фазы обязательно отличаются либо природой, либо агрегатным состоянием. Поэтому равнодействующая сил, действующих на молекулы поверхностного слоя, не равна нулю и направлена в сторону той фазы, с которой поверхностный слой взаимодействует сильнее. Для молекул, удаленных от поверхностного слоя, т. е. расположенных в объемах фаз, равнодействующая межмолекулярных сил близка к нулю, так как они со всех сторон окружены одинаковыми молекулами, а действие второй фазы на них практически не сказывается.

Строго говоря, равнодействующая межмолекулярных сил не равна нулю при любом удалении от поверхностного слоя, поэтому под его толщиной следует понимать «эффективную толщину, за пределами которой отклонение локальных свойств от их объемных значений становится несущественным» [1].

Теоретический расчет эффективной толщины поверхностного слоя в настоящее время проведен лишь для неполярных жидкостей, между молекулами которых действуют только дисперсионные силы, обладающие свойством аддитивности.

Эффективная толщина поверхностного слоя, разделяющего неполярную жидкость и ее насыщенный пар, лежит в пределах от нескольких единиц до нескольких десятков молекулярных размеров, в зависимости от того, какой параметр используется при сравнении состояния поверхностного слоя и объемов фаз.

В настоящее время количественное изучение свойств поверхностного слоя проводят двумя методами: методом избыточных величин (Гиббс) и методом «слоя конечной толщины» (Ван-дер-Ваальс, Гуггенгейм, Русанов).

§ 2. ОСНОВЫ МЕТОДА ИЗБЫТОЧНЫХ ВЕЛИЧИН (МЕТОД ГИББСА)

Основы метода Гиббса рассмотрим на примере однокомпонентной двухфазной системы, состоящей из жидкости (фаза α), нахо-

дящейся в равновесии с ее насыщенным паром (фаза β). Поверхностным слоем будем считать часть системы, в которой ее свойства (например, количество молекул n в единице объема) претерпевают непрерывное изменение от значения n^α , постоянного в глубине фазы α , до значения n^β , соответствующего фазе β (рис. 1, а). В общем случае конкретный вид зависимости $n=f(x)$ (x — координата точки по нормали к поверхности) неизвестен.

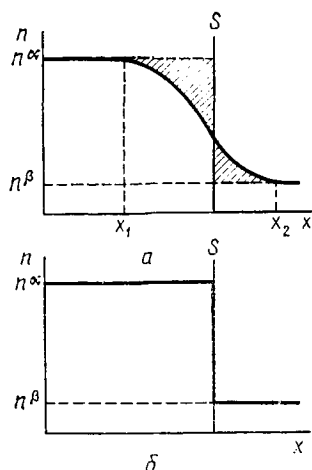


Рис. 1. Изменение количества молекул n в единице объема в системе жидкость — пар по нормали к поверхности раздела:

а — реальная система; б — идеализированная система

В теории Гиббса в качестве параметра, характеризующего любое экстенсивное свойство поверхностного слоя, используется разность соответствующих параметров реальной системы и идеализированной системы. Идеализированной называется система, состоящая из двух однородных подсистем α и β , разделенных математической плоскостью S (рис. 1, б), называемой разделяющей поверхностью. В идеализированной системе в отличие от реальной любое свойство изменяется скачкообразно.

Для поверхностного слоя характерен избыток частиц (N^S), определяемый выражением

$$N^S = N - (N^\alpha + N^\beta), \quad (I.1)$$

где N — количество молекул в реальной системе; $N^\alpha + N^\beta = n^\alpha V^\alpha + n^\beta V^\beta$ — количество молекул в идеализированной системе; V^α и V^β — объемы подсистем α и β .

Из (I.1) следует, что величина и знак N^S зависят от положения разделяющей поверхности. Если ее расположить в плоскости с координатой x_1 , то $N^S > 0$, если же координата разделяющей поверхности $x = x_2$, то $N^S < 0$. Очевидно, существует такое положение разделяющей поверхности, при котором $N^S = 0$. Такую разделяющую поверхность называют *эквимолекулярной*.

По аналогии с (I.1) определяются свободная энергия F^S , внутренняя энергия U^S и энтропия S^S поверхностного слоя:

$$F^S = F - (F^\alpha + F^\beta),$$

$$U^S = U - (U^\alpha + U^\beta), \quad (I.2)$$

$$S^S = S - (S^\alpha + S^\beta),$$

где F , U и S_g — параметры реальной системы, а $(F^\alpha + F^\beta)$, $(U^\alpha + U^\beta)$, $(S_g^\alpha + S_g^\beta)$ — идеализированной.

Приведенные определения термодинамических функций весьма удобны, так как между избыточными термодинамическими функциями существуют соотношения, аналогичные тем, которые связывают объемные функции фаз.

§ 3. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Поверхностное натяжение, играющее важную роль при исследовании поверхностных явлений, имеет силовое и энергетическое определения.

Силовое определение поверхностного натяжения было дано Юнгом, который границу раздела между жидкостью и газом моделировал эластичной, равномерно натянутой пленкой нулевой толщины. Поверхностное натяжение σ определялось как сила, действующая на единицу длины линии, лежащей на этой пленке, направленная перпендикулярно этой линии и по касательной к поверхности пленки.

В термодинамической теории поверхностных явлений поверхностное натяжение определяется иначе. При изменении поверхности раздела фаз происходит перенос молекул либо из объема в поверхностный слой (при увеличении поверхности), либо в противоположном направлении (при сокращении поверхности). Так как равнодействующая межмолекулярных сил, действующих на молекулы поверхностного слоя, не равна нулю и направлена по нормали к поверхности, процесс изменения площади границы раздела сопровождается совершением работы. При сокращении поверхности межмолекулярными силами совершается положительная работа, а для перевода молекул из объема в поверхностный слой (для увеличения поверхности) необходимо приложить внешние силы, т. е. работа такого процесса отрицательна.

В теории Гиббса поверхностное натяжение определяется как работа изменения площади поверхности на единицу в изотермическом и обратимом процессе:

$$\delta A = -\sigma dS. \quad (1.3)$$

Знак «минус» указывает на то, что увеличение поверхности ($dS > 0$) сопровождается отрицательной работой.

Работа изменения поверхности, очевидно, не должна зависеть от положения, которое приписывается разделяющей поверхности, так как ее смещение не приводит к какому-либо физическому процессу. В случае плоской границы раздела при смещении разделяющей поверхности ее площадь не изменяется и поэтому поверхностное натяжение, определенное соотношением (1.3), также не зависит от положения разделяющей поверхности.

Нетрудно убедиться в том, что работа изменения площади поверхности на единицу численно равна силе, действующей по касательной к поверхности.

тельной к поверхности и отнесенной к единице длины линии, взятой на этой поверхности.

В связи с эквивалентностью силового и термодинамического определений поверхностного натяжения оно измеряется либо в ньютонах на метр (Н/м), либо в джоулях на квадратный метр (Дж/м²).

§ 4. НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ПЛОСКОЙ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА

Изменение свободной энергии системы в общем случае определяется выражением следующего вида:

$$dF = \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i - S_3 dT - \delta A, \quad (1.4)$$

где k — число компонентов системы; μ_i — химический потенциал i -го компонента; N_i — количество молей i -го компонента; S_3 — энтропия; T — температура; A — совершаемая работа.

Работу, совершаемую в процессе, сопровождающемся изменением объема системы на dV и поверхности на dS , пользуясь определением поверхностного натяжения (1.3), можно записать в следующем виде:

$$\delta A = p dV - \sigma dS. \quad (1.5)$$

На основе уравнений (1.4) и (1.5), а также определения избыточных термодинамических функций (1.2) можно получить выражение, характеризующее изменение свободной энергии поверхностного слоя при некотором произвольном положении разделяющей поверхности:

$$dF^S = \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i^S - S_3^S dT + \sigma dS. \quad (1.6)$$

Интегрируя (1.6) при $T = \text{const}$, получим

$$F^S = \sum_{i=1}^k \mu_i N_i^S + \sigma S. \quad (1.7)$$

В уравнениях (1.6) и (1.7) μ_i не помечен верхним индексом «S», так как при термодинамическом равновесии химический потенциал одинаков во всех точках системы.

Для частного положения разделяющей поверхности, для которого $\sum_{i=1}^k \mu_i N_i^S = 0$,

$$\sigma = F^S / S, \quad (1.8)$$

т. е. поверхностное натяжение является избыточной свободной энергией единицы поверхности. В случае чистых жидкостей (одно-

компонентных систем) разделяющая поверхность, для которой выполняется условие $\sum_{i=1}^k \mu_i N_i^S = 0$, совпадает с эквимолекулярной.

Уравнения (I.6) и (I.7) позволяют получить одно из основных соотношений теории поверхностных явлений — так называемое адсорбционное уравнение Гиббса:

$$S_g^S dT + S d\sigma + \sum_{i=1}^k N_i^S d\mu_i = 0. \quad (I.9)$$

В случае однокомпонентных систем из (I.9) следует, что

$$S_g^S = -S \frac{d\sigma}{dT} = -\frac{d(S\sigma)}{dT} = -\frac{dF^S}{dT}. \quad (I.10)$$

Таким образом, энтропия поверхностного слоя связана со свободной энергией соотношением, аналогичным уравнению Гельмгольца для соответствующих функций объемных фаз.

Кроме того, между термодинамическими функциями поверхностного слоя F^S , U^S и S_g^S существует соотношение, аналогичное уравнению второго начала термодинамики, т. е.

$$F^S = U^S - TS_g^S.$$

Это уравнение после подстановки выражения (I.10) и деления всех величин на площадь поверхности S приобретает вид

$$\sigma = u + T \frac{d\sigma}{dT} = u - q. \quad (I.11)$$

В уравнении (I.11), называемом уравнением Гиббса — Гельмгольца для единицы поверхности, $u = U^S/S$ — внутренняя энергия единицы поверхности, а $q = -T \frac{d\sigma}{dT}$ — связанная энергия единицы поверхности.

§ 5. УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ГИББСА. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

В теории Гиббса адсорбцией называется самопроизвольное изменение концентрации компонентов системы в поверхностном слое по сравнению с концентрацией в объемах фаз. Адсорбционная способность веществ оценивается удельной адсорбцией Γ , которая определяется соотношением следующего вида:

$$\Gamma_i = N_i^S / S. \quad (I.12)$$

Таким образом, удельная адсорбция представляет собой избыток i -го компонента в поверхностном слое с площадью, равной единице. Следует иметь в виду, что Γ_i так же, как и N_i^S , зависит от положения разделяющей поверхности.

Уравнение, описывающее адсорбцию при $T = \text{const}$ (уравнение изотермы адсорбции), получается после несложных преобразова-

ний выражения (I.9) и имеет следующий вид:

$$d\sigma + \sum_{i=1}^k \Gamma_i d\mu_i = 0. \quad (I.13)$$

Для двухкомпонентных растворов уравнение (I.13) преобразуется в следующее:

$$d\sigma + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 = 0, \quad (I.14)$$

где Γ_1 , μ_1 — величины, характеризующие первый компонент (например, растворитель), а Γ_2 , μ_2 — второй компонент (растворенное вещество).

Из величин, входящих в уравнение (I.14), экспериментально определяется лишь σ и, следовательно, при произвольном положении разделяющей поверхности Γ_i из уравнения (I.14) однозначно не определяется. Для того, чтобы обойти эту сложность в расчете Γ_i , разделяющая поверхность фиксируется в таком положении, чтобы выполнялось условие $\Gamma_1 = 0$. Для такого частного положения разделяющей поверхности

$$\Gamma_2 = - \frac{d\sigma}{d\mu_2}. \quad (I.15)$$

Подстановкой $d\mu = RT \frac{da}{a}$ уравнение (I.15) приводится к следующему виду*:

$$\Gamma = - \frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da}. \quad (I.16)$$

Для разбавленных растворов коэффициент активности близок к единице и

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}. \quad (I.17)$$

Таким образом, знак и величина удельной адсорбции растворенного вещества на поверхности разбавленного раствора определяются производной $\frac{d\sigma}{dc}$.

Из (I.17) следует, что $\Gamma > 0$, т. е. концентрация растворенного вещества в поверхностном слое больше, чем в объеме раствора, если при добавлении этого вещества поверхностное натяжение понижается ($\frac{d\sigma}{dc} < 0$). Это справедливо для веществ, полярность которых меньше полярности растворителя.

Итак, вещества, менее полярные, чем растворитель, и понижающие поверхностное натяжение, адсорбируются положительно (рис. 2).

* Индекс «2» опущен, и в дальнейшем под Γ понимается адсорбция растворенного вещества.

При добавлении веществ более полярных, чем растворитель, поверхностное натяжение увеличивается ($\frac{d\sigma}{dc} > 0$) и $\Gamma < 0$, т. е. концентрация более полярного компонента в поверхностном слое меньше, чем в объеме раствора.

Вещества, способные изменять поверхностное натяжение жидкостей, называются поверхностно-активными (сокращенно ПАВ).

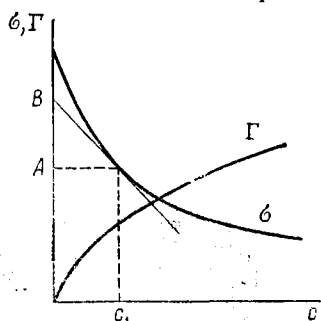


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения σ и удельной адсорбции Γ от концентрации раствора ПАВ

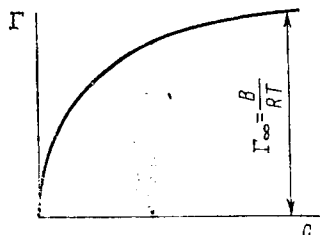


Рис. 3. Вид изотермы адсорбции в соответствии с уравнением (I.19)

К их числу относятся вещества, молекулы которых содержат полярную группу (NO_2 , NH_2 , OH , COOH и т. д.) и неполярный радикал. Такие молекулы называются дифильными и изображаются

символом



, в котором кружочком обозначается

полярная часть молекулы, а прямой (или волнистой) линией — неполярная часть. Если в данном растворителе полярная часть диссоциирует, то поверхностно-активное вещество называется ионогенным, в противном случае — неионогенным.

Уравнение (I.17) позволяет по экспериментальным данным определить не только знак удельной адсорбции, но и ее модуль. С этой целью определяют зависимость $\sigma = f(c)$ и по ней графически находят $\frac{d\sigma}{dc}$ (по угловому коэффициенту касательной) либо

произведение $c \frac{d\sigma}{dc}$, численно равное отрезку AB на оси ординат (см. рис. 2).

Если известна зависимость $\sigma = f(c)$, из уравнения (I.17) можно исключить $\frac{d\sigma}{dc}$ и получить явную взаимосвязь между Γ и c .

Если для нахождения $\frac{d\sigma}{dc}$ воспользоваться эмпирическим урав-

нением Шишковского

$$\Delta\sigma \equiv \sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + Ac), \quad (I.18)$$

в котором σ_0 и σ — поверхностное натяжение растворителя и раствора соответственно, A и B — эмпирические константы, то уравнение изотермы адсорбции принимает следующий вид *:

$$\Gamma = \frac{B}{RT} \frac{Ac}{1 + Ac} = \Gamma_\infty \frac{Ac}{1 + Ac}. \quad (I.19)$$

Анализ этого уравнения показывает, что при сравнительно высоких концентрациях раствора, когда $Ac \gg 1$, удельная адсорбция стремится к предельному значению $\Gamma_\infty = B/RT$ (рис. 3).

Уравнение типа (I.19) было получено Лангмюром при теоретическом исследовании адсорбции газов на поверхности твердых тел (см. гл. II, § 1). В этой теории адсорбционная способность веществ характеризуется полным содержанием адсорбированного

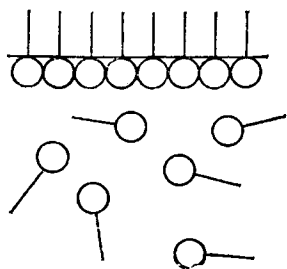


Рис. 4. Схема поверхностного слоя раствора ПАВ при $\Gamma = \Gamma_\infty$

вещества в поверхностном слое a , а не избытком Γ , как в теории Гиббса. Это связано с тем, что в случае газовой адсорбции (и при малых концентрациях раствора) различие между избытком и полным содержанием адсорбированного вещества в поверхностном слое невелико, $\Gamma \approx a$. Величина $a = X/S$ (или $a = X/m$, где m — навеска адсорбента, а X — изменение массы адсорбента в результате адсорбции) легко измеряется экспериментально.

В теории Лангмюра предполагается, что на поверхности раздела может адсорбироваться только один слой молекул и поэтому предельное значение удельной адсорбции a_∞ отвечает образованию на поверхности твердого тела насыщенного монослоя. Это допущение теории Лангмюра обычно переносится и на границу раздела раствор — газ и предполагается, что при сравнительно высоких концентрациях раствора на его поверхности образуется насыщенный монослой из молекул ПАВ (рис. 4), которому соответствует $\Gamma = \Gamma_\infty$.

По величине $\Gamma_\infty \approx a_\infty$ можно рассчитать размеры молекул ПАВ: площадь поперечного сечения полярной группы

$$S_0 = 1/(\Gamma_\infty N_A) \quad (I.20)$$

и длину молекулы

$$\delta = \Gamma_\infty M/\rho, \quad (I.21)$$

где N_A — постоянная Авогадро, а M и ρ — молекулярная масса и плотность ПАВ.

* Уравнение (I.19) справедливо при условии, коэффициент активности исследуемого ПАВ равен 1 или слабо зависит от концентрации раствора.

Совместное решение уравнений (I.17) и (I.19) позволяет установить физический смысл констант A и B уравнения Шишковского (I.18). Константа $B = \Gamma_{\infty} RT$ характеризует предельно возможную адсорбцию вещества на поверхности, а константа A — адсорбционную способность вещества при малых концентрациях раствора.

§ 6. ОСОБЕННОСТИ ИСКРИВЛЕННОЙ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА. КАПИЛЛЯРНОЕ ДАВЛЕНИЕ

При механическом равновесии системы, состоящей из фаз α и β , разделенных искривленной границей раздела, гидростатические давления в фазах (p^{α} и p^{β}) в отличие от плоской границы неодинаковы.

Чтобы понять причины этой особенности искривленной границы раздела, выделим на поверхности системы, находящейся в механическом равновесии, участок AB (рис. 5,а). При этом дейст-

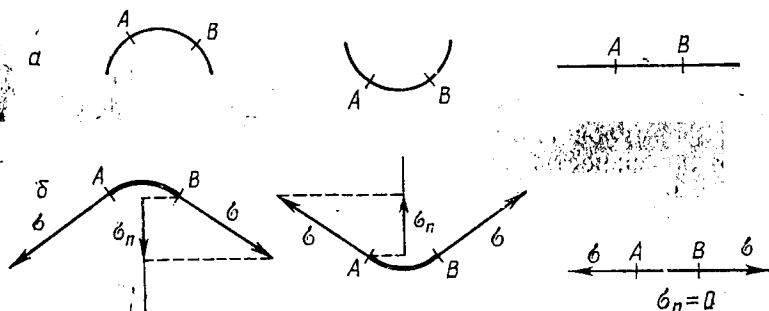


Рис. 5. Схема, поясняющая возникновение капиллярного давления

вие отброшенной части системы заменим эквивалентными силами. В противном случае участок поверхности AB не сможет находиться в равновесии и под действием сил поверхностного натяжения поверхность будет сокращаться. Таким образом, для сохранения механического равновесия к границам элемента AB по касательной к поверхности необходимо приложить силы, равные силам поверхностного натяжения и противоположно направленные (рис. 5,б).

Как видно из рис. 5, отличие искривленной границы раздела от плоской состоит в том, что составляющая сил поверхностного натяжения на направление нормали к поверхности в первом случае не равна нулю, а во втором $\sigma_n = 0$. Поэтому давление в фазах α и β , разделенных искривленной границей, будет отличаться на величину давления, создаваемого σ_n . Это давление (p), называемое капиллярным давлением, для поверхности с главными радиусами кривизны r_1 и r_2 определяется по формуле Лапласа

$$p = \sigma(1/r_1 + 1/r_2). \quad (\text{I.22})$$

Капиллярное давление направлено к центру кривизны поверхности. В случае выпуклой поверхности жидкость — газ капиллярное давление направлено внутрь жидкости и поэтому она находится под давлением большим, чем та же жидкость под плоской поверхностью. Если же поверхность вогнута, то давление, действующее на жидкость, меньше, чем давление на ту же жидкость под плоской поверхностью.

Другая особенность, которую необходимо учитывать в теории поверхностных явлений на искривленной границе раздела, заключается в том, что поверхностное натяжение является функцией радиуса кривизны поверхности. Зависимость $\sigma = f(r)$ связана с действием капиллярного давления, так как первопричиной возникновения сил поверхностного натяжения являются межмолекулярные силы, действующие на молекулы поверхностного слоя перпендикулярно поверхности. Влияние кривизны поверхности на поверхностное натяжение следует учитывать в тех случаях, когда радиус кривизны соизмерим с толщиной поверхностного слоя.

Для искривленной границы раздела адсорбционное уравнение Гиббса имеет тот же вид, что и для плоской [уравнение (1.9)], в том случае, если разделяющая поверхность находится в таком положении, для которого разность давлений в фазах α и β определяется формулой Лапласа. Такую разделяющую поверхность называют поверхностью натяжения.

§ 7. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭНЕРГИЮ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

Из уравнений, показывающих влияние температуры на поверхностное натяжение чистых жидкостей, наиболее распространено уравнение, предложенное Ван-дер-Ваальсом:

$$\sigma = K (T_{\text{кр}} - T)^{1+\alpha}, \quad (1.23)$$

где K — константа; $\alpha = 0,5$ при температуре, близкой к критической.

Уменьшение поверхностного натяжения с ростом температуры, вытекающее из уравнения (1.23), объясняется тем, что с увеличением температуры уменьшается различие между свойствами жидкости и ее насыщенного пара (при критической температуре это различие исчезает). Вследствие этого уменьшается равнодействующая межмолекулярных сил, действующих на молекулы поверхностного слоя, определяющая величину σ .

При температурах, далеких от критической, зависимость поверхностного натяжения от температуры, как показывают опыты, весьма близка к линейной, т. е. производная $\frac{d\sigma}{dT} = \beta$, называемая

температурным коэффициентом поверхностного натяжения, практически постоянна и отрицательна. Оказалось, что для многих жидкостей

$$\beta = -B(\rho/M)^{2/3}, \quad (1.24)$$

где B — коэффициент, практически постоянный для всех жидкостей; ρ — плотность жидкости; M — молекулярная масса.

Уменьшение поверхностного натяжения с ростом температуры свидетельствует о том, что избыточная энтропия поверхностного слоя $S_s^e > 0$, т. е. энтропия поверхностного слоя чистой жидкости больше, чем энтропия внутри жидкости. Это объясняется тем, что плотность жидкости, определяющая средние межмолекулярные рас-

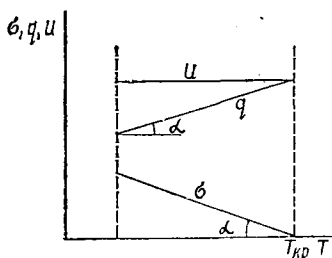


Рис. 6. Зависимость от температуры свободной (σ), связанной (q) и внутренней (U) энергий единицы поверхности

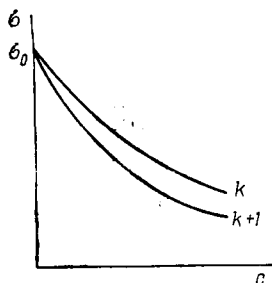


Рис. 7. Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ одного гомологического ряда

стояния, в поверхностном слое меньше, чем в объеме. Поэтому число степеней свободы, а следовательно, и энтропия в поверхностном слое больше, чем внутри жидкости.

При линейном изменении поверхностного натяжения с температурой внутренняя энергия поверхностного слоя, как следует из (I.11), является температурным инвариантом (не зависит от температуры). В самом деле, при увеличении температуры свободная энергия поверхностного слоя уменьшается на величину $T \frac{d\sigma}{dT}$, а связанная энергия q на ту же величину возрастает (рис. 6).

§ 8. ПРАВИЛО ТРАУБЕ

При исследовании зависимости $\sigma = f(c)$ водных растворов ПАВ, принадлежащих к одному гомологическому ряду, было обнаружено, что каждый последующий член ряда сильнее понижает поверхностное натяжение воды, чем предыдущий (рис. 7).

Количественно эту закономерность, называемую правилом Траубе, можно сформулировать следующим образом: при $c \rightarrow 0$

$$\left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{k+1} / \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_k = \frac{G_{k+1}}{G_k} = a, \quad (\text{I.25})$$

где $\left(-\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0} = G$ — поверхностная активность вещества; k — число атомов углерода в неполярной части молекулы ПАВ и a — константа, характерная для данного гомологического ряда.

Из соотношения (I.25) и уравнения (I.17) следует, что при $c_{k+1}=c_k$

$$\frac{G_{k+1}}{G_k} = \frac{\Gamma_{k+1}}{\Gamma_k}, \quad (\text{I.26})$$

т. е. удельная адсорбция последующего члена гомологического ряда больше, чем предыдущего. При сравнительно высоких концентрациях растворов удельная адсорбция практически постоянна для всех членов гомологического ряда (рис. 8). Это подтверждается постоянством в гомологическом ряду константы $B = \Gamma_{\infty} RT$ уравнения (I.18) и объясняется тем, что при сравнительно высоких концентрациях на поверхности раствора образуется насыщенный монослой (см. рис. 4), в котором молекулы ПАВ ориентированы перпендикулярно поверхности. При такой ориентации удельная адсорбция определяется площадью поперечного сечения молекулы ПАВ, одинаковой у всех членов одного гомологического ряда.

Рис. 8. Изотермы адсорбции ПАВ одного гомологического ряда на поверхности растворов

Исследования показали, что в гомологическом ряду константа A уравнения (I.18) увеличивается с ростом k , причем

$$A_{k+1}/A_k = a. \quad (\text{I.27})$$

§ 9. СВОЙСТВА МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК ЖИДКОСТИ

При нанесении на поверхность воды нерастворимых в ней жидкостей можно наблюдать два крайних случая: жидкости могут растекаться по поверхности с образованием тонкой пленки либо оставаться в виде отдельной капли.

Поведение различных жидкостей на поверхности воды зависит от знака коэффициента растекания α , определяемого соотношением

$$\alpha = \sigma_1 - (\sigma_2 + \sigma_{12}), \quad (\text{I.28})$$

где σ_1 и σ_2 — поверхностное натяжение на границе с газовой фазой соответственно воды и нанесенной жидкости, а σ_{12} — поверхностное натяжение на границе раздела вода — нанесенная жидкость.

Коэффициент растекания представляет собой изменение (с обратным знаком) свободной поверхностной энергии единицы поверхности, происходящее при растекании жидкости по поверхности воды. При $\alpha > 0$ жидкость будет растекаться, так как такой процесс сопровождается убылью свободной поверхностной энергии и поэтому может происходить самопроизвольно.

По поверхности воды растекаются практически нерастворимые в ней высшие жирные кислоты, спирты, амины, т. е. вещества, молекулы которых имеют дифильное строение*.

* В дальнейшем по аналогии с растворимыми в воде поверхностно-активными веществами они называются сокращенно ПАВ.

При растекании жидкости по достаточно большой поверхности образуется мономолекулярный слой, свойства которого, как показали работы Лангмюра, во многом аналогичны свойствам адсорбционных слоев, возникающих в результате адсорбции растворимых ПАВ.

Молекулы ПАВ в мономолекулярной пленке, совершая тепловое движение, оказывают давление на перегородки, ограничивающие поверхность. Если некоторая перегородка разделяет пленку и поверхность чистой жидкости, то сила, действующая на единицу длины этой перегородки, называемая поверхностным давлением π , равна

$$\pi = \sigma_0 - \sigma, \quad (I.29)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение чистой жидкости, служащей «подложкой»; σ — то же, с нанесенным ПАВ.

Для сильно разреженной пленки между поверхностным давлением и площадью (S), предоставленной молекулам ПАВ, существует соотношение, аналогичное уравнению Менделеева — Клапейрона для трехмерного идеального газа

$$\pi S = RT, \quad (I.30)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — температура. В связи с этим сильно разреженную пленку называют двухмерным газом.

Поверхностное давление, кроме того, можно считать аналогом осмотического давления, а перегородку, разделяющую пленку и поверхность чистой жидкости, — полупроницаемой мембраной, позволяющей измерять осмотическое давление. Для нерастворимого и нелетучего вещества перегородка является идеальной полупроницаемой мембраной, так как для молекул ПАВ она совершенно непроницаема, в то же время молекулы воды легко проникают за нее либо через паровую фазу, либо через конденсированную. Поверхностные пленки поэтому часто называют поверхностными растворами.

Такая трактовка поверхностного давления формально не противоречит представлениям о поверхностном давлении как давлении газа, поскольку уравнение осмотического давления разбавленных растворов (уравнение Вант-Гоффа) аналогично уравнению состояния идеального газа.

Как показали исследования электрических свойств поверхности, в разреженной пленке ориентация молекул ПАВ близка к горизонтальной; молекулы ПАВ ориентированы по отношению к поверхности под углом, близким к 10° .

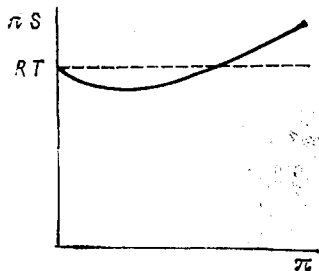


Рис. 9. Характер отклонений опытных данных (сплошная линия) от рассчитанных по уравнению (I.30)

Для разреженной пленки произведение πS не зависит от π , как предсказывает уравнение (I.30), только в области малых π (больших S); с увеличением поверхностного давления наблюдаются отклонения, характер которых показан на рис. 9. Оказалось, что эти кривые хорошо описываются уравнением, представляющим собой двухмерный аналог уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$(\pi + a/S^2)(S - b) = RT, \quad (I.31)$$

где a — константа Ван-дер-Ваальса, характеризующая силы межмолекулярного взаимодействия; b — величина, пропорциональная эффективной площади сечения молекул.

Экспериментальные данные исследования двухмерных газов, представленные в координатах π и S (рис. 10), свидетельствуют о том, что для низколетучих ПАВ при $S=S_1$ достигаются критические условия и в двухмерном паре наблюдается фазовый переход — двухмерная конденсация. Образование двухмерной жидкости происходит при постоянном давлении, и весь двухмерный пар переходит в жидкость при $S=S_2$.

Расчеты показали, что площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ в двухмерной жидкости $S_0=S_2/n$ (n — количество молекул на поверхности S_2), с хорошим приближением равна площади поперечного сечения полярной группы ПАВ.

Результаты этих расчетов позволили сделать вывод о том, что в конденсированной пленке молекулы ПАВ ориентированы перпендикулярно поверхности.

Для конденсированных пленок характерно как жидкое, так и твердое состояние. Свойства конденсированных пленок, на основании которых они отнесены к твердообразным, были установлены при исследовании вязкости монослоев ПАВ с большим непо-

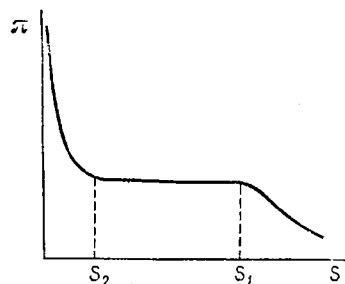


Рис. 10. Зависимость поверхностного давления от площади поверхности

лярным радикалом (содержащим более 24 атомов углерода). Было установлено, что течение таких пленок начинается лишь по достижении критического напряжения сдвига.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

При исследовании поверхностных явлений на границе газ — жидкость наиболее часто используется метод, основанный на измерении поверхностного натяжения этой границы раздела, позволяющий, несмотря на его простоту, получить достаточно надежные данные.

Существующие методы определения поверхностного натяжения делятся на три группы: статические, полустатические и динамические.

Статическими методами определяется поверхностное натяжение практически неподвижных поверхностей, образованных задолго до начала измерений и поэтому находящихся в равновесии с объемом жидкости. К этим методам относится метод капиллярного поднятия и метод лежащей или висящей капли (пузырька).

Динамические методы основаны на том, что некоторые виды механических воздействий на жидкость сопровождаются периодическими растяжениями и сжатиями ее поверхности, на которые влияет поверхностное натяжение. Этими методами определяется неравновесное значение σ . К динамическим методам относятся методы капиллярных волн и колеблющейся струи.

По л у с т а т и ч е с к и м и называются методы определения поверхностного натяжения границы раздела фаз, возникающей и периодически обновляемой в процессе измерения (метод максимального давления пузырька и стагмометрический метод), а также методы отрыва кольца и втягивания пластины. Эти методы позволяют определить равновесное значение поверхностного натяжения, если измерения проводятся в таких условиях, что время, в течение которого происходит формирование поверхности раздела, значительно больше времени установления равновесия в системе.

Метод капиллярного поднятия. В основе капиллярного метода лежит отмеченное выше свойство искривленной границы раздела, заключающееся в том, что давление в жидкости под искривленной и плоской поверхностями неодинаково и отличается на величину капиллярного давления (I.22).

Капиллярное давление является движущей силой поднятия или опускания жидкости в капиллярах, частично погруженных в эту жидкость. При смачивании жидкостью поверхности капилляра в нем образуется вогнутая поверхность, давление под которой меньше, чем под плоской поверхностью жидкости в сосуде. Под действием этой разности давлений жидкость в капилляре поднимается выше ее уровня в сосуде до тех пор, пока гидростатическое давление столба жидкости не уравнивает капиллярное давление. Если жидкость не смачивает поверхность капилляра, то в нем образуется выпуклая поверхность, давление под которой больше, чем под плоской поверхностью. Вследствие этого жидкость в капилляре опускается ниже ее уровня в сосуде.

В капиллярах цилиндрической формы образуется сферическая поверхность, для которой $r_1 = r_2 = r$, и уравнение (I.22) переходит в следующее: $p = 2\sigma/r$.

Условие равновесия в этом случае характеризуется следующим уравнением:

$$\frac{2\sigma}{r} = h(\rho_2 - \rho_1)g, \quad (I.32)$$

где ρ_2 и ρ_1 — плотности жидкости и насыщенного пара; r — радиус кривизны сферической поверхности; h — высота поднятия (опускания) жидкости.

Из (1.32) следует, что при известном радиусе кривизны поверхности можно определить поверхностное натяжение, измерив высоту столба жидкости в капилляре. Поскольку радиус кривизны поверхности экспериментально неопределим, формулу (1.32) приводят к виду, удобному для практического использования, следующей подстановкой (рис. 11):

$$r \cos \theta = R,$$

где R — радиус капилляра; θ — краевой угол (с. 52).

Таким образом, для точного определения поверхностного натяжения жидкости по высоте поднятия кроме радиуса капилляра необходимо измерить краевой угол. В этом заключается основной недостаток метода.

Для воды и многих органических жидкостей краевой угол близок к нулю, поэтому необходимость в определении θ отпадает ($r=R$).

Для определения поверхностного натяжения методом капиллярного поднятия необходимы: капилляр диаметром 0,2—0,3 мм, тем или иным способом соединяемый с сосудом, в который заливается исследуемая жидкость, катетометр для измерения высоты поднятия жидкости, обеспечивающий точность ± 1 мкм, и устройство для подсветки мениска.

Радиус капилляра определяется измерением длины столбика ртути известного веса. Для установки отбирают капилляры, имеющие наиболее однородное сечение по длине.

Если не требуется большая точность, то радиус капилляра можно определить по высоте поднятия стандартной жидкости с известным значением поверхностного натяжения σ_0 по формуле: $R = 2\sigma_0 / (h_{0\rho_0}g)$. В этом случае поверхностное натяжение исследуемой жидкости рассчитывается по уравнению

$$\sigma = \sigma_0 \frac{h\rho}{h_0\rho_0}. \quad (1.33)$$

Сосуд для исследуемой жидкости должен иметь достаточно большое сечение (диаметр не менее 30 мм), чтобы поверхность жидкости в нем была плоской.

Определение положения мениска жидкости в капилляре и сосуде следует проводить на фоне темного экрана с узкой щелью (2—5 мм), освещаемой лампой.

За высоту поднятия h принимается расстояние между полюсом мениска и уровнем плоской поверхности жидкости.

Один из возможных вариантов аппаратного оформления метода показан на рис. 12. Прибор для определения высоты подня-

Определение высоты капиллярного поднятия жидкости

№ опыта	Показания шкалы катетометра при его наведении на:		Высота капиллярного поднятия h , мм	$h_{\text{ср}}$, мм
	мениск жидкости в капилляре	плоскую поверхность жидкости в сосуде		

тия жидкости изготовлен в виде U-образной трубки, одно колено 2 которой имеет диаметр около 30 мм, а вторым служит градуированный капилляр 1.

Прибор, предварительно промытый хромовой смесью, дистиллированной водой и высушенный, закрепляют в строго вертикальном положении. В колено 2 пипеткой аккуратно вводят исследуемую жидкость и закрывают резиновой пробкой*, через которую введена стеклянная трубка с краном 4 и отрезком для присоединения шприца 3. После этого кран 4 закрывают и жидкость с помощью шприца перемещают на 10—15 мм выше установившегося уровня. Затем открывают кран 4 и после спадания мениска измеряют высоту поднятия жидкости в капилляре. Измерения проводят 3—5 раз; полученные данные заносят в табл. 1.1.

Следует иметь в виду, что при быстром опускании мениска может произойти «разрыв» столбика, так как часть жидкости остается на стенках капилляра и под действием сил тяжести собирается в отдельные столбики. Для устранения «разрывов» необходимо весь капилляр заполнить жидкостью, фильтровальной бумагой снять с его верхнего конца избыток жидкости и медленно переместить мениск к равновесной отметке.

Один из вариантов капиллярного метода заключается в измерении давления, которое необходимо приложить, чтобы понизить мениск до уровня плоской поверхности жидкости в сосуде, сообщаемом с капилляром. Достоинством этого метода является то, что радиус капилляра должен быть известен лишь в одной точке. В этом варианте метода вместо обычного крана 4 используется

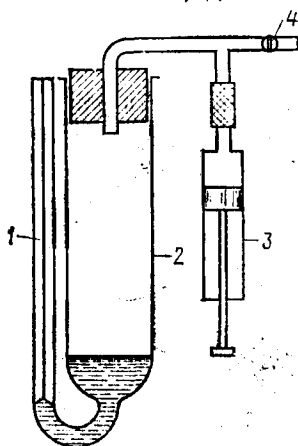


Рис. 12. Схема установки для определения поверхностного натяжения методом капиллярного поднятия:

1 — капилляр; 2 — колено для исследуемой жидкости; 3 — шприц; 4 — кран

* При закрывании колена 2 пробкой со стеклянной трубкой кран 4 должен быть открыт.

трехходовой кран, к одному из отростков которого подключается манометр.

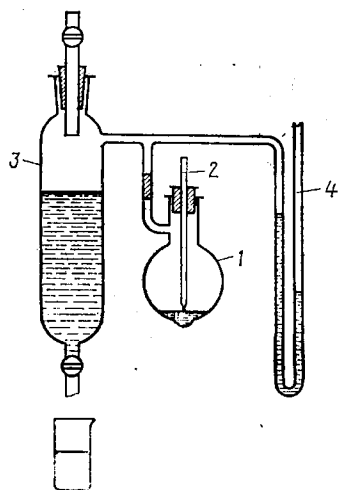
Метод максимального давления пузырьков. В этом методе поверхностное натяжение определяется по величине давления, при котором происходит отрыв пузырька воздуха, выдуваемого в жидкость, через капилляр радиусом R .

Пузырек воздуха отрывается в тот момент, когда давление воздуха в капилляре (p) становится равным сумме гидростатического давления столба жидкости, равного глубине погружения капилляра h , и капиллярного давления, действующего на вогнутую поверхность жидкости. Таким образом, в момент отрыва пузырька

$$p = h(\rho_2 - \rho_1)g + 2\sigma/R, \quad (1.34)$$

где R — радиус капилляра, равный в момент отрыва пузырька радиусу кривизны его поверхности.

Установка для измерения поверхностного натяжения (рис. 13) состоит из колбы 1 с пробкой, в которой укреплен пипетка 2 с капиллярным кончиком (диаметр капилляра 0,2—0,3 мм), водяного эжектора 3 для создания разрежения в колбе 1 и манометра 4, заполненного толуолом.



Пипетку 2 укрепляют в колбе 1 в таком положении, чтобы ее кончик лишь касался поверхности исследуемой жидкости, так как в противном случае необходимо измерять глубину погружения капилляра.

Перед началом измерений проверяют герметичность установки. Для этого при закрытом верхнем кране открывают нижний кран эжектора и из него тонкой струйкой выливают воду до тех пор, пока в колбе 1 не начнут выделяться пузырьки воздуха. Затем нижний кран эжектора закрывают. После прекращения выделения пузырьков необходимо убедиться, что созданное в колбе разрежение сохраняется постоянным в течение 2—3 мин.

При измерении максимального давления, необходимого для отрыва пузырька, для получения правильных

Рис. 13. Схема установки для определения поверхностного натяжения методом максимального давления пузырька: 1 — колба с исследуемой жидкостью; 2 — пипетка с капиллярным кончиком; 3 — эжектор; 4 — манометр

результатов необходимо эжектором отрегулировать небольшую скорость образования пузырьков (время образования одного пузырька должно быть не менее 30 с). Измерение давления рекомендуется проводить наклонным манометром, чувствительность которого выше, чем вертикального, в 5—6 раз.

Полученные данные заносят в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Определение максимального давления, необходимого для отрыва пузырька

№ опыта	Максимальное давление отрыва пузырька p , мм	Среднее значение p , мм

Таблица 1.3

Определение числа капель жидкости, вытекающей из сталагмометра

№ опыта	Количество капель жидкости n	Среднее значение n

Поверхностное натяжение рассчитывают по формуле (1.34), в которой предполагается, что $h=0$, а R — радиус капилляра в пипетке 2.

Значение R можно рассчитать по давлению p_0 , при котором происходит отрыв пузырька воздуха с капиллярного кончика данной пипетки, погруженной в стандартную жидкость с точно известным значением поверхностного натяжения σ_0 , по формуле

$$R = 2\sigma_0/p_0.$$

В этом случае σ исследуемой жидкости рассчитывается по формуле

$$\sigma = \sigma_0 p/p_0 = Kp. \quad (1.35)$$

Метод счета капель (сталагмометрический метод). Этот метод определения поверхностного натяжения заключается в измерении объема или веса капли, медленно отрывающейся от кончика вертикальной трубки радиуса R .

В основе метода лежит предположение, что отрыв капли происходит в тот момент, когда ее вес P становится равным силам поверхностного натяжения, действующим вертикально по окружности трубки, т. е. в момент отрыва капли $P = 2\pi R\sigma$.

Опыты показали, что коэффициент пропорциональности между весом капли и произведением $R\sigma$ существенно меньше 2π и зависит от радиуса трубки и объема отрывающейся капли. При обработке опытных данных было установлено, что поверхностное натяжение различных жидкостей может быть рассчитано с достаточной точностью по экспериментально измеренному весу (или объему V) капли по формуле

$$\sigma = FP/R, \quad (1.36)$$

где F — функция от VR^{-3} , значения которой приведены в приложении II.

Так как F мало меняется при изменении объема капель, коэффициент пропорциональности между σ и P можно считать константой, характерной для применяемой в опытах трубки и не зависящей от природы жидкости.

Значение этой константы можно рассчитать, определив вес P_0 капли жидкости с точно известным значением поверхностного натяжения σ_0 по формуле $F/R = \sigma_0/P_0$.

В этом случае поверхностное натяжение исследуемой жидкости рассчитывают следующим образом:

$$\sigma = \sigma_0 P / P_0. \quad (1.37)$$

Приборы, применяемые в этом методе, называются сталагмометрами и в простейшей форме представляют собой стеклянную трубку с расширением в средней части, заканчивающуюся капилляром (рис. 14). Расширенная часть сталагмометра ограничена метками.

Для определения веса одной капли сталагмометр заполняют исследуемой жидкостью выше верхней метки; после того как уровень жидкости опустится до верхней метки, начинают счет капель и заканчивают его после прохождения уровнем жидкости нижней метки. Экспериментальные данные заносят в табл. I.3.

Вес одной капли рассчитывают по формуле

$$P = V \rho g / n, \quad (1.38)$$

где V — объем n капель жидкости с плотностью ρ ; g — ускорение свободного падения.

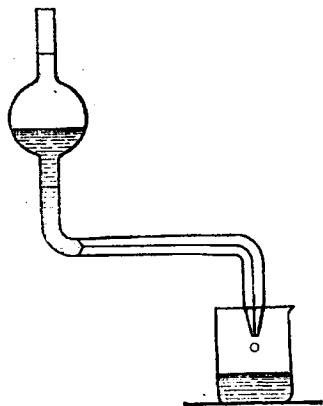


Рис. 14. Схема установки для определения поверхностного натяжения сталагмометрическим методом

Далее определяют вес P_0 одной капли стандартной жидкости с известными σ_0 и ρ_0 . Поверхностное натяжение исследуемой жидкости (σ) рассчитывают по (1.37). Для получения правильных результатов необходимо обеспечить малую скорость образования капли (не больше одной капли в минуту).

Метод отрыва кольца. Определение поверхностного натяжения этим методом заключается в измерении силы f , необходимой для отрыва кольца от поверхности жидкости.

Для отрыва твердого тела от поверхности жидкости необходимо приложить усилие f , которое в соответствии с простейшей теорией равно произведению поверхностного натяжения жидкости на полный периметр смачивания тела (с. 51).

Если отрываемое тело имеет форму кольца с внутренним радиусом R_1 и внешним $R_1 + 2R_2$ (R_2 — радиус проволоки, из которой изготовлено кольцо), то в момент отрыва

$$f = \sigma 2\pi R_1 + \sigma (R_1 + 2R_2) 2\pi = 4\pi R \sigma, \quad (1.39)$$

где $R = R_1 + R_2$.

Экспериментальная проверка формулы (1.39) показала, что метод отрыва кольца дает достаточно точные значения σ , если расчет проводится по формуле

$$\sigma = f k / 4\pi R, \quad (1.40)$$

где k — величина, зависящая от радиусов кольца и проволоки, а также от объема жидкости, поднимаемой вместе с кольцом в виде неправильного полого цилиндра. Значения k приведены в приложении I.

Если не требуется большая точность определения σ и радиус кольца велик по сравнению с радиусом проволоки, поверхностное натяжение можно определять относительным методом.

В этом случае первоначально измеряют силу (f_0) отрыва кольца от поверхности стандартной жидкости с известным поверхностным натяжением. Поверхностное натяжение исследуемой жидкости рассчитывают по формуле

$$\sigma = \sigma_0 / f_0. \quad (I.41)$$

Силу, необходимую для отрыва кольца, рекомендуется определять с помощью торсионных весов со шкалой на 1 г (рис. 15). Кольцо 1, изготовленное из платиновой проволоки, массой несколько более 0,5 г, должно быть снабжено крючком для подвешивания к коромыслу весов.

Исследуемую жидкость наливают в широкий с низкими бортами сосуд 2, установленный на столике 3, укрепленном на вертикальной кремальере 4. Прокаленное в окислительном пламени газовой горелки платиновое кольцо подвешивают к коромыслу и уравнивают поворотом рычага весов. Затем на коромысло весов подвешивают дополнительный груз, вес которого в сумме с весом кольца должен быть несколько более 1 г; при такой нагрузке коромысло опускается до отказа. Столик с сосудом поднимают до соприкосновения поверхности жидкости с кольцом и снимают с коромысла весов дополнительный груз. После этого кольцо будет удерживаться на поверхности жидкости силами поверхностного натяжения. Далее рычаг весов медленно поворачивают до тех пор, пока кольцо не оторвется от поверхности жидкости.

Силу отрыва кольца измеряют несколько раз; перед каждым новым измерением кольцо следует обтереть фильтровальной бумагой. Для получения правильных результатов необходимо, чтобы

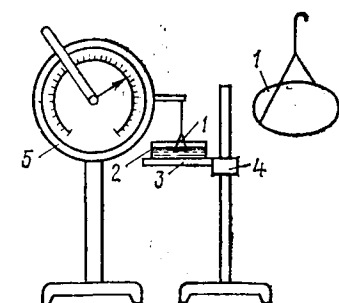


Рис. 15. Схема установки для определения поверхностного натяжения методом отрыва кольца:

1 — платиновое кольцо; 2 — сосуд с исследуемой жидкостью; 3 — столик; 4 — кремальера; 5 — торсионные весы

Таблица I.4

Определение силы, необходимой для отрыва кольца

№ опыта	Сила отрыва кольца f	Среднее значение f

плоскость кольца была строго горизонтальна. Полученные данные заносятся в табл. I.4.

Метод втягивания пластины (метод Вильгельми). Этот метод является разновидностью метода отрыва кольца и заключается в измерении силы, втягивающей вертикальную пластину в жидкость.

Установка для измерения поверхностного натяжения этим методом состоит из пружинного (или другого типа) динамометра, представляющего собой кварцевую или вольфрамовую пружину 3, подвешенную в стеклянной трубке 2 к крышке 1 (рис. 16). На нижнем крючке пружины подвешена тонкая стеклянная пластина 4, вмонтированная верхним краем в оправу. Такой пластиной может служить покровное стекло $20 \times 20 \times 0,1$ мм для микроскопических исследований, края которого следует отполировать для обеспечения строго прямоугольного периметра. Сосуд 5 с исследуемой жидкостью устанавливают на столике, укрепленном на вертикальной кремальере 6.

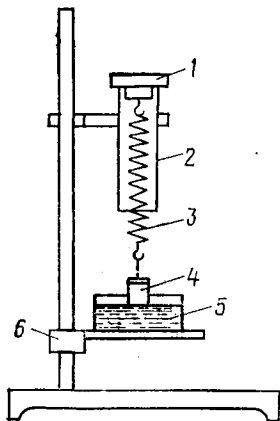


Рис. 16. Схема установки для определения поверхностного натяжения методом втягивания пластины:

1 — крышка; 2 — стеклянная трубка; 3 — вольфрамовая пружина; 4 — пластина; 5 — сосуд с исследуемой жидкостью; 6 — кремальера

При соприкосновении с поверхностью жидкости пластина 4 силами поверхностного натяжения, действующими по ее периметру смачивания, втягивается в жидкость до тех пор, пока сила жесткости пружины и архимедова сила не уравновесят втягивающую силу. Из условия механического равновесия пластины при полном ее смачивании жидкостью можно получить следующее выражение для расчета поверхностного натяжения:

$$\sigma = \frac{(ab\rho g + k)x}{2(a+b)}, \quad (1.42)$$

где a и b — соответственно толщина и ширина пластины; ρ — плотность жидкости; g — ускорение свободного падения; k — константа жесткости пружины; x — растяжение пружины после соприкосновения пластины с поверхностью жидкости.

Определяя растяжение пружины x , окулярную риску катетометра совмещают, например, с верхней точкой крючка подвески пластины и делают отсчет по шкале катетометра. Далее столик с исследуемой жидкостью медленно поднимают до соприкосновения пластины с поверхностью жидкости; после прекращения втягивания пластины делают второй отсчет по шкале катетометра и по разности с первым определяют x . Измерения повторяют два-три раза; полученные данные заносят в табл. I.5.

Для расчета поверхностного натяжения по величине x необхо-

димо определить константу жесткости пружины k . К пружине подвешивают чашечку, близкую по весу к пластине, и с помощью катетометра определяют растяжение пружины x_0 при различных нагрузках P (используются разновесы аналитических весов). Полученные данные заносят в табл. 1.6.

Таблица 1.5

Измерение растяжения пружины динамометра

№ опыта	Отсчет по шкале катетометра		Растяжение x , см	Среднее значение x , см
	начальный	после касания пластины		

Таблица 1.6

Градуировка пружинного динамометра

Нагрузка P , мг	Отсчет по шкале катетометра	Растяжение пружины x_0 , см

Константу k рассчитывают по угловому коэффициенту градуировочного графика — прямой линии — в координатах $P=f(x_0)$. По экспериментальным значениям k и растяжения x пружины (после соприкосновения пластины с поверхностью жидкости) по формуле (1.42) рассчитывают σ .

Работа 1. Исследование адсорбции ПАВ на границе раздела раствор—газ

В задачу данной работы входит построение изотермы адсорбции [графика зависимости $\Gamma=f(c)$] ПАВ на поверхности его водного раствора. Для этого одним из рассмотренных выше методов определяют поверхностное натяжение растворов ПАВ различной концентрации (следует приготовить не менее 8 растворов).

Применяя метод максимального давления в пузырьке (с. 24), все исследование можно провести в одной колбе, используя всего 1 см³ исходного раствора.

С помощью мерной пипетки в колбу 1 (см. рис. 13) наливают 1 см³ исходного раствора исследуемого ПАВ и закрывают пробкой, в которую вставлена пипетка 2 с капиллярным кончиком. Для обеспечения герметичности пробку следует слегка смочить дистиллированной водой. Затем пипетку медленным вращением в пробке перемещают так, чтобы ее капиллярный кончик касался поверхности раствора; погружение кончика в раствор недопустимо. После этого колбу 1 присоединяют к системе и проверяют герметичность установки (см. с. 24). Затем открывают нижний кран эжектора 3 и из него по каплям выпускают воду. Возникающее в системе разрежение вызывает образование пузырька воздуха и отрыв его. Скорость вытекания воды должна быть такой, чтобы время образования пузырька было не меньше 30 с.

К моменту отрыва пузырька высота H столба жидкости в одном из колен манометра 4 достигает максимального значения и затем уменьшается. Измеряют максимальное значение H .

Пробку с пипеткой вынимают из колбы и исходный раствор разбавляют вдвое добавлением 1 см³ дистиллированной воды; колбу 1 закрывают пробкой и раствор перемешивают. Промывают капилляр пипетки новым раствором. Для этого несколько раз набирают в пипетку раствор (на высоту 3—5 мм) с помощью надетого на нее резинового шланга и затем выдавливают из пипетки. Перед измерением максимального давления в пузырьке в разбавленном растворе необходимо отрегулировать положение пипетки 2 в колбе 1 и проверить герметичность установки.

Измеряют высоту столба манометрической жидкости при отрыве пузырька воздуха в растворах семи концентраций, приготовляемых последовательным разбавлением вдвое исходного раствора.

После измерения H последнего (наиболее разбавленного) раствора колбу 1 и пипетку 2 несколько раз промывают дистиллированной водой и измеряют константу K пипетки. Для этого в колбу 1 наливают произвольное количество дистиллированной воды, регулируют положение пипетки 2, проверяют герметичность установки и измеряют высоту H_0 столба манометрической жидкости, соответствующую отрыву пузырька воздуха в дистиллированной воде.

Полученные данные заносят в табл. I.7.

Таблица I.7

Результаты исследования адсорбции ПАВ на поверхности его водного раствора

Количество воды для разбавления, см ³	0	1	2	4	8	16	32
Концентрация раствора c , моль/м ³	1,0	0,5	0,25	0,125	и т. д.		
Высота столба манометрической жидкости при отрыве пузырька воздуха H , мм							
Среднее значение H , мм							
Поверхностное натяжение растворов σ , Н/м							

Константу K пипетки 2 рассчитывают по величине поверхностного натяжения дистиллированной воды σ_0 при температуре опыта $K = \sigma_0/H_0$. Значения σ_0 при различных температурах приведены в приложении III.

Поверхностное натяжение растворов, вычисленное по формуле $\sigma = KH$, заносят в табл. I.7.

Если поверхностное натяжение определяют методом капиллярного поднятия, сталагмометрическим методом или методом вытягивания пластины, то растворы ПАВ готовят в отдельных колбах или достаточно больших пробирках. Измерение поверхностного натяжения растворов следует проводить в порядке возрастания их концентраций, начиная с чистой воды.

Удельную адсорбцию исследуемого ПАВ на поверхности раствора рассчитывают по уравнению (I.17) и значению производной $\frac{d\sigma}{dc}$, определяемой графическим методом или аналитически.

В первом случае к кривой $\sigma=f(c)$ в 5—7 точках (не обязательно экспериментальных) строят касательные. Для их построения можно воспользоваться следующим простым методом. Вблизи

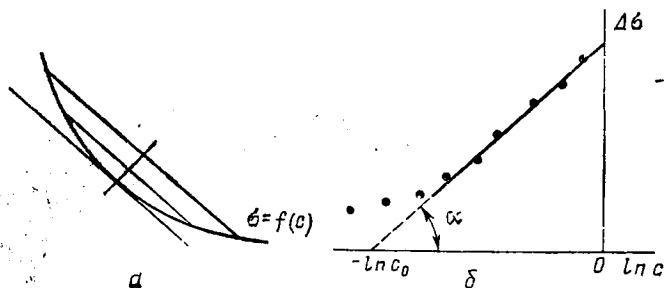


Рис. 17. Построение касательной к кривой (а) и зависимость изменения поверхностного натяжения растворов ПАВ от логарифма концентрации (б)

предполагаемой точки касания строят две параллельные хорды (рис. 17,а) и через их середины проводят прямую до пересечения с кривой $\sigma=f(c)$. Через найденную таким образом точку параллельно хордам проводят касательную до пересечения с осью ординат.

Отрезок AB на оси σ (см. рис. 2), деленный на RT , равен удельной адсорбции при концентрации, соответствующей точке касания, т. е. $\Gamma = \frac{AB}{RT}$.

После построения изотермы адсорбции проверяют применимость уравнения (I.19) к экспериментальным данным. Несложными преобразованиями его можно привести к виду

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{A\Gamma_{\infty}} + \frac{c}{\Gamma_{\infty}}.$$

В такой форме (I.19) является уравнением прямой линии, если функцией считать отношение c/Γ , а аргументом — c ; угловой коэффициент этой прямой равен Γ^{-1}_{∞} .

Для проверки применимости уравнения (I.19) по экспериментальным данным рассчитывают отношение c/Γ и строят график

зависимости $c/\Gamma = f(c)$. Критерием применимости уравнения (I.19) является линейный характер этой зависимости.

Некоторый разброс точек на графике иногда вызывает трудности при оценке характера полученной зависимости. В этих случаях трудно выбрать правильный наклон прямой и точно определить свободный член (b_0) и угловой коэффициент (b_1) прямой линии: $y = b_0 + b_1 x$.

Для проверки линейности зависимости $y = f(x)$ и определения констант b_0 и b_1 , наиболее близких к истинному значению, рекомендуется пользоваться методом наименьших квадратов.

Этот метод будет применяться при обработке опытных данных в других работах, поэтому расчетные формулы метода даются в общем виде. В работе 1 $y = c/\Gamma$, $x = c$, $b_0 = 1/(\Delta\Gamma_\infty)$, $b_1 = 1/\Gamma_\infty$.

Вывод о линейном характере зависимости $y = f(x)$ в методе наименьших квадратов основывается на значении выборочного коэффициента корреляции

$$Q = b_1 \sqrt{\frac{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2}}, \quad (\text{I.43})$$

который тем ближе к 1, чем ближе зависимость $y = f(x)$ к линейной.

Коэффициенты b_0 и b_1 рассчитывают по формулам:

$$b_1 = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}; \quad (\text{I.44})$$

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - b_1 \sum_{i=1}^n x_i}{n}. \quad (\text{I.45})$$

Здесь x_i и y_i — значения абсциссы и ординаты экспериментальной точки; n — объем выборки (число точек).

Исходные данные и результаты их обработки методом наименьших квадратов заносят в табл. I.8.

Второй метод расчета удельной адсорбции основан на уравнении (I.19), которое, как отмечалось выше, справедливо в том случае, когда к изотерме поверхностного натяжения применимо уравнение (I.18) и коэффициент активности исследуемого ПАВ равен 1 или слабо зависит от концентрации раствора.

Для расчета Γ вторым методом сначала необходимо убедиться в том, что к экспериментальным данным применимо уравнение

Данные для нахождения выборочного коэффициента корреляции
и коэффициентов прямой линии

№ опыта	x	y	x^2	y^2	xy
1					
2					
3					
...					
n	$\sum_{i=1}^n x_i$	$\sum_{i=1}^n y_i$	$\sum_{i=1}^n x_i^2$	$\sum_{i=1}^n y_i^2$	$\sum_{i=1}^n x_i y_i$

(I.18), и определить константы A и B . Проверку применимости уравнения (I.18) удобно провести вначале в области сравнительно высоких концентраций, для которых в уравнении (I.18) можно пренебречь единицей по сравнению с Ac ; тогда

$$\Delta\sigma = B \ln A + B \ln c.$$

Если график зависимости $\Delta\sigma = f(\ln c)$ представляет собой прямую линию (рис. 17,б), то уравнение (I.18) справедливо в области больших концентраций. Константы A и B определяют по линейному участку зависимости $\Delta\sigma = f(\ln c)$: B равна тангенсу угла наклона этой прямой к оси абсцисс (α), а константа $A = 1/c_0$, где c_0 — концентрация, при которой $\Delta\sigma = 0$.

Далее необходимо убедиться в том, что уравнение (I.18) справедливо и в области малых концентраций раствора. Для этого по известным значениям констант A и B рассчитывают $\Delta\sigma$ при различных c по (I.18). Последнее можно считать применимым в области малых концентраций, если экспериментальные значения $\Delta\sigma$ и расчетные различаются в пределах погрешности измерений.

После такой проверки по константам A и B рассчитывают Γ при различных концентрациях раствора.

Независимо от метода вычисления удельной адсорбции работа заканчивается расчетом Γ_∞ [по угловому коэффициенту $c/\Gamma = f(c)$ или по формуле $\Gamma_\infty = B(RT)^{-1}$] и характерных размеров молекул ПАВ по формулам (I.20) и (I.21). Молекулярная масса и плотность некоторых ПАВ приведены в приложении IV.

Работа 2. Исследование адсорбции поверхностно-активных веществ одного гомологического ряда

Цель работы — проверить правило Траубе на трех соседних членах одного гомологического ряда ПАВ.

Для этого одним из рассмотренных выше методов определяют поверхностное натяжение растворов исследуемых веществ при

различных концентрациях и строят графики зависимости $\sigma = f(c)$.

Проверку правила Траубе можно провести двумя методами.

1. По угловому коэффициенту касательных, проведенных в точке $c=0$, где $\sigma=\sigma_0$, определяют поверхностную активность $\left(G_{c \rightarrow 0} = -\frac{d\sigma}{dc} \right)$ трех ПАВ (G_k , G_{k+1} и G_{k+2}). По правилу Траубе

$$G_{k+2}/G_{k+1} = G_{k+1}/G_k.$$

2. Проверяют применимость уравнения Шишковского к экспериментальным зависимостям $\sigma = f(c)$ (см. с. 33). Для систем, к которым применимо это уравнение,

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{AB}{1+Ac}$$

и при $c=0$

$$\frac{d\sigma}{dc} = -AB.$$

Поэтому

$$\frac{(d\sigma/dc)_{k+1}}{(d\sigma/dc)_k} = \frac{A_{k+1}}{A_k},$$

так как в одном гомологическом ряду B постоянна: $B_{k+1} = B_k$.

Таким образом, правило Траубе соблюдается, если

$$A_{k+2}/A_{k+1} = A_{k+1}/A_k.$$

Работа 3. Исследование влияния температуры на энергию поверхностного слоя

Цель работы — проверка температурной инвариантности внутренней энергии поверхностного слоя чистых жидкостей в диапазоне температур 20—60 °С.

Для определения внутренней энергии поверхностного слоя измеряют поверхностное натяжение жидкости в заданном интервале температур. Величину σ рекомендуется определять по высоте капиллярного поднятия. В работе следует применять термостат, в

Таблица 1.9

Результаты исследования температурной зависимости поверхностного натяжения

Температура, °С	Высота капиллярного поднятия жидкости h , мм					$h_{\text{ср}}$	$\sigma \cdot 10^3$, Н/м
	1	2	3	4	5		
20							
30							
40							
50							
60							

котором заданная температура поддерживается с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Полученные данные заносят в табл. I.9.

По экспериментальным данным строят график зависимости $\sigma = f(T)$ и определяют температурный коэффициент поверхностного натяжения β . Внутреннюю энергию рассчитывают по формуле (I.11). По величине β предлагается рассчитать молекулярную массу исследуемой жидкости (I.24) и сравнить с известным значением.

Работа 4. Исследование свойств мономолекулярных поверхностных пленок нерастворимых ПАВ

Цель работы — построение зависимости поверхностного давления π пленки нерастворимого в воде ПАВ от площади поверхности, на которую оно нанесено.

В основу одного из методов прямого измерения π положен принцип определения поверхностного натяжения по силе, втягивающей тонкую стеклянную пластину в жидкость.

Пластина, подвешенная, например, к пружинному динамометру и частично погруженная в воду, будет находиться в механическом равновесии, если выполняется следующее равенство:

$$P + 2(a+b)\sigma_0 = ab\rho g + kx, \quad (I.46)$$

где P — вес пластины толщиной a и шириной b ; σ_0 — поверхностное натяжение воды; l — глубина погружения пластины; ρ — плотность воды; g — ускорение свободного падения; k — константа жесткости пружины.

При нанесении на поверхность воды нерастворимого в ней ПАВ поверхностное натяжение уменьшается и пластина смещается в вертикальном направлении на некоторое расстояние h . Условие нового равновесия можно записать в таком виде:

$$P + 2(a+b)\sigma = ab(l-h)\rho g + k(x-h), \quad (I.47)$$

где σ — поверхностное натяжение после нанесения на поверхность воды ПАВ.

Вычитая из (I.47) (I.46) и используя определение поверхностного давления (I.29), получим

$$\sigma_0 - \sigma \equiv \pi = \frac{(ab\rho g + k)h}{2(a+b)}. \quad (I.48)$$

Таким образом, поверхностное давление π можно рассчитать по измеренному смещению пластины h .

Один из возможных вариантов аппаратного оформления метода исследования монослоев ПАВ показан на рис. 18.

Установка состоит из кюветы I, изготовленной из нержавеющей стали со шлифованными и покрытыми слоем парафина краями.

Толщина стенок кюветы должна быть не менее 5 мм. Кювета, до краев наполненная водой, устанавливается на штатив, снабженный установочными винтами. На краях кюветы находятся два подвижных барьера 2, изготовленных в виде стеклянных пластин (шириной не менее 1 см и толщиной 2—3 мм) и покрытых слоем парафина. Они предназначены для очистки поверхности от случайных загрязнений и изменения площади пленки.

Парафинирование поверхностей следует проводить, используя раствор парафина в бензоле, предварительно нагрев кювету и барьеры до температуры плавления парафина.

Перед измерением поверхностного давления поверхность воды очищают с помощью барьеров («проглаживанием») и в нее медленно опускают пластину (на $\frac{1}{4}$ ее длины). Окулярную риску катетометра совмещают с какой-либо точкой подвески пластины, делают отсчет по шкале катетометра и на поверхность воды пипеткой наносят определенное количество ПАВ в виде разбавленного бензольного раствора. После

испарения растворителя (через 10—15 мин) делают второй отсчет показаний шкалы катетометра и по разности с первым (начальным) определяется h .

Затем количество нанесенного на поверхность ПАВ увеличивают и делают следующий отсчет показаний катетометра; по разности с начальным рассчитывают h . В такой последовательности определяют растяжение пружины при различном количестве нанесенного на поверхность воды ПАВ.

Рис. 18. Схема установки для исследования свойств поверхностных пленок ПАВ:

1—кювета с водой 2—барьер; 3—пластина; 4—вольфрамовая пружина; 5—стеклянная трубка; 6—крышка

По известной концентрации и объему раствора ПАВ рассчитывают количество ПАВ, нанесенное на поверхность, ограниченную стенками кюветы и барьерами. Далее рассчитывают площадь S_0 , приходящуюся на одну молекулу, поверхностное давление (по

Таблица 1.10

Результаты исследования мономолекулярных пленок ПАВ

Суммарный объем раствора ПАВ на по- верхности	Количество молекул ПАВ на площади S , м^2	S_0 , м^2	Показания катетометра		Растяже- ние h , см	π , Н/м
			начальное	после нане- сения ПАВ		

h) и строят график зависимости $\pi S_0 = f(\pi)$. На тот же график наносят значение $\pi S_0 = kT$.

Экспериментальные данные и результаты их обработки занесены в табл. I.10.

ЛИТЕРАТУРА

1. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, 1967.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. — М.: Мир, 1979.
3. Айвазов Б. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. — М.: Высшая школа, 1973.

АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

На поверхности твердых тел при их контакте с газом или паром происходит положительная адсорбция, т. е. при термодинамическом равновесии системы концентрации газа на поверхности выше, чем в объеме газа.

Адсорбцию, вызванную химическим взаимодействием молекул контактирующих фаз, называют *хемосорбцией*, а адсорбцию в результате действия вандерваальсовых сил (ориентационных, индукционных и дисперсионных) — *физической адсорбцией*. Эти разновидности адсорбции сопровождаются различными по величине тепловыми эффектами; теплота, выделяемая при физической адсорбции, близка к теплотам конденсации (порядка 40 кДж/моль), а при хемосорбции она имеет порядок теплоты химических реакций (около 400 кДж/моль).

Твердое тело, на поверхности которого происходит адсорбция, принято называть *адсорбентом*, адсорбирующееся вещество — *адсорбтивом*, а это вещество в адсорбированном состоянии — *адсорбатом*.

При адсорбции газов на поверхности твердых тел можно экспериментально определить удельную адсорбцию по изменению массы адсорбента либо по разности давлений газа до и после адсорбции. В первом случае измеряется полное содержание адсорбтива в поверхностном слое (a), а во втором — его избыток по Гиббсу. В связи с тем, что равновесная концентрация (давление) газа значительно меньше его концентрации в поверхностном слое, различие между избытком и полным содержанием адсорбтива в поверхностном слое при газовой адсорбции незначительно.

Адсорбционное уравнение Гиббса (I.9), которое при адсорбции ПАВ на границе раствор — газ используется для расчета удельной адсорбции по известному поверхностному натяжению растворов, при адсорбции газов позволяет решить обратную задачу: определить поверхностное натяжение на границе адсорбент — адсорбат по изотерме адсорбции. Применительно к адсорбции газов при небольших давлениях уравнение (I.9) записывается в следующем виде:

$$d\sigma = - \Gamma RT \frac{dp}{p}, \quad (\text{II.1})$$

где p — равновесное давление газа.

Изменение поверхностного натяжения границы раздела адсорбент — адсорбат ($\Delta\sigma$) в результате адсорбции можно определить, как следует из уравнения

$$\Delta\sigma = - RT \int_{p_1}^{p_2} \Gamma \frac{dp}{p} = - RT \int_{p_1}^{p_2} \Gamma d \ln p, \quad (\text{II.2})$$

графическим интегрированием изотермы адсорбции, построенной в координатах $\Gamma - \ln p$.

Имеется пять основных типов изотерм адсорбции газов на твердой поверхности (рис. 19).

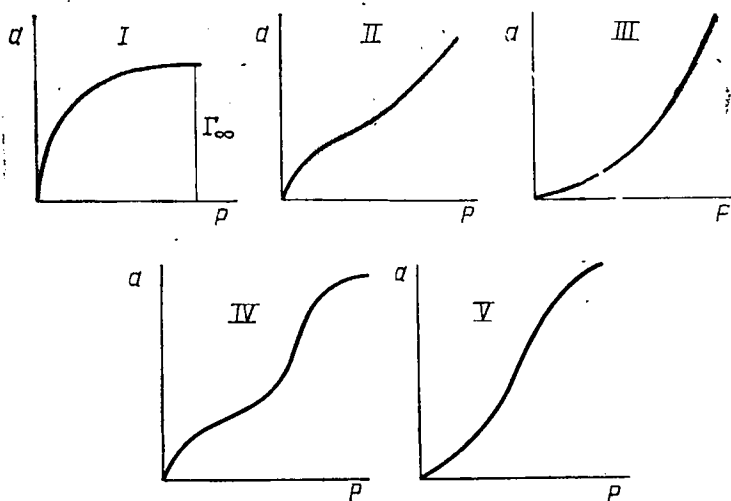


Рис. 19. Основные типы изотерм адсорбции газов на поверхности твердых тел

§ 1. ТЕОРИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДсорбЦИИ ЛАНГМЮРА

Теория мономолекулярной адсорбции Лангмюра основана на следующих основных положениях:

1. Силы, вызывающие адсорбцию, имеют радиус действия, соизмеримый с размером молекул. Поэтому толщина адсорбционного слоя не превышает размера молекул (адсорбция мономолекулярна).

2. Поверхность адсорбента неоднородна; на некоторых ее участках (активных центрах) энергия взаимодействия молекул газа с адсорбентом значительно больше, чем на других. Активные центры в энергетическом отношении одинаковы.

3. Молекулы адсорбата друг с другом не взаимодействуют.

4. Адсорбционному равновесию отвечает такое состояние системы, при котором скорость адсорбции (количество молекул, адсорбирующихся на единице поверхности в единицу времени) становится равной скорости десорбции.

На основании этих допущений получено уравнение изотермы адсорбции вида

$$a = a_{\infty} \frac{kp}{1 + kp}, \quad (\text{II.3})$$

где a_∞ — предельно возможное значение удельной адсорбции при полном заполнении активных центров; k — константа, пропорциональная энергии взаимодействия молекул газа с адсорбентом. В некоторых случаях a_∞ отвечает образованию на поверхности адсорбента насыщенного монослоя, аналогичного монослою из молекул ПАВ на границе раствор — газ.

Несложными преобразованиями уравнение (II.3) можно привести к виду

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_\infty k} + \frac{p}{a_\infty}. \quad (\text{II.4})$$

Из (II.4) следует, что в случае применимости уравнения (II.3) изотерма адсорбции, построенная в координатах p/a — p , будет представлять собой прямую линию с угловым коэффициентом, равным $1/a_\infty$.

Теория Лангмюра объясняет изотерму адсорбции типа I (см. рис. 19). Действительно, из (II.3) следует, что при $p \rightarrow \infty$ $a \rightarrow a_\infty$.

§ 2. ТЕОРИИ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ

При адсорбции газов и паров на поверхности адсорбентов образуется не только мономолекулярный, но и полимолекулярный адсорбционный слой. Такая адсорбция возможна, если адсорбционные силы действуют на расстояниях, превышающих размеры молекул. Этим свойством обладают силы Ван-дер-Ваальса. Энергия молекулярного притяжения U пары молекул убывает, как известно, по закону $U = -A/r^6$, где r — расстояние между центрами молекул и A — константа, зависящая от природы молекул.

Универсальной составной частью молекулярных сил являются дисперсионные силы (силы Лондона), обусловленные наличием у любой молекулы мгновенных диполей, возникающих в результате флуктуаций плотности электронного облака молекул и атомов.

Наиболее существенно для адсорбционного взаимодействия то, что дисперсионные силы аддитивны, т. е. энергия взаимодействия молекулы адсорбента с адсорбтивом является результатом сложения энергий притяжения этой молекулы с каждой из молекул адсорбента. Такое сложение дает следующую зависимость потенциальной энергии молекулы газа от ее расстояния x до поверхности адсорбента:

$$U_\alpha = - \frac{\pi N_A}{6v_m} \frac{A_{1\alpha}}{x^3}. \quad (\text{II.5})$$

где $A_{1\alpha}$ — константа парного взаимодействия молекулы адсорбата и адсорбента; v_m — молярный объем адсорбента; N_A — постоянная Авогадро.

Как видно из (II.5), адсорбционные силы более дальнodelствующие, чем парные молекулярные силы, т. е. они слабее изме-

няются с увеличением расстояния, что и требуется для образования полимолекулярного адсорбционного слоя.

В уравнении (II.5) величина $A_{1\alpha}$ не всегда известна. Кроме того, само уравнение не является строгим, так как аддитивность молекулярных сил выполняется весьма приближенно. Поэтому в теории полимолекулярной адсорбции Поляни взаимодействие адсорбент — адсорбат характеризуется адсорбционным потенциалом ϵ , который определяется как работа обратимого и изотермического перемещения одного моля адсорбтива из бесконечности на данное расстояние от поверхности.

Величина ϵ отличается от $N_A U_\alpha$ также и потому, что при концентрировании газа в поверхностном слое сказывается влияние взаимодействия молекул адсорбата между собой. Поэтому зависимость ϵ от x оказывается более сложной, чем следует из (II.5). Концентрирование адсорбтива возле поверхности приводит к тому, что при $T < T_{кр}$ газ (точнее пар) конденсируется и образуется жидкий слой конденсата. В теории Поляни адсорбированной считается только та часть адсорбтива, которая перешла в конденсированное состояние. Это предположение позволяет получить важные количественные соотношения. Во-первых, ϵ может быть вычислен как работа сжатия моля газа от равновесного давления p до давления насыщенного пара p_s при данной температуре:

$$\epsilon = - \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (II.6)$$

Если адсорбтив считать идеальным газом, то

$$\epsilon = RT \ln p_s/p. \quad (II.6a)$$

Во-вторых, по известному из опыта значению адсорбции a (в моль/кг), молярному объему v_m конденсата и удельной поверхности адсорбента S можно найти толщину слоя конденсата $\delta = av_m/S$, находящегося в равновесии с паром при давлении p . Потенциал ϵ , вычисленный при данном давлении, равен адсорбционному потенциалу на внешней границе слоя, т. е. на расстоянии $x = \delta$ от поверхности (рис. 20). Плоскость, на которой адсорбционный потенциал одинаков, называется эквипотенциальной.

Таким образом, по известной из опыта изотерме адсорбции можно получить зависимость $\epsilon = f(x)$. Чаше, однако, удельная поверхность адсорбента неизвестна, поэтому вместо δ вычисляется удельный объем конденсата $V = av_m$ на поверхности адсорбента. Кривая зависимости ϵ от V называется *характеристической кривой* данной пары адсорбент — адсорбтив (рис. 21). По сути дела это

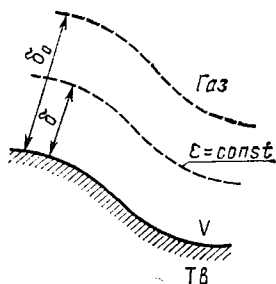


Рис. 20. Схема, поясняющая основные понятия теории Поляни

та же изотерма адсорбции, но представленная в других координатах: $\epsilon = f(p)$ и $V = av_m$.

По мере увеличения давления растет толщина слоя конденсата, увеличивается его объем и адсорбция завершается заполнением всего адсорбционного объема $V_0 = S\delta_0$, определяемого удельной поверхностью адсорбента и толщиной слоя, в пределах которого адсорбционные силы могут удерживать газ в конденсированном состоянии (см. рис. 20).

Замечательным свойством характеристической кривой является ее независимость от температуры. С повышением температуры от T_1 до T_2 (рис. 21) часть конденсата испаряется с поверхности, т. е.

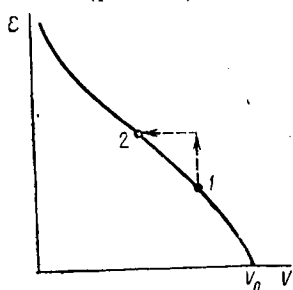


Рис. 21. Характеристическая кривая

V уменьшается. Одновременно с этим растет ϵ , так что точка характеристической кривой (например, 1 на рис. 21) перемещается в новое положение (2).

Таким образом, характеристическая кривая, построенная по какой-либо одной изотерме адсорбции, описывает сразу семейство изотерм для разных температур, а в ряде случаев и для разных, но сходных по свойствам газов.

Аналитическая зависимость a от p при полимолекулярной адсорбции получена теоретически путем объединения некоторых положений теории мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции — теория БЭТ.

В теории БЭТ используются представления об активных центрах и кинетике процессов адсорбции и десорбции. Это позволяет применить формально математический аппарат теории Лангмюра и получить уравнение изотермы адсорбции

$$a = a_m \frac{k p / p_s}{(1 - p / p_s) [1 + (k - 1) p / p_s]} \quad (\text{II.7})$$

В отличие от теории Лангмюра a_m адсорбционная емкость насыщенного монослоя определяется только геометрией молекул адсорбтива — площадью S_0 , которую занимает одна молекула в насыщенном монослое. В теории Лангмюра аналогичная константа a_∞ есть предельное значение удельной адсорбции при заполнении всех активных центров, которое может быть меньше, чем a_m .

В зависимости от значения константы k уравнение (II.7) дает различные изотермы адсорбции (см. рис. 19), т. е. является более универсальным, чем уравнение Лангмюра.

При малых относительных давлениях ($p/p_s \ll 1$) и большой константе k ($k \gg 1$) уравнение (II.7) переходит в уравнение мономолекулярной адсорбции (II.3).

Теория БЭТ используется при измерении удельной поверхности порошков и пористых материалов. Для этого определяют величину

ну a_m инертного газа с известной площадкой S_0 ; обычно применяется низкотемпературная адсорбция азота. Уравнение (II.7) несложными преобразованиями приводят к следующему виду:

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{ka_m} + \frac{k-1}{k} \frac{p/p_s}{a_m}. \quad (\text{II.8})$$

В такой форме уравнение БЭТ является уравнением прямой линии, если функцией считать левую часть уравнения, а аргументом — p/p_s .

Для определения a_m по экспериментальным данным строят график зависимости $\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)}$ от p/p_s . Константу a_m определяют по величинам $OA = \frac{1}{ka_m}$ и угловому коэффициенту прямой, равному $\text{tg } \alpha = \frac{k-1}{ka_m}$ (рис. 22).

Удельную поверхность рассчитывают далее по формуле

$$S = S_0 a_m N_A, \quad (\text{II.9})$$

где N_A — постоянная Авогадро.

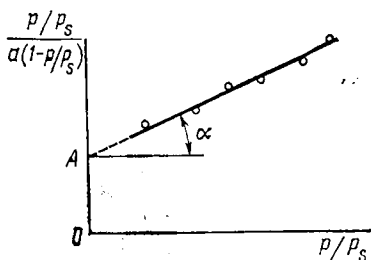


Рис. 22. Изотерма адсорбции в координатах $\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)}$ от $\frac{p}{p_s}$

§ 3. АДсорбция на пористых адсорбентах. КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Адсорбция на пористых адсорбентах — процесс более сложный по сравнению с адсорбцией непористыми телами. В порах твердого тела возможна конденсация паров при давлениях меньших, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью p_∞ . Этот процесс, получивший название *капиллярной конденсации*, объясняется известной зависимостью упругости насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости (Кельвин):

$$p_r = p_\infty \exp \left[\pm \frac{\sigma v_m}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right], \quad (\text{II.10})$$

где p_r — упругость насыщенного пара над искривленной поверхностью с главными радиусами кривизны r_1 и r_2 ; p_∞ — упругость насыщенного пара над плоской поверхностью ($r = \infty$); (+) относится к выпуклой поверхности, а (—) — к вогнутой.

При образовании полимолекулярного слоя на стенках пор возникает искривленная (вогнутая) поверхность раздела жидкость — пар, давление насыщенного пара над которой меньше, чем над плоской поверхностью. По этой причине при заданном давлении p в пористом материале пар конденсируется до заполнения всех

пор с радиусом

$$r \leq \frac{k\sigma v_m}{RT \ln(p_\infty/p_r)}, \quad (\text{II.11})$$

где $k=2$ для сферической поверхности жидкость — пар ($r_1=r_2$) и $k=1$ для цилиндрической поверхности (r_1 равен радиусу капилляра r , а $r_2=\infty$). По мере увеличения давления заполняются более крупные поры, объем конденсата растет, приближаясь к общей пористости адсорбента V_0 .

Изотермы адсорбции, получаемые при капиллярной конденсации, имеют вид изотерм типа IV и V (см. рис. 19). Наличие открытых пор и местных сужений пор приводит к гистерезису капиллярной конденсации, т. е. к несовпадению ветвей адсорбции и десорбции (рис. 23). Обусловлено это тем, что на стенках открытой поры при адсорбции возникает цилиндрический мениск ($k=1$), а десорбция происходит из полностью заполненных конденсатом пор со сферической поверхности ($k=2$). Поэтому конденсация идет при более высоких давлениях, чем испарение.

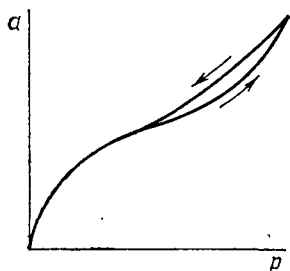


Рис. 23. Изотерма адсорбции паров на пористом адсорбенте

Капиллярная конденсация используется для изучения пористой структуры адсорбентов, которая характеризуется интегральной и дифференциальной кривыми распределения объема пор по радиусам (рис. 24 и 25). Для построения

интегральной кривой распределения по ветви десорбции вычисляют радиус пор, заполненных при давлении p , по формуле (II.11) при $k=2$ и объем конденсата $V=av_m$, равный суммарному объему пор от самых малых до пор радиуса r .

При построении дифференциальной кривой на оси ординат обычно откладывают $\Delta V/\Delta r$, т. е. бесконечно малые приращения V и r заменяют конечными. Значение $\Delta V/\Delta r$ при построении графика относят к середине того диапазона r , в котором графически по интегральной кривой найдено ΔV .

Исследования показали, что изотермы адсорбции, получаемые на микропористых адсорбентах (имеющих поры радиусом $\sim 1 \times 10^{-9}$ м), формально относятся к I типу, но теория Лангмюра в этих случаях неприменима.

Работами акад. М. М. Дубинина было установлено, что некоторые положения теории Поляни применимы и для микропористых адсорбентов. Эмпирически были получены уравнения характеристической кривой и изотермы адсорбции следующего вида:

$$V = V_0 \exp(-K\epsilon^2). \quad (\text{II.12})$$

$$a = \frac{V_0}{v} \exp \left[-K \left(RT \ln \frac{p_s}{p} \right)^2 \right],$$

где K — эмпирическая константа; V_0 — объем микропор.

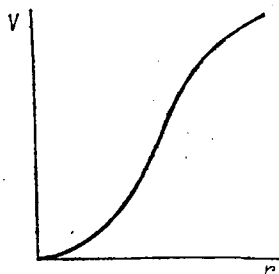


Рис. 24. Интегральная кривая распределения объема пор адсорбента по радиусам

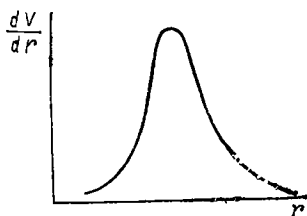


Рис. 25. Дифференциальная кривая распределения объема пор адсорбента по радиусам

Уравнение (II.12) используется для определения объема микропор адсорбентов. Для этого изотерму адсорбции строят в координатах $\lg a$ и $\left(\lg \frac{p_s}{p}\right)^2$ и по отрезку, отсекаемому на оси ординат, равному $\lg \frac{V_0}{v}$, рассчитывают V_0 .

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Методы определения удельной адсорбции газов и паров на поверхности твердых тел делятся на статические и динамические. Статическими методами исследуется адсорбция газов из замкнутого объема, в котором предварительно с помощью форвакуумного и диффузионного насосов создается глубокий вакуум (остаточное давление не выше $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па). Удельную адсорбцию рассчитывают по изменению массы адсорбента (весовые методы) или по разности объемов газа в сосуде до и после адсорбции (объемные методы).

Схема простой установки, пригодной для измерения адсорбции азота при -196°C объемным методом на адсорбентах с удельной поверхностью, большей $5 \text{ м}^2/\text{г}$, представлена на рис. 26.

Адсорбент помещают в стеклянную ампулу 5, которая соединена с установкой стеклянным прищипованным переходом 4. Давление газа измеряется ртутным манометром 8. Важной частью установки является сосуд 7 с точно известным объемом V_0 (между метками a и b), с помощью которого определяется объем V_1 пространства, ограниченного кранами 2, 3 и меткой a (за вычетом объема адсорбента), необходимый для расчета удельной адсорбции. Объем этой части установки рассчитывают по уравнению $pV = \text{const}$ по измеренным значениям давления азота, заполняющего объемы $V_0 + V_1$ и V_1 ; сжатие газа осуществляется заполнением объема V_0 ртутью.

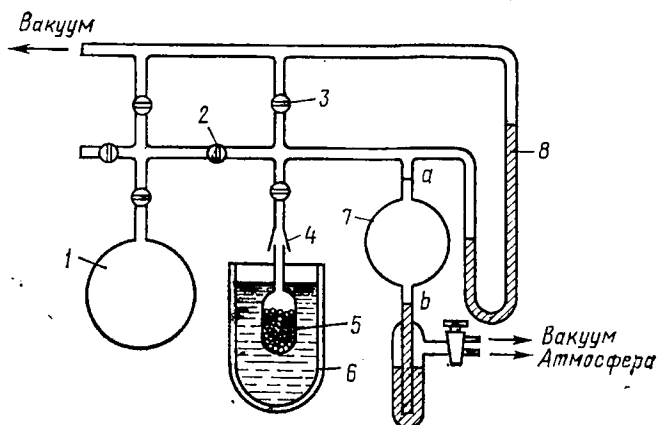


Рис. 26. Схема установки для определения удельной адсорбции объемным методом:

1 — сосуд с азотом; 2, 3 — краны; 4 — шлиф; 5 — ампула с адсорбентом; 6 — сосуд Дьюара с жидким азотом; 7 — градуировочный сосуд; 8 — манометр

Для определения удельной адсорбции из дозирующего объема 1 в объем V_1 (или $V_1 + V_0$) вводят азот и измеряют его давление p_1 . Затем ампулу с адсорбентом погружают в жидкий азот и после

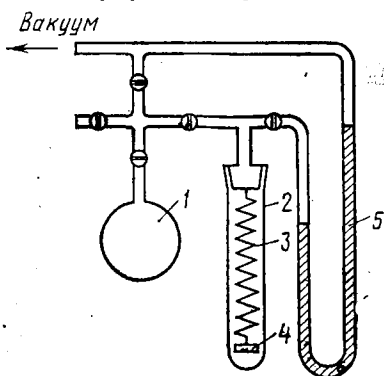


Рис. 27. Схема установки для определения удельной адсорбции весовым методом:

1 — сосуд с исследуемым газом; 2 — адсорбционный сосуд; 3 — кварцевая пружина; 4 — чашечка с адсорбентом; 5 — манометр

установления адсорбционного равновесия определяют равновесное давление p_1 . По известному объему V_1 (или $V_1 + V_0$) рассчитывают общее количество введенного газа и оставшееся в объеме после адсорбции. Удельную адсорбцию определяют по разности этих величин.

В исследованиях адсорбции газов весовыми методами наиболее распространенным прибором являются пружинные весы Мак-Бена. Схема адсорбционной установки с пружинными весами показана на рис. 27. Установка состоит из стеклянного сосуда 2, в котором на кварцевой пружине 3

подвешена чашечка 4 с адсорбентом, сосуда 1, содержащего исследуемый газ или пар, и манометра 5. Вес адсорбированного газа или пара определяется с помощью катетометра по растяжению предварительно градуированной пружины.

Требуемая чувствительность весов зависит от общей площади поверхности образца и может быть вычислена из следующих данных: насыщенный монослой азота, адсорбированного на 1 м² поверхности, весит 0,28 мг.

К статическим весовым методам исследования адсорбции газов и паров на поверхности твердых тел относится также эксикаторный метод, самый простой по аппаратурному оформлению. Наиболее широко этот метод используется при исследовании адсорбции паров воды на поверхности твердых тел, так как определенное, заданное давление паров воды легко создать в термостатируемом замкнутом сосуде (например, в эксикаторе), поместив в него насыщенный раствор какого-либо вещества с известным равновесным давлением паров растворителя (см. приложение VI).

Для определения удельной адсорбции паров воды эксикаторным методом требуется несколько (по числу точек изотермы) эксикаторов с насыщенными растворами различных веществ, воздушный термостат и бюксы с хорошо шлифованными крышками. Каждая точка изотермы адсорбции определяется в отдельном эксикаторе, в котором с помощью воздушного термостата поддерживают определенную температуру и давление. Исследуемый адсорбент (около 1 г), предварительно обезвоженный в эксикаторе с хорошим осушителем (P_2O_5 , $CaCl_2$, силикагель) или термообработкой, помещают (в бюксе с открытой крышкой) в эксикатор и выдерживают в нем до постоянного веса. Удельную адсорбцию рассчитывают делением количества адсорбированной воды на навеску адсорбента. Следует помнить, что при взятии навески и последующих взвешиваниях бюкса продолжительный контакт адсорбента с воздухом недопустим.

К динамическим относятся методы, в которых адсорбция газа или пара исследуется при пропускании его в смеси с неадсорбирующимся газом-носителем (воздух, азот и др.) через слой адсорбента. В простейшем варианте этого метода равновесную адсорбцию определяют по изменению массы адсорбента после его полного насыщения, т. е. после того как концентрация адсорбтива на выходе из слоя адсорбента становится равной его концентрации на входе в слой.

В настоящее время для исследования адсорбции газов и паров широко применяется метод газовой хроматографии, относящийся к динамическим методам. При изучении адсорбции этим методом определенное количество исследуемого газа вводят в слой адсорбента, через который после этого пропускают газ-носитель. Поток газ-носителя исследуемый газ вытесняется из

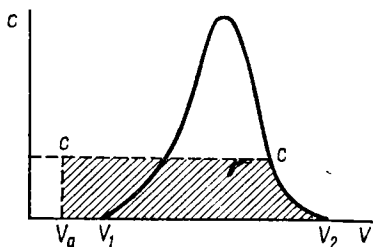


Рис. 28. Хроматограмма

слоя адсорбента, в результате чего его концентрация на выходе увеличивается во времени, достигает максимума и затем уменьшается до нуля (рис. 28). По кривой зависимости концентрации газа на выходе от объема пропущенного газа-носителя, называемой хроматограммой, можно рассчитать удельную поверхность при различных концентрациях газа и построить изотерму адсорбции.

В теории равновесной хроматографии, на основе которой определяется удельная адсорбция, предполагается, что при достаточно малых скоростях газа адсорбция и десорбция протекают с большой скоростью, поэтому за время контакта газа с адсорбентом устанавливается адсорбционное равновесие.

Из уравнения материального баланса хроматографического процесса выводится следующее уравнение, связывающее удельную адсорбцию и концентрацию адсорбируемого газа:

$$a = \frac{1}{V_a} \int_0^c (V - V_0) dc,$$

где V_a — объем адсорбента; V_0 — объем промежутков между зернами адсорбента; V — так называемый удерживаемый объем, равный произведению объемной скорости газа на время прохождения адсорбируемым газом всего слоя адсорбента; c — концентрация исследуемого газа за слоем адсорбента. Как видно из рис. 28, удельная адсорбция a равна площади заштрихованной фигуры, деленной на объем слоя адсорбента.

Работа 5. Проверка применимости уравнения Дубинина к адсорбции бензола на поверхности активированного угля

Цель работы — исследовать адсорбцию паров бензола на поверхности березового активированного угля при различных давлениях, проверить уравнение изотермы адсорбции (II.7) и рассчитать предельный адсорбционный объем V_0 .

Для определения удельной адсорбции паров бензола рекомендуется использовать установку с пружинными весами Мак-Бена (см. рис. 27).

Навеску активированного угля (~0,1 г) помещают в чашечку 4, которая крепится на нижнем крючке предварительно градуированной пружины 3, подвешенной к крышке сосуда 2, впаиванной в установку. Затем сосуд 2 прикрепляют через пришлифованную крышку к установке и присоединяют установку к вакуумной системе. Окулярная риска катетометра совмещается с какой-либо точкой нижнего крючка пружины и делается отсчет по шкале катетометра. С помощью форвакуумного, а затем диффузионного (масляного) насосов в установке создается глубокий вакуум, который вызывает десорбцию веществ, адсорбированных на поверхности адсорбента при его контакте с воздухом. Откачку установки продолжают до тех пор, пока не прекратится уменьшение массы адсорбента, вызванное десорбцией. После этого окулярную риску

катетометра вновь совмещают с той же точкой крючка пружины и делают новый отсчет по шкале катетометра. По разности показаний шкалы катетометра определяют уменьшение массы адсорбента и вносят поправку к навеске.

Далее приступают к определению удельной адсорбции. В сосуде 2 создают давление паров бензола $p \approx 0,01 p_s$ (где p_s — упругость насыщенного пара) подключением его на короткое время к сосуду 1, содержащему насыщенные пары бензола. После установления адсорбционного равновесия с помощью катетометра определяют растяжение пружины и по известной константе пружины (см. с. 29) рассчитывают количество адсорбированного бензола и удельную адсорбцию.

Для проверки уравнения (II.12) строят график зависимости $\lg a = f \left(\lg \frac{p_s}{p} \right)^2$ и по отрезку, отсекаемому на оси ординат, равному $\lg \frac{V_0}{v}$, рассчитывают предельный адсорбционный объем V_0 , равный объему микропор.

Полученные данные и результаты их обработки заносят в табл. II.1.

Таблица II.1

Исследование адсорбции паров бензола активированным углем

Измеряемые параметры	Результаты измерений
Начальное показание шкалы катетометра	
Показание шкалы катетометра после вакуумирования установки	
Изменение массы адсорбента в результате десорбции, г	
Показание шкалы катетометра при давлении p	
Изменение массы адсорбента в результате адсорбции, г	
Удельная адсорбция, a , г/г	
$\lg a$	
$[\lg (p_s/p)]^2$	

Работа 6. Исследование пористой структуры силикагеля по изотерме адсорбции паров воды

Цель работы — эксикаторным методом исследовать адсорбцию паров воды на поверхности силикагеля марки КСК и по изотерме десорбции построить интегральную и дифференциальную кривые распределения объема пор по их радиусам.

В 12 бюксов с хорошо шлифованными крышками берут навески (около 1 г) силикагеля. Бюксы с открытыми крышками помещают в эксикатор с водой и выдерживают в атмосфере на-

сыщенного водяного пара при постоянной температуре 20°C до постоянной массы.

После полного насыщения пор силикагеля водой бюксы переносят в эксикаторы, в каждом из которых поддерживают определенное давление паров воды, меньшее p_s . В каждый эксикатор помещают два бюкса.

После установления нового равновесия определяют массу воды (a), удерживаемой в порах силикагеля при различных давлениях (на единицу массы адсорбента). По этим данным строят зависимость $a=f(p/p_s)$ — ветвь изотермы десорбции. Обработку опытных данных и построение интегральной и дифференциальной кривых распределения объема пор по радиусам проводят по методике, приведенной выше (с. 44).

Экспериментальные данные и результаты их обработки заносят в табл. II.2.

Таблица II.2

Адсорбция паров воды на силикагеле

№ бюкса	Масса пустого бюкса, г	Масса бюкса с навеской, г	Навеска, г	Масса бюкса с навеской при $p=p_s$, г	p/p_s	Масса бюкса с навеской при p_i , г	a , г/г	V , см ³ /г	$r \cdot 10^{10}$, м

ЛИТЕРАТУРА

1. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — М.: Мир, 1970.
2. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1975.
3. Межфазовая граница газ — твердое тело / Под ред. Флада Э. — М.: Мир, 1970.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

§ 1. РАСТЕКАНИЕ И СМАЧИВАНИЕ

При нанесении капли жидкости на поверхность твердого тела можно наблюдать во времени увеличение или уменьшение площади контакта капли с поверхностью. Эта площадь ограничена линией соприкосновения трех фаз (жидкой, твердой и газообразной), называемой периметром смачивания. Если площадь контакта, а следовательно, и периметр смачивания увеличиваются, то говорят о растекании жидкости по поверхности.

Поведение жидкости на поверхности твердого тела можно предсказать, определив знак коэффициента растекания (1.28). Если подложкой служит твердое тело, то в выражении (1.28) под σ_1 , σ_2 и σ_{12} следует понимать поверхностное натяжение на границах раздела твердое тело — газ, жидкость — газ и твердое тело — жидкость соответственно. Поверхностное натяжение на границе двух конденсированных фаз часто называется межфазным натяжением.

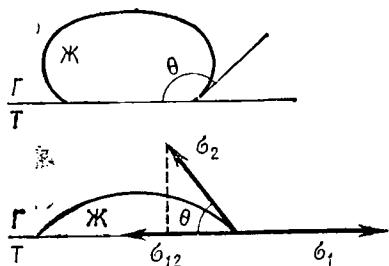


Рис. 29. Краевой угол и смачивание

В связи с тем, что между молекулами разнородных контактирующих фаз действуют силы притяжения, разделение фаз требует совершения работы. Эта работа в расчете на единицу площади контакта называется *работой адгезии* и, как следует определения поверхностного натяжения (1.3), может быть выражена уравнением

$$A_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}. \quad (\text{III.1})$$

Действительно, при разрыве разнородных фаз по границе их контакта образуются две поверхности раздела с газовой фазой (с поверхностными натяжениями σ_1 и σ_2) и исчезает граница раздела, имеющая межфазное натяжение σ_{12} .

Выражение (III.1) позволяет рассчитать работу адгезии лишь в том случае, когда рассматривается взаимодействие двух жидкостей, так как при этом все величины, входящие в (III.1), измеряются экспериментально. Для границы раздела твердое тело — жидкость расчет по (III.1) невозможен, поскольку в этом случае σ_1 и σ_{12} неизвестны.

При разрыве однородной фазы совершается работа когезии, которая в расчете на единицу площади разрыва равна

$$A_k = 2\sigma, \quad (\text{III.2})$$

где σ — поверхностное натяжение на границе конденсированной и газообразной фаз.

Используя определение (III.1) и (III.2) для коэффициента растекания, можно написать выражение

$$\alpha = \sigma_1 - (\sigma_2 + \sigma_{12}) = A_a - A_k. \quad (III.3)$$

Смачивание твердых тел на практике чаще всего оценивают краевым углом θ между поверхностью твердого тела и касательной, проведенной к поверхности жидкости из любой точки периметра смачивания. Краевой угол, или угол смачивания, отсчитывают со стороны жидкости (рис. 29).

Используя краевой угол и силовое определение поверхностного натяжения, условие растекания жидкости можно выразить уравнением (рис. 29)

$$f = \sigma_1 - \sigma_{12} - \sigma_2 \cos \theta > 0.$$

При растекании жидкости θ уменьшается, а $\sigma_2 \cos \theta$ увеличивается, и при

$$\sigma_1 - \sigma_{12} - \sigma_2 \cos \theta = 0 \quad (III.4)$$

процесс растекания заканчивается.

Угол θ , определяемый из выражения (III.4), является равновесным краевым углом.

Уравнение (III.4) позволяет привести выражение (III.1) к виду, позволяющему рассчитать работу адгезии при смачивании твердых тел, так как после простых преобразований получается выражение

$$A_a = \sigma_2 (1 + \cos \theta), \quad (III.5)$$

не содержащее неизмеримых величин.

Поверхности, для которых угол смачивания изменяется в диапазоне $90^\circ < \theta < 180^\circ$, называются *лиофобными*, а при $0^\circ < \theta < 90^\circ$ — *лиофильными*. Если наносимой жидкостью является вода, то различают, соответственно, гидрофобные и гидрофильные поверхности.

При $\theta = 0^\circ$ происходит полное смачивание поверхности, коэффициент растекания $\alpha = A_a - A_k = 0$ и из (1.28) следует, что

$$\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2. \quad (III.6)$$

Соотношение (III.6), выражающее правило Антонова, применяется для расчета межфазного натяжения на границе двух жидкостей по известному поверхностному натяжению этих жидкостей на границе с газовой фазой. При этом учитывается то обстоятельство, что все жидкости в той или иной степени растворимы друг в друге, поэтому для расчета σ_{12} экспериментально определяют поверхностное натяжение взаимно насыщенных жидкостей на границе с газовой фазой.

§ 2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

В адсорбции из растворов на поверхности твердых тел, как и на границе раствор — газ, участвуют по меньшей мере два компонента. Адсорбция каждого из них зависит от адсорбционной способности и концентрации другого компонента; чем хуже адсорбируется один компонент, тем легче происходит адсорбция другого. Поэтому для адсорбции различных веществ из водных растворов применяются гидрофобные адсорбенты (активированные угли), а из неводных — гидрофильные (минеральные адсорбенты).

Для границы раздела твердое тело — раствор возможно прямое экспериментальное определение удельной адсорбции, как и в случае адсорбции газов.

Удельная адсорбция растворенного вещества на поверхности твердых тел рассчитывается по измеренной экспериментально разности концентрации раствора до (c_0) и после (c) адсорбции по формуле

$$\Gamma = V(c_0 - c) / m, \quad (\text{III.7})$$

где V — объем раствора; m — масса адсорбента.

Если при адсорбции газов экспериментально определяется полное содержание адсорбата на поверхности твердого тела (по привесу адсорбента), то по выражению (III.7) рассчитывается избыток растворенного вещества в поверхностном слое единицы массы адсорбента при условии, что разделяющая поверхность совпадает с поверхностью твердого тела (рис. 30).

Анализ экспериментальных данных показал, что все изотермы адсорбции из растворов, компоненты которых смешиваются неограниченно, сводятся к пяти основным типам (рис. 31). Для изотерм адсорбции типа I, II и III характерно постоянство знака удельной адсорбции, а для изотерм IV и V — изменение знака Γ при изменении концентрации раствора. На изотермах типа II, III и IV в некотором диапазоне c имеется линейный участок.

Для определения полного содержания растворенного вещества в поверхностном слое (a) используется соотношение (см. рис. 30)

$$a = \Gamma + cv_0, \quad (\text{III.8})$$

где $v_0 = Sx_0$ — объем поверхностного слоя единицы массы адсорбента; x_0 — толщина поверхностного слоя.

В связи с тем, что v_0 и x_0 в общем случае не могут быть измерены экспериментально, при расчете $a = f(c)$ делаются следующие упрощающие допущения.

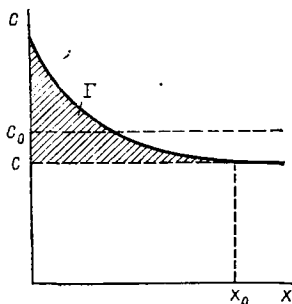


Рис. 30. Изменение концентрации раствора с расстоянием от поверхности твердого тела

1. Объем и площадь поверхностного слоя можно выразить через соответствующие величины компонентов раствора по правилу аддитивности, т. е.

$$v_0 = \sum n_i^S v_i; S = \sum S_{0i} n_i^S, \quad (\text{III.9})$$

где n_i^S , v_i и S_{0i} — число молей компонентов раствора, их молярный объем, площадь, занимаемая одной молекулой компонента.

2. Адсорбционный слой мономолекулярен.

В некоторых случаях обработка изотерм адсорбции типа I, II и III на основе этих допущений дает удовлетворительные результаты.

Один из методов обработки изотермы адсорбции типа II, подкупающий своей простотой, но теоретически обоснованный недо-

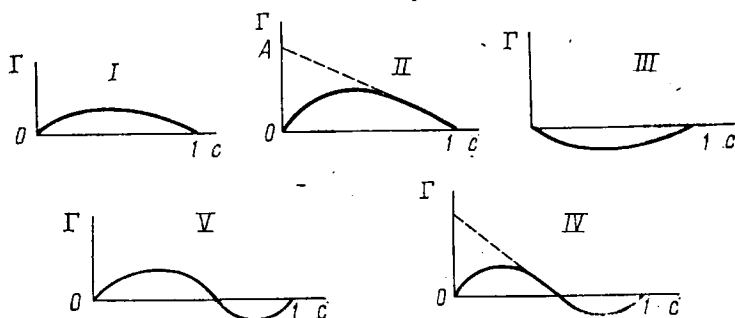


Рис. 31. Основные типы изотерм адсорбции из растворов (концентрация выражена в мольных долях)

статочно строго, позволяет рассчитать адсорбционную емкость насыщенного монослоя и, следовательно, удельную поверхность адсорбента по отрезку, отсекаемому на оси Γ при продолжении линейного участка изотермы адсорбции* (рис. 31).

Дифференцируя (III.8) по c , получаем

$$\frac{da}{dc} = \frac{d\Gamma}{dc} + v_0. \quad (\text{III.10})$$

Из (III.10) следует, что при молярной доле растворенного вещества $N=1$ (т. е. $c=c_\infty$) в случае образования насыщенного монослоя удельная адсорбция a равна предельному значению адсорбции a_∞ .

Тогда $\frac{da}{dc} = 0$ и

$$v_0 = -\frac{d\Gamma}{dc} = \frac{OA}{c_\infty} \quad (\text{III.11})$$

(рис. 31.II). Но при $N=1$: $\Gamma=0$ и $a_\infty = c_\infty v_0$. Поэтому $OA = a_\infty$.

* Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз. М. Наука, 1972, с. 96.

По угловому коэффициенту линейного участка изотермы $\Gamma = f(c)$ можно рассчитать адсорбционный объем v_0^* .

Приведенные изотермы адсорбции наблюдаются при адсорбции из растворов, компоненты которых смешиваются неограниченно. Для ограниченно растворимых веществ изучение адсорбции возможно лишь в области малых концентраций. Для разбавленных растворов $\Gamma \approx a$, поэтому при адсорбции слаборастворимых веществ обычно наблюдается лишь восходящая ветвь изотермы адсорбции, которая в координатах $c/\Gamma = f(c)$ иногда имеет линейный характер, свидетельствующий о применимости уравнения Лангмюра. Однако предельная адсорбция, рассчитанная по угловому коэффициенту этой прямой, не всегда отвечает образованию насыщенного моно-слоя, поэтому расчет удельной поверхности по Γ_∞ и площади поперечного сечения молекул адсорбата может дать ошибочный результат.

Если твердым телом является непористый или крупнопористый адсорбент, то при адсорбции ПАВ одного гомологического ряда из полярного растворителя соблюдается правило Траубе: каждый последующий член ряда адсорбируется лучше предыдущего. На микропористых адсорбентах это правило обращается: обнаруживается обратная зависимость между адсорбционной способностью веществ и размерами неполярной части молекулы.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Работа 7. Определение межфазного натяжения на границе двух несмешивающихся жидкостей.

Проверка правила Антонова

Для определения межфазного натяжения на поверхности двух жидкостей пригодны многие методы, применяемые для измерения поверхностного натяжения на границе жидкость — газ.

Метод капиллярного поднятия является наиболее точным и для границы жидкость — жидкость, но для расчета межфазного натяжения по высоте капиллярного поднятия необходимо знать краевые углы, образуемые поверхностью капилляра с касательными к границам раздела жидкость — газ и жидкость — жидкость. Поэтому метод капиллярного поднятия применяется довольно редко.

При определении межфазного натяжения методом отрыва кольца необходимо тщательно контролировать полноту смачивания кольца нижней жидкостью. В остальном техника измерений остается той же, что и в случае границы раздела жидкость — газ.

Для определения межфазного натяжения наиболее широко применяются сталагмометрический метод и метод максимального давления в капле.

* Щербакова К. Д., Киселев А. В. Сборник работ по физической химии. М. Изд-во АН СССР, 1947, с. 225.

Применяя сталагмометрический метод, необходимо соблюдать следующие основные правила работы:

- 1) в сталагмометр следует набирать ту жидкость, которая лучше смачивает его поверхность;
- 2) если набираемая в сталагмометр жидкость имеет меньшую плотность (ρ_1), чем та, в которой образуется капля (ρ_2), конец сталагмометра должен быть загнут вверх (рис. 32, в). При $\rho_1 > \rho_2$

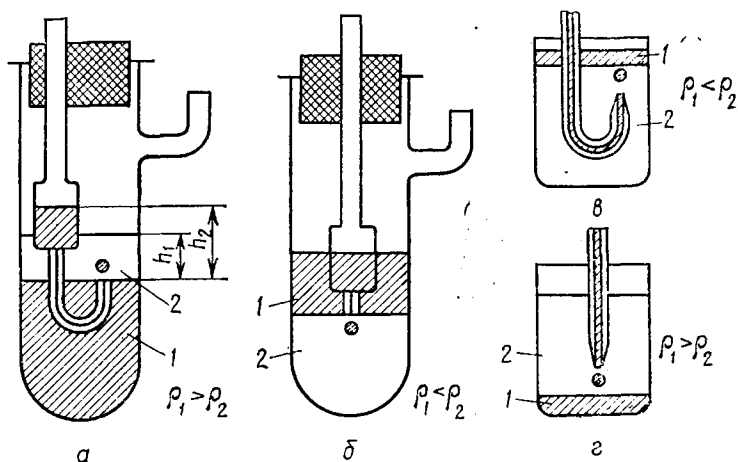


Рис. 32. Конструкции пипеток (а, б) и конца сталагмометра (в, г) для определения межфазного натяжения:

а — плотность жидкости 1, хуже смачивающей стенки пипетки, больше плотности жидкости 2, в которой образуется капля; б — плотность жидкости 1 меньше плотности жидкости 2; в — жидкость 1, лучше смачивающая стенки сталагмометра, имеет меньшую плотность, чем жидкость 2, в которой образуется капля; г — плотность жидкости 1 больше плотности жидкости 2

используется сталагмометр той же конструкции, что и при измерении поверхностного натяжения на границе жидкость — газ (рис. 32, г);

- 3) время образования капли должно быть не менее 1 мин. Межфазное натяжение рассчитывают по формуле

$$\sigma = \frac{V (\rho_1 - \rho_2) g F}{n R}, \quad (\text{III.12})$$

где V — объем n капель жидкости; F — функция от VR^{-3} , значения которой приведены в приложении I.

При определении межфазного натяжения методом максимального давления в капле необходимо применять наклонный манометр, чувствительность которого в $1/\sin \alpha$ раз выше, чем вертикального (α — угол наклона манометрической трубки).

При увеличении давления в пипетке отрыв капли жидкости от ее капиллярного кончика происходит в тот момент, когда достигается равенство (рис. 32, а):

$$2\sigma/R = p + h_2 \rho_1 g - h_1 \rho_2 g, \quad (\text{III.13})$$

где σ — межфазное натяжение на границе двух жидкостей; ρ_1 и ρ_2 — плотность жидкостей.

Как следует из (III.13), для расчета межфазного натяжения по максимальному давлению, при котором происходит отрыв капли жидкости, необходимо определить высоты h_1 и h_2 .

В пипетку набирают жидкость, хуже смачивающую ее поверхность, в таком количестве, чтобы уровни жидкостей в пипетке и в сосуде совпадали ($h_1 = h_2$). Если жидкость в пипетке имеет большую плотность, то капиллярный кончик должен быть загнут вверх (рис. 32,а). При ином соотношении плотностей жидкостей используется пипетка, конструкция которой показана на рис. 32,б. В последнем случае межфазное натяжение рассчитывают по формуле

$$\sigma = pR/2, \quad (\text{III.14})$$

так как в пипетке и в сосуде находится одна и та же жидкость.

Схема установки и техника измерения максимального давления отрыва капли остаются теми же, что и при определении поверхностного натяжения жидкостей (с. 24, 29).

Справедливость соотношения (III.6) проверяют на двух слабо-растворимых друг в друге жидкостях, одна из которых вода, а другая — неполярная жидкость (бензол, толуол, четыреххлористый углерод, гексан и др.).

Работу начинают с приготовления взаимно насыщенных растворов этих жидкостей (например, бензола в воде и воды в бензоле). Для этого в колбу заливают равные объемы исследуемых жидкостей и перемешивают с помощью мешалки в течение 1 ч*. После полного расслаивания жидкостей их разделяют с помощью делительной воронки.

Далее стагагмометрическим методом определяют поверхностное натяжение полученных взаимно насыщенных жидкостей и межфазное натяжение на границе раздела между ними. В качестве стандартной жидкости целесообразно выбрать дистиллированную воду, поверхностное натяжение которой при различных температурах приведено в приложении III.

Разность поверхностных натяжений исследуемых жидкостей сопоставляют с межфазным натяжением σ_{12} .

Работа 8. Определение краевого угла и работы адгезии

Наиболее простым методом определения краевого угла является метод проецирования на экран пузырька воздуха, образующегося на поверхности твердого тела, погруженного в жидкость.

Твердое тело в виде пластины после тщательной очистки поверхности помещают в жидкость, налитую в кювету с плоскопараллельными стенками (можно взять кювету от фотоколориметра), и фиксируют в ней в горизонтальном положении. Во избежание влияния гидростатического давления на форму пузырька пластину

* Приготовление растворов следует проводить в вытяжном шкафу.

следует погружать не глубоко (на 3—5 мм от поверхности жидкости). С помощью микропипетки с загнутым концом под пластину вводят пузырек воздуха, который проецируется на экран с помощью проекционного фонаря или фильмоскопа. Контур пузырька либо фотографируют, либо обводят карандашом на листе бумаги, закрепленной на экране. Через точку периметра смачивания проводят касательную к поверхности раздела жидкость — газ и определяют краевой угол.

Так как точность метода невысока, проводят аналогичные измерения для 3—4 пузырьков. Для расчета работы адгезии по формуле (III.5) берут среднее значение θ .

Работа 9. Исследование адсорбции ПАВ из раствора на поверхности твердых тел

Цель работы — построение изотермы адсорбции ПАВ из его водного раствора на поверхности активированного угля.

В 8 сухих пронумерованных колб помещают навески активированного угля (1 г) и наливают растворы ПАВ различных концентраций по 50 см³. Содержимое колб в течение 1 ч периодически перемешивают. После установления адсорбционного равновесия растворы фильтруют через складчатые бумажные фильтры. Первые 10—15 см³ фильтрата используют для ополаскивания колб, в которые затем собирают фильтрат.

Метод определения концентрации растворов ПАВ после адсорбции (равновесной концентрации) зависит от природы ПАВ.

Если ПАВ — слабая кислота (например, уксусная), то равновесную концентрацию можно определить титрованием определенного объема фильтрата раствором едкого натра с фенолфталеином в качестве индикатора. В этом случае из каждой колбы отбирают в чистые колбы 2—3 пробы раствора по 5 см³, добавляют 2—3 капли фенолфталеина и титруют раствором едкого натра (концентрация 0,1 кмоль/м³). Равновесную концентрацию кислоты рассчитывают по формуле $c = 0,1 v/5$, где v — объем щелочи, пошедшей на титрование (среднее из 2—3 определений).

Экспериментальные данные и результаты вычислений записывают в табл. III.1.

Таблица III.1

Адсорбция из растворов ПАВ на поверхности активированного угля

№ колбы	Исходная концентрация c_0 , кмоль/м ³	Объем щелочи, пошедшей на титрование, v , см ³	Равновесная концентрация c , кмоль/м ³	Удельная адсорбция Γ , кмоль/кг	c/Γ

Таблица III.2

Адсорбция из растворов ПАВ на поверхности активированного угля

№ колбы	Исходная концентрация c_0 , кмоль/м ³	σ , Дж/м ²	Равновесная концентрация c , кмоль/м ³	Удельная адсорбция Γ , кмоль/кг	c/Γ

Равновесную концентрацию растворов ПАВ можно определить по величине поверхностного натяжения, используя в качестве градуировочного графика изотерму поверхностного натяжения растворов ПАВ. В этом случае одним из методов определяют поверхностное натяжение исходных и отфильтрованных растворов и по

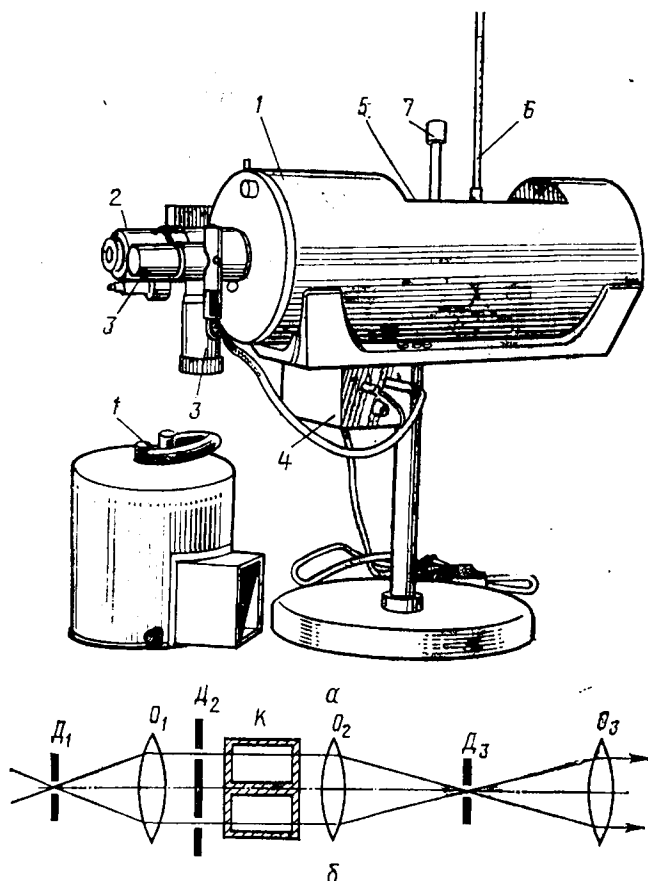


Рис. 33. Общий вид (а) и принципиальная схема жидкостного интерферометра ИТР-2(б)

1 — кожух; 2 — зрительная труба с окуляром; 3 — микрометрический винт; 4 — трансформатор для осветительной лампы; 5 — термокамера; 6 — термометр; 7 — рукоятка мешалки

графику зависимости $\sigma = f(c_0)$ определяют концентрацию равновесных растворов. Опытные данные и результаты вычислений записывают в табл. III.2.

Равновесную концентрацию раствора ПАВ, независимо от его природы, можно определить с помощью жидкостного интерферометра (рис. 33). Определение концентрации растворов на этом приборе основано на сравнении показателей преломления эталонной

и исследуемой жидкостей. Действие интерферометра основано на явлении дифракции от двойной щели. Принципиальная схема прибора приведена на рис. 33,б. Параллельный пучок лучей, вышедший из узкой щели D_1 и объектива O_1 , проходит через диафрагму с двумя отверстиями D_2 и собирается в фокальной плоскости D_3 объектива O_2 зрительной трубы. Вследствие дифракции света в отверстиях диафрагмы D_2 в плоскости D_3 создается система интерференционных полос, которая наблюдается с помощью окуляра O_3 . На пути лучей между объективами O_1 и O_2 против отверстий диафрагмы D_2 помещается двухкамерная кювета K , одна из камер которой заполнена эталонным, другая — исследуемым раствором. Кювета занимает только верхнюю часть пространства

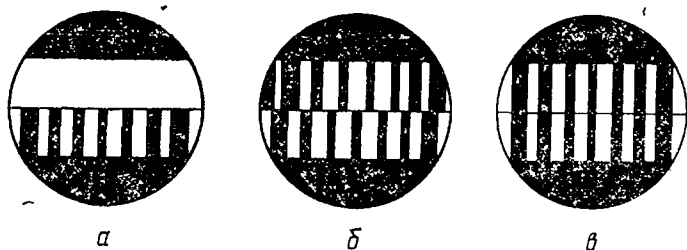


Рис. 34. Схема интерференционных полос

перед объективом. Нижняя часть параллельного пучка лучей проходит под кюветой и образует нижнюю неподвижную систему интерференционных полос, верхняя часть проходит сквозь кювету и образует верхнюю подвижную систему полос (рис. 34).

Появление дополнительной оптической разности хода между лучами, прошедшими через разные отверстия диафрагмы D_2 , возникшей вследствие различия показателей преломления исследуемого и эталонного растворов, приводит к смещению наблюдаемой в окуляр верхней системы интерференционных полос. Если в обеих камерах кюветы разность хода равна нулю, верхняя система интерференционных полос совпадает с нижней неподвижной (рис. 34,в). При наличии разности хода лучей в камерах кюветы верхняя система полос сместится относительно нижней на некоторое расстояние, зависящее от разности показателей преломления сравниваемых жидкостей (рис. 34,б). Если разность хода лучей в камерах кюветы значительна, то верхняя система полос уйдет из поля зрения окуляра и на ее месте будет видна светлая полоса (рис. 34,а).

С помощью микрометрического винта 3 (см. рис. 33,а), соединенного с компенсаторным устройством, можно добиться совмещения верхней и нижней системы интерференционных полос. Показания шкалы микрометрического винта 3 характеризуют разность хода лучей в обеих камерах и разность показателей преломления эталонного и исследуемого растворов. Микрометрический винт имеет две шкалы, из которых одна, неподвижная, имеет 30 де-

лений, а вторая, вращающаяся, — 100 делений. Таким образом, вся шкала компенсации разделена на 3000 делений.

Интерференционную картину наблюдают через цилиндрический окуляр 2, имеющий подвижку для настройки резкости по глазу наблюдателя.

Кювета с эталонной и исследуемой жидкостями помещена в термокамеру 5, где осуществляется ее термостатирование с помощью жидкости, показатель преломления которой мало отличается от показателя преломления для жидкостей в кювете. Термокамера снабжена термометром 6 и мешалкой 7.

Перед началом работы на интерферометре необходимо: проверить совпадение нижней и верхней интерференционной картины при пустой термокамере и с водой в термокамере. Желательно проводить все измерения при температуре, близкой к комнатной.

Кюветы для жидкостей (рис. 35) имеют две камеры 1 в общей оправе с ручкой 3. Обе камеры закрываются стеклянными крышками 4, которые прижимаются к камерам зажимами 2.

Особое внимание должно быть обращено на осторожное обращение с кюветами. Во время работы кювету следует ставить на специальную подставку, либо в коробку, наполненную чистой ватой. Ставить кюветы на лабораторный стол недопустимо, так как при этом можно повредить тонкое дно кюветы и легко внести загрязнение в термокамеру при измерениях.

Чувствительность прибора и точность измерения находятся в прямой зависимости от длины кюветы: чем длиннее кювета, тем выше точность измерений. С другой стороны, увеличение длины кюветы уменьшает интервал значений разности показателей преломления $\Delta n = n - n_0$, которые можно измерить. Предельные значения Δn для различной толщины слоя приведены в табл. III.3.

Таблица III.3

Данные для выбора кюветы

Длина кюветы, мм	Область измерения Δn на всю длину компенсатора	Приближенная точность измерения Δn
80	0,00063	$2,5 \cdot 10^{-7}$
40	0,00125	$5 \cdot 10^{-7}$
20	0,00250	$1 \cdot 10^{-6}$
10	0,00500	$2 \cdot 10^{-6}$
5	0,01000	$4 \cdot 10^{-6}$

Выбирают кювету для интересующего диапазона $\Delta\lambda$, либо руководствуясь табл. III.3, либо наблюдая смещение верхней системы полос в интерферометре, подбирают такую кювету, для которой можно лучше всего добиться совмещения полос с помощью компенсаторного устройства.

Заполнив обе камеры кюветы стандартной жидкостью, определяют так называемый нуль кюветы, т. е. тот отсчет по барабану, при котором интерференционные картины совпадают. В дальнейшем во все отсчеты следует вносить поправку на эту величину: например, если нуль кюветы соответствует $m_0=30$ делений, то при отсчете $m=50$ делениям смещение $\Delta m=m-m_0$ равно $50-30=20$ делениям.

В одну из камер кюветы наливают стандартную жидкость (растворитель), закрывают эту камеру крышкой и прижимают крышку держателем. Затем в другую камеру осторожно наливают раствор и также закрывают крышкой. Кювету следует заполнять не более чем на $3/4$ ее высоты во избежание попадания жидкости из одной камеры кюветы в другую.

Кювету помещают в термокамеру и выдерживают 3—5 мин для выравнивания температуры, перемешивая в это время воду в термокамере. Когда интерференционная картина станет четкой (после выравнивания температур), вращением микрометрического винта добиваются совмещения обеих интерференционных полос по так называемой нулевой полосе с помощью компенсаторного устройства. Нулевую полосу узнают по отсутствию хроматизма — цветных каемок по краям полосы, которые увеличиваются по мере удаления в обе стороны от нулевой полосы. Совмещение полос необходимо проводить несколько раз до получения совпадающего отсчета в пределах одного деления по шкале прибора.

Проводят измерения для растворов известной концентрации (растворов ПАВ до адсорбции) и строят градуировочную кривую $\Delta m_1=f(c)$.

Для определения равновесной концентрации растворов ПАВ измеряют смещение интерференционных полос Δm . Затем по градуировочной кривой определяют концентрации растворов ПАВ после адсорбции, результаты записывают в табл. III.4.

Таблица III.

Адсорбция ПАВ из водных растворов, определенная интерферометрически

№ колбы	c_0 , кмоль/м ³	Δm_1	Δm	c_1 , кмоль/м ³	Γ , кмоль/кг	c/Γ

При измерении Δm концентрированных растворов может случиться, что шкалы компенсатора не хватит. Тогда следует взять либо более короткую кювету, либо построить новую градуировочную кривую, выбрав в качестве эталонной жидкости раствор ПАВ

с известной концентрацией, близкой к концентрации исследуемого раствора.

По окончании работы кюветы тщательно промывают дистиллированной водой, механические загрязнения удаляют при помощи жгутиков из фильтровальной бумаги.

По формуле (III.7) рассчитывают удельную адсорбцию ПАВ из растворов различных концентраций и строят изотерму адсорбции. Для проверки применимости уравнения Лангмюра строят график $c/\Gamma = f(c)$ и по угловому коэффициенту этой прямой, найденному методом наименьших квадратов (см. с. 32), рассчитывают Γ_{∞} . Далее по Γ_{∞} и площади поперечного сечения молекул ПАВ определяют удельную поверхность адсорбента по формуле (II.10). Для жирных кислот $S_0 = 20,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, а для спиртов $S_0 = 21,6 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. — М.: Химия, 1976.
2. Методические разработки к практикуму по коллоидной химии/ Под ред. Траскина В. Ю. Изд-во МГУ, 1975.

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ. ОБРАЗОВАНИЕ И СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

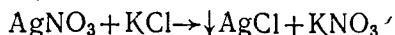
§ 1. АДСОРБЦИЯ ИОНОВ. ОБРАЗОВАНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Возникновение двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности связано с переходом зарядов (ионов) из одной фазы в другую, что обусловлено различием в величине химического потенциала μ компонента (иона) в граничащих фазах; ионы переходят из фазы с большим значением химического потенциала в фазу, где μ имеет меньшее значение. В результате на границе раздела фаз появляется скачок потенциала, который приостанавливает дальнейший переход ионов.

В зависимости от соотношения их химических потенциалов ионы переходят из раствора на поверхность или с поверхности в раствор. В обоих случаях поверхность приобретает избыточный заряд, который компенсируется ионами противоположного знака — на поверхности раздела фаз возникает ДЭС.

Первый путь образования ДЭС называют адсорбционным, второй — поверхностной диссоциацией (поверхностным растворением).

Рассмотрим адсорбционный путь на примере адсорбции ионов на кристалле AgCl , образованном при взаимодействии растворов AgNO_3 и KCl :



причем одно из реагирующих веществ (например, KCl) взято в избытке.

Образующиеся кристаллы AgCl находятся в ионном растворе, содержащем ионы K^+ , Cl^- и NO_3^- .

При условии $\mu_{\text{Cl}^-}^{(\text{ж})} > \mu_{\text{Cl}^-}^{(\text{т})}$ (химический потенциал Cl^- в жидкой фазе больше, чем в твердой) ионы Cl^- переходят из раствора в твердую фазу — адсорбируются на твердой поверхности до тех пор, пока на границе раздела фаз не возникнет необходимый для равновесия скачок потенциала. Поверхность кристалла приобретает при этом отрицательный заряд.

Согласно правилу адсорбции (правилу Фаянса — Панета) на кристалле адсорбируются ионы, образующие с ионами кристалла труднорастворимые соединения и изоморфные кристаллу (т. е. способные достраивать его кристаллическую решетку).

В рассматриваемом случае адсорбция ионов Cl^- происходит за счет химических сил, приводящих к прочному присоединению их к кристаллу. Оставшиеся в растворе ионы K^+ электростатически притягиваются к поверхности и восстанавливают нарушенную электронейтральность системы.

Однако прочно к поверхности ионы K^+ не присоединяются (они образуют с поверхностью растворимые соединения), а так как их концентрация около поверхности больше, чем в растворе, то они диффундируют в сторону меньшей концентрации, т. е. от поверхности в раствор. На поверхности кристалла $AgCl$ возник двойной электрический слой (рис. 36), состоящий из внутренней обкладки, или адсорбционного слоя (ионы Cl^-), и наружной обкладки, или слоя противоионов (ионы K^+). Часть противоионов связана с поверхностью относительно прочно и входит в плотный слой; остальные противоионы, совершающие тепловое движение около поверхности, составляют диффузную часть ДЭС (диффузный слой). Распределение противоионов между плотной и диффузной частями ДЭС определяется соотношением между электростатическим притяжением ионов к поверхности и их диффузией в раствор; последняя определяется тепловым движением ионов и зависит от разности концентраций в ДЭС и объеме раствора.

Очевидно, если при реакции между $AgNO_3$ и KCl взять в избытке $AgNO_3$, то внутренняя обкладка ДЭС будет состоять из ионов серебра, а противоионами будут NO_3^- .

Примером ДЭС, образованного путем поверхностной диссоциации, является ДЭС, возникающий на поверхности стекла в воде за счет перехода в раствор катионов (Na^+ , K^+ и др.); таким образом, поверхность стекла в воде заряжается отрицательно.

Растворение материала поверхности и возникновение на ней ДЭС можно вызвать, добавив в раствор вещество, способное реагировать с поверхностью. Например, амфотерный гидроксид алюминия в присутствии кислоты заряжается положительно, в щелочной среде его поверхность приобретает отрицательный заряд.

§ 2. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

В пределах ДЭС действует электрическое поле, интенсивность которого характеризуется значением потенциала.

На рис. 36 изображено изменение потенциала в ДЭС на кристалле $AgCl$ с увеличением расстояния от поверхности. Потенциал на поверхности частицы ϕ_0 называется *термодинамическим потен-*

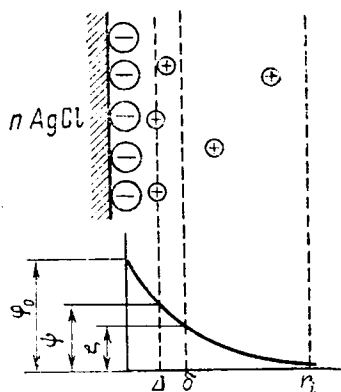


Рис. 36. Строение ДЭС и падение потенциала с расстоянием

циалом. Он характеризует скачок потенциала на поверхности раздела между фазами.

Ионы первого слоя противоионов (плотного слоя) приближаются к поверхности на расстояние, определяемое их собственными размерами. Воображаемая поверхность, проведенная через центры первого слоя противоионов, называемая плоскостью максимального приближения, расположена на расстоянии Δ порядка молекулярных размеров; потенциал плоскости максимального приближения обозначим ψ .

Смещение фаз в дисперсной системе относительно друг друга, вызванное внешними силами (например, электрическим полем), происходит по поверхности скольжения, которая не всегда совпадает с плоскостью максимального приближения и может быть расположена на большем расстоянии δ от поверхности. Потенциал на поверхности скольжения называется *электрокинетическим* или ζ -потенциалом; его можно рассчитать, измерив скорость относительного смещения фаз в электрокинетических явлениях.

Электрокинетический потенциал является важной характеристикой ДЭС.

Как видно из рис. 36, его значение зависит от числа нескомпенсированных на поверхности скольжения зарядов адсорбционного слоя, т. е. от числа ионов в диффузном слое. Падение потенциала в плотном слое имеет линейный характер (по аналогии с двойным слоем плоского конденсатора).

В диффузной части ДЭС для слабозаряженной поверхности изменение потенциала с расстоянием подчиняется экспоненциальной зависимости

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\kappa x}, \quad (\text{IV.1})$$

где φ_0 — потенциал поверхности; κ — параметр Дебая; $1/\kappa = r_i$ — характеристическая толщина ионной атмосферы; x — расстояние от поверхности.

Очевидно, при $x = 1/\kappa = r_i$ $\varphi = \varphi_0/e$.

Смысл величины r_i тот же, что в теории сильных электролитов: она практически ограничивает действие электрического поля поверхности — потенциал поля на расстоянии $x = r_i$ убывает в e раз, при $x > r_i$ стремится к нулю.

Толщина двойного электрического слоя и значение электрокинетического потенциала зависят от концентрации электролита в растворе. Из теории Дебая — Гюккеля для сильных электролитов известно, что

$$\kappa = \sqrt{\frac{2nz^2e^2}{\epsilon\epsilon_0 kT}}, \quad (\text{IV.2})$$

где n — концентрация электролита; z — валентность; e — заряд электрона; k — константа Больцмана; ϵ — диэлектрическая проницаемость; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Из (IV.2) следует, что с увеличением концентрации, а особенно с увеличением валентности ионов, радиус ионной атмосферы должен уменьшаться.

Изменение толщины ДЭС при добавлении электролита к раствору объясняется тем, что при этом в растворе изменяется соотношение между влиянием электростатического притяжения и диффузии, определяющими распределение ионов в наружной обкладке двойного слоя (рис. 36):

1) диффузия противоионов в раствор уменьшается, так как уменьшается разность концентраций между диффузным слоем и раствором. Соответственно уменьшается и число ионов в диффузной части ДЭС, большее число противоионов будет находиться в плотном слое; это приведет к падению электрокинетического потенциала (рис. 37);

2) ионы наружной обкладки ДЭС могут заменяться другими одноименными ионами, добавляемыми в раствор. Это явление

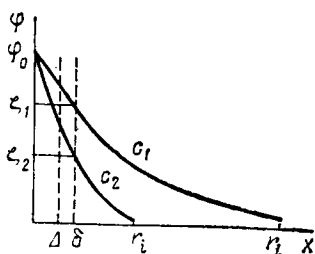


Рис. 37. Влияние концентрации ионов на строение ДЭС ($c_2 > c_1$)

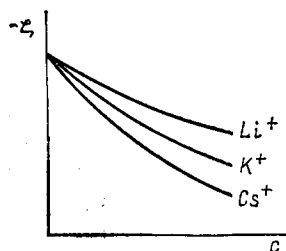
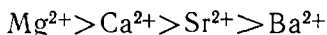
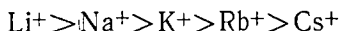


Рис. 38. Влияние концентрации и радиуса одновалентных ионов на электрокинетический потенциал

ионного обмена (или обменной адсорбции) также приводит к сокращению радиуса ионной атмосферы.

Способность ионов к обмену зависит от их гидратации и валентности. По способности к гидратации ионы одинаковой валентности располагаются в лиотропные ряды:



В приведенных рядах слева направо растет радиус иона r и его способность поляризоваться в электрическом поле (α), одновременно уменьшается гидродинамический объем — объем иона вместе с гидратной оболочкой.

Если любой последующий член лиотропного ряда попадает за счет теплового движения в диффузный слой (например, ион K^+ попадает в пределы диффузного слоя, состоящего из ионов Na^+),

то вследствие нарушенной электронейтральности ДЭС один из ионов должен уйти в раствор. Очевидно, в раствор уйдет тот ион, который испытывает меньшее электростатическое притяжение к заряженной поверхности. В нашем примере происходит замена ионов Na^+ на ионы K^+ в наружной обкладке ДЭС; последние сильнее притягиваются к поверхности, могут подойти к ней ближе; толщина ДЭС и число противоионов в диффузном слое уменьшаются — соответственно уменьшается и ζ -потенциал.

Влияние концентрации и радиуса одновалентных ионов на электрокинетический потенциал изображено на рис. 38.

Способность к обменной адсорбции возрастает с увеличением валентности иона.

Многовалентные ионы могут не только уменьшить величину электрокинетического потенциала, но и изменить его знак, т. е.

произвести перезарядку поверхности. Это объясняется их высокой специфической адсорбционной способ-

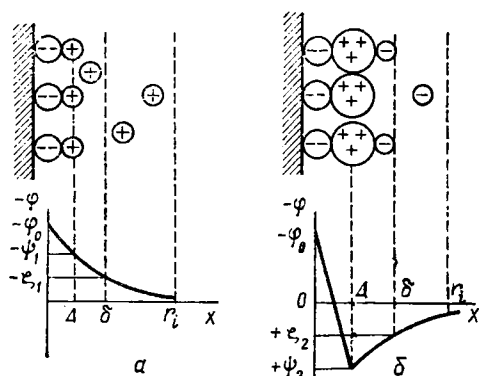


Рис. 39. Строение ДЭС на поверхности стекла в воде до перезарядки (а) и после перезарядки поверхности трехвалентными ионами (б)

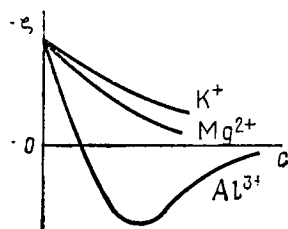


Рис. 40. Влияние валентности ионов на зависимость $\zeta(c)$

ностью, приводящей к сверхэквивалентной адсорбции.

Рассмотрим перезарядку поверхности стекла в воде ионами Al^{3+} (добавим в раствор AlCl_3). После замены одновалентных противоионов на ионы Al^{3+} последние, сильно электростатически притягиваясь к поверхности, нейтрализуют ее заряд; затем происходит специфическая сверхэквивалентная адсорбция ионов Al^{3+} на поверхности, приводящая к появлению на ней избыточного положительного заряда. Последний компенсируется отрицательными противоионами из раствора (например, Cl^-), и на поверхности стекла возникает новый ДЭС с положительной внутренней обкладкой и отрицательным слоем противоионов.

Изменение строения ДЭС при перезарядке поверхности изображено на рис. 39. В исходном ДЭС (до перезарядки) в плоскости максимального приближения были одновалентные катионы, ψ_1 -потенциал, а также и ζ_1 -потенциал имели отрицательный знак (как и потенциал поверхности ϕ_0) (рис. 39,а).

В новом ДЭС (после перезарядки) φ_0 не изменился; в плоскости максимального приближения теперь находятся ионы Al^{3+} в сверхэквивалентном количестве (рис. 39,б). Очевидно, новый потенциал плоскости максимального приближения φ_2 , а также и новый электрокинетический потенциал ζ_2 имеют положительный знак.

Изменение электрокинетического потенциала с изменением концентрации ионов разных валентностей изображено на рис. 40.

§ 3. ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Наличие ДЭС (зарядов) на границе раздела фаз обуславливает появление у дисперсных систем электроповерхностных свойств. Изучение их позволяет установить, в частности, связь состава и свободной поверхностной энергии с электрическими характеристиками поверхностного слоя. Это возможно с помощью электрокапиллярных явлений.

Связь между поверхностным натяжением и зарядом поверхности удобно изучать на границе ртути с растворами электролитов, так как здесь можно измерять обе эти величины (для твердых поверхностей отсутствуют прямые методы измерения σ).

Получающиеся зависимости σ — φ называются электрокапиллярными кривыми (ЭКК) и имеют вид параболы; ЭКК в растворе индифферентного электролита представлена на рис. 41.

Основное уравнение электрокапиллярности дает связь σ с электрическими величинами:

$$d\sigma = -qd\varphi - RT\Sigma\Gamma_i d \ln c_i, \quad (IV.3)$$

где q — поверхностный заряд; φ — потенциал ртутного электрода; Γ_i — удельная адсорбция i -го компонента; c_i — концентрация i -го компонента.

В растворе индифферентного электролита постоянного состава уравнение (IV.3) приобретает более простой вид:

$$d\sigma = -qd\varphi, \quad (IV.4)$$

откуда

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = -q; \quad (IV.5)$$

$$\frac{d^2\sigma}{d\varphi^2} = -\frac{dq}{d\varphi} = C. \quad (IV.6)$$

Здесь C — дифференциальная емкость. Потенциал, соответствующий максимуму электрокапиллярной кривой, называется потенциалом нулевого заряда ($\varphi_{н.з}$); при $\varphi = \varphi_{н.з}$ заряд поверхности $q=0$, а $\sigma = \sigma_{\max}$ (рис. 41). Появление зарядов на поверхности (положительных — слева от $\varphi_{н.з}$ и отрицательных — справа от $\varphi_{н.з}$) приводит к уменьшению σ , так как эти одноименные заряды, от-

талкиваясь, стремятся увеличить поверхность, т. е. действуют против силы поверхностного натяжения и ее уменьшают.

Форма электрокапиллярной кривой и положение $\varphi_{н.з}$ могут измениться при специфической адсорбции ионов на поверхности ртути. Особенно характерны эти изменения в случае адсорбции ионов ПАВ.

Специфическая адсорбция анионов (рис. 42, кривая 1) происходит преимущественно в области положительных зарядов по-

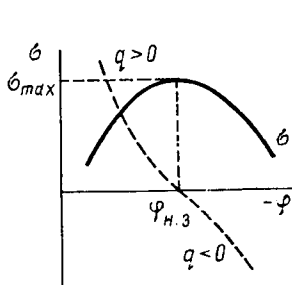


Рис. 41. Электрокапиллярная кривая в растворе индифферентного электролита

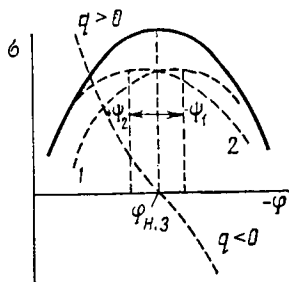


Рис. 42. Изменение формы электрокапиллярной кривой при специфической адсорбции анионов (кривая 1) и катионов (кривая 2)

верхности, причем электрокапиллярный максимум снижается (в согласии с уравнением Гиббса) по сравнению с раствором индифферентного электролита.

После нейтрализации поверхности происходит сверхэквивалентная адсорбция анионов, и в плоскости максимального приближения возникает дополнительный скачок потенциала $-\psi_1$ (рис. 43,а), который приводит к смещению $\varphi_{н.з}$ вправо: новый потенциал нулевого заряда

$$\varphi'_{н.з} = \varphi_{н.з} + (-\psi_1). \quad (\text{IV.7})$$

Аналогичная картина наблюдается при специфической адсорбции катионов: адсорбция идет в основном в области отрицательных зарядов и снижает электрокапиллярный максимум (см. рис. 42, кривая 2). Сверхэквивалентная адсорбция катионов в плоскости максимального приближения приводит к появлению дополнительного скачка потенциала $+\psi_2$ (рис. 43,б); тогда $\varphi_{н.з}$ сместится влево, так как

$$\varphi'_{н.з} = \varphi_{н.з} + \psi_2. \quad (\text{IV.8})$$

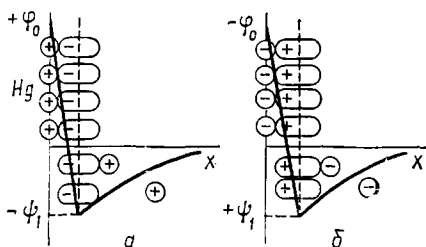


Рис. 43. Изменение структуры ДЭС при специфической адсорбции анионов (а) и катионов (б)

По изменению формы электрокапиллярной кривой можно судить о поверхностной активности ПАВ и их адсорбционной способности.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Работа 10. Исследование электроповерхностных свойств границы раздела ртуть—раствор

Зависимость между поверхностным натяжением σ и потенциалом поверхности ϕ называется *электрокапиллярной кривой* (ЭКК).

ЭКК на ртути в растворе электролита измеряют на установке (рис. 44,а), состоящей из капиллярного электрометра, измерительной схемы и горизонтального микроскопа (катетометра).

Капиллярное давление в коническом капилляре 8 (рис. 44,б) уравнивается гидростатическим давлением столба ртути вы-

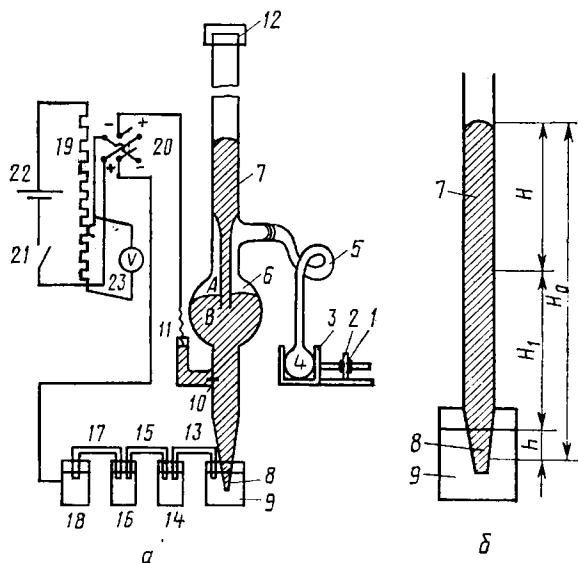


Рис. 44. Схема установки для измерения ЭКК на ртути в растворе электролита:

1 — гайка; 2 — зажим; 3 — винт; 4 — резиновая груша; 5 — трубка; 6 — стеклянный шар; 7 — трубка для измерения давления; 8 — стеклянный капилляр с ртутью; 9, 14 — исследуемый раствор; 10 — платиновая проволока, впаянная в стекло; 11 — стеклянный отросток; 12 — защитный стаканчик; 16 — раствор хлористого калия; 13, 15, 17 — электролитические ключи; 18 — каломельный электрод; 19 — реостат; 20, 21 — переключатели; 22 — щелочной аккумулятор; 23 — вольтметр

сотой $H_0 = H + H_1 + h$, где H — измеряемая высота столба ртути от нуля шкалы; H_1 — расстояние от нуля до поверхности электролита; h — расстояние от поверхности электролита до вершины мениска ртути в капилляре.

Условие равновесия для определенного сечения капилляра (пренебрегая конусностью капилляра), выражают уравнением

$$\frac{2\sigma}{r} \cos \theta = \rho_1 H + \rho_1 H_1 + h(\rho_1 - \rho_2), \quad (\text{IV.9})$$

где r — радиус капилляра; $r \cong R \cos \theta$; R — радиус мениска ртути; θ — краевой угол раствора на стекле ($\cos \theta \rightarrow 1$, так как $\theta \rightarrow 0$); ρ_1 и ρ_2 — плотность ртути и раствора.

При удерживании мениска ртути в определенном сечении капилляра за счет изменения высоты столба ртути H соблюдается постоянство величин H_1 , h и r и, как следует из уравнения (IV.9), линейная зависимость между величинами σ и H :

$$H = a\sigma + b, \quad (\text{IV.10})$$

где a и b — константы.

В связи с этим вид зависимости $H = f(\varphi)$ аналогичен $\sigma = f(\varphi)$.

В капиллярном электрометре (рис. 44), повышая давление в трубках 5 и 6 с помощью устройства 1—4, передавливают ртуть в трубку 7, которая служит для измерения давления, уравновешивающего капиллярное давление ртути в стеклянном капилляре 8, погруженном в исследуемый раствор 9. Электрический контакт с ртутью в капилляре осуществляется через платиновую проволоку 10, впаянную в стекло, и ртуть в отростке 11.

Порядок выполнения работы. Наполняют сосуды 9, 14 и электролитический ключ 13 0,1 н. раствором Na_2SO_4 . Промывают капилляр 8, выдавливая из него несколько капель ртути и засасывая раствор грушей 4*.

Фокусируют микроскоп на капилляр 8 и устанавливают его на определенном уровне шкалы. Переключателем 20 сообщают ртути в капилляре потенциал каломельного электрода.

Выбрав какое-либо деление на шкале микроскопа, подводят к нему мениск ртути в капилляре посредством груши 4, отмечая высоту H в трубке 7. Реостатом 19 последовательно задают ряд значений разности потенциалов, начиная от $\varphi = -1,1$ В (н. к. э.) до $\varphi = 0,2$ В (н. к. э.) через каждые 0,1 В, и измеряют соответствующие им величины H , подводя каждый раз мениск ртути в капилляре 8 к выбранному делению на шкале микроскопа.

Вблизи максимума ЭКК измерение величины H проводят через каждые 0,05 В. Затем повторяют измерения в обратном направлении, устанавливая разности потенциалов в промежутках между выбранными ранее значениями. Закончив измерения, промывают капилляр 8, сосуды 9, 14 и ключ 13 бидистиллятом.

Аналогично измеряют ЭКК в других исследуемых растворах. Полученные данные записывают в табл. IV.1.

* В перерыве между измерениями капилляр 8 должен находиться в бидистиллированной воде; все растворы готовят на бидистилляте.

Особое внимание следует уделять чистоте ртути, реактивов и стеклянных частей установки.

Таблица IV.1

Экспериментальные данные

φ (н. к. э.), В	H , м	σ , Дж/м ²

Для расчета σ определяют постоянную a в уравнении (IV.10) по двум стандартным точкам (при двух значениях φ) с известным значением σ и строят ЭКК в координатах $\sigma=f(\varphi)$; расчет первой (и второй) производной целесообразно проводить с помощью ЭВМ, так как при графической обработке ЭКК трудно избежать погрешностей.

Работа 11. Исследование адсорбции ПАВ на поверхности ртути методом электрокапиллярных кривых

Цель работы состоит в определении величины предельной адсорбции Γ_{∞} и молекулярных характеристик адсорбционного слоя (толщины слоя δ и площади, занимаемой молекулой S_0).

Приготавливают растворы различной концентрации исследуемого ПАВ, применяя в качестве растворителя 0,1 н. раствор сульфата

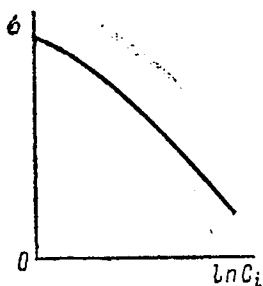


Рис. 45. Зависимость $\sigma=f(\ln c_i)$

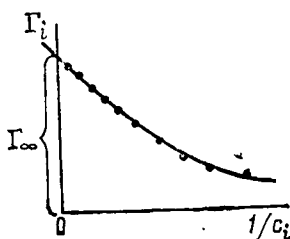


Рис. 46. Зависимость $\Gamma_i = f\left(\frac{1}{c_i}\right)$

та натрия в бидистилляте (концентрация ПАВ c_i должна быть меньше критической концентрации мицеллообразования). Измеряют ЭКК по методу, описанному в работе 10.

Путем обработки ЭКК строят зависимость $\sigma=f(\ln c_i)$ (рис. 45), из которой рассчитывают $\Delta\sigma/\Delta \ln c_i$. Используя уравнение электрокапиллярности (IV.3), строят изотерму адсорбции $\Gamma_i=(c_i)$ и находят зависимость $\Gamma_i=f(1/c_i)$ (рис. 46). Экстраполируя

линейный участок кривой к величине $1/c_i=0$, определяют $\Gamma_i = \Gamma_\infty$ — предельную адсорбцию, из которой рассчитывают

$$S_0 = 1/\Gamma_\infty N \text{ и } \delta = \Gamma_\infty M/\rho.$$

Работа 12. Определение потенциала плоскости максимального приближения (ψ) из данных по адсорбции

Потенциал плоскости максимального приближения не может быть измерен электрическими методами. Однако, если получить экспериментальную изотерму адсорбции ионогенного ПАВ (например, олеата натрия, натриевых солей некоторых алкилсульфокислот и т. п.) из его водного раствора на гидрофобном, практически не заряженном в воде порошке (например, угле, графите), можно с большой достоверностью рассчитать ψ -потенциал.

Действительно, поверхностная плотность зарядов ρ_s (Кл/м²) может быть рассчитана по формуле

$$\rho_s = \Gamma z e N_A f, \quad (\text{IV.11})$$

где Γ — значение удельной адсорбции (из адсорбционных данных), моль/м²; z — валентность диссоциирующего иона в молекуле ПАВ; e — заряд электрона; N_A — постоянная Авогадро; f — коэффициент активности ионов.

Для ПАВ типа олеата натрия, солей сульфокислот, ведущих себя в растворе как сильные электролиты при небольших концентрациях (меньше критической концентрации мицеллообразования), коэффициент активности $f=1$.

Поверхностная плотность зарядов ρ_s связана с потенциалом поверхности ϕ_0 соотношением

$$\rho_s = \sqrt{2\epsilon\epsilon_0 n k T} \left[\exp\left(\frac{ze\phi_0}{2kT}\right) - \exp\left(-\frac{ze\phi_0}{2kT}\right) \right]. \quad (\text{IV.12})$$

Так как заряд на поверхности частиц создается адсорбированными ионами ПАВ, можно ϕ_0 считать равным ψ .

Для небольших потенциалов ($\phi_0 < 25$ мВ) уравнение (IV.12) можно упростить:

$$\rho_s = \sqrt{2\epsilon\epsilon_0 n k T} \frac{ze\psi}{kT}, \quad (\text{IV.13})$$

откуда

$$\psi = \frac{kT\rho_s}{\sqrt{2\epsilon\epsilon_0 n k T} z^2 e^2}. \quad (\text{IV.14})$$

Используя зависимость $\kappa = \sqrt{\frac{2ne^2 z^2}{\epsilon\epsilon_0 k T}}$, из уравнения (IV.14) получим расчетную формулу для ψ :

$$\psi = \frac{\rho_s}{\epsilon\epsilon_0 \kappa}. \quad (\text{IV.15})$$

Найденное таким образом значение потенциала плоскости максимального приближения, близкое к ϕ_0 -потенциалу поверхности, может быть использовано для расчета потенциальных кривых взаимодействия частиц, характеризующих устойчивость дисперсной системы (см. гл. VII).

Полученную зависимость $\psi - c_{\text{ПАВ}}$ полезно сравнить с экспериментально найденной $\xi - c$ (см. работы 14 и 16).

Из сравнения значений ψ - и ξ -потенциалов, найденных для одной системы, можно получить информацию о толщине гидродинамически неподвижного слоя на границе раздела фаз.

Порядок выполнения работы. Готовят растворы ПАВ 5—7 различных концентраций (по 50 см³), помещают в них равные навески угля (по 1 г) и выдерживают для достижения адсорбционного равновесия. После центрифугирования определяют равновесную концентрацию ПАВ в растворе с помощью интерферометра ИТР-2 по предварительно полученной калибровочной кривой (см. работу 9). Экспериментальные данные записывают в таблицу, приведенную в работе 9 (табл. III.4).

Рассчитывают и строят изотерму адсорбции и определяют предельную адсорбцию Γ_{∞} . Последнюю надо выразить в моль/м², для чего необходимо рассчитать удельную поверхность адсорбента $S_{\text{уд}}$ (м²/кг). Она определяется в отдельном опыте по адсорбции из раствора молекул ПАВ с известным значением S_0 — площади, приходящейся на одну молекулу.

По уравнению (IV.15) рассчитывают ψ -потенциалы для разных концентраций ПАВ и строят зависимость $\psi - c_{\text{ПАВ}}$.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ГЛАВЕ IV

Работы гл. IV являются достаточно сложными и трудоемкими и выполняются студентами, ведущими исследовательскую работу и занимающимися по индивидуальному плану. Задания для выполнения этих работ даются преподавателем. Как правило, работы 10, 11 и 12 выполняются в комплексе с другими работами по индивидуальным заданиям (например, работа 12 выполняется вместе с изучением адсорбции ПАВ и т. д.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. — Л.: Химия, 1974.
2. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1975.
3. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. — М.: Высшая школа, 1983.
4. Кравцов В. И. и др. Руководство к практическим работам по электрохимии. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1979.
5. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. Теоретическая электрохимия. — Л.: Химия, 1981.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Системы, имеющие размеры частиц дисперсной фазы 10^{-7} — 10^{-9} м в коллоидных и 10^{-5} — 10^{-6} м в грубодисперсных системах, могут быть получены двумя путями: конденсацией молекул и дроблением более крупных частиц до нужной степени дисперсности.

Основным свойством лиофобных дисперсных систем является их принципиальная термодинамическая неравновесность, связанная с большим запасом свободной поверхностной энергии на развитой межфазной поверхности раздела. Поэтому в них самопроизвольно протекает процесс слипания частиц дисперсной фазы — коагуляции.

Для придания частицам устойчивости против слипания — агрегативной устойчивости — необходимо создание на поверхности частиц защитных слоев: двойных электрических слоев (ДЭС), приводящих к возникновению электростатического отталкивания (ионно-электростатический фактор устойчивости), а также сольватных и адсорбционно-сольватных слоев, препятствующих в силу своих особых структурно-механических свойств соприкосновению и слипанию частиц (структурный фактор стабилизации).

Наряду с агрегативной устойчивостью говорят об устойчивости седиментационной — против оседания частиц под действием силы тяжести. Препятствует оседанию частиц диффузия, стремящаяся распределить их равномерно во всем объеме системы и удерживающая достаточно мелкие частицы (размером менее 10^{-6} м) во взвешенном состоянии.

§ 1. ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ПУТЕМ КОНДЕНСАЦИИ

Конденсационный путь образования дисперсных систем связан с выделением новой фазы из гомогенной системы, находящейся в метастабильном состоянии, например кристаллизация из пересыщенного раствора, конденсация пересыщенного пара и т. п. Этот процесс протекает в том случае, если химический потенциал вещества в новой (стабильной) фазе меньше, чем в старой, метастабильной ($\mu_2 < \mu_1$). Однако этот выгодный в конечном счете процесс проходит через стадию, требующую затраты работы, — стадию образования зародышей новой фазы, отделенных от старой фазы поверхностью раздела. Условия для возникновения зародышей новой фазы возникают в метастабильной системе в местах, где образуются местные пересыщения — флуктуации плотности (концентрации) достаточной величины. Радиус равновесного зародыша новой фазы связан со степенью пересыщения известной зависимостью (для жидкой капельки, образующейся в пересыщенном

паре):

$$r_0 = \frac{2\sigma v_m}{RT \ln(p_{\text{пер}}/p_{\text{нас}})}, \quad (\text{V.1})$$

где σ и v_m — поверхностное натяжение и молярный объем жидкой капельки; $p_{\text{пер}}$ и $p_{\text{нас}}$ — упругости пересыщенного и насыщенного пара соответственно.

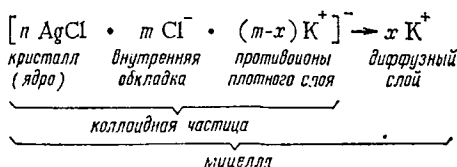
Из уравнения (V.1) видно, что для образования зародыша новой фазы необходимо пересыщение $p_{\text{пер}}/p_{\text{нас}} > 1$. Чем больше степень пересыщения, тем меньше равновесный размер зародыша, тем легче он образуется.

Размеры образующихся частиц зависят от условий проведения процесса конденсации, в принципе — от соотношения между скоростями двух одновременно идущих процессов: образования зародышей и роста их. Для получения мелких частиц (т. е. частиц дисперсной фазы в будущей дисперсной системе) необходимо значительное преобладание скорости первого процесса над скоростью второго. Практически такие условия создаются либо в весьма разбавленных растворах реагирующих веществ, либо, наоборот, в достаточно концентрированных растворах, когда образуется сразу много зародышей кристаллизации, не успевающих вырасти до больших размеров. В первом случае образуется золь (коллоидная система), во втором получается мелкокристаллический осадок, который можно в определенных условиях перевести в коллоидный раствор.

Химическая конденсация. Если при химической реакции образуется трудно растворимое соединение, то оно при определенных условиях может быть получено в виде коллоидного раствора. Для этого нужно, во-первых, вести реакцию в разбавленном растворе, чтобы скорость роста кристаллических частиц была невелика, тогда частицы получатся мелкие (10^{-7} — 10^{-9} м) и системе будет обеспечена седиментационная устойчивость; во-вторых, одно из реагирующих веществ взять в избытке, чтобы на поверхности кристалла мог образоваться ДЭС — основной фактор агрегативной устойчивости.

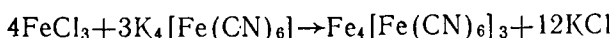
Рассмотрим в качестве примера образование коллоидного раствора AgCl при избытке KCl . Тогда на поверхности кристаллов AgCl образуется двойной электрический слой, изображенный на рис. 36.

Кристалл вместе с двойным электрическим слоем называется *мицеллой*. Ее строение принято изображать в виде формулы. Для рассмотренного выше случая формула мицеллы может быть написана в следующем виде:

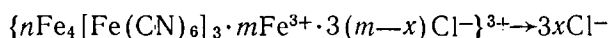


Таким образом, коллоидная частица имеет заряд, а мицелла электронейтральна.

Коллоидный раствор берлинской лазури получается по следующей реакции:



Если в избытке взят хлорид железа (III), формула мицеллы должна быть написана в следующем виде:



В случае, когда валентности ионов внутренней и наружной обкладки неодинаковы, нужно в формуле поставить коэффициент, уравнивающий эти валентности (как, например, это сделано в формуле мицеллы золя берлинской лазури).

Физическая конденсация. В основе способа лежит конденсация молекул одного вещества — будущей дисперсной фазы в другом веществе — будущей дисперсионной среде. Практически это может быть осуществлено различными путями, например пропусканием паров одного вещества в другое.

Одним из примеров физической конденсации является метод замены растворителя: раствор какого-либо вещества постепенно, при перемешивании, прибавляют к жидкости, в которой это вещество нерастворимо. При этом происходит конденсация молекул и образование коллоидных частиц.

Таким способом можно получить гидрозоли серы, фосфора, канифоли, антрацена и других веществ, вливая их спиртовые растворы в воду. Частицы дисперсной фазы в таких золях получают заряженными отрицательно, строение ДЭС недостаточно известно.

§ 2. ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ПУТЕМ ДРОБЛЕНИЯ

Механическое дробление. Механическое дробление осуществляется в различного рода мельницах (для получения коллоидной дисперсности применяют коллоидные мельницы), с помощью ультразвука, в вольтовой дуге (для получения золь металлов) и т. д.

Дробление до частиц малых размеров требует большой затраты работы, так как поверхность раздела между фазами в таких системах должна быть очень велика. Образующиеся при дроблении частицы имеют тенденцию к самопроизвольному слипанию (коагуляции), поэтому дробление следует проводить в дисперсионной среде в присутствии стабилизаторов — ионов или поверхностно-активных веществ.

Дробление в присутствии ПАВ требует меньшей затраты работы. Эффект значительного понижения сопротивляемости твердых тел разрушению в результате адсорбции ПАВ был обнаружен П. А. Ребиндером и получил название *адсорбционного понижения прочности*.

Физико-химическое дробление осадков (пептизация). Пептизацией называют дробление рыхлых осадков, в которых имеются отдельные частицы дисперсной фазы, разделенные прослойками дисперсионной среды. Их непосредственному соприкосновению мешают либо двойные электрические слои, либо сольватные оболочки на поверхности частиц. Они обеспечивают отталкивание частиц на близких расстояниях, тогда как на более далеких преобладают силы межмолекулярного притяжения, не дающие частицам разойтись за счет теплового движения.

Перевести такой осадок в коллоидный раствор (пептизировать его) можно тремя способами:

1. **Адсорбционная пептизация:** в этом случае отталкивание частиц осадка друг от друга вызывается ДЭС, образующимися на поверхности частиц за счет адсорбции ионов добавляемого электролита-пептизатора.

Например, к рыхлому свежему осадку гидроксида железа (III) прибавляют в качестве пептизатора раствор хлорида железа (III). Ионы Fe^{3+} , адсорбируясь на поверхности частиц $Fe(OH)_3$, способствуют образованию ДЭС; последние вызывают отталкивание частиц осадка и переводят их в раствор.

2. **Пептизация путем поверхностной диссоциации** связана с образованием ДЭС методом поверхностной диссоциации. Пептизатор здесь способствует процессу диссоциации с поверхности, вызывая образование растворимых соединений на поверхности частиц (например, при добавлении кислоты или щелочи к амфотерному гидроксиду алюминия).

3. **Пептизация путем промывания осадка** применяется в том случае, когда на поверхности частиц в осадке есть двойные электрические слои, но они сжаты вследствие большой концентрации электролита. При промывании такого осадка водой концентрация электролита в нем уменьшится, двойные слои увеличат свою толщину; силы электростатического отталкивания между частицами будут действовать на более далеких расстояниях и вызовут коллоидное растворение осадка.

Обычно в раствор переводится не весь осадок, а некоторая его часть, величина которой зависит от соотношения между количеством взятого осадка и концентрацией пептизатора. Максимальное количество перешедшего в раствор осадка соответствует некоторой средней концентрации пептизатора (рис. 47). Повышение

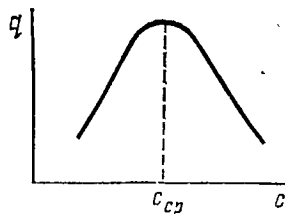


Рис. 47. Зависимость массы пептизированного осадка от концентрации пептизатора (электролита), навеска осадка $m = \text{const}$

концентрации пептизатора-электролита выше $c_{\text{ср}}$ вызывает сжатие ДЭС на поверхностях частиц и уменьшает расстояния, на которых действуют силы электростатического отталкивания. В результате эффект пептизации уменьшается.

Следует иметь в виду, что в некоторых случаях дисперсные системы могут образовываться путем самопроизвольного диспергирования дисперсной фазы в дисперсионной среде. Такие системы являются термодинамически равновесными и не требуют стабилизации; их называют лиофильными коллоидными системами.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Работа 13. Приготовление дисперсных систем

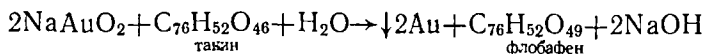
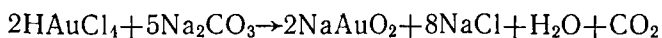
Цель работы — приготовление дисперсных систем, которые в дальнейшем могут быть использованы для исследования их электрокинетических свойств: определение знака заряда коллоидных частиц с помощью электрофореза (см. работу 16) и определение знака заряда на границе раздела твердое тело — жидкость с помощью электроосмоса (см. работу 14).

В отчет записывают метод приготовления коллоидного раствора (например, химическая конденсация, пептизация и т. п.), реакцию получения труднорастворимого соединения и формулу мицеллы, учитывая экспериментально найденный знак заряда коллоидных частиц.

1. Химическая конденсация

Реакции восстановления. 1. *Золь металлического золота.* Соль золота восстанавливают до металла при помощи танина. Для этого к 100 мл воды добавляют 4—5 капель 1%-ного раствора поташа или соды и раствор доводят до кипения. В кипящий раствор вводят около 2 мл свежеприготовленного насыщенного раствора танина, затем добавляют 0,1 мл 1%-ного раствора золотохлористоводородной кислоты. Получается розово-оранжевый золь металлического золота. От дополнительного введения 1—2 капель 1%-ного раствора золотохлористоводородной кислоты окраска углубляется до вишнево-красной.

При этом (в щелочной среде) протекают следующие реакции:

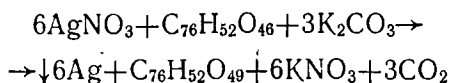


Внутреннюю обкладку ДЭС образуют ионы AuO_2^- , адсорбирующиеся на частицах золота.

2. *Золь металлического серебра.* Соль серебра восстанавливают танином в щелочной среде до металла. Для этого 2 мл 1,7%-ного раствора нитрата серебра AgNO_3 разбавляют до 100 мл водой,

вводят 1 мл 0,1%-ного раствора танина, а затем 3—4 капли 1%-ного раствора K_2CO_3 . Получается красно-коричневый отрицательный золь металлического серебра. При меньшем количестве танина золь окрашен в оранжево-желтый цвет.

В щелочной среде протекает следующая реакция:



Внутреннюю обкладку ДЭС образуют, вероятно, ионы OH^- , адсорбирующиеся на частицах серебра.

3. *Золь диоксида марганца.* Восстановление соли марганца ведут при помощи аммиака. 5 мл 1,5%-ного раствора $KMnO_4$ разбавляют водой до 100 мл и нагревают до кипения. В течение примерно 15 мин вводят небольшими порциями (приблизительно по 0,5 мл) 5 мл концентрированного раствора аммиака. Образуется красно-коричневый золь диоксида марганца.

4. *Золь диоксида марганца.* Соль марганца восстанавливают гипосульфитом. Для этого 5 мл 1,5%-ного раствора $KMnO_4$ разбавляют водой до 50 мл. В разбавленный раствор вводят по каплям 1,5—2 мл 1%-ного раствора $Na_2S_2O_3$. Образуется вишнево-красный золь диоксида марганца.

Реакции обмена. 5. *Золь берлинской лазури.* 0,1 мл насыщенного на холоду раствора $FeCl_3$ разводят в 100 мл воды. В разбавленный раствор вводят при взбалтывании 1 каплю 20%-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Образуется золь берлинской лазури синего цвета $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ — гексациано-(II) феррата железа (III).

6. *Золь берлинской лазури.* 0,5 мл 20%-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору добавляют при взбалтывании каплю насыщенного раствора $FeCl_3$. Образуется прозрачный, синего цвета золь берлинской лазури. От двух капель раствора $FeCl_3$ золь еще больше синет.

7. *Золь гексациано-(II)феррата меди (II) (железистосинеродистой меди).* 0,5 мл 20%-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ разбавляют до 100 мл водой. В разбавленный раствор прибавляют 3—4 капли 10%-ного раствора $CuSO_4$ при взбалтывании. Образуется красно-бурый золь $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

8. *Золь гексациано-(II)феррата кобальта.* 2 мл 20%-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ разбавляют водой до 100 мл. В этот раствор медленно, при взбалтывании, вводят 6—7 мл 0,1%-ного раствора $CoSO_4$. Образуется зеленого цвета золь гексациано-(II)феррата кобальта.

9. *Золь гексациано-(II)феррата серебра.* 2 мл 20%-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ разбавляют водой до 20 мл. К этому раствору добавляют каплями, при взбалтывании, 1 мл 1,7%-ного раствора $AgNO_3$. Образуется опалесцирующий, с зеленоватой окраской, золь гексациано-(II) феррата серебра.

10. *Золь иодида серебра.* 10 капель 1,7%-ного раствора $AgNO_3$ разбавляют водой до 100 мл и добавляют по каплям, при взбал-

тивании, 1 мл 1,7%-ного раствора KI. Образуется голубоватый опалесцирующий золь иодида серебра.

11. *Золь иодида серебра.* 10 мл 1,7%-ного раствора KI разбавляют до 100 мл водой и к разбавленному раствору добавляют при взбалтывании 10 капель 1,7%-ного раствора AgNO_3 . Образуется голубоватый опалесцирующий золь иодида серебра.

12. *Золь бромида серебра.* 15 капель 1,7%-ного раствора AgNO_3 разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору добавляют по каплям, при взбалтывании, 0,5 мл 1,2%-ного раствора KBr. Образуется голубоватый опалесцирующий золь AgBr,

13. *Золь бромида серебра.* 20 мл 1,2%-ного раствора KBr разбавляют водой до 100 мл. В разбавленный раствор вводят по каплям, при взбалтывании, 2 мл 1,7%-ного раствора AgNO_3 . Образуется голубоватый опалесцирующий золь AgBr.

Реакции гидролиза. 14. *Золь гидроксида железа (III).* К 100 мл кипящей воды прибавляют 3—4 капли насыщенного раствора FeCl_3 . При этом энергично протекает гидролиз хлорида железа (III) и появляющиеся молекулы гидроксида железа (III) конденсируются в коллоидные частицы. Образуется золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вишнево-красного цвета.

II. Физическая конденсация (замена растворителя)

15. *Золь канифоли.* К 50 мл воды добавляют при взбалтывании 10—15 капель 10%-ного раствора канифоли в этиловом спирте (из капельницы). Образуется золь канифоли в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

16. *Золь серы.* К 50 мл воды добавляют при взбалтывании 1 мл насыщенного (без нагревания) раствора серы в ацетоне (из капельницы). Образуется голубовато-белый опалесцирующий золь серы в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

17. *Золь серы.* К 50 мл воды добавляют при взбалтывании 4—5 мл насыщенного (без нагревания) раствора серы в этиловом спирте (из капельницы). Образуется голубоватый опалесцирующий золь серы в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

18. *Золь холестерина.* К 50 мл воды добавляют (из капельницы) при взбалтывании 1 мл насыщенного (без нагревания) раствора холестерина в этиловом спирте. Образуется опалесцирующий золь холестерина в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

19. *Золь антрацена.* К 50 мл воды добавляют (из капельницы) при взбалтывании 0,5 мл насыщенного раствора антрацена в этиловом спирте. Образуется бело-голубой опалесцирующий золь антрацена в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

20. *Золь парафина.* К 50 мл воды добавляют (из капельницы) при взбалтывании 1 мл насыщенного (без нагревания) раствора

парафина в этиловом спирте. Получается опалесцирующий золь парафина в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

III. Пептизация

Адсорбционная пептизация. 21. Золь гидроксида железа (III). Гидроксид железа (III) получают при взаимодействии хлорида железа (III) с аммиаком, для чего 1 мл насыщенного (без нагревания) раствора FeCl_3 разбавляют водой до 20 мл. К раствору FeCl_3 прибавляют концентрированный раствор аммиака и получают осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Осадок декантируют несколько раз водой для удаления электролитов и обрабатывают разбавленным раствором хлорида железа (III), для чего 2 мл его насыщенного раствора разводят водой до 100 мл. Образуется вишнево-красный золь гидроксида железа.

22. Золь гидроксида железа. Гидроксид железа (III) образуется при взаимодействии хлорида железа (III) с карбонатом аммония. С этой целью 2 мл насыщенного (без нагревания) хлорида железа (III) разбавляют водой до 50 мл. При энергичном взбалтывании в раствор вводят каплями 20%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ до тех пор, пока выпадающий гидроксид железа (III) перестает растворяться при взбалтывании. Для его пептизации прибавляют несколько капель насыщенного раствора FeCl_3 и сильно встряхивают колбу с раствором до полного исчезновения осадка.

23. Золь гидроксида железа (III). 1 мл насыщенного раствора хлорида железа (III) разбавляют водой до 10 мл и 1 мл разбавленного раствора вводят при взбалтывании в 25 мл 20%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Образуется красновато-бурый золь гидроксида железа (III).

24. Золь гидроксида алюминия. Гидроксид алюминия получают при взаимодействии хлорида алюминия с карбонатом аммония. Для этого 5 мл приблизительно 30%-ного раствора AlCl_3 разбавляют водой до 100 мл. К этому раствору прибавляют по каплям, при энергичном встряхивании, около 3 мл 20%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ до тех пор, пока выпадающий осадок гидроксида алюминия растворяется уже с трудом. При этом образуется бесцветный опалесцирующий золь гидроксида алюминия.

25. Золь гидроксида алюминия. 10 мл 20%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору добавляют при взбалтывании 5 капель (около 0,2 мл) 30%-ного раствора AlCl_3 . Образуется бесцветный опалесцирующий золь гидроксида алюминия.

26. Золь гидроксида хрома (III). Гидроксид хрома (III) получают в результате взаимодействия хлорида хрома (III) с карбонатом аммония. Для этого 10 мл 2%-ного раствора CrCl_3 разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору прибавляют по каплям, при встряхивании, около 5,0 мл 20%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ до тех пор, пока выпадающий осадок гидроксида бу-

дет растворяться уже с трудом. Образуется мутновато-зеленый золь гидроксида хрома (III).

27. *Золь гидроксида хрома (III)*. 10 мл 20%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ разбавляют водой до 100 мл. К этому раствору добавляют 2 мл 2%-ного раствора CrCl_3 . Получается мутновато-зеленый золь гидроксида хрома (III).

28. *Золь фосфата железа (III)*. 5 мл насыщенного раствора FeCl_3 разбавляют водой до 50 мл. К этому раствору прибавляют по каплям, при взбалтывании, 10%-ный раствор Na_2HPO_4 до тех пор, пока не перестанет растворяться выпадающий фосфат железа (III). Образуется зеленовато-белесый золь фосфата железа (III).

29. *Золь фосфата алюминия*. 5 мл 30%-ного раствора AlCl_3 разбавляют водой до 100 мл. К этому раствору прибавляют по каплям, при взбалтывании, 10%-ный раствор Na_2HPO_4 до тех пор, пока появляющиеся хлопья фосфата алюминия не будут растворяться с трудом. Образуется бесцветный золь фосфата алюминия.

30. *Золь фосфата свинца*. 20 мл 0,2%-ного раствора PbCl_2 разбавляют водой до 100 мл. К этому раствору добавляют 1 каплю 10%-ного раствора Na_2HPO_4 . Выпадающий фосфат пептизируется при взбалтывании избытком хлорида свинца и образуется золь фосфата свинца.

31. *Золь фосфата серебра*. 10 капель 1,7%-ного раствора AgNO_3 разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору добавляют при взбалтывании 5 капель 10%-ного раствора Na_2HPO_4 . Выпадающий осадок фосфата серебра пептизируется при встряхивании избытком нитрата серебра с образованием золя.

32. *Золь молибдата железа (III)*. 10 мл 2%-ного раствора K_2MoO_4 разбавляют водой до 100 мл и в этот раствор вводят 3 капли насыщенного раствора хлорида железа (III). Выпадающий молибдат железа (III) пептизируется при взбалтывании избытком молибдата калия с образованием золя.

33. *Золь молибдата свинца*. 10 мл насыщенного (без нагревания) раствора PbCl_2 разбавляют водой до 100 мл и в этот раствор вводят по каплям 1 мл 2%-ного раствора K_2MoO_4 . Осадок молибдата свинца пептизируется при взбалтывании с образованием опалесцирующего золя с золотым отливом.

34. *Золь берлинской лазури*. 1,5 мл 20%-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют водой до 100 мл и к этому раствору прибавляют 0,5 мл насыщенного раствора FeCl_3 . Выпавший осадок берлинской лазури переносят на фильтр, промывают водой и заливают на фильтре раствором щавелевой кислоты концентрации 0,05 кмоль/м³. Осадок быстро пептизируется щавелевой кислотой и через фильтр проходит синий золь берлинской лазури.

35. *Золь гексациано-(II)феррата меди (II)*. Смешивают 1 мл 20%-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с 5 мл 2%-ного раствора CuCl_2 . Выпавший осадок гексациано-(II)феррата меди (II) переносят на воронку с бумажным фильтром, промывают водой, переносят в колбу и заливают 1%-ным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. При взбалты-

вании получается красно-бурый золь гексациано-(II)феррата меди (II).

Пептизация путем отмывания осадка от электролитов.

36. *Золь берлинской лазури.* Получают пасту (осадок) берлинской лазури при добавлении к 5 каплям насыщенного раствора хлорида железа (III) 1 капли 20%-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Пасту слегка размешивают палочкой и разбавляют большим объемом воды. Получается синий золь берлинской лазури. При этом часть осадка остается нерастворенной.

37. *Золь гексациано-(II)феррата меди (II).* Получают осадок $Cu_2[Fe(CN)_6]$ смешением 1 мл 20%-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ с 5 мл 2%-ного раствора $CuCl_2$. Осадок переносят на бумажный фильтр и промывают водой. Сначала фильтрат бесцветен, затем начинает медленно проходить красно-бурый золь.

Пептизация за счет поверхностного растворения коллоидных частиц. 38. *Золь гидроксида железа (III).* Получают осадок гидроксида железа (III) действием аммиака на хлорид железа (III). Для этого 2 мл насыщенного раствора $FeCl_3$ разбавляют водой до 40 мл и в этот раствор добавляют концентрированный раствор аммиака до полного осаждения ионов Fe^{3+} . Осадок декантируют несколько раз водой для удаления электролитов и затем делят на две примерно равные порции, которые переносят в отдельные колбы.

а) 50 мл HCl концентрации 0,1 кмоль/ m^3 разбавляют до 100 мл водой, добавляют в одну из колб с осадком и взбалтывают; осадок полностью растворяется с образованием хлорида железа (III) (раствор желтого цвета);

б) 20 мл HCl концентрации 0,1 кмоль/ m^3 разбавляют до 100 мл водой и вносят во вторую колбу с осадком гидроксида железа (III). При встряхивании образуется золь вишнево-красного цвета.

Во втором случае, т. е. при недостатке HCl , для полного растворения осадка кислота реагирует только с поверхностными молекулами гидроксида железа (III). Продукт реакции $FeCl_3$ диссоциирует в поверхности коллоидных частиц с образованием двойного электрического слоя.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ГЛАВЕ V

В задание каждого студента должно входить приготовление золь разными методами (химической конденсации, заменой растворителя, пептизацией и т. д.).

Растворы для приготовления золь удобно держать в бутылках с нижним тубусом, соединенных с мерными бюретками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. — Л.: Химия, 1975.
2. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1974.
3. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, 1967.
4. Ребиндер П. А. — В кн.: Успехи коллоидной химии. — М.: Наука, 1973.

ГЛАВА VI

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

При действии внешнего электрического поля на дисперсные системы в последних наблюдается движение фаз относительно друг друга. Эти явления — *электроосмос* и *электрофорез*, названные электрокинетическими, были обнаружены Ф. Ф. Рейссом.

Несколько позднее было обнаружено возникновение разности потенциалов при течении жидкости через пористый материал — *потенциал протекания* (*эффект Квинке*) и при оседании частиц дисперсной фазы — *потенциал седиментации* (*эффект Дорна*).

§ 1. ЭЛЕКТРООСМОС

Электроосмосом называют движение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы (пористого материала, диафрагмы) под влиянием внешней разности потенциалов.

Электроосмос можно наблюдать в U-образной трубке, наполненной дисперсионной средой; в нижней части трубки находится пористый материал, например кварцевый песок, являющийся дис-

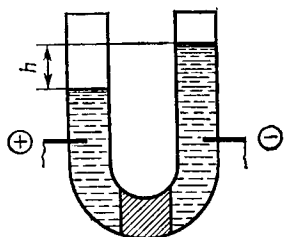


Рис. 48. Схема опыта для наблюдения электроосмоса

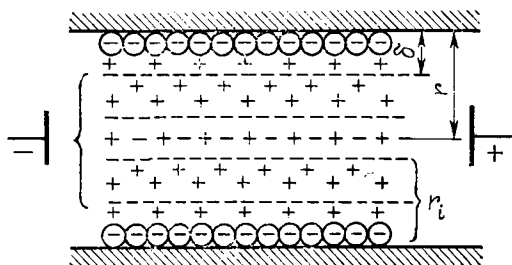


Рис. 49. Двойной электрический слой в капилляре диафрагмы

персной фазой (рис. 48). При действии внешнего электрического поля жидкость перетекает через пористую диафрагму из одного колена трубки в другое, и уровни жидкости смещаются на некоторую высоту h .

Причиной движения жидкости является наличие ДЭС на границе между твердым пористым материалом и жидкостью. На рис. 49 изображена схема ДЭС в одном из многочисленных капилляров диафрагмы. Под действием внешнего электрического поля ионы диффузного слоя, непрочно связанные с поверхностью, смещаются в сторону противоположно заряженного электрода (на рис. 49 — в сторону отрицательного электрода). Ионы плотного слоя, относительно прочно связанные с твердой поверхностью, практически остаются неподвижными. Ионы диффузного слоя,

перемещаясь в капилляре, увлекают за собой жидкость (дисперсионную среду), заполняющую капилляр. Смещение жидкости, вызываемое ионами диффузного слоя, происходит не по границе твердое тело — жидкость, а по поверхности скольжения, расположенной на расстоянии δ от твердой поверхности.

С помощью электроосмоса можно определить знак заряда твердой поверхности на границе с жидкостью, а также, измерив скорость течения жидкости, вычислить потенциал на поверхности скольжения — электрокинетический потенциал (ξ).

Из условия стационарного режима электроосмотического движения жидкости в плоском капилляре (когда можно пренебречь кривизной поверхности) Смолуховский получил уравнение, связывающее скорость течения жидкости и ξ -потенциал:

$$\xi = \frac{\eta u}{E \epsilon \epsilon_0}, \quad (\text{VI.1})$$

где η — вязкость жидкости; u — линейная скорость течения; E — напряженность внешнего электрического поля; ϵ — диэлектрическая проницаемость ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м).

Для практического применения более удобна формула, в которую входят величины, измеряемые непосредственно в опыте. Ее можно получить, если выразить линейную скорость u через объемную v , а E — через силу тока:

$$u = \frac{v}{\pi r^2}; \quad (\text{VI.2})$$

$$E = \frac{U}{L} = \frac{IR}{L} = \frac{I \rho L}{L \pi r^2} = \frac{I}{\kappa \pi r^2}. \quad (\text{VI.3})$$

В уравнениях (VI.2) и (VI.3) r и L — радиус и длина капилляра; u — разность потенциалов на концах капилляра; I — сила тока; ρ — удельное сопротивление; κ — удельная электрическая проводимость.

Подставив (VI.2) и (VI.3) в (VI.1), получим расчетную формулу

$$\xi = \frac{\eta v \kappa}{I \epsilon \epsilon_0}. \quad (\text{VI.4})$$

Все величины, входящие в (VI.4), измеряются экспериментально; в уравнении отсутствуют размеры капилляра, что позволяет измерять объемную скорость течения жидкости не через единственный капилляр (что практически трудно), а через систему капилляров, т. е. пористую диафрагму.

Входящие в уравнение (VI.4) вязкость жидкости η , диэлектрическая проницаемость ϵ и удельная электрическая проводимость измеряются для жидкости вне дисперсной системы. Это вносит некоторые ошибки в величину ξ -потенциала, так как внутри диафрагмы в тонком слое около поверхности эти величины могут иметь другие значения.

Особенно велика ошибка в значении ζ -потенциала, если не учесть увеличение электрической проводимости жидкости в тонких капиллярах диафрагмы по сравнению с жидкостью в объемном растворе, связанное с повышенной концентрацией ионов около поверхности (в пределах ДЭС).

Повышение удельной электрической проводимости в капиллярной системе по сравнению с объемной жидкостью получило название поверхностной проводимости κ_s . Эта величина измеряется экспериментально (см. работу 15), и в уравнение (VI.4) вносится поправка:

$$\zeta = \frac{\eta v (\kappa_v + \kappa_s)}{I \epsilon \epsilon_0} = \frac{\eta v \kappa_v}{I \epsilon \epsilon_0} \alpha. \quad (\text{VI.5})$$

Здесь κ_v — удельная электрическая проводимость объемной жидкости; κ_s — поверхностная проводимость; $\alpha = (\kappa_v + \kappa_s) / \kappa_v$ — коэффициент эффективности диафрагмы.

Из (VI.5) следует, что

$$\zeta_s = \zeta_v \alpha. \quad (\text{VI.6})$$

Поправка на поверхностную проводимость особенно существенна для тонкопористых капиллярных систем. Действительно, если

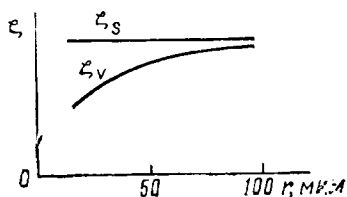


Рис. 50. Влияние поверхностной проводимости на ζ -потенциал в капиллярных системах разной пористости

радиус капилляра значительно превышает толщину ДЭС ($r > r_i$), то большая доля жидкости, текущей через капилляр, имеет электрическую проводимость, равную κ_v . Если же $r \approx r_i$, то электрическая проводимость жидкости в капилляре больше κ_v ; здесь необходима поправка на поверхностную проводимость.

На рис. 50 видно, что ζ_s (электрокINETический потенциал с поправкой на поверхностную проводимость) не зависит от размера капилляра, как это и следует из уравнения (VI.5); ζ_v , вычисленный без учета поправки κ_s , оказывается функцией радиуса капилляра и особенно сильно отличается от ζ_s в области малых радиусов капилляров.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Работа 14. Определение направления и скорости электроосмоса

Работа состоит в определении направления и скорости электроосмоса через пористые диафрагмы, изготовленные из вещества дисперсной фазы. Измерения проводят при нескольких, указанных в задании значениях концентрации электролита. По экспериментальным данным рассчитывают ζ -потенциал и строят график зависимости ζ от концентрации добавленного электролита.

Для определения скорости и направления электроосмотического потока, в зависимости от вида исследуемого объекта, применя-

ют приборы различного типа. При исследовании порошковых диафрагм скорость электроосмоса можно измерять в приборах, изображенных на рис. 51, 52.

Прибор (рис. 51) представляет собой стеклянный цилиндрической формы сосуд 4, нижняя часть которого оканчивается узкой трубкой. В боковую стенку этого сосуда впаяна градуированная капиллярная трубка 10, служащая для определения направления и скорости перемещения жидкости при электроосмосе.

Порядок проведения работы. Приготавливают три (или более) суспензии исследуемого грубодисперсного материала в водном растворе электролита. Для этого к 5 г грубодисперсного материала приливают 50 см³ воды и определенное, указанное в задании, количество электролита — KCl, Al(NO₃)₃ и др. Полученные суспензии тщательно перемешивают и оставляют стоять не менее чем на 30 мин для установления равновесия между жидкостью и твердой поверхностью. По истечении 30 мин суспензии отфильтровывают на воронке Бюхнера (с отсосом).

Отфильтрованным влажным материалом заполняют нижнюю узкую трубку прибора 4 (рис. 51). Таким образом создается пористая диафрагма 6 из исследуемого материала. Очень важно, чтобы диафрагма была достаточно плотной и прочной, не имела трещин и не осыпалась во время опыта.

Верхнюю часть прибора (над диафрагмой) заполняют фильтратом (дисперсионной средой) до краев прибора и плотно закрывают резиновой пробкой с трубкой 3, заполненной агар-агаром с хлоридом калия. При этом необходимо следить за тем, чтобы в приборе не оставалось пузырьков воздуха, а также придерживать снизу диафрагму, чтобы не выдавить ее.

Подготовленный прибор погружают нижним концом в стакан 5 с дисперсионной средой (фильтратом) и собирают установку по схеме, изображенной на рис. 51.

Включают электроды 1 и 9, погруженные в раствор CuSO₄, через миллиамперметр 11 и переключатель 12 в сеть постоянного тока.

Измерения начинают через 5 мин после замыкания электрической цепи (для установления равномерного движения жидкости через диафрагму). За это время, наблюдая за направлением пере-

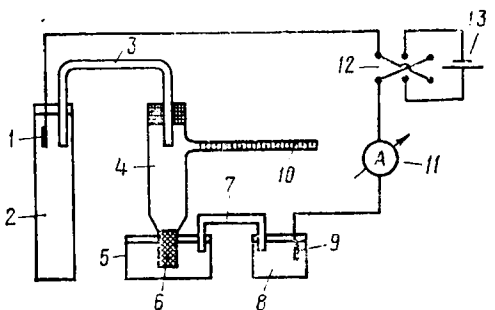


Рис. 51. Схема установки для измерения скорости электроосмоса в порошковых диафрагмах:

1, 9 — электроды; 2, 8 — соединительные склянки с раствором медного купороса; 3, 7 — агар-агаровые мостики; 4 — прибор для электроосмоса; 5 — стакан с дисперсионной средой (фильтратом); 6 — пористая диафрагма из исследуемого материала; 10 — отсчетный капилляр; 11 — миллиамперметр; 12 — переключатель; 13 — источник тока

мещения жидкости в капилляре 10, определяют знак электрокинетического потенциала*.

По истечении 5 мин приступают к измерениям скорости движения жидкости в капилляре 10. С помощью секундомера измеряют время прохождения мениском жидкости в градуированном капилляре одного, двух или любого другого выбранного числа делений (цена одного деления 1 см). Измерение времени течения в одном направлении проводят не менее 8—10 раз, записывая результаты измерений и обязательно пометая стрелкой направление движения жидкости.

Измерив скорость перемещения мениска жидкости в одном направлении, меняют направление тока в цепи с помощью переключателя 12 и измеряют скорость движения жидкости в другом направлении (также не менее 8—10 раз).

Измеряют силу тока в цепи по шкале прибора. Если во время опыта она немного меняется, записывают среднюю цифру. Измеряют удельную электрическую проводимость исследуемого раствора по методу, приведенному в работе 39.

Электрокинетический потенциал рассчитывают по уравнению

$$\zeta = \frac{\eta \kappa v}{I \varepsilon \varepsilon_0}. \quad (\text{VI.7})$$

Здесь η — вязкость дисперсионной среды, Па·с; κ — удельная электрическая проводимость дисперсионной среды, Ом⁻¹·м⁻¹ (определяется экспериментально); I — сила тока, А; ε — диэлектрическая проницаемость среды; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. Объемную скорость движения жидкости при электроосмосе v (м³/с) рассчитывают по формуле

$$v = \frac{k}{\tau_{\text{ср}}/n}, \quad (\text{VI.8})$$

где k — константа прибора (объем одного деления градуированной трубки); она определяется предварительно и дается с заданием; $\tau_{\text{ср}}/n$ — среднее из всех измерений время прохождения жидкостью одного деления, с.

Экспериментальные данные и вычисленные результаты заносят в табл. VI.1.

Таблица VI.1

Экспериментальные данные по электроосмосу

Объем электролита, см ³	Знак заряда поверхности	n	τ , с	τ/n , с	$\frac{\tau_{\text{ср}}}{n}$, с	I , А	v , м ³ /с	Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	c , кмоль/м ³	ζ , мВ

* Для определения знака электрокинетического потенциала можно пользоваться прибором без градуированной капиллярной трубки.

По полученным данным строят график зависимости электрокинетического потенциала от концентрации электролита.

При исследовании мелкопористых порошковых диафрагм скорость электроосмоса измеряют в приборе (рис. 52), позволяющем одновременно определить поверхностную проводимость диафрагмы (работа 15).

Прибор состоит из сосуда 1 с отсчетными капиллярами 2 и впаянными в стенки платиновыми электродами 5, соединяемыми с кондуктометром. Диафрагма 4 формируется между стеклянными перфорированными пластинами (нижняя пластина припаянна к

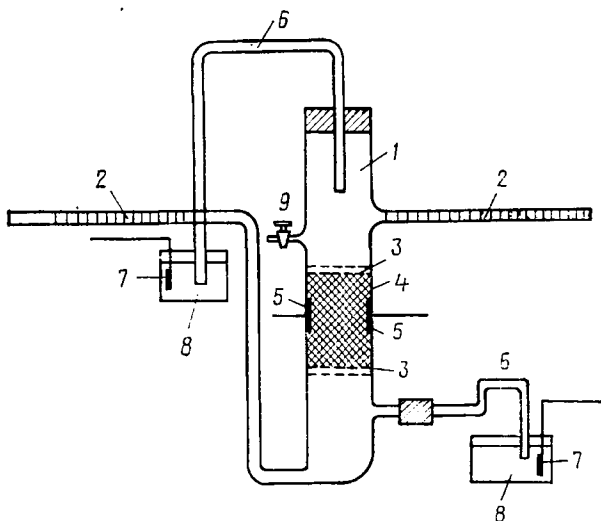


Рис. 52. Схема прибора для измерения скорости электроосмоса и поверхностной проводимости порошковых диафрагм:

1 — сосуд, в котором формируется диафрагма; 2 — отсчетные капилляры; 3 — перфорированные стеклянные перегородки; 4 — диафрагма; 5 — платиновые электроды, впаянные в стенки сосуда; 6 — электролитические ключи; 7 — медные электроды; 8 — стаканы с раствором CuSO_4 ; 9 — кран для подачи раствора

стенкам сосуда, верхняя — съемная). Кран 9 служит для подачи раствора; электролитические ключи 6 и стаканы 8 с раствором CuSO_4 , в которые погружены медные электроды 7, обеспечивают электрический контакт с источником тока.

При исследовании жестких диафрагм используют прибор, приведенный на рис. 53. Прибор состоит из двух одинаковых стеклянных сосудов 1, снабженных отсчетными капиллярами 2, кранами для подачи раствора 3 и отверстиями, в которые вставляют на пробках электролитические ключи 4. Сосуды соединяют посредством изготовленных из оргстекла фланцев 5 и резиновых прокладок 6, между которыми зажимают диафрагму 7, предварительно пропитанную рабочим раствором. Медные электроды 8,

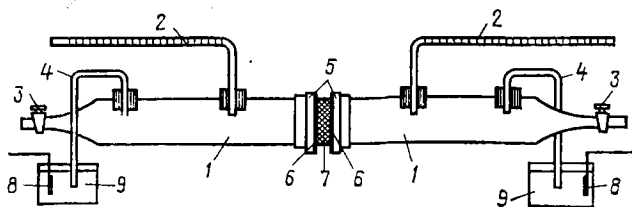


Рис. 53. Схема прибора для измерения скорости электроосмоса жестких диафрагм:

1 — симметричные стеклянные сосуды; 2 — отсчетные капилляры; 3 — краны; 4 — электролитические ключи; 5 — фланцы; 6 — резиновые прокладки; 7 — диафрагма; 8 — медные электроды; 9 — стаканы с раствором CuSO_4 .

погруженные в стаканы 9 с раствором CuSO_4 , соединяют с источником тока.

Измерение скорости электроосмоса, запись и обработка полученных данных проводят описанным выше способом.

Работа 15. Определение поверхностной проводимости капиллярных систем (диафрагм)

Поверхностная проводимость κ_s является одной из характеристик поверхности раздела, которую надо учитывать при расчете электрокинетического потенциала ζ и при выборе оптимального режима ряда технологических процессов, например при проведении электродиализа, определении пористости грунтов и т. д.

При расчете ζ для учета поверхностной проводимости вводят в уравнение (VI.5) коэффициент эффективности диафрагмы α :

$$\zeta_s = \zeta \alpha.$$

Важной характеристикой является также коэффициент структурного сопротивления диафрагмы β , показывающий, во сколько раз уменьшается электрическая проводимость диафрагмы за счет ее непроводящего скелета.

Определение коэффициентов α и β основано на измерении сопротивления диафрагмы в исследуемом растворе R_d и в концентрированном (контрольном) растворе электролита R_d^0 , в котором $\kappa^0 \cong \kappa_v^0$, поскольку в этом растворе $\kappa_s^0 \ll \kappa_v^0$. В качестве контрольного раствора обычно применяют 0,1 н. раствор KCl .

Измерив R_d^0 и κ_v^0 , рассчитывают постоянную сопротивления диафрагмы C_d^0 :

$$C_d^0 = R_d^0 \kappa_v^0. \quad (\text{VI.9})$$

Зная C_d^0 и измерив R_d и κ_v исследуемого раствора, находят κ раствора в порах диафрагмы:

$$\kappa = \frac{R_d^0}{R_d} \kappa_v^0. \quad (\text{VI.10})$$

Отсюда

$$\kappa_s = \kappa - \kappa_v; \quad \alpha = \kappa / \kappa_v. \quad (\text{VI.11})$$

Для вычисления коэффициента β измеряют сопротивление R_S объема исследуемого раствора, равного объему диафрагмы, и, сопоставляя с величиной R_d , находят

$$\beta = R_d / R_S. \quad (\text{VI.12})$$

Измерение поверхностной проводимости проводят на установке, состоящей из кондуктометра и ячейки, конструкция которой зависит от исследуемого объекта.

Для измерения поверхностной проводимости порошковых диафрагм применяют ячейки, изображенные на рис. 52 и 54.

Ячейка, приведенная на рис. 54, может быть использована также при измерении потенциала протекания, а ячейка на рис. 52 — для измерения скорости электроосмоса порошковых диафрагм.

Ячейка, изображенная на рис. 54, представляет собой сосуд 1, в широкую часть которого вплавлена перфорированная стеклянная пластина 2. Поместив на пластину бумажный фильтр 3, в трубке 7 с вплавленными в стенки платиновыми электродами 5 формируют порошковую диафрагму 6. Трубку 7 укрепляют в пробке 4 так, чтобы нижний ее конец плотно прижимал фильтр 3 к пластине 2. Концы сосуда 1 закрывают пробками 8*. Краны 9 служат для подачи и удаления растворов.

Измерение поверхностной проводимости жестких диафрагм проводят в ячейках, изображенных на рис. 55, 56.

Ячейка на рис. 55 состоит из двух одинаковых сосудов 1 и обоймы 5, изготовленных из оргстекла. Сосуды 1 вклеиваются во фланцы 4 обоймы 5, отверстие которой сточено на конус. Диафрагма 7 вклеивается в обойму 5. Платиновые электроды — диски 3, впаянные в стеклянные держатели 2, вводятся на шлифах в сосуды 1. Расстояние между электродами 3 в собранном приборе должно быть меньше удвоенной толщины диафрагмы. Высверленный в нижней части обоймы канал 6 служит для подачи раствора в сосуды 1. Температура раствора контролируется термометрами 8, введенными в выходные отверстия 9.

Конструкция ячейки на рис. 56 позволяет учесть сопротивление прослойки раствора между поверхностью электродов и диафрагмой, образующейся из-за ее неплотного прилегания.

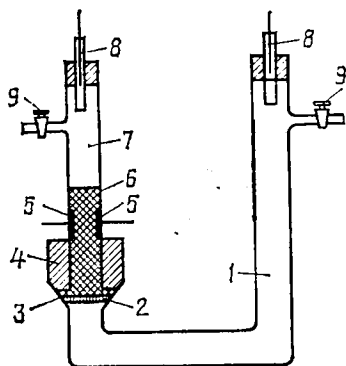


Рис. 54. Схема ячейки для измерения поверхностной проводимости порошковых диафрагм:

1 — стеклянный сосуд; 2 — перфорированная стеклянная пластина; 3 — бумажный фильтр; 4 — пробка; 5 — платиновые электроды; 6 — диафрагма; 7 — трубка, в которой формируется диафрагма; 8 — пробки с хлорсеребряными электродами; 9 — краны

* При измерении потенциала протекания в пробки 8 вставляют хлорсеребряные электроды (см. работу 19).

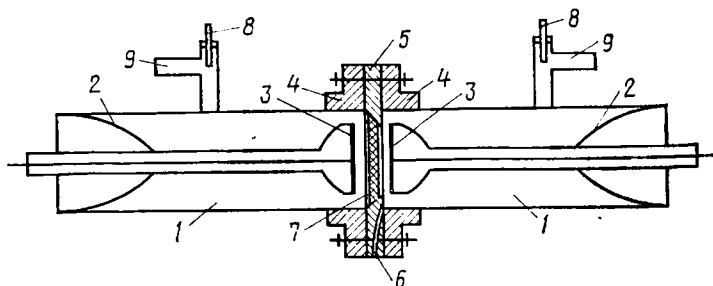


Рис. 55. Схема ячейки для измерения поверхностной проводимости жестких диафрагм (вариант 1):

1 — сосуды; 2 — стеклянные держатели; 3 — платиновые электроды; 4 — фланцы; 5 — обоймы; 6 — канал в обойме для подачи раствора; 7 — диафрагма; 8 — термометры; 9 — выходные отверстия

Разъемная ячейка состоит из двух пластин 1, изготовленных из оргстекла, в углубления нижней части которых вклеены два платиновых электрода — диски 2. Изолированные вводы к ним проходят внутри пластин. Постоянство расстояния между электродами обеспечивается резиновым кольцом 3 и направляющими шпильками 4. Диафрагма 5 зажимается между электродами 2. Собранная ячейка помещается в рабочий раствор 6.

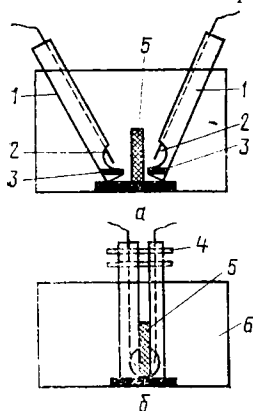


Рис. 56. Схема ячейки для измерения поверхностной проводимости жестких диафрагм (вариант 2) в разобранном (а) и в собранном виде (б):

1 — пластины, изготовленные из оргстекла; 2 — платиновые электроды; 3 — резиновое кольцо; 4 — направляющие шпильки; 5 — диафрагма; 6 — стакан с раствором

Порядок выполнения работы. Порошковые диафрагмы. По методу, описанному в работе 14, готовят суспензию для формирования диафрагмы. Наполняют сосуд 1 (см. рис. 54) фильтратом и измеряют сопротивление R_s . Формируют диафрагму 6 в трубке 7 и измеряют сопротивление R_d в исследуемом растворе с диафрагмой. Раствор удаляют из сосуда через кран 9, промывают диафрагму водой, затем контрольным раствором и измеряют сопротивление R_d^0 в контрольном растворе. Промывку водой и растворами проводят до достижения постоянной электрической проводимости χ_v .

Измеряют удельную электрическую проводимость исследуемых и контрольного растворов по методике, описанной в работе 39, и выполняют расчеты по уравнениям (VI.10), (VI.11) и (VI.12).

Экспериментальные данные и результаты расчетов записывают в табл. VI.2.

Жесткие диафрагмы. При работе с ячейкой, изображенной на рис. 55, измеряют по описанной выше методике сопротивление

Экспериментальные данные для расчета κ_s , α и β

№ образца	Концентрация раствора, кмоль/м ³	R_s^0 , Ом	R_d^0 , Ом	R_{dV}^0 , Ом	κ_V^0 , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	α , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	κ_s^0 , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	α	β

ячейки $R = R_d + R_V$, где R_d — сопротивление диафрагмы в исследуемом растворе, R_V — сопротивление двух слоев раствора между диафрагмой и электродами. Удаляют раствор, промывают систему дистиллированной водой и контрольным раствором. Наполнив ячейку контрольным раствором, измеряют сопротивление ячейки с диафрагмой $R_1^0 = R_d^0 + R_{dV}^0$. Затем, подготовив ячейку, измеряют сопротивление ячейки без диафрагмы (с пустой обоймой) $R^0 = R_{dV}^0 + R_s^0$, где R_s^0 — сопротивление объема раствора, равного объему диафрагмы. Полученные данные записывают в табл. VI.3.

Таблица VI.3

Экспериментальные значения сопротивления жестких диафрагм

№ образца	$R = R_d + R_V$	$R_1^0 = R_d^0 + R_{dV}^0$	$R^0 = R_{dV}^0 + R_s^0$
1			
2			
3			
Среднее	$R_{cp} =$	$R_{1cp}^0 =$	$R_{cp}^0 =$

Из полученных данных находят константу ячейки без диафрагмы:

$$C_V = R\kappa_V - \frac{d}{S}, \quad (\text{VI.13})$$

где d и S — толщина и площадь диафрагмы, откуда рассчитывают

$$R_V = C_V / \kappa_V. \quad (\text{VI.14})$$

Зная R_1^0 , можно рассчитывать константу ячейки с диафрагмой:

$$C_d = R_1^0 \kappa_V^0 - C_V^0 \quad (\text{VI.15})$$

и далее

$$\kappa = C_d^0 / (R_1 - R_V). \quad (\text{VI.16})$$

По формулам (VI.11) и (VI.12) рассчитывают κ_s , α и β .

При работе с ячейкой, изображенной на рис. 56, вначале измеряют сопротивление исследуемого раствора в ячейке без диафрагмы R_V . Затем вкладывают в ячейку диафрагму, предварительно пропитанную рабочим раствором, и определяют $R = R_d + R_V$. Затем вместо диафрагмы вкладывают рамку из материала диафраг-

мы, также предварительно пропитанную раствором, и измеряют сопротивление $R_1 = R_V + R_S$, позволяющее учесть сопротивление обоймы диафрагмы. Аналогичные измерения проводят в контрольном растворе. Результаты измерений записывают в табл. VI.4.

Таблица VI.4

Результаты измерений сопротивления жесткой диафрагмы

№ измерения	Исследуемый раствор			Контрольный раствор	
	R_V , Ом	R , Ом	R_1 , Ом	R_V , Ом	R_1 , Ом
1					
2					
3					
...					
Среднее					

По экспериментальным данным из средних значений величин R и R_1 рассчитывают $R_d = R - R_V$, $R_S = R_1 - R_V$ и $R_d^0 = R^0 - R_V^0$.

Вычисленные величины R_d , R_S , R_d^0 и измеренные значения κ_V и κ_V^0 записывают в табл. VI.2 и рассчитывают κ , κ_S , α и β по формулам (VI.10), (VI.11) и (VI.12).

§ 2. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

Электрофорезом называется движение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля.

Электрофорез обнаруживается экспериментально по выделению на одном из электродов (или около него) дисперсной фазы, а также по смещению границы раздела коллоидный раствор — дисперсионная среда к одному из электродов.

Внешнее электрическое поле действует на заряды двойного электрического слоя: коллоидная частица и диффузные противоионы перемещаются в сторону электродов с противоположными знаками. Смещение дисперсной фазы относительно дисперсионной среды происходит по поверхности скольжения. Направление движения частиц дисперсной фазы определяет их знак заряда. Измерив линейную скорость движения u частиц (или границы раздела золь — дисперсионная среда) в электрическом поле, можно рассчитать потенциал на поверхности скольжения — электрокинетический потенциал по уравнению Смолуховского (VI.1):

$$\zeta = \frac{\eta u}{E \epsilon \epsilon_0}.$$

Из уравнения (VI.1) видно, что скорость движения и ζ -потенциал не зависят от размеров частицы.

Как уже было сказано, уравнение (VI.1) было выведено при условии стационарного режима, т. е. равенства электрической силы, действующей на частицу, и силы трения. Следует, однако, учитывать, что на движение частицы в электрическом поле оказывают влияние эффекты электрофоретического торможения и электрической релаксации, которые не учитываются классической теорией Смолуховского.

Электрофоретическое торможение представляет собой гидродинамическую силу, тормозящую движение частиц. Оно вызывается тем, что непрочно связанные с поверхностью диффузные противоионы движутся в электрическом поле в сторону, противоположную движению частицы, и увлекают за собой дисперсионную среду. Возникающий встречный поток дисперсионной среды оказывает тормозящее действие на движение частицы.

Хюккель в теории сильных электролитов вывел уравнение для скорости движения иона в электрическом поле:

$$u = \frac{2\zeta\epsilon\epsilon_0 E}{3\eta}. \quad (\text{VI.17})$$

Генри предложил учесть поправку на электрофоретическое торможение, введя в уравнение (VI.17) коэффициент f (κa):

$$u = \frac{2\zeta\epsilon\epsilon_0 E}{3\eta} f(\kappa a), \quad (\text{VI.18})$$

Здесь a — размер частицы (для сферических частиц a равна радиусу, для цилиндрических a соответствует длинной оси цилиндра); κ — параметр Дебая:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2nz^2e^2}{\epsilon\epsilon_0 kT}}.$$

Таким образом, зная концентрацию электролита, а также размер и форму частиц, можно рассчитать параметр κa и выбрать соответствующую формулу для расчета электрофоретической скорости и ζ -потенциала.

Значение коэффициента f в зависимости от величины κa для непроводящих сферических частиц в проводящей среде меняется от 1 до 1,5 (см. табл. VI.5*).

Таблица VI.5

Зависимость функции f от κa

κa	0,1	0,3	1,0	3,0	5,0	10,0	20,0	50,0	100
f	1,0005	1,0040	1,0267	1,1005	1,1630	1,250	1,340	1,424	1,458

* Электрофоретическое осаждение металлополимеров. Киев, Наукова думка, 1976, с. 17.

Если толщина ДЭС мала по сравнению с размером частицы, т. е. $\kappa a \gg 1$, то $f \rightarrow 1,5$ и уравнение (VI.18) превращается в (IV.1), предложенное Смолуховским; наоборот, если $\kappa a \ll 1$, то $f \rightarrow 1$ и справедливо уравнение Гюккеля (VI.17). Для промежуточных значений κa расчет следует проводить по уравнению Генри (VI.18), беря значения функции f из табл. VI.5.

Эффект электрической релаксации проявляется в изменении скорости движения частицы, вызванном нарушением симметрии ДЭС. Если вне электрического поля частица имеет симметрично расположенный слой противоионов, то во внешнем поле эта симметрия нарушается. У противоположных полюсов частицы накапливаются поляризационные заряды противоположного знака — частица приобретает свойства диполя. Эффект релаксации заключается в действии электрического поля поляризационных зарядов на поверхностный заряд частицы.

Исследования показывают, что при $\kappa a \ll 1$ (толстый ДЭС), $\kappa a \gg 1$ (тонкий ДЭС), а также в случае слабозаряженных частиц поправкой на электрическую релаксацию можно пренебречь.

Для сравнения способности к электрофорезу различных дисперсных систем пользуются электрофоретической подвижностью — линейной скоростью движения частиц при единичной напряженности электрического поля:

$$u_{эф} = \frac{2\epsilon\epsilon_0\zeta}{3\eta} f(\kappa a). \quad (\text{VI.19})$$

Электрофорез широко применяется в практике для получения электрофоретических покрытий и электрокоагуляции суспензий.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные методы излучения электрофореза основаны на измерении линейной скорости движения границы раздела коллоидный раствор — дисперсионная среда (макроэлектрофорез) или линейной скорости движения частиц в суспензиях (микроэлектрофорез).

1. Макроэлектрофорез — метод подвижной границы. Измерение скорости электрофореза проводят в приборах, изображенных на рис. 57 и 58. Прибор на рис. 57 представляет собой U-образную трубку, оба колена которой градуированы (в единицах длины); к ней припаяна узкая стеклянная трубочка с воронкой и краном. Измерения выполняются в следующем порядке.

В промытый дистиллированной водой прибор при открытом кране через воронку наливают небольшое количество золя до крана так, чтобы вытеснить воздух из нижней части узкой трубки и крана и заполнить их золем (выше крана золя оставаться не должно). Закрывают кран, доливают в узкую трубку и воронку золь, а в U-образную трубку наливают около 15 см³ дистиллированной

воды*. При заполнении прибора необходимо следить за тем, чтобы в нем не оставалось пузырьков воздуха.

В оба колена U-образной трубки помещают электроды (предварительно тщательно промытые водой) и закрепляют их так, чтобы их нижний конец находился примерно на расстоянии трети длины градуированной трубки от ее верха.

Затем осторожно приоткрывают кран, чтобы золь медленно перетекал в U-образную трубку. Золь следует вводить осторожно и медленно, чтобы получилась резкая граница раздела окрашенный коллоидный раствор — вода.

Когда граница раздела золь — вода окажется на расстоянии 3—4 см от нижнего края электродов, а электроды будут находиться в воде, кран закрывают. Подключают электроды к источнику постоянного тока, отмечая при этом полюса в обоих коленах U-образной трубки. Наблюдая за перемещением границы раздела золь — вода, определяют знак заряда коллоидных частиц**. Затем измеряют скорость перемещения границы раздела золь — вода в обоих коленах, для чего отмечают положение границы раздела золь — вода через одинаковые промежутки времени (5 мин).

Прибор Чайковского (рис. 58) представляет собой трехколенный сосуд 1, два колена которого градуированы. В прибор наливают боковую жидкость (воду или ультрафильтрат) примерно до половины высоты градуированных трубок, затем в среднее колено через пробку вставляют воронку 4 с краном 3, которую предварительно наполняют коллоидным раствором. Осторожно и медленно открывают кран 3 и коллоидный раствор наполняет прибор снизу, вытесняя вверх воду. При осторожном заполнении прибора между золем и водой образуется четкая граница раздела. Закрыв кран 3, отмечают положение границы раздела в обоих градуированных коленах прибора, опускают в них электроды и измеряют скорость перемещения границы раздела золь — вода.

Чтобы избежать газовыделения на электродах, пользуются агар-агаровыми ключами 2, с помощью которых соединяют прибор

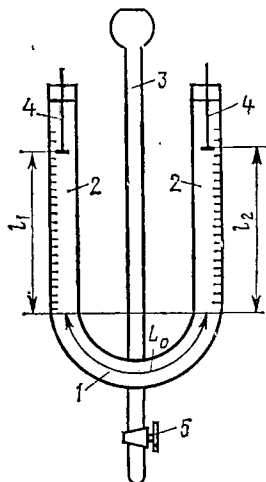


Рис. 57. Схема прибора для измерения скорости электрофореза методом подвижной границы (вариант 1):

1 — U-образный сосуд; 2 — градуированные колена сосуда; 3 — трубка; 4 — электроды; 5 — кран

* Для получения точных значений используют ультрафильтрат, полученный из исследуемого коллоидного раствора.

** Для определения знака заряда коллоидных частиц можно пользоваться неградуированным прибором.

с обратимыми электродами — медные электроды в растворе медного купороса.

При точных количественных измерениях необходимо предотвратить переход электролита (KCl) из агар-агаровых мостиков в боковую жидкость. Для этого перед заполнением мостиков агар-агаром концы трубок 2, которые будут опущены в боковую жидкость, заполняют пробками из расплава твердого и нерастворимого в воде электролита. Хорошие результаты дают пробки, изготовленные из расплава иодида серебра: стеклянную трубку, предварительно

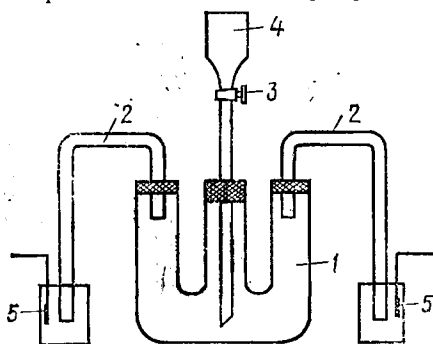


Рис. 58. Схема прибора Чайковского для измерения скорости электрофореза методом подвижной границы (вариант 2):

1 — трехколенный сосуд с двумя градуированными коленями; 2 — агар-агаровые ключи; 3 — кран для подачи раствора; 4 — воронка; 5 — электроды

нагретую в муфеле (чтобы не лопнуло стекло), погружают концом в тигель с расплавленным AgI и быстро вынимают; внутри трубки застывает расплав AgI, избыток его с наружной части трубки осторожно удаляют. Затем трубку заполняют теплым раствором агар-агара, насыщенного хлоридом калия.

2. Микроэлектрофорез. Метод микроэлектрофореза состоит в определении скорости передвижения отдельных частиц с помощью микроскопа при действии внешнего электрического поля. Суспензию видимых в микроскоп частиц помещают в стеклянную ячейку

с вмонтированными в ее стенки электродами, на которые подается разность потенциалов. При помощи микроскопа определяют положение отдельной частицы и измеряют путь h , пройденный ею за некоторое время τ . Этот метод позволяет определять электрофоретическую скорость частиц в грубодисперсных системах, для которых макрометод неприменим из-за быстрой седиментации частиц, а также определять размер и форму частиц и проводить измерения в широком интервале концентрации электролита, причем свойства дисперсионной среды не изменяются во время опыта. Однако рассчитанная из этих измерений скорость движения частицы u представляет собой в отсутствие конвективных потоков жидкости алгебраическую сумму электрофоретической скорости частицы u_{ϕ} и электроосмотической скорости жидкости $u_{ос}$:

$$u = u_{\phi} + u_{ос}. \quad (VI.20)$$

Поэтому для определения скорости u_{ϕ} измерение u проводят в условиях, позволяющих учесть скорость электроосмотического потока жидкости, а также свести к минимуму влияние конвекции жидкости на движение частицы.

Чтобы учесть u_{oc} , скорость движения частицы измеряют в ячейках особой конструкции. Влияние конвекции уменьшается при термостатировании измерительных ячеек.

Для измерения скорости u применяют ячейки открытого и закрытого типа, прямоугольного и цилиндрического сечения.

Ячейки закрытого типа. В ячейках закрытого типа электроосмотическая скорость может быть учтена следующими способами.

1. В закрытой ячейке прямоугольного сечения суммарный поток жидкости

$$\frac{1}{h} \int_0^h u_{oc} dx = 0, \quad (VI.21)$$

где h — толщина ячейки; x — расстояние от верхней стенки ячейки (глубина).

Из уравнений (VI.20) и (VI.21) следует, что

$$u_{\phi} = \frac{1}{h} \int_0^h u dx. \quad (VI.22)$$

Таким образом, измеряя u на различных глубинах, находят u_{ϕ} путем графического интегрирования уравнения (VI.22).

2. Скорость u_{ϕ} определяют, измеряя скорость u на глубине x , где $u_{oc}=0$, или на двух глубинах, где $x=\delta$ и $x=1/2h$.

Оба способа основаны на уравнении Смолуховского, связывающем скорость u_{oc} с глубиной x :

$$u_{oc} = u_0 [1 - 6x/h(1 - x/h)], \quad (VI.23)$$

где u_0 — скорость электроосмоса у стенки ($x=\delta$).

Из уравнения (VI.23) при $u_{oc}=0$ следует, что

$$x = h \left(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{\sqrt{12}} \right), \quad (VI.24)$$

откуда

$$x = \frac{1}{5}h \text{ и } x = \frac{4}{5}h$$

и, следовательно, измеренная на этих глубинах скорость

$$u = u_{\phi}. \quad (VI.25)$$

Второй способ удобнее, но требует очень тщательного определения глубины x , так как из-за резкого изменения скорости вблизи этих уровней небольшие ошибки в измерении x приводят к значительным погрешностям.

Из (VI.23) следует, что при $x=h/2$ скорости электроосмоса на глубине x (u_{oc}) и у стенки (u_0) связаны соотношением $u_{oc} = -u_0/2$. Измерив скорость u при $x=\delta$ (непосредственно у поверхности) и

при $x=h/2$, из уравнения (VI.20) получают

$$\frac{u_{\text{сс}}}{u_0} = \frac{u_{x=\frac{1}{2}h} - u_{\phi}}{u_{x=\delta} - u_{\phi}} = -\frac{1}{2},$$

откуда

$$u_{\phi} = \frac{2}{3} u_{x=h/2} + \frac{1}{3} u_{x=\delta}. \quad (\text{VI.26})$$

В результате экспериментальной проверки уравнения (VI.26) были получены близкие коэффициенты, а именно

$$u_{\phi} = 0,64 u_{x=h/2} + 0,36 u_{x=\delta}. \quad (\text{VI.27})$$

На рис. 59 приведена схема прибора для микроэлектрофореза с ячейкой закрытого типа. Прибор состоит из стеклянной ячейки 1 прямоугольного сечения размером $30 \times 10 \times 1$ мм, вставленной на

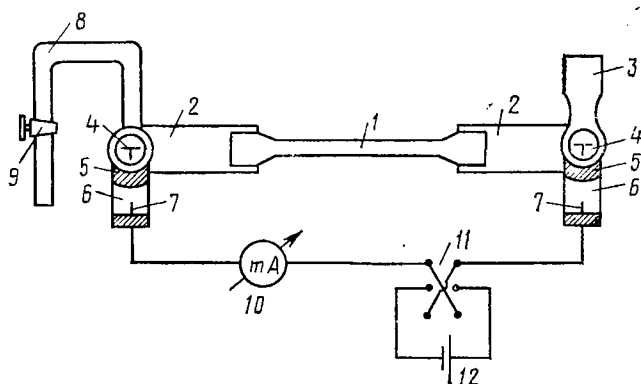


Рис. 59. Схема установки для микроэлектрофореза с закрытой ячейкой прямоугольного сечения:

1 — ячейка прямоугольного сечения; 2 — стеклянные трубки; 3 — воронка; 4 — трехходовые краны; 5 — слой агара-агара; 6, 8 — трубки; 7 — неполяризующиеся электроды; 9 — кран; 10 — миллиамперметр; 11 — переключатель; 12 — источник постоянного тока

шлифах в трубки 2. При помощи трехходовых кранов 4 наполняют ячейку суспензией из воронки 3 и соединяют ячейку с вставленными в нижнюю трубку 6 неполяризующимися электродами 7 (Cu/CuSO_4). Трубка 8 с краном 9 служит для удаления раствора из ячейки. Для предохранения ячейки от проникновения электролита из электродного пространства в верхнюю часть трубки 6 помещают слой агара-агара 5. Краны смазываются вакуумной смазкой. Электроды 7 через миллиамперметр 10 и переключатель 11 соединены с источником постоянного тока 12.

Применяют также приборы упрощенной конструкции (рис. 60), в которых электроды располагаются непосредственно в измерительной кювете. Ячейка прямоугольного сечения состоит из стеклянной кюветы 2 размером $30 \times 10 \times 1$ мм, в боковые стенки которой впаяны платиновые электроды 1, соединенные с внешним источником тока 5 через переключатель 4, позволяющий изменять направление тока в цепи, и миллиамперметр 6. Покровное стекло 3 служит крышкой ячейки.

Ячейки открытого типа. Для измерения u_{ϕ} можно применять ячейки открытого типа, при работе с которыми исключаются трудности, связанные с измерениями u на стационарном уровне

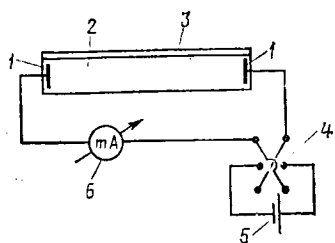


Рис. 60. Схема установки для микроэлектрофореза с закрытой ячейкой прямоугольного сечения (упрощенный вариант):

1 — платиновые электроды; 2 — стеклянная кювета; 3 — крышка (покровное стекло); 4 — переключатель; 5 — источник тока; 6 — миллиамперметр

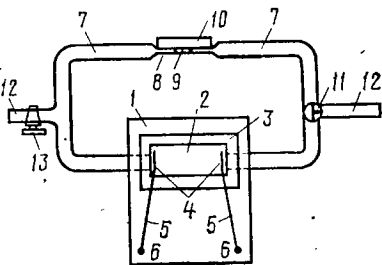


Рис. 61. Схема прибора для микроэлектрофореза в ячейке открытого типа прямоугольного сечения:

1 — прозрачный стеклянный каркас; 2 — рабочая камера прямоугольного сечения; 3 — покровное стекло; 4 — электроды; 5 — проводники; 6 — клеммы для подключения внешнего источника тока; 7, 12 — стеклянные трубки; 8 — отсчетный капилляр; 9 — воздушный пузырек; 10 — сетчатые электроды; 11 — трехходовой и 13 — двухходовой краны для заполнения прибора дисперсионной средой

[3]. В таких ячейках специально создаются условия для электроосмотического перемещения жидкости, благодаря чему достигается постоянство скорости $u_{ос}$ по сечению ячейки.

Поэтому скорость движения частицы u , наблюдаемая на любом уровне, является постоянной, следовательно, электрофоретическая скорость

$$u_{\phi} = u - v/S, \quad (VI.28)$$

где v — определяемая экспериментально скорость электроосмоса в ячейке; S — площадь поперечного сечения ячейки.

На рис. 61 приведена схема прибора с ячейкой открытого типа прямоугольного сечения, в которой одновременно можно измерять скорость частицы u в камере 2 и объемную скорость электроосмоса в отсчетном капилляре 8; индикатором электроосмоса служит газовый пузырек 9. Конструкция ячейки обеспечивает условие $R_1 = 0,01R_2$ (R_1 и R_2 — гидродинамическое сопротивление отсчетного капилляра и ячейки соответственно), при котором соблюдается постоянство величины $u_{ос}$ по сечению ячейки.

В ячейке цилиндрического сечения указанное соотношение сопротивлений может быть достигнуто при большем диаметре рабочей камеры, поэтому их применяют для измерения электрофоретической скорости крупных частиц и агрегатов размером 100 мкм и более.

Работа 16. Определение электрофоретической скорости частиц методом макроэлектрофореза

Работа состоит в приготовлении коллоидного раствора по заданию (рецепты приведены ниже) и измерении скорости перемещения границы раздела золь — вода.

Измерения проводят для трех (и более) указанных в задании концентраций электролита. Затем по экспериментальным данным рассчитывают ζ -потенциалы и строят график зависимости ζ от концентрации добавленного электролита.

Приготовление зольей. 1. *Золь берлинской лазури.* 0,1 мл насыщенного на холоду (47%-ного) раствора хлорида железа (III) разбавляют 300 мл воды и в полученный раствор при перемешивании добавляют 1 каплю 20%-ного раствора $K_4Fe(CN)_6$.

2. *Золь берлинской лазури.* 0,5 мл 20%-ного раствора $K_4Fe(CN)_6$ разбавляют водой до 300 мл и к нему добавляют при взбалтывании одну каплю насыщенного раствора $FeCl_3$ (47%-ного).

3. *Золь гидроксида железа (III).* К 200 мл кипящей воды прибавляют 5—6 капель насыщенного раствора $FeCl_3$ (47%-ного). При этом хлорид железа (III) гидролизуетсся с образованием коллоидного раствора гидроксида железа (III).

Порядок проведения работы. Готовят коллоидный раствор (по заданию). Налив в несколько колб по 50 см³ золя, добавляют в них электролит до указанной в задании концентрации. Объем раствора электролита, который нужно добавить для получения заданной концентрации, определяют исходя из формулы

$$c = c_0 v / (50 + v), \quad (VI.29)$$

где c — заданная концентрация электролита, моль/м³; c_0 — исходная концентрация электролита, моль/м³; v — объем раствора электролита, который необходимо добавить к 50 см³ золя для получения заданной концентрации, см³. Отсюда

$$v = 50c / (c_0 - c). \quad (VI.30)$$

Электролит добавляют к золю непосредственно перед измерением электрофоретической скорости, чтобы избежать коагуляции золя при длительном стоянии.

Подготавливают прибор (см. рис. 57) к работе и измеряют электрофоретическую скорость частиц методом подвижной границы. Часто граница раздела в одном из колен прибора (обычно там, где знак заряда противоположен знаку коллоидных частиц)

сильно размывается, тогда отсчет следует вести по положению границы в другом колене; по нему определяется и сдвиг. При добавлении многовалентных ионов может произойти перезарядка поверхности.

Полученные данные записывают в табл. VI.6.

Таблица VI.6

Экспериментальные данные по электрофорезу

	$c_1 = \dots$ (моль/м ³) $L_1 = \dots$ (м) $U_1 = \dots$ (В)				$c_2 = \dots$ (моль/м ³) $L_2 = \dots$ (м) $U_2 = \dots$ (В)				$c_3 = \dots$ (моль/м ³) $L_3 = \dots$ (м) $U_3 = \dots$ (В)			
	Левое колено		Правое колено		Левое колено		Правое колено		Левое колено		Правое колено	
	h	Δh	h	Δh	h	Δh	h	Δh	h	Δh	h	Δh
Положение границы раздела через												
0 мин												
5 "												
10 "												
15 "												
20 "												
25 "												
30 "												
Средний сдвиг в каждом колене h , м												
Средний сдвиг h_{cp} , м												
Знак заряда частицы												
ζ , В												

Электрокинетический потенциал рассчитывают по уравнению (VI.1):

$$\zeta = \frac{\eta u}{E \epsilon \epsilon_0},$$

где ζ — электрокинетический потенциал, В; η — вязкость дисперсионной среды, Па·с; u — линейная скорость, м/с; E — напряженность электрического поля, В/м; ϵ — диэлектрическая проницаемость; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Напряженность электрического поля равна

$$E = U/L, \quad (VI.31)$$

где U — разность потенциалов на электродах, В; L — расстояние между электродами, м: $L = L_0 + l_1 + l_2$ (см. рис. 57).

Линейная скорость (м/с) движения частицы (или границы раздела золь — дисперсионная среда)

$$u = h/\tau, \quad (\text{VI.32})$$

где h — смещение, м; τ — время, в течение которого происходит смещение, с.

Подставив в уравнение (VI.1) выражения для E и u , получают расчетную формулу

$$\zeta = \frac{\eta h L}{\tau \epsilon \epsilon_0 U}. \quad (\text{VI.33})$$

По полученным данным строят график зависимости ζ от концентрации добавленного в коллоидный раствор электролита.

Работа 17. Определение электрофоретической скорости частиц методом микроэлектрофореза

Работа состоит в измерении электрофоретической скорости частиц методом микроэлектрофореза в 2—3 суспензиях с различной концентрацией электролита (по заданию). Затем рассчитывают электрофоретическую подвижность частиц и электрокинетический потенциал и строят график зависимости ζ -потенциала от концентрации электролита.

Порядок выполнения работы. Приготавливают суспензию, содержащую не более 0,05% (по объему) вещества дисперсной фазы.

Подготавливают к работе установку для микроэлектрофореза, состоящую из ячейки (см. рис. 58, 59 — по выбору), микроскопа и источника тока. Наполнив ячейку суспензией, переключателем 11 (см. рис. 59) соединяют электроды ячейки с источником постоянного тока.

Для измерения величины u фокусируют микроскоп на соответствующую стационарную глубину x . Фиксируя внимание на какой-либо частице, определяют по числу делений окулярной микрометрической сетки путь h , пройденный частицей за время τ .

Измерения выполняют при невысоких градиентах потенциала (не более 0,1 В/м), обеспечивающих ламинарный режим движения жидкости в ячейке, проводя большое число отсчетов величины h (до 30) и меняя направление тока.

Напряженность поля рассчитывают по формуле

$$E = \frac{I}{\kappa_v S}, \quad (\text{VI.34})$$

где I — сила тока, А; κ_v — удельная электрическая проводимость раствора, Ом⁻¹·м⁻¹; S — площадь поперечного сечения ячейки, м².

Значение $u_{\text{ф}}$ рассчитывают по уравнению (VI.24) или (VI.26), $u_{\text{эф}}$ и ζ — по уравнениям (VI.19) и (VI.1). Полученные данные записывают в таблицу.

Экспериментальные данные по микроэлектрофорезу

№ измерения	Путь h , м	Время τ , с	Сила тока I , А	Удельная электрическая проводимость χ , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	Напряженность E , В	u_{Φ} , м/с

Работа 18. Электрофоретическое осаждение суспензий

Электрофоретическое осаждение суспензий основано на явлении электрофореза — движении частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля.

Формирование осадка на поверхности электрода электрофоретическим методом можно рассматривать как процесс, состоящий из ряда последовательных стадий, выделяя из них две основные:

- 1) подвод и концентрирование частиц у поверхности электрода;
- 2) стесненная коагуляция частиц в приэлектродной зоне.

При осаждении из коллоидных растворов и суспензий, содержащих частицы размером меньше 1 мкм, подвод частиц и их концентрирование у поверхности электрода происходит в основном за счет сил, действующих на поверхностный заряд частиц.

Скорость подвода частиц и масса образующегося на электроде осадка зависят от характера электрического поля. При осаждении в электрическом поле, заданном системой двух соосных цилиндрических электродов, массу осадка P , образующегося на центральном электроде в таком поле за время τ , можно рассчитать по формуле

$$P = 2\pi h \lambda \frac{c_0 c_m}{c_m - c_0} \tau, \quad (\text{VI.35})$$

где

$$\lambda = \frac{\varepsilon_0 \xi U}{\eta \ln r_1/r_2}. \quad (\text{VI.36})$$

Здесь ε — диэлектрическая проницаемость; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; ξ — электрокинетический потенциал, В; U — разность потенциалов, В; η — вязкость дисперсионной среды, Па·с; h — длина покрытой части электрода, м; c_0 — концентрация суспензии, кг/м³; c_m — концентрация суспензии в приэлектродной зоне, кг/м³; r_1 и r_2 — радиусы цилиндрических электродов, м.

При выводе этой формулы предполагалось, что стесненная коагуляция частиц начинается и протекает со скоростью, большей скорости подвода частиц, как только концентрация суспензии в приэлектродной зоне достигает предельного значения c_m . Таким образом, при справедливости этого допущения скорость процесса электрофоретического осаждения определяется скоростью подвода и поэтому формула позволяет определить массу осевших частиц.

Электрофоретический способ образования покрытий, облада

рядом преимуществ по сравнению с другими способами, позволяет получать покрытия различного назначения с заданным составом и свойствами.

Электрофоретическое осаждение суспензий производится на установке, схема которой приведена на рис. 62.

Работа состоит в электрофоретическом осаждении приготовленной по заданию суспензии при различных значениях напряжения на электродах и времени осаждения. По полученным данным рассчитывают массу осадка и ζ -потенциал.

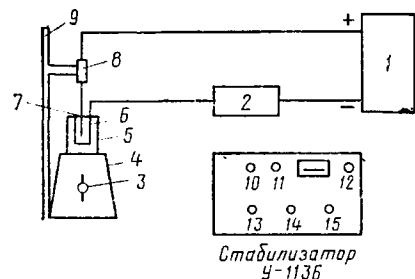


Рис. 62. Схема установки для электрофоретического осаждения:

1 — стабилизатор напряжения У-1136; 2 — реле времени; 3 — регулятор оборотов мешалки; 4 — магнитная мешалка; 5 — электрофоретическая ванна; 6 — цилиндрический электрод; 7 — никелевый электрод для покрытия; 8 — держатель; 9 — штатив; 10, 11, 12 — переключатели стабилизатора; 13, 14, 15 — регуляторы напряжения

Порядок проведения работы.

К указанному в задании количеству дисперсной фазы добавляют 5—6 см³ дисперсионной среды и тщательно растирают до получения сметанообразной массы. Полученную массу переносят в мерный цилиндр с пришлифованной пробкой, смыв массу со стенок ступки дисперсионной средой. В цилиндре разбавляют массу дисперсионной средой до 100 см³ и, плотно закрыв цилиндр пробкой, тщательно в течение 2—3 мин перемешивают находящуюся в цилиндре суспензию.

Подготавливают к электрофоретическому осаждению 10—

12 никелевых электродов: промывают ацетоном, высушивают и взвешивают на аналитических весах. Массу электродов записывают в табл. VI.8.

Переключателем 10 включают в сеть переменного тока (220 В) стабилизатор напряжения 1 и, вращая ручку потенциометра 12, устанавливают пределы регулировки (15 В). Затем с помощью потенциометров 13, 14, 15 устанавливают первое заданное напряжение. Включают в сеть переменного тока (220 В) реле времени и устанавливают заданное время осаждения*.

Включают магнитную мешалку 4 в сеть переменного тока (220 В), сняв предварительно металлическое кольцо и установив регулятор оборотов 3 в нулевое положение.

Приготовленную суспензию наливают в электрофоретическую ванну 5, поместив в нее перемешивающий стержень магнитной мешалки. Переводят регулятор оборотов мешалки 3 в положение 1 (или 2).

Помещают в ванну цилиндрический электрод 6, соединив его с отрицательным полюсом стабилизатора. Один из подготовленных никелевых электродов 7 пинцетом (!) устанавливают на держа-

* При отсутствии реле времени время осаждения измеряют секундомером.

тель 8 штатива 9 и погружают в ванну на $\frac{2}{3}$ длины электрода. Металлический держатель 8 соединяют с положительным полюсом стабилизатора.

Переключателем 11 и ключом 2 (реле времени) подают напряжение на электроды; по истечении заданного времени осаждения реле времени отключает ток (или выключают ток переключателем 11).

Вынимают электрод 7 из суспензии пинцетом (1), снимают его с держателя 8 и устанавливают на штатив.

В ванну помещают новый электрод, соединяют его с положительным полюсом стабилизатора и, установив второе заданное время осаждения на реле времени, проводят осаждение описанным выше способом.

Получив покрытия при заданном времени осаждения, устанавливают регуляторами 13, 14, 15 следующее по заданию напряжение на электродах и проводят осаждение.

По окончании работы электроды высушивают в сушильном шкафу при 100°C в течение 15—20 мин. Затем их взвешивают на аналитических весах и измеряют линейкой длину покрытой части образца h .

Выход электрофоретического осадка рассчитывают по уравнению

$$q_{\text{эксп}} = P/h \text{ (кг/м)}.$$

Результаты записывают в табл. VI.8.

Таблица VI.8

Экспериментальные данные по электрофоретическому осаждению

№ образца	U , В	τ , с	Масса образца, мг		$P \cdot 10^6$, кг	$h \cdot 10^3$, м	$q_{\text{эксп}} \cdot 10^3$, кг/м	$q_{\text{расч}} \cdot 10^3$, кг/м	$\Delta q \cdot 10^3$, кг/м	ζ , мВ
			до осаждения	после осаждения						

По полученным данным строят графические зависимости выхода осадка q от напряжения на электродах U и времени осаждения τ . Далее рассчитывают ζ -потенциал частиц или массу электрофоретического осадка (по заданию).

Электрокинетический потенциал частиц рассчитывают по следующей формуле:

$$\xi = K\lambda/U, \quad (\text{VI.37})$$

где $K = \frac{\eta \ln r_1/r_2}{\epsilon \epsilon_0}$; значение λ определяется из опытных данных по

тангенсу угла наклона α прямой $q=f(\tau)$ при заданных напряжениях на электродах U , при этом следует учитывать масштаб q и τ

по осям:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{q}{\tau} = 2\pi\lambda \frac{c_0 c_m}{c_m - c_0},$$

откуда

$$\lambda = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{2\pi} \cdot \frac{c_m - c_0}{c_m c_0}. \quad (\text{VI.38})$$

Массу электрофоретического осадка рассчитывают по уравнению (VI.35); величина c_m приводится в задании. Затем рассчитывают выход осадка $q_{\text{расч}}$, сравнивают его с экспериментальным значением, находя $\Delta q = q_{\text{эксп}} - q_{\text{расч}}$.

§ 3. ПОТЕНЦИАЛЫ ПРОТЕКАНИЯ И СЕДИМЕНТАЦИИ

При течении жидкости через пористую систему возникает разность потенциалов, называемая *потенциалом протекания*. Это явление обратное электроосмосу и наблюдается вследствие наличия зарядов (ДЭС) на границе между фазами.

Действительно, если заставить жидкость течь через капиллярную систему, где на внутренней поверхности капилляров имеются ДЭС (см. рис. 49), диффузные противоионы будут увлекаться потоком жидкости. Разделение ионов разных знаков приведет к появлению разности потенциалов — потенциалу протекания.

По измеренному значению потенциала протекания можно рассчитать ξ -потенциал (движение жидкости в капиллярах вызовет смещение практически только диффузной части ДЭС).

При оседании частиц дисперсной фазы по высоте сосуда возникает разность потенциалов, названная *потенциалом седиментации*. Причина этого явления, обратного электрофорезу, также ДЭС, деформирующийся при трении оседающих частиц о среду. По величине потенциала седиментации также можно рассчитать электрокинетический потенциал.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Работа 19. Определение потенциала протекания

Потенциал протекания порошковых диафрагм определяют на установке (рис. 63), состоящей из маностата 1, с помощью которого в системе создается давление, камеры 7, в которой формируется порошковая диафрагма, и электрической схемы для измерения потенциала протекания: хлорсеребряных электродов 6 и потенциометра 8.

В камере 7, предварительно положив на ее дно бумажный фильтр 11, формируют порошковую диафрагму, приготовленную по методу, описанному в работе 14. Верхнюю часть полученной диафрагмы покрывают фильтровальной бумагой и собирают камеру.

К камере подсоединяют трубки 5 и заполняют систему фильтра-

том так, чтобы в ней (а особенно в патрубках камеры) не оставались пузырьки воздуха.

Вставляют хлорсеребряные электроды 6, заполняют трубки 5 фильтратом (приблизительно $\frac{3}{4}$ их высоты) и подключают к собранному прибору маностат 1 с ртутным манометром 3 и потенциометр 8.

Первоначально измеряют разность потенциалов между электродами без давления E_0 , т. е. потенциал асимметрии. Разность потенциалов E_i при различных давлениях измеряют через 3—5 мин после выключения давления. Для определения знака заряда поверх-

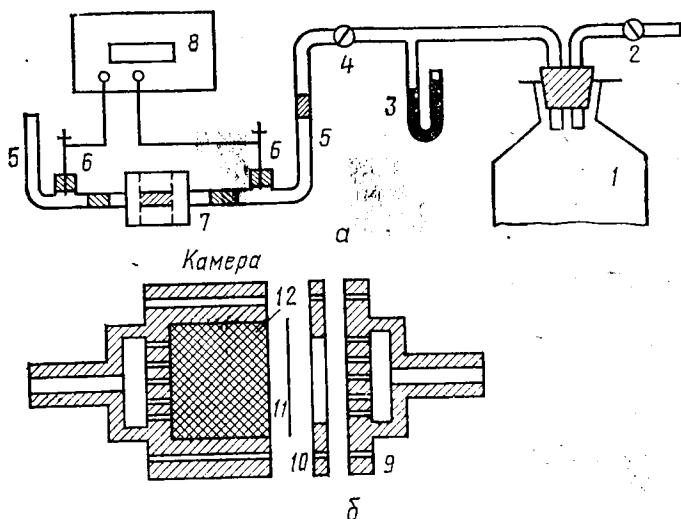


Рис. 63. Схема установки для определения потенциала протекания (а) и камеры (б):

1 — маностат; 2, 4 — краны; 3 — ртутный манометр; 5 — трубки; 6 — хлорсеребряные электроды; 7 — камера; 8 — потенциометр; 9 — крышка камеры; 10 — прокладка; 11 — фильтровальная бумага; 12 — исследуемый материал

ности по знакам контактов на вольтметре устанавливают знак заряда электрода, расположенного до диафрагмы (по направлению действия давления) (рис. 63), который совпадает со знаком заряда диафрагмы. После этого сбрасывают давление в системе, отключают маностат 1 и вновь измеряют E_0 . Затем подключают маностат к другому колену прибора и замеряют потенциал E_i при противоположном направлении действия давления. Потенциал протекания E определяется как разность $E_i - E_0$. Если значение E_0 несколько изменяется, для расчета берут величину E_0 , измеренную непосредственно после снятия давления.

Полученные данные заносят в табл. VI.9.

По полученным данным строят зависимость $E(P)$ и рассчитывают ζ -потенциал при различных концентрациях электролита по

Экспериментальные данные по потенциалу протекания

Давление P , Па	E_i , мВ	E_0 , мВ	$E = E_i - E_0$, мВ	E/P , мВ/Па	ζ , мВ

формуле

$$\zeta = \frac{\eta \kappa E}{\varepsilon \varepsilon_0 P}. \quad (\text{VI.39})$$

Здесь η — вязкость, Па·с; κ — удельная электрическая проводимость, Ом⁻¹·м⁻¹; E — потенциал протекания, В; P — давление, Па; ε — диэлектрическая проницаемость; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая константа.

Удельная электрическая проводимость дисперсионной среды определяется опытным путем по методу, описанному в работе 39.

При исследовании мелкопористых порошковых диафрагм целесообразно применять ячейку (см. рис. 55), при работе с которой можно измерить также и поверхностную проводимость исследуемой диафрагмы.

При определении потенциала протекания жестких диафрагм камеру 7 (рис. 63) заменяют специальной обоймой, в которой укреплен диафрагма.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ГЛАВЕ VI

Работы 14—16, 18, 19 выполняются студентами, занимающимися по общему плану. Работа 17 рекомендуется для студентов, обучающихся по индивидуальному плану и выполняющих научно-исследовательскую работу.

Проводя исследование грубодисперсных материалов, целесообразно выполнять комплекс работ (14, 15, 18, 19 или 15 и 19), что позволит получить более точные данные об электрокинетических свойствах изучаемых веществ. В работах 14, 15, 18 для приготовления диафрагм рекомендуется использовать каолин, глину, мрамор, стекло и др. Целесообразно проводить измерения в дисперсионных средах, содержащих различное количество электролита (KCl, Al(NO₃)₃ и др.), что позволит получить зависимость ζ от концентрации электролита.

В работе 17 необходимо исключить вибрацию измерительной установки; объемная концентрация дисперсной фазы не должна превышать 0,05%. В качестве дисперсной фазы можно использовать различные материалы (оксиды металлов и неметаллов, карбонаты и др.), в качестве дисперсионной среды следует применять органические жидкости (спирты и др.).

В работе 18 особое внимание следует уделять приготовлению суспензии, особенно тщательному перемешиванию.

Для электрофоретического осаждения рекомендуются, например, суспензии следующего состава:

- | | |
|--|-------------|
| I. Карбонат кальция | 40 м. ч. |
| 0,5%-ный раствор оксинитрата алюминия | 40 м. ч. |
| II. Каолин (глина) | 10—15 м. ч. |
| 0,5%-ный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы | 30—50 м. ч. |
| III. Оксид металла | 60—70 м. ч. |
| Дистиллированная вода | 30—40 м. ч. |
| Пропиловый спирт | 8—10 м. ч. |

Осаждение следует проводить при напряжении на электродах в диапазоне 3—15 В; время осаждения 5—20 с.

ЛИТЕРАТУРА

1. Духин С. С., Дерягин Б. В. Электрофорез. — М.: Наука, 1976.
2. Дейнега Ю. Ф., Ульберг З. Р., Эстрела-Льопис В. Р. Электрофоретическое осаждение металлополимеров. — Киев: Наукова думка, 1976.
3. Духин С. С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. — Киев: Наукова думка, 1975.
4. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. — Л.: Химия, 1975.
5. Григоров О. Н. Электрокинетические явления. Изд-во ЛГУ, 1973.
6. Григоров О. Н. и др. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. Изд-во ЛГУ, 1964.
7. Григоров О. Н., Козьмина З. П., Маркович А. В., Фридрихсберг Д. А. Электрокинетические свойства капиллярных систем. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1956.

УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Лнофобные дисперсные системы являются принципиально термодинамически неравновесными. В отличие от молекулярных растворов — гомогенных систем они обладают большим запасом свободной поверхностной энергии, самопроизвольное уменьшение которой происходит вследствие уменьшения поверхности раздела фаз. Таким образом, процесс слипания частиц — коагуляция — является термодинамически выгодным и самопроизвольным.

§ 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ КОАГУЛЯЦИИ

Коагуляция частиц ускоряется при добавлении в коллоидную систему электролита. Минимальная концентрация электролита, вызывающая за определенный промежуток времени определенный видимый эффект коагуляции (изменение цвета, помутнение, появление осадка), называется *порогом коагуляции* или *критической концентрацией* ($c_{кр}$). Эта величина служит сравнительным критерием агрегативной устойчивости дисперсной системы.

Экспериментальное исследование процесса коагуляции электролитами привело к установлению эмпирического правила (правило Шульца — Гарди), согласно которому критическая концентрация иона-коагулятора уменьшается с увеличением его валентности: для двухвалентного иона порог коагуляции в десятки раз, а для трехвалентного — в сотни раз меньше, чем для одновалентного. Например, для золя As_2S_3 , если принять за единицу $c_{кр}$ одновалентного иона, отношение

$$c_{кр}^I : c_{кр}^{II} : c_{кр}^{III} = 1 : \frac{1}{70} : \frac{1}{500}. \quad (VII.1)$$

Увеличение коагулирующего действия иона с повышением его валентности объясняется более сильным эффектом сжатия ДЭС ионами с большей валентностью (см. гл. IV).

Как было показано ранее, многовалентные ионы могут вызвать перезарядку поверхности; при коагуляции многовалентными ионами наблюдается чередование концентрационных зон устойчивого и неустойчивого состояния раствора — неправильные ряды, изображенные на рис. 64 (зоны неустойчивости заштрихованы).

Явление неправильных рядов становится понятным, если вспомнить об изменении структуры ДЭС при перезарядке поверхности:

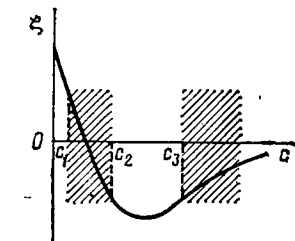


Рис. 64. Неправильные ряды

1) зона концентраций $0—c_1$ — зона устойчивого состояния системы;

2) зона концентраций $c_1—c_2$ — происходит сжатие ДЭС ионами Al^{3+} , которые, адсорбируясь на отрицательно заряженной поверхности, вызывают ее нейтрализацию — наблюдается нейтральная коагуляция; старый ДЭС (до $\xi=0$) и новый ДЭС, возникший после перезарядки поверхности, не обеспечивают преобладания сил отталкивания частиц — дисперсная система коагулирует;

3) зона концентраций $c_2—c_3$ — новый ДЭС, возникший на поверхности частиц после перезарядки, приобрел достаточную величину и обеспечивает агрегативную устойчивость частиц;

4) при концентрациях, превышающих c_3 , система вновь становится неустойчивой: произошло сжатие нового ДЭС вследствие повышения концентрации ионов в растворе, одноименных с противоионами в новом ДЭС (т. е. анионами); здесь имеет место так называемая концентрационная коагуляция.

Таким образом, при действии многовалентных ионов — коагуляторов обнаруживаются три порога коагуляции, соответствующие концентрациям c_1 , c_2 и c_3 .

§ 2. ОСНОВЫ СОВРЕМЕННОЙ ТЕОРИИ УСТОЙЧИВОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ (ТЕОРИИ ДЛФО)

Основные положения современной теории устойчивости были изложены в работах Дерягина и Ландау в 1937 — 1941 гг. Несколько позднее и независимо от них к аналогичным выводам пришли голландские физико-химики Фервей и Овербек. В честь этих ученых она названа теорией ДЛФО.

Согласно современной теории ДЛФО между частицами дисперсной фазы действуют силы молекулярного притяжения и силы отталкивания. Баланс этих сил (энергий) определяет результат встречи двух частиц дисперсной фазы.

Взаимодействие двух частиц дисперсной фазы принято характеризовать с помощью потенциальных кривых — зависимостей суммарной энергии взаимодействия частиц от расстояния (рис. 65).

Наиболее универсальной составляющей молекулярных сил притяжения является дисперсионная составляющая. По Лондону, для двух молекул энергия дисперсионного взаимодействия U_d^{1-1} выражается следующей зависимостью от расстояния:

$$U_d^{1-1} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 h \nu}{H^6}, \quad (\text{VII.2})$$

где α — поляризуемость молекул; h — постоянная Планка; ν — частота колебаний электрического осциллятора; H — расстояние между центрами взаимодействующих молекул.

Гамакер, основываясь на представлении об аддитивности и ненасыщаемости дисперсионных сил, показал, что энергия молекулярного притяжения двух тел, представляющих собой плоские

параллельные полубесконечные пластины, находящиеся на небольших расстояниях друг от друга ($H < 5 \cdot 10^{-8}$ м), рассчитывается по уравнению

$$U_m = - \frac{A_\Gamma}{12\pi H^2}, \quad (\text{VII.3})$$

где A_Γ — константа Гамакера, связанная с константой Ван-дер-Ваальса A_B следующим соотношением:

$$A_\Gamma = \pi^2 N_A^2 A_B / v_m^2. \quad (\text{VII.4})$$

Здесь N_A — постоянная Авогадро; v_m — молярный объем.

Для больших расстояний ($H > 5 \cdot 10^{-8}$ м) в формулу (VII.3) необходимо внести поправку на электромагнитное запаздывание,

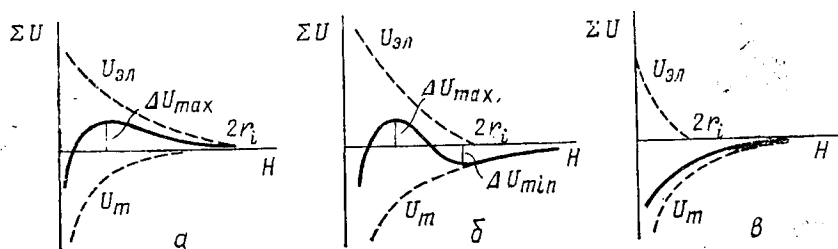


Рис. 65. Потенциальные кривые взаимодействия частиц:

а — агрегативно устойчивая система; *б* — коагуляция во вторичном энергетическом минимуме; *в* — коагуляция в первичном энергетическом минимуме

приводящее к более медленному убыванию энергии молекулярного притяжения с расстоянием. Тогда

$$U_m = -A'_\Gamma / H^3. \quad (\text{VII.5})$$

Так как Гамакер не учитывал взаимодействия молекул внутри каждого из рассматриваемых тел, то его вывод справедлив, строго говоря, только для разреженных газов.

Макроскопическая теория взаимодействия плоских частиц, развитая Лифшицем на основе представлений о взаимодействии флуктуационных электромагнитных полей конденсированных тел, привела к тем же результатам, что и расчеты Гамакера. Эта теория применима для тел в любом агрегатном состоянии и не нуждается в поправке на электромагнитное запаздывание.

Для перехода от энергии взаимодействия пластин к энергии взаимодействия искривленных поверхностей (сферических частиц) пользуются соотношением, введенным Дерягиным:

$$U^S = \pi r \int_H^\infty U(H) dH, \quad (\text{VII.6})$$

где U^S — энергия взаимодействия сферических частиц радиуса r ; $U(H)$ — функция, описывающая взаимодействие плоских единичных поверхностей за счет сил любой природы.

Пользуясь уравнением (VII.6), получают выражения для энергии молекулярного притяжения U_m^S сферических частиц радиуса r :

$$\text{для } H < 5 \cdot 10^{-8} \text{ м: } U_m^S = - \frac{Ar}{12H}, \quad (\text{VII.7})$$

$$\text{для } H > 5 \cdot 10^{-8} \text{ м: } U_m^S = - \frac{A\pi r}{2H^2}.$$

Силы отталкивания (положительное расклинивающее давление по Дерягину) складываются из двух составляющих, называемых электростатической и структурной (или сольватационной):

$$p = p_{\text{эл}} + p_{\text{стр.}}$$

Их действие обусловлено наличием двух факторов агрегативной устойчивости: электростатического, связанного с электростатическим отталкиванием ДЭС, возникающем при их перекрытии (при $H < 2r_i$), и структурного (или сольватационного), обусловленного особой ориентированной структурой сольватных и адсорбционно-сольватных слоев, имеющих на поверхности частиц дисперсной фазы.

Теория ДЛФО дает для расчета энергии электростатического отталкивания следующие зависимости:

1) плоские слабо заряженные поверхности ($\varphi_0 < 25$ мВ):

$$U_{\text{эл}} = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\varphi_0^2\kappa}{e^{2\kappa H} + 1} \sim 2\varepsilon\varepsilon_0\varphi_0^2\kappa e^{-\kappa H} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \right], \quad (\text{VII.8})$$

2) сферические слабо заряженные частицы радиуса r ($\varphi_0 < 25$ мВ):

$$U_{\text{эл}}^S = 2\pi\varepsilon\varepsilon_0 r \varphi_0^2 \ln(1 + e^{-\kappa H}) \text{ [Дж]}; \quad (\text{VII.9})$$

3) сферические сильно заряженные частицы ($\varphi_0 > 80$ мВ)

$$U_{\text{эл}}^S = 32\pi\varepsilon\varepsilon_0 r \left(\frac{kT}{ze} \right)^2 e^{-\kappa H} \text{ [Дж]}. \quad (\text{VII.10})$$

Как видно из уравнений (VII.8) — (VII.10), энергия электростатического отталкивания убывает с расстоянием по экспоненте.

Рассмотрим основные виды суммарных потенциальных кривых (рис. 65), получающихся при разных концентрациях электролита, определяющих толщину ДЭС ($r_i = 1/\kappa$).

При невысокой концентрации электролита ($c_1 \ll c_{\text{кр}}$) толщина ДЭС велика; на суммарной потенциальной кривой имеется потенциальный барьер $\Delta U_{\text{мах}}$, показывающий преобладание энергии отталкивания (рис. 65,а). Если потенциальный барьер $\Delta U_{\text{мах}}$ больше кинетической энергии самых быстрых частиц, последние не смогут подойти друг к другу и слипнуться — дисперсная система будет

агрегативно устойчива. Необходимое для этого значение потенциального барьера, рассчитанное из теоретических соображений, должно быть более $15-20kT$ ($\frac{3}{2}kT$ — средняя энергия теплового движения частицы).

При некотором повышении концентрации электролита ($c_{кр} > c_2 > c_1$) толщина ДЭС уменьшается, электростатическое отталкивание действует на меньших расстояниях; на потенциальной кривой взаимодействия частиц появляется вторичный энергетический минимум ΔU_{min} (рис. 65,б), обусловленный преобладанием

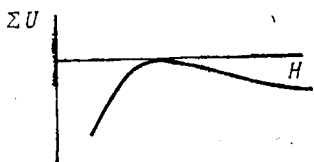


Рис. 66. Потенциальная кривая взаимодействия частиц при $c=c_{кр}$

энергии притяжения на далеких расстояниях; в то же время на более близких расстояниях преобладает энергия отталкивания (ΔU_{max}). В таких условиях при ΔU_{min} порядка нескольких kT частицы фиксируются относительно друг друга на расстояниях, соответствующих координате вторичного энергетического минимума; теперь они могут лишь совершать колебания в пределах расстояний, определяемых их кинетической энергией.

В дисперсной системе происходит коагуляция во вторичном энергетическом минимуме, приводящая к образованию рыхлого осадка, который можно вновь перевести в коллоидную систему (пептизировать).

При достаточно высокой концентрации электролита $c_3 > c_{кр}$ толщина ДЭС станет недостаточной для предотвращения соприкосновения и слипания частиц (рис. 65,в): на всех расстояниях преобладает энергия притяжения — происходит коагуляция частиц в первичном энергетическом минимуме; при этом образуются плотные осадки.

Теория ДЛФО позволяет рассчитать порог коагуляции электролита ($c_{кр}$). Суммарная потенциальная кривая при $c=c_{кр}$ касается оси в одной точке (рис. 66). Отсутствие потенциального барьера ($\Delta U_{max}=0$) означает слипание частиц при каждом столкновении (так называемая быстрая коагуляция). Уравнение для расчета $c_{кр}$ выводится на основании следующих двух условий, определяющих вид кривой, изображенной на рис. 66:

$$\left. \begin{aligned} U_{эл} + (-U_m) &= 0 \\ \frac{dU}{dH} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (VII.11)$$

Решение системы уравнений (VII.11) для сильно заряженных частиц дает следующее выражение:

$$c_{кр} = \text{const}/z^6. \quad (VII.12)$$

Здесь z — валентность иона-коагулятора.

Таким образом, если принять $c_{кр}$ для одновалентного иона за единицу, согласно уравнению (VII.12)

$$c_{кр}^I : c_{кр}^{II} : c_{кр}^{III} = 1 : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729},$$

либо

$$c_{кр}^I : c_{кр}^{II} : c_{кр}^{III} = 729 : 11 : 1. \quad (VII.13)$$

Сравнение соотношения (VII.13) с экспериментальными данными показывает их достаточно хорошее совпадение. Это подтверждается, например, сравнением выражений (VII.13) и (VII.1).

Следует иметь в виду, что расхождение экспериментальных и теоретических данных, наблюдающееся в некоторых случаях, объясняется тем, что коагулирующее действие ионов зависит не только от валентности, но и от специфической адсорбции, не учитываемой уравнением (VII.12).

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Работа 20. Определение порогов коагуляции и знака заряда частиц золя визуальным методом

Работа проводится с приготовленным предварительно золем и пятью растворами электролитов, содержащих анионы и катионы разной валентности, как, например, KNO_3 , $Ba(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, K_2SO_4 , $K_3(COO)_3C_3H_4OH$ (цитрат калия).

В ряд чистых и сухих пробирок наливают по 1 см³ коллоидного раствора; в одну из них добавляют 1 см³ дистиллированной воды — эта пробирка будет служить эталоном для сравнения.

В чистую пробирку наливают 2 см³ раствора одного из электролитов; отбирают из нее пипеткой 1 см³ и приливают его в первую пробирку с золем; после перемешивания через определенное одинаковое время сравнивают с эталоном. Результат наблюдения записывают в табл. VII.1 следующими условными обозначениями:

Отсутствие коагуляции
Слабое помутнение (изменение цвета)
Сильное помутнение
Выпадение осадка

—
+
++
+++

Затем к оставшемуся в пробирке 1 см³ раствора электролита добавляют из бюретки 1 см³ воды (т. е. разбавляют раствор вдвое), после перемешивания отбирают пипеткой 1 см³ полученного раствора, приливают его в следующую пробирку с золем и сравнивают полученную систему с эталоном. Результат наблюдения каждый раз записывают в табл. VII.1.

Разбавление раствора электролита продолжают до тех пор, пока не будет обнаружен переход от устойчивого состояния к коагуляции.

Порог коагуляции находят для всех пяти электролитов.

При определении коагулирующей концентрации электролита $c_{кр}$ нужно учитывать разбавление раствора электролита золев: концентрация его в смеси с золев вдвое меньше концентрации в добавляемом растворе.

Следует иметь в виду, что, если электролит содержит многовалентный ион, может произойти перезарядка поверхности частиц; в этом случае нужно определить не один, а три порога коагуляции.

Таблица VII.1

Экспериментальные данные определения порогов коагуляции

№ про- бы	KNO ₃		Ba(NO ₃) ₂		Al(NO ₃) ₃		K ₂ SO ₄		K ₃ (COO) ₃ C ₃ H ₄ OH	
	с, кмоль/м ³	эффект коагу- ляции	с, кмоль/м ³	эффект коагу- ляции	с, кмоль/м ³	эффект коагу- ляции	с, кмоль/м ³	эффект коагу- ляции	с, кмоль/м ³	эффект коагу- ляции

Сравнив найденные значения порогов коагуляции различных электролитов, определяют знак иона-коагулятора и, соответственно, знак заряда коллоидных частиц исследуемого золя. Затем по экспериментальным данным находят отношение порогов коагуляции для трех электролитов, содержащих ионы-коагуляторы разных валентностей (например, KNO₃, Ba(NO₃)₂ и Al(NO₃)₃ для отрицательно заряженного золя), для чего найденные значения порогов коагуляции делят на наименьшее его значение — в приведенном примере на $c_{кр\text{ Al(NO}_3)_3}$. Полученные результаты сравнивают с вычисленными теоретически по Дерягину:

$$c^I_{кр} : c^{II}_{кр} : c^{III}_{кр} = 729 : 11 : 1.$$

Работа 21. Определение порогов коагуляции с помощью фотоэлектроколориметра

Работа заключается в определении порогов коагуляции трех электролитов, содержащих одно-, двух- и трехвалентные ионы-коагуляторы; например, для отрицательно заряженного золя: KNO₃, Ba(NO₃)₂, Al(NO₃)₃; для положительно заряженного золя: KNO₃, K₂SO₄, K₃(COO)₃C₃H₄OH.

Изменение дисперсности (размеров частиц) в результате коагуляции можно обнаружить по изменению оптических свойств системы, в частности по изменению интенсивности светорассеяния (опалесценции). С увеличением размеров частиц увеличивается интенсивность рассеянного света; когда размеры частиц становят-

ся соизмеримыми с длиной волны падающего света, интенсивность светорассеяния начинает уменьшаться.

Одновременно со светорассеянием происходит поглощение световых лучей дисперсной системой. По Ламберту — Бери,

$$I = I_0 e^{-kl}$$

или

$$\ln \frac{I_0}{I} = kl = D, \quad (\text{VII.14})$$

где I — интенсивность проходящего света; I_0 — интенсивность падающего света; e — основание натуральных логарифмов; k — константа светорассеяния и светопоглощения; l — толщина слоя раствора; D — оптическая плотность.

Для исключения (или уменьшения) эффекта поглощения света пользуются светофильтрами, задерживающими те лучи, которые поглощаются окрашенным золем.

Для определения оптической плотности D применяется фотоэлектроколориметр ФЭК-М. В основу измерения D на этом приборе положен принцип уравнивания интенсивностей двух световых пучков с помощью переменной щелевой диафрагмы.

Прибор ФЭК-М имеет 4 светофильтра: нейтральный, зеленый, синий и красный.

Принципиальная схема прибора приведена на рис. 67. Два параллельных световых пучка от источника света — лампы 1 отражаются от зеркал 2, проходят последовательно через светофильтры 3, кюветы 4 и попадают на фотоэлементы 6. Фотоэлементы соединены с гальванометром 7 таким образом, что при равенстве интенсивности световых пучков, падающих на фотоэлементы, стрелка гальванометра стоит на нуле. Уравнение интенсивностей световых пучков производится с помощью щелевой диафрагмы 5, помещенной на пути правого светового пучка. На пути левого светового пучка помещен узел фотометрических клиньев 8, состоящий из двух стеклянных дисков: один для грубой, а другой для точной настройки.

Измерение оптической плотности производят следующим образом. На пути левого и правого пучков света помещают кюветы с растворителем (водой). Индекс правого барабана устанавливают на нуль. Вращением фотометрических клиньев 8 приводят стрелку гальванометра в нулевое положение. Затем в правый пу-

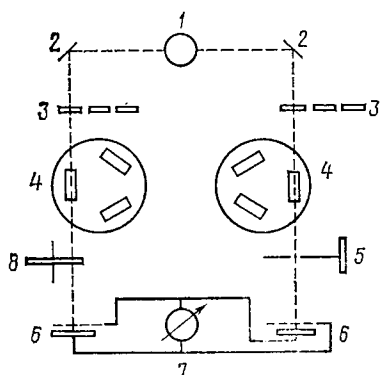


Рис. 67. Принципиальная схема фотоэлектроколориметра ФЭК-М
1 — источник света; 2 — зеркала; 3 — светофильтры; 4 — кюветы; 5 — щелевая диафрагма; 6 — фотоэлементы; 7 — гальванометр; 8 — фотометрические клинья

чок света помещают кювету с исследуемым раствором. Вращением измерительных барабанов изменяют ширину щелевой диафрагмы 5 и устанавливают стрелку гальванометра, отклонившуюся от начального положения, снова на нуль. По правому барабану отсчитывают величину оптической плотности раствора. Измерения следует производить через 10—15 мин после включения прибора, так как в первые минуты прибор не дает достаточно стабильных данных.

Порядок проведения работы. Для каждого электролита готовят 10 проб: в 10 колб наливают по 10 см³ золя. Добавляют в каждую колбу электролит, постепенно увеличивая его концентрацию. Общий объем раствора должен быть одинаковым во всех пробах (15—20 см³); до постоянного объема в раствор доливают дистиллированную воду. Пример приготовления растворов приведен в табл. VII.2.

Чтобы получить сравнимые результаты $c_{кр}$, электролит следует добавлять в золь перед изменением оптической плотности за одно и то же время для всех опытов (например, за 1 мин, за 5 мин и т. д.) нельзя наливать его сразу во все пробы.

Определяют оптическую плотность растворов последовательно в каждой порции золя (левую кювету сравнения, заполненную дистиллированной водой, не менять в течение всего опыта).

После каждого измерения оптической плотности правую кювету необходимо вымыть, заполнить дистиллированной водой и, вращая фотометрические клинья 8, привести стрелку гальванометра к нулю. Результаты эксперимента записывают в табл. VII.2.

Таблица VII.2

Экспериментальные данные по определению порогов коагуляции

Электролит: ; исходная концентрация:

№ пробы	Компоненты смеси				с, моль/м ³	D
	золь	вода	электролит	общий объем		
1	10	5	0	15		
2	10	4	1	15		
3	10	3,5	1,5	15		
4	10			15		
5	10	и т. д.	и т. д.	15		
6	10			15		
7	10			15		
8	10			15		
9	10			15		
10	10			15		

По экспериментальным данным для всех электролитов строят зависимость оптической плотности D от концентрации электролита в золе; по излому зависимости определяют порог коагуляции $c_{кр}$.

По полученным экспериментальным порогам коагуляции проверяют, выполняется ли правило значности: $c_{кр} = \text{const}/z^6$, т. е. наблюдается ли отношение

$$c_{кр}^{\text{I}} : c_{кр}^{\text{II}} : c_{кр}^{\text{III}} = 729 : 11 : 1.$$

Работа 22. Изучение явления неправильных рядов с помощью фотоэлектроколориметра

Работа заключается в определении оптической плотности D золя (по заданию) при добавлении к нему электролита, содержащего многовалентный ион-коагулятор.

Как и в предыдущей работе, готовят достаточное количество проб золя (около 20) объемом 10–15 см³ (объемы одинаковые), добавляют в них раствор электролита* и воду, так чтобы конечные объемы всех растворов были одинаковы. Рассчитывают концентрации электролита в золе. Все данные вносят в табл. VII.2 (см. предыдущую работу).

Измеряют последовательно оптическую плотность растворов, как это описано в работе 21. Затем строят зависимость оптической плотности D от концентрации коагулирующего иона (или $\lg c$) и находят зоны коагуляции (рис. 68).

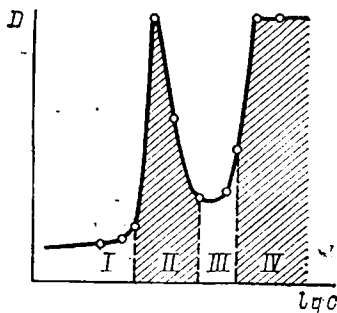


Рис. 68. Определение зон коагуляции с помощью ФЭК-М

Работа 23. Исследование устойчивости коллоидного раствора магнетита

При действии магнитного поля на коллоидные растворы ферромагнитных материалов между частицами в дополнение к обычным поверхностным силам появляются магнитные дипольные силы. Во внешнем магнитном поле энергия взаимодействия магнитных диполей

$$U_d = - \frac{\mu_0 \bar{m}^2}{4\pi r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{VII.15})$$

определяется углом θ между направлением поля H и радиусом-вектором r между центрами частиц, средней величиной $\bar{m}$ проекции магнитного момента частицы $m = \nu M_s$ на направление внешнего поля H , причем $\bar{m} = m L(\epsilon)$, где $L(\epsilon) = \text{ctgh } \epsilon - \frac{1}{\epsilon}$ — функ-

* Пределы концентрации электролита, необходимые для получения неправильных рядов, определяются предварительно и задаются.

ция Ланжевена от параметра

$$\epsilon = \frac{\mu_0 m H}{kT},$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Г/м — магнитная постоянная вакуума.

При $\epsilon \leq 0,2$ $L(\epsilon) \approx \frac{\epsilon}{3}$, при $\epsilon \geq 3$ $L(\epsilon) \approx 1 - \frac{1}{\epsilon}$, а при промежуточных величинах ϵ приближенные значения функции можно найти в табл. VII.3.

Таблица VII.3

Зависимость функции Ланжевена от параметра ϵ

ϵ	$L(\epsilon)$	ϵ	$L(\epsilon)$	ϵ	$L(\epsilon)$	ϵ	$L(\epsilon)$
0,2	0,066	0,5	0,164	1,0	0,313	2,5	0,613
0,3	0,099	0,6	0,195	1,5	0,430	3,0	0,671
0,4	0,132	0,8	0,256	2,0	0,537		

В соответствии с (VII.15) наиболее энергетически выгодно (соответствует минимуму U_d) расположение частиц цепочками вдоль магнитного поля, т. е. когда $\theta = 0$ и

$$U_d = -\frac{2\mu_0 \bar{m}^2}{4\pi r^3}.$$

Расстояние r_0 между центрами смежных частиц в цепочке определяется положением минимума на кривой суммарной потенциальной энергии в магнитном поле (рис. 69).

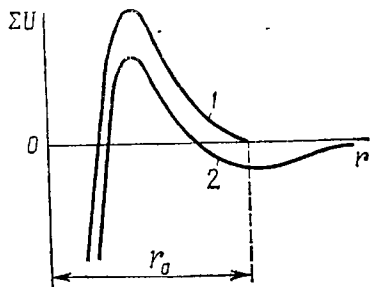


Рис. 69. Влияние магнитного поля на взаимодействие частиц:

1 — в отсутствие поля; 2 — в магнитном поле

Чем больше напряженность магнитного поля или чем меньше устойчивость золя ферромагнетита (в отсутствие поля), тем сильнее сближаются частицы в цепочках. Таким образом, по плотности цепочек можно судить об устойчивости золя, о стабилизирующем и дестабилизирующем действии различных добавок.

Наиболее просто образование цепочек и их плотность можно регистрировать по изменению прозрачности t золя вдоль магнитного поля: при включении поля она уменьшается, а при выключении поля восстанавливается исходная прозрачность вследствие распада цепей. Если при выключении поля прозрачность не восстанавливается полностью, то это говорит о необратимой коагуляции магнитного золя.

Цель работы может быть различной в зависимости от задания:
а) получение сравнительной характеристики устойчивости коллоидных растворов;

б) изучение влияния электролитов, ПАВ и других добавок на устойчивость золей;

в) определение порогов коагуляции;

г) определение времени задержки в потере устойчивости при концентрации электролита, близкой к пороговой;

д) изучение кинетики коагуляции в зависимости от концентрации электролита или других добавок.

Аппаратура и расчетные соотношения. Все задания выполняются на одной установке по общей методике и отличаются подго-

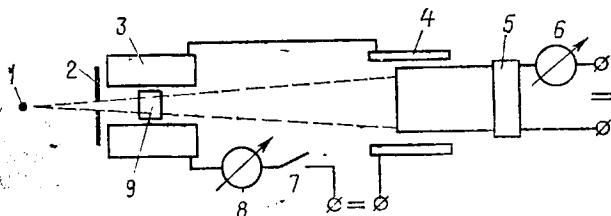


Рис. 70. Схема установки для измерения прозрачности золей ферромагнитных веществ:

1 — источник света; 2 — диафрагма; 3, 4 — катушки; 5 — детектор; 6 — микроамперметр; 7 — выключатель; 8 — амперметр; 9 — образец

товкой коллоидных растворов к исследованию и обработкой результатов.

Для измерения прозрачности золя используют установку, схема которой приведена на рис. 70. В установке можно использовать любой источник света 1 (лампа накаливания, лазер) и любой детектор 5 оптического излучения (фотоэлемент, фотодиод, фотоумножитель, фотосопротивление). В качестве источника магнитного поля используют соленоид 3, содержащий 1—2 тысячи витков медного провода диаметром 1—2 мм. Длина соленоида должна быть в 8—10 раз больше диаметра его внутреннего отверстия. В этом случае напряженность магнитного поля в центре соленоида $H = nI$, где n — число витков провода на единицу длины соленоида и I — ток, проходящий по обмотке соленоида.

При использовании фотоумножителя последний должен быть удален от соленоида на расстояние, не меньшее $20L$ (где L — длина соленоида), чтобы исключить воздействие магнитного поля на фотоумножитель. При необходимости перед фотоумножителем 5 помещают небольшую катушку 4, создающую контроле, которая включается одновременно с катушкой 3. Напряженность поля H в соленоиде контролируется по силе тока амперметром 8, а прозрачность — по показаниям микроамперметра 6 в цепи детектора или другого регистрирующего прибора с низким внутренним сопротивлением.

Прозрачность коллоидного раствора $t = I_d/I_0$, где I_d — ток в цепи детектора (показания микроамперметра 6) при наличии исследуемого раствора в соленоиде и I_0 — ток в цепи детектора при пропускании света через ту же кювету, заполненную дисперсионной средой.

Порядок выполнения работы. Готовят золь магнетита или, в соответствии с заданием, серию золей при указанных в задании условиях приготовления.

Растворяют 2,8 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 150 см³ H_2O , 5,4 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 150 см³ H_2O и 50 г NaOH в 50 см³ H_2O . Сливают первые два раствора и к ним при перемешивании приливают раствор щелочи. Полученный черный осадок Fe_3O_4 промывают декантацией или на фильтре до тех пор, пока pH промывной воды станет равен 7. Переносят осадок в фарфоровую ступку, добавляют 50—100 см³ 0,01 кмоль/м³ HCl и тщательно растирают. Полученный золь магнетита фильтруют. Вместо HCl можно использовать другие указанные в задании пептизаторы.

Полученный этим методом коллоидный раствор магнетита имеет частицы радиусом 6÷8 нм. Каждая частица является постоянным магнитным диполем с магнитным моментом $(2 \div 4) \times 10^{-19}$ Дж/Т.

Готовят серию растворов, действие которых на коллоидный раствор следует изучить в соответствии с заданием.

Включают установку, регулируя яркость источника света, устанавливают по микроамперметру 6 допустимый для данного типа фотодетектора 5 начальный фототок I_n . Устанавливают заданную величину тока I в соленоиде и отключают ток соленоида.

Отбирают пипеткой 1 см³ золя, переносят его в колбу и отбирают 1 см³ раствора, действие которого на коллоидный раствор изучается. Этот раствор вводят в колбу с пробой золя, быстро перемешивают их встряхиванием, заливают смесь в плоскую кювету для измерения прозрачности и устанавливают кювету в соленоид. Следует иметь в виду, что при смешивании золь с раствором концентрации золя и раствора уменьшаются в два раза.

Если по заданию исследуется влияние условий приготовления золя или его концентрации на свойства золей, то приготовленные образцы коллоидных растворов магнетита доводят до одинаковой или до заданных концентраций дисперсионной средой. Концентрация контролируется по прозрачности t золя, так как она пропорциональна $\ln(1/t)$. Измеряют ток в цепи фотодетектора I_d при прохождении света через кювету с золем при отсутствии тока в соленоиде.

Включают ток в соленоиде, одновременно пускают секундомер и начинают записывать показания микроамперметра 6 и секундомера. Регистрацию показаний прекращают после достижения установившегося постоянного фототока I_d .

Выключают ток в соленоиде и записывают показания микроамперметра в этом случае $I_{др}$.

При низкой устойчивости и высокой концентрации золя (более

1%) при включении магнитного поля (тока в соленоиде) фототок падает до постоянной величины за несколько секунд. В этом случае указанным способом можно зарегистрировать только установившееся значение фототока в магнитном поле. Измерением установившегося фототока можно ограничиться во всех случаях, кроме изучения кинетики коагуляции в магнитном поле.

При определении времени задержки в потере устойчивости поле включают на 2—3 с, т. е. на время, необходимое для измерения установившегося фототока $I_{\text{д}}$, затем поле выключают и снова записывают фототок без поля $I_{\text{др}}$. Циклы включения и выключения поля с регистрацией фототока $I_{\text{д}}$ и $I_{\text{др}}$ повторяют до тех пор, пока фототок при выключении поля станет близким к значению фототока в магнитном поле.

Измерения повторяют при различных величинах тока в соленоиде или с различными образцами растворов.

После окончания измерений с коллоидными растворами моют кювету, заливают ее дисперсионной средой и измеряют фототок I_0 через кювету со средой.

Обработка результатов. Вычисляют прозрачность золей в отсутствие магнитного поля $t_0 = I_0^{\text{д}}/I^0$ в магнитном поле $t = I_{\text{д}}/I^0$ и после воздействия магнитного поля $t_r = I_{\text{др}}/I^0$. Вычисляют значения $\ln(t_0/t)$ и $\ln(t_0/t_r)$ и строят зависимость этих значений от варьируемого согласно заданию параметра: напряженности магнитного поля, концентрации реагентов, пептизаторов, коагуляторов, от времени, прошедшего после смешивания золя с коагулятором, от времени нахождения золя в магнитном поле и т. д.

На основании полученных зависимостей делают заключение о влиянии тех или иных факторов на устойчивость золей магнетита. Чем устойчивее коллоидный раствор, тем слабее меняется его прозрачность при действии магнитного поля или после воздействия магнитного поля.

§ 3. ОСОБЕННОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ ГРУБОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Грубодисперсные системы имеют размеры частиц дисперсной фазы 10^{-5} — 10^{-6} м. К ним относятся суспензии, эмульсии, пены, некоторые аэрозоли.

Как и лиофобные коллоидные системы, грубодисперсные системы являются агрегативно неустойчивыми и нуждаются в стабилизации.

Стабилизация суспензий может быть осуществлена следующими способами:

1. Образование на поверхности частиц суспензии ДЭС, создающего электростатическое отталкивание между частицами дисперсной фазы. Следует, однако, иметь в виду, что молекулярное притяжение для крупных частиц суспензии проявляется на более далеких расстояниях, чем в случае коллоидных частиц (дисперсионные силы обладают свойством аддитивности); поэтому

суспензии имеют склонность к коагуляции во вторичном энергетическом минимуме (дальней агрегации).

2. Создание на поверхности частиц сольватных и адсорбционно-сольватных слоев, обладающих особой структурой и свойствами, отличными от свойств жидкости в объеме и приводящими к возникновению структурной (сольватационной) составляющей расклинивающего давления ($p_{стр}$).

Сольватные или адсорбционно-сольватные слои представляют собой слои жидкости, находящиеся под влиянием силового поля поверхности и связанные с последней. В адсорбционно-сольватном слое (например, на гидрофильной поверхности стекла в углеводородной среде — рис. 71) молекулы среды взаимодействуют с поверхностью не непосредственно, а через ориентированный адсорбционный слой дифильных молекул ПАВ.

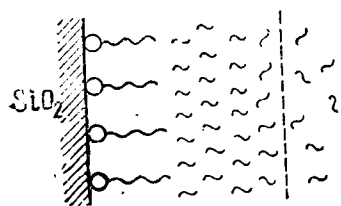


Рис. 71. Схема адсорбционно-сольватного слоя

Адсорбционно-сольватные слои препятствуют сближению и слипанию частиц дисперсной фазы, так как для уменьшения толщины слоев должна быть совершена работа по десорбции молекул растворителя.

Механизм стабилизирующего действия адсорбционно-сольватных слоев объясняют осмосом растворителя, молекулы которого стремятся проникнуть в зазор между частицами вследствие повышенной концентрации молекул ПАВ в этой области.

Стабилизацию объясняют также действием энтропийного фактора стабилизации: при сближении поверхностей, покрытых адсорбированными длинноцепочечными молекулами ПАВ, уменьшается свобода теплового микроброуновского движения цепей, что приводит к уменьшению энтропии системы и делает процесс сближения частиц энергетически невыгодным.

Наконец, при адсорбции длинноцепочечных молекул ПАВ и особенно молекул полимеров возникают адсорбционно-сольватные слои, обладающие высокой вязкостью, которые не успевают выдаться из зазора между частицами за время их встречи и оказывают механическое сопротивление слипанию. Поэтому такой фактор стабилизации называют структурно-механическим (по П. А. Ребиндеру).

Адсорбционно-сольватные слои являются достаточно сильным фактором стабилизации.

3. Стабилизация крупных частиц мелкими (коллоидной фракцией) основана на способности мелких частиц за счет дальнотьюствующих молекулярных сил фиксироваться около крупных во вторичном энергетическом минимуме.

Этот вид стабилизации (при определенном соотношении частичных концентраций) пояснен на рис. 72: потенциальные кривые взаимодействия крупной и мелкой частиц ($k-m$) имеют вторич-

ный энергетический минимум, в котором и фиксируются мелкие частицы. При встрече образовавшихся агрегатов происходит взаимодействие мелких частиц ($m-m$), которое характеризуется потенциальной кривой с меньшей величиной потенциального барьера, но не имеющей заметного вторичного энергетического минимума. При достаточной величине потенциального барьера на кривой взаимодействия мелких частиц ($m-m$) агрегаты будут отталкиваться — система становится агрегативно устойчивой.

Эмульсии — это грубодисперсные системы, состоящие из двух несмешивающихся жидкостей.

Стабилизация эмульсий (защита капелек дисперсной фазы от слияния — коалесценции) осуществляется с помощью либо высокодисперсных порошков, либо растворов поверхностно-

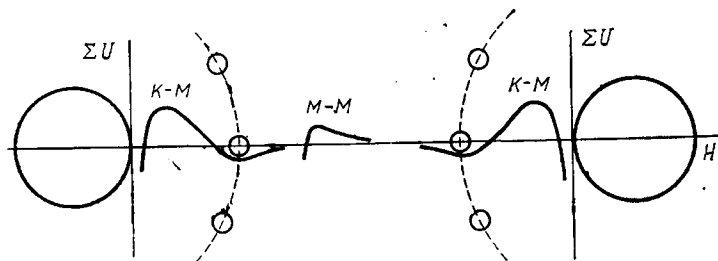


Рис. 72. Стабилизация крупных частиц мелкими:

$k-m$ — суммарная потенциальная кривая взаимодействия крупной и мелкой частиц; $m-m$ — то же, для взаимодействия двух мелких частиц

активных веществ. И в том и в другом случае для стабилизации необходимо, чтобы стабилизатор имел преимущественное сродство к дисперсионной среде эмульсии, т. е. чтобы порошок избирательно смачивался дисперсионной средой, а поверхностно-активное вещество в ней растворялось.

В зависимости от характера примененного стабилизатора (эмульгатора) оказывается устойчивой эмульсия одного из двух типов: прямая, т. е. масло — вода (m/v), где капли масла (фаза) распределены в воде (дисперсионной среде), или обратная, т. е. вода — масло (v/m), где капли воды (фаза) находятся в неполярной жидкости — масле (среде).

Стабилизация эмульсий порошками объясняется тем, что, например, гидрофильные частицы (глина, мел) молекулярными силами притягиваются к капелькам масла. Вокруг капельки образуется слой из частиц гидрофильного порошка, на которых имеются двойные электрические соли и гидратные оболочки — факторы стабилизации, предотвращающие соприкосновение и слияние капелек масла. В результате эмульсия m/v приобретает устойчивость. Гидрофобный порошок (например, сажа) защищает от слияния капельки воды в масле благодаря образованию сольватных слоев на гидрофобных крупинках порошка.

Молекулы ПАВ, адсорбируясь на границе между маслом и водой, снижают поверхностное натяжение между фазами и несколько

ко уменьшают термодинамическую неравновесность системы. Однако это обстоятельство играет в стабилизации лишь подсобную роль.

Дифильные молекулы поверхностно-активного стабилизатора, взаимодействуя с водой своими полярными группами и с маслом — углеводородными цепями, образуют по обе стороны от поверхности раздела соответственно сольватный и гидратный слои; соотношения между толщинами этих слоев определяет тип эмульсии.

Характеристикой соотношения полярной и неполярной частей молекулы ПАВ служит так называемый гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ). Его вычисляют как алгебраическую сумму групповых чисел — условных чисел, характеризующих взаимодействие с водой отдельных групп, составляющих молекулу ПАВ. Групповые числа гидрофильных (полярных) групп положительны (теплота выделяется), а гидрофобных (липофильных) — отрицательны (теплота поглощается).

Стабилизаторами прямых эмульсий (м/в) служат ПАВ с $\text{ГЛБ} = 8 \div 20$, для обратных эмульсий применяют ПАВ с $\text{ГЛБ} = 3 \div 6$.

К числу поверхностно-активных стабилизаторов эмульсии относятся мыла — соли жирных кислот, содержащие 12—18 углеродных атомов в молекуле (олеиновой, пальмитиновой и др.). Щелочные мыла (соли одновалентных металлов), растворимые в воде, стабилизируют эмульсии (м/в), соли двух- и трехвалентных металлов являются стабилизаторами обратных эмульсий (в/м). Молекулы щелочного мыла лучше взаимодействуют с водой и, адсорбируясь на каплях масла, создают на их наружной поверхности достаточно толстый адсорбционно-сольватный слой, препятствующий соприкосновению и слиянию капелек масла. Кроме того, за счет диссоциации полярных групп стабилизатора возникает двойной электрический слой, также являющийся фактором стабилизации (рис. 73).

Щелочноземельные мыла, растворимые в масле и лучше с ним взаимодействующие, образуют адсорбционно-сольватный слой на наружной поверхности капелек воды, защищая их от соприкосновения и слияния (рис. 74).

При использовании в качестве стабилизаторов ПАВ с большой длиной цепи или высокомолекулярных веществ стабилизация эмульсий обусловлена структурно-механическим фактором — высокой прочностью стабилизирующей оболочки.

При определенных условиях можно превратить прямую эмульсию в обратную и наоборот, т. е. произвести обращение фаз в эмульсии. Это происходит либо при изменении характера стабилизатора (например, при химическом превращении щелочного мыла в щелочноземельное), либо при изменении взаимодействия среды со стабилизатором. Например, нейтральная соль NaCl , добавленная к прямой эмульсии, вызывает дегидратацию полярных групп молекул щелочного мыла; в результате происходит их вы-

саливание в неполярную жидкость. В этих условиях начинает преобладать сольватация углеводородных цепей молекул ПАВ маслом и стабилизируется эмульсия в/м.

Так как частицы дисперсной фазы в грубодисперсных системах сравнительно велики и не совершают поступательного броуновского движения (оно возможно лишь для частиц размером меньше микрона), то седиментационная устойчивость грубодисперсных систем мала. Частицы дисперсной фазы сравнительно быстро оседают (или всплывают) в гравитационном поле. Диффузия, которая в коллоидных растворах удерживает частицы во взвешенном состоянии, здесь уже не способна придать системам седиментационную устойчивость. Очевидно, чем крупнее частицы дисперс-

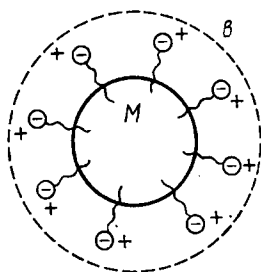


Рис. 73. Схема стабилизации капли масла щелочным мылом

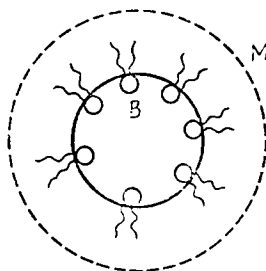


Рис. 74. Схема стабилизации капли воды щелочноземельным мылом

ной фазы, тем быстрее они оседают. Поэтому можно произвести разделение частиц полидисперсной суспензии на фракции по размерам — фракционирование суспензии, а также провести седиментационный анализ полидисперсной системы, т. е. установить ее фракционный состав.

Методы определения размера частиц по скорости их оседания основаны на применении закона Стокса, согласно которому сила сопротивления f движению сферической частицы в жидкости выражается зависимостью

$$f = 6\pi\eta ru, \quad (\text{VII.16})$$

где η — вязкость среды; r — радиус частицы; u — линейная скорость движения частицы.

Если частица движется в поле земного тяготения в среде с плотностью ρ , то это движение направлено вниз при плотности вещества D , большей плотности среды ($D > \rho$), и вверх при плотности вещества, меньшей плотности среды ($D < \rho$). Обычно в суспензиях частицы седиментируют вниз.

Сила тяжести, действующая на частицу, равна ее кажущемуся весу (с учетом потери в весе по закону Архимеда):

$$P = \frac{4}{3} \pi r^3 (D - \rho) g, \quad (\text{VII.17})$$

где P — кажущийся вес; r — радиус частицы; g — ускорение свободного падения; D и ρ — соответственно плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Скорость оседания частицы постоянна при равенстве силы тяжести P и силы трения f :

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (D - \rho) g = 6 \pi \eta r u. \quad (\text{VII.18})$$

Решив уравнение (VII.18) относительно r , получим

$$r = \sqrt{\frac{9 \eta u}{2 (D - \rho) g}}. \quad (\text{VII.19})$$

Так как для данной системы все величины, кроме скорости, являются постоянными, можно записать уравнение (VII.19) в следующем виде:

$$r = K \sqrt{u}, \quad (\text{VII.20})$$

где

$$K = \sqrt{\frac{9 \eta}{2 (D - \rho) g}}. \quad (\text{VII.21})$$

Уравнение Стокса (VII.16) справедливо лишь для твердых сферических частиц, движущихся равномерно с небольшой скоростью в среде, которую можно считать безграничной по отношению к падающей частице. Расстояние между падающими частицами должно быть велико, чтобы не было взаимодействия между ними и падение одних частиц не отражалось на скорости других; поэтому анализ ведут обычно в суспензиях с концентрацией не выше 1%.

Суспензия должна быть агрегативно устойчивой, т. е. частицы не должны коагулировать за время седиментации. Для этого они должны хорошо смачиваться дисперсионной средой. Иногда полезно использовать стабилизирующие добавки стабилизаторов (электролитов или поверхностно-активных веществ).

Реальные суспензии очень часто содержат частицы, сильно отличающиеся по форме от шарообразных. При исследовании таких суспензий с помощью седиментационного анализа радиус частиц, подсчитанный по уравнению (VII.20), представляет собой радиус воображаемых шарообразных частиц из этого же материала, оседающих с такой же скоростью, что и частицы изучаемой суспензии. Вычисленный таким образом радиус называется *эквивалентным*.

Существует несколько принципов седиментационного анализа. К первой группе относятся методы, в которых анализ проводится с разделением дисперсной фазы на отдельные фракции; это может происходить в спокойной жидкости, а также в текущей струе жидкости. Ко второй группе относятся методы, в которых не произво-

дится непосредственного разделения дисперсной системы на фракции: сюда относится гравиметрический метод анализа.

Дисперсный анализ тонкодисперсных систем проводится в поле центробежной силы.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Работа 24. Получение предельноконцентрированной и концентрированной эмульсии типа масло—вода

По концентрации дисперсной фазы эмульсии делятся на три группы:

1) разбавленные, с объемом дисперсной фазы, составляющим десятые и сотые доли объема дисперсионной среды (до 1%);

2) концентрированные, с соотношением объемов жидкости одного порядка (до 74%);

3) высококонцентрированные, у которых объем дисперсной фазы больше 74% (достигает 99,7%).

Большое практическое значение имеют концентрированные эмульсии. Однако их получение размешиванием, встряхиванием или растиранием жидкостей, а также другими приемами механического диспергирования не всегда приводит к образованию эмульсий с достаточно удовлетворительными и воспроизводимыми свойствами.

Высокодисперсные концентрированные эмульсии могут быть получены разбавлением высококонцентрированных и лучше всего предельноконцентрированных (предельных) эмульсий, концентрация которых может доходить до 99,7%. Разбавление высоко- и предельноконцентрированных эмульсий разведенными растворами стабилизатора или чистой средой приводит к образованию относительно устойчивых эмульсий любых более низких концентраций. В разведенных эмульсиях практически сохраняется исходная высокая дисперсность капелек, подавляющее количество которых имеет размеры порядка 1 мкм.

Порядок проведения работы. 1) Приготавливают предельноконцентрированную эмульсию керосина в заданном количестве эмульгатора (олеата натрия) и рассчитывают ее концентрацию;

2) разбавляют приготовленную предельноконцентрированную эмульсию рассчитанным количеством воды и получают концентрированную устойчивую эмульсию заданной концентрации;

3) определяют с помощью водо- и маслорастворимых красителей тип образовавшейся эмульсии.

В цилиндр вместимостью 100 см³ вводят отмеренный микропипеткой небольшой объем (0,3—1 см³) водного раствора стабилизатора, например щелочного мыла. На дно цилиндра опускают гибкую проволочную спираль, заканчивающуюся держалкой. Витки спирали должны хорошо прилегать ко дну цилиндра и находиться в растворе стабилизатора.

Сначала мыльный раствор вспенивают в течение 3—5 мин при помощи спирали до образования устойчивой пены. Затем из бюретки медленно, по каплям, приливают керосин при одновременном перемешивании с помощью спирали. При этом надо следить за тем, чтобы эмульсия не размазывалась по стенкам цилиндра.

Керосин прибавляют до тех пор, пока последняя добавка объемом не более 1 см³ перестает эмульгироваться и располагается над эмульсией. Тогда эмульгирование прекращают и по показаниям бюретки измеряют объем эмульгированной жидкости во взятом объеме раствора стабилизатора. Затем рассчитывают предельный объем жидкости, эмульгированной в 1 см³ раствора стабилизатора, и объемную концентрацию эмульсии.

Разбавление высококонцентрированной эмульсии производят водой (или разведенным раствором стабилизатора), постепенно добавляя ее в эмульсию при постоянном перемешивании.

Так как эмульсия легко разбавляется водой, то она принадлежит к эмульсии типа м/в. Для окончательного установления типа эмульсии наиболее простым является метод окрашивания, для чего применяют маслорастворимый краситель Судан III и водорастворимый метиленовый голубой. На поверхность одной части концентрированной эмульсии наносят каплю раствора Судана III в керосине или бензоле, а на поверхность другой части — каплю раствора метиленового голубого в воде. Если эмульсия окрашивается Суданом III, то перед нами эмульсия типа в/м, а в случае окрашивания метиленовым голубым — эмульсия типа м/в.

Работа 25. Получение концентрированных эмульсий путем механического перемешивания

Установка для эмульгирования (рис. 75) состоит из цилиндра 1, мешалки 2, вращаемой мотором 3, и реостата 4, с помощью которого регулируют скорость вращения мешалки. Мешалка состоит из жестких щетинок, закрепленных на металлическом стержне.

Получение высококонцентрированной эмульсии и ее разбавление. В цилиндр 1 вместимостью 100 см³ вводят заданный объем эмульгатора (например, 10%-ного раствора олеата натрия). Мешалку 2, соединенную резиновой трубкой с осью мотора, отклоняют в сторону и вводят в цилиндр. Неподвижную часть мешалки и цилиндр закрепляют держателями 6 в вертикальном положении. Нижние щетинки мешалки должны касаться дна цилиндра.

При полностью введенном реостате включают мотор и регулируют скорость вращений мешалки с помощью реостата. Затем из бюретки 5 по каплям начинают прибавлять в цилиндр эмульгируемую жидкость (например, керосин). После того как все рассчитанное по заданию количество керосина будет эмульгировано, продолжают перемешивание еще 3 мин. Рассчитав необходимое для разбавления количество воды, добавляют ее в цилиндр и пере-

мешивают 5 мин. Полученную эмульсию сохраняют для дальнейшей работы.

Непосредственное получение концентрированных эмульсий. Мешалку устанавливают так же, как описано выше, но перед включением мотора в цилиндр наливают все рассчитанное количество воды и керосина. Перемешивание ведут с той же скоростью и в течение такого же времени (около 15 мин).

Полученные эмульсии оставляют стоять в цилиндрах 1 ч для того, чтобы сравнить их седиментационную устойчивость, связанную с размером капель керосина. При перемешивании высококонцентрированных эмульсий в них возникают большие силы трения, которые вызывают дробление дисперсной фазы на капли более мелкие, чем в случае перемешивания концентрированных эмульсий. Это подтверждается и дисперсионным анализом.

Получение концентрированных обращенных эмульсий типа в/м.

Эмульсии типа в/м могут быть получены с помощью не только гидрофобных эмульгаторов, например неводных растворов солей щелочно-земельных металлов жирных кислот, но и водорастворимых стабилизаторов. Образование обратной эмульсии в последнем случае становится возможным в условиях понижения растворимости стабилизатора в воде путем добавления нейтральных солей.

Обращение прямой эмульсии, стабилизированной олеатом натрия, можно провести, добавляя к ней водный раствор NaCl.

Работа проводится на установке, схема которой изображена на рис. 75. В цилиндр вместимостью 100 см³ помещают небольшое количество 10%-ного раствора олеата натрия (0,3—0,6 см³), а также рассчитанное по заданию количество керосина (масла) и раствора хлорида натрия (2 н. раствор). Затем опускают в цилиндр 1 мешалку 2 и перемешивают эмульсию примерно 15 мин.

Чтобы установить тип полученной эмульсии, отливают небольшое количество ее в отдельный цилиндр и окрашивают красителем.

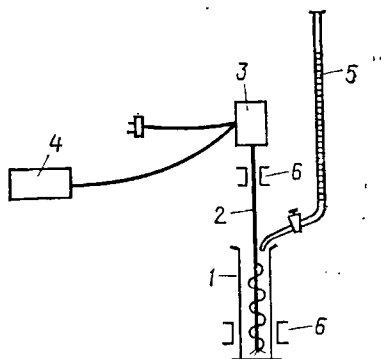


Рис. 75. Схема установки для получения эмульсий:

1 — цилиндр для эмульсии; 2 — мешалка; 3 — электромотор; 4 — реостат; 5 — бюретка; 6 — держатели

Работа 26. Дисперсионный анализ эмульсий и суспензий путем микроскопирования

Целью дисперсионного анализа эмульсий или суспензий является определение среднего размера частиц дисперсной фазы, а также доли частиц в заданных интервалах радиусов от их общего

количества, т. е. нахождение функции распределения частиц по их размерам.

Дисперсионный анализ можно производить, непосредственно измеряя капли (или частицы) под микроскопом, в окуляр которого вставлена микрометрическая сетка. Каждое деление сетки соответствует определенной длине x объекта, видимого под микроскопом. Пользуясь микрометрической сеткой, подсчитывают число капель (частиц) одного размера в поле зрения. Практически невозможно, а вследствие ограниченной точности оптических измерений и бесполезно неограниченно уменьшать интервал размеров капель (частиц) Δr . Поэтому обычно все капли (частицы), диаметр которых соответствует одному и тому же числу целых делений сетки, считаются каплями одинакового размера, т. е.

$$\Delta r = \frac{1}{2} x. \quad (\text{VII.22})$$

Приготовление препарата для микроскопирования. Суспензии. Для проведения микроскопического анализа готовят 0,5%-ную суспензию. Навеску вещества, взятую на технических весах, растирают в ступке с небольшим количеством дисперсионной среды, затем переносят в цилиндр и разбавляют до нужного объема дисперсионной средой. Суспензию тщательно перемешивают, дают постоять 15—20 мин (для установления адсорбционного равновесия), затем суспензию вновь перемешивают, отбирают пипеткой небольшую порцию и 1—2 капли помещают на предметное стекло*. Препарат осторожно накрывают покровным стеклом и приступают к микроскопированию. Оба стекла должны быть абсолютно чистыми, промытыми хромовой смесью.

Микроскопический анализ дисперсных систем. Предметное стекло с препаратом помещают под объектив микроскопа и начинают подсчет капель (частиц). С микроскопом необходимо обращаться осторожно, не трогать оптику руками и ничем не протирать.

Таблица VII.3

Цена деления шкалы микрометрической сетки в зависимости от выбора увеличения в микроскопе

Окуляр	Общее увеличение для объектива		Цена деления шкалы, мкм	
	8X	40X	8X	40X
7X	56	280	21,7	4,3
10X	80	400	17,0	3,3
15X	120	600	14,0	3,0

* Достаточно мелкие капли или частицы, находясь в жидкой среде, могут совершать броуновское движение. Чтобы облегчить подсчет капель (частиц), полезно повысить вязкость дисперсионной среды или сделать ее студнеобразной. Для этого к 1 см³ разогретого раствора желатина добавляют при перемешивании 1—2 капли исследуемой эмульсии или суспензии. Под микроскопом рассматривают 1—2 капли полученного препарата.

Объектив и окуляр подбирают так, чтобы получить наилучшее для подсчета увеличение.

По данным табл. VII.3 определяют цену одного деления шкалы микрометрической сетки (в мкм), которая нужна для определения размеров капель (частиц).

Перемещая микрометрическим винтом тубус микроскопа в пределах глубины препарата, выбирают поле зрения для подсчета. Необходимо при этом следить, чтобы при движении вниз объектив не коснулся покровного стекла. В поле зрения должно находиться не более 20—30 капель (частиц), иначе подсчет будет затруднен.

Микрометрическая шкала разбивает поле зрения на 100 квадратов со стороной в 5 делений (рис. 76). Так как обычно мелких капель (частиц) бывает гораздо больше чем крупных, то целесообразно считать крупные капли (частицы) во всем поле зрения (в 100. квадратах), а мелкие — только в определенной части поля зрения; например, капли (частицы) с диаметром меньше 1 деления можно считать в 16 центральных квадратах со стороной в 5 делений, т. е. на 16/100 поля зрения, затем капли (частицы) от 1 до 2 делений (диаметр меньше 2 делений) и от 2 до 3 делений (диаметр меньше 3 делений) считают в 36 центральных квадратах, т. е. в 36/100 поля зрения. Общее число мелких капель (частиц) во всем поле зрения определяется пересчетом на все 100 квадратов (умножая найденное число соответственно на 100/16 или на 100/36 и т. д.).

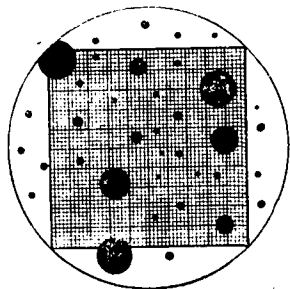


Рис. 76. Препарат эмульсии в поле зрения микроскопа с микрометрической сеткой

Таблица VII.4

Результаты подсчета числа капель в поле зрения микроскопа

Число целых делений, укладываемых в диаметре капли, n	Подсчитанное число капель (частиц)						Количество капель (частиц) во всем поле зрения N
	I поле	II поле	III поле	IV поле	V поле	VI поле	
0 ($d < 1$)							
1 ($d < 2$)							
2 ($d < 3$)							
3							
и т. д.							
							$\Sigma N =$

Надо помнить, что каплю (частицу) считают в том квадрате, где находится ее центр. Если центр капли (частицы) лежит за пределами сетки, ее вообще не считают. Результаты измерений заносят в табл. VII.4 (I поле), в которой подсчитанное число ка-

пёль (частиц) записывают на строчке, соответствующей числу целых делений сетки, укладываемых на диаметре капли (частицы).

После того как подсчет капёль (частиц) в данном поле зрения закончен, произвольным поворотом микрометрических винтов столика перемещают препарат, не глядя в окуляр, и подсчитывают капли (частицы) в новом поле зрения. Результаты подсчета записывают в табл. VII.4 (II, III поле и т. д.). Чтобы получился достоверный результат анализа, в каждом поле зрения должно быть не менее 15—20 капёль (частиц), а число полей следует брать достаточно большое. В принципе полагается вести подсчет до тех пор, пока общее число капёль (частиц), содержащихся более чем по 5 шт. в одной группе, не составит 99% общего числа капёль (частиц).

Экспериментальные данные (табл. VII.4) подвергают математической обработке и строят по ее результатам интегральную и дифференциальную кривые распределения. В основу расчета и построения может быть положено либо число капёль (частиц) данного размера, либо объем капёль (частиц) дисперсной фазы, соответствующий частицам данного размера, либо их масса, либо поверхность раздела фаз.

А. Расчет функции распределения числа капёль (частиц) дисперсной фазы по радиусам. Прежде всего рассчитывают радиус капёль (частиц) каждой функции, пользуясь ценой деления шкалы микрометрической сетки (см. табл. VII.3). Средний радиус капли (частицы) во фракции

$$r = \frac{x}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (\text{VII.23})$$

где x — цена деления шкалы микрометрической сетки при данном увеличении, мкм; n — число делений шкалы, в котором укладывается капля (частица).

Таблица VII.5

Данные для построения интегральной кривой распределения капёль (частиц) по радиусам

Число целых делений, укладываемых в диаметре капли, n	Радиус капёль (частиц) r , мкм	Количество капёль (частиц) данной фракции N	Процентное содержание фракции Q , %	Нарастающее суммарное содержание капёль (частиц) $Q_0 + Q_1 + \dots$ %
0	r_0^*			
1	r_1			
2	r_2			
и т. д.	и т. д.			
		$\Sigma N =$	$\Sigma Q = 100\%$	

* Для $x < 2$ мкм радиус капёль нулевой группы r_0 принимается равным 1 мкм, что близко к фактическому радиусу самых малых капёль.

Затем определяют процентное содержание капель (частиц) каждой фракции по отношению к их общему количеству:

$$Q = \frac{N}{\Sigma N} 100. \quad (\text{VII.24})$$

Здесь N — число частиц данной фракции; ΣN — суммарное число частиц.

Результаты вычислений записывают в табл. VII.5.

По данным табл. VII.5 строят интегральную (суммарную) кривую распределения (рис. 77). Начинают построение с самых мелких частиц (нулевой группы), откладывая их процентное содержание (Q_0) по оси ординат; для частиц следующей фракции (r_1) откладывают ординату, равную сумме процентного содержания частиц предыдущей фракции (r_0) и фракции с радиусом r_1 : $Q = Q_0 + Q_1$; далее поступают аналогично, откладывая на оси ординат нарастающее суммарное содержание капель (частиц) от наименьшего до данного радиуса включительно. Таким образом, последняя ордината (соответствующая максимальному радиусу) составит 100%.

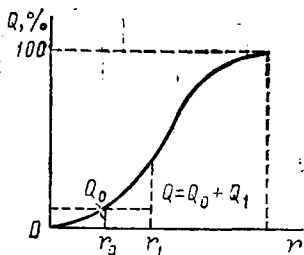


Рис. 77. Интегральная кривая распределения

Эквивалентный радиус, соответствующий максимальному числу капель (частиц) определенного размера в данной системе, находят из дифференциальной кривой распределения, для построения которой обрабатывают интегральную кривую следующим образом: через равные интервалы радиусов, которые выбираются произвольно (например, $\Delta r = 2$ мкм) *, строят ординаты до пересечения с интегральной кривой и находят значения ΔQ — приращение процентного содержания частиц в выбранном интервале радиусов Δr (очевидно, ΔQ равно разности двух соседних ординат). Полученные данные записывают в табл. VII.6.

Таблица VII.6

Данные для построения дифференциальной кривой распределения

r , мкм	Δr , мкм	ΔQ , %	$\Delta Q / \Delta r$
2	2		
4	2		
6	2		
и т. д.	и т. д.		

* Число отрезков Δr , на которые разбивают абсциссу, должно быть не менее 8—10.

Откладывая на оси абсцисс значения эквивалентных радиусов r , а по оси ординат функцию распределения $\Delta Q/\Delta r$, строят прямоугольники, беря за их основания равные интервалы радиусов Δr , а за высоту — $\Delta Q/\Delta r$.

Соединив плавной кривой середины верхних оснований прямоугольников, получают дифференциальную кривую распределения, по которой можно определить $r_{\max}$ — радиус частиц, которых больше всего в данной дисперсной системе (рис. 78).

Площадь каждого прямоугольника представляет собой процентное содержание фракции с определенным интервалом размера частиц (Δr). Площадь, описываемая кривой, должна быть равна сумме площадей всех прямоугольников.

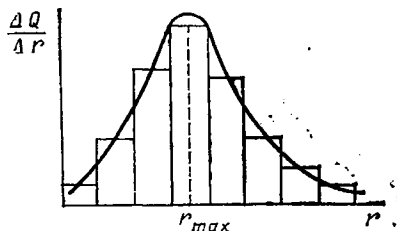


Рис. 78. Дифференциальная кривая распределения

По форме дифференциальная кривая чаще всего является статистической кривой распределения с одним максимумом, но она может быть и другой: она зависит от характера дисперсности системы.

Б. Расчет функции распределения объема частиц дисперсной

фазы по радиусам. Рассчитывают радиус капель (частиц) каждой фракции по уравнению (VII.23), затем объем одной капли (частицы), считая ее сферической:

$$v = \frac{4}{3} \pi r^3 = 4,189r^3, \quad (\text{VII.25})$$

и общий объем капель (частиц) данной фракции:

$$V = vN, \quad (\text{VII.26})$$

где v — объем одной капли (частицы) радиуса r , мкм³; N — число частиц данной фракции.

Затем определяют процентное содержание объема капель (частиц) данной фракции по отношению к их общему объему:

$$Q = \frac{vV}{\Sigma V} 100 (\%). \quad (\text{VII.27})$$

Полученные результаты записывают в табл. VII.7.

По данным табл. VII.7 строят интегральную и дифференциальную кривые распределения (см. рис. 77 и 78), как указано выше (раздел А).

В. Расчет функции распределения поверхности раздела фаз по радиусам. Так же, как в разделах А и Б, рассчитывают радиус капель (частиц) каждой фракции по уравнению (VII.23), затем поверхность одной капли (частицы), считая ее сферической:

$$s = 4\pi r^2 = 12,566r^2, \quad (\text{VII.28})$$

Таблица VII.7

Данные для построения интегральной кривой распределения объема капель (частиц) по радиусам

Число целых делений, укладываемых в диаметре капли, n	Радиус капель r , мкм	r^3 , мкм ³	Объем одной капли v , мкм ³	Количество капель данной фракции N	Общий объем капель данной фракции V , мкм ³	Процентное содержание фракции Q , %	Нарастающее суммарное содержание $Q_0 + Q_1 + \dots$, %
0	r_0					$Q_0 =$	
1	r_1					$Q_1 =$	
2	r_2					$Q_2 =$	
и т. д.	и т. д.					и т. д.	
				$\Sigma N =$	$\Sigma V =$	$\Sigma Q = 100\%$	

и общую поверхность капель (частиц) данной фракции:

$$S = sN, \quad (\text{VII.29})$$

где s — поверхность одной капли (частицы) радиуса r , мкм²; N — число частиц данной фракции.

Затем определяют процентное содержание поверхности капель (частиц) данной фракции по отношению к их общей поверхности:

$$Q = \frac{S}{\Sigma S} 100 (\%). \quad (\text{VII.30})$$

Полученные результаты записываются в табл. VII.8.

Таблица VII.8

Данные для построения интегральной кривой распределения поверхности капель (частиц) по радиусам

Число целых делений, укладываемых в диаметре капли (частицы), n	Радиус капель (частиц) r , мкм	r^2 , мкм ²	Поверхность одной капли (частицы) s , мкм ²	Количество капель (частиц) данной фракции N	Общая поверхность капель (частиц) S , мкм ²	Процентное содержание фракции Q , %	Нарастающее суммарное содержание $Q_0 + Q_1 + \dots$, %
0							
1							
2							
и т. д.							
				$\Sigma N =$	$\Sigma S =$	$\Sigma Q = 100\%$	

По данным табл. VII.8 строят интегральную и дифференциальную кривые распределения (см. рис. 77 и 78), руководствуясь указаниями, приведенными выше (в разделе А данной работы).

Работа 27. Седиментационный анализ суспензий

Седиментационный анализ применяется для определения размеров частиц в системах относительно низкой степени дисперсности (суспензии, эмульсии). Для высокодисперсных систем дисперсионный анализ проводят в центробежном поле.

Целью дисперсионного анализа является получение кривых распределения, которые позволяют установить, каково относительное содержание частиц в заданных интервалах радиусов или, иначе говоря, каков фракционный состав системы.

Седиментационный анализ основан на зависимости размеров частиц от скорости их оседания, выражающейся уравнениями:

$$r = \sqrt{\frac{9\tau u}{2(D-\rho)g}};$$

$$r = K\sqrt{u},$$

где $K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(D-\rho)g}}.$

Очевидно, $u = H/\tau$, где H — высота оседания частиц; τ — время оседания.

Определив экспериментально эти величины и рассчитав константу K , можно вычислить эквивалентные радиусы частиц, оседающих за те или иные промежутки времени. Можно достигнуть той же цели, пользуясь номограммой (см. форзац книги).

В работе используется метод непрерывного взвешивания седиментационного осадка. По полученным экспериментальным данным строят седиментационную кривую — зависимость массы седиментационного осадка P от времени оседания τ (рис. 79).

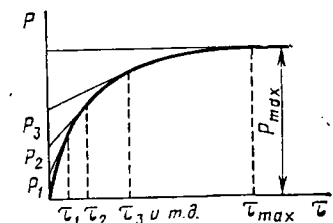


Рис. 79. Седиментационная кривая

В реальных полидисперсных системах кривые оседания имеют вид параболы.

Затем экспериментальную седиментационную кривую обрабатывают графическим способом (путем построения касательных в точках кривой, соответствующих разным значениям τ) и получают данные для построения интегральной и дифференциальной кривых распределения. Метод построения касательных см. в работе 1 и на рис. 17.

Основы обработки экспериментальной кривой седиментации. Если бы размеры частиц в суспензии были одинаковы, т. е. суспензия была бы монодисперсной, масса седиментационного осадка увеличилась бы пропорционально времени оседания. На графике $P(\tau)$, очевидно, получилась бы прямая OA ; τ — время, в течение которого оседают все частички данного размера (рис. 80).

Представим себе суспензию, состоящую из частиц двух фракций: крупных и мелких (рис. 81). Очевидно, будет происходить одновременно оседание крупных частиц за время τ_1 (увеличение массы седиментационного осадка за их счет происходит по прямой OA) и мелких частиц за несколько большее время τ_2 (по прямой OB). За время τ_1 будут оседать одновременно крупные и мелкие частицы. Общее увеличение массы седиментационного осадка за это время будет происходить по прямой OC , полученной путем сложения ординат линий OA и OB ($AC=A'C'$). Далее увеличение массы седиментационного осадка происходит за счет оседания

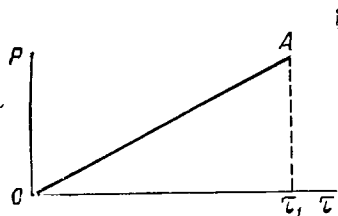


Рис. 80. Изменение массы седиментационного осадка для монодисперсной суспензии

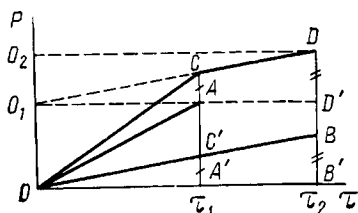


Рис. 81. Изменение массы седиментационного осадка для суспензии из двух фракций частиц

мелких частиц по линии CD (линия CD параллельна OB и $B'B = D'D$). В результате изменение массы седиментационного осадка описывается ломаной линией OCD .

Если суспензия содержит три фракции частиц, седиментационная линия будет состоять из трех прямолинейных отрезков. При увеличении числа фракций, очевидно, будет увеличиваться число изломов на седиментационной линии и для реальной полидисперсной суспензии она превратится в плавную кривую, близкую к параболе (см. рис. 79).

Из рис. 79 видно, что отрезок ординаты OO_1 соответствует P_1 — массе первой фракции, а отрезок O_1O_2 — P_2 — массе второй фракции ($OO_1 = AA'$; $O_1O_2 = B'B = D'D$).

Если к нескольким точкам на седиментационной кривой (см. рис. 79), соответствующим разному времени оседания ($\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_{\max}$), провести касательные, они отсекут на оси ординат отрезки, равные массе фракций, оседающих за соответствующие промежутки времени: P_1 — за время τ_1 ; P_2 — за время τ_2 , ..., $P_{\max}$ — за $\tau_{\max}$, т. е. $P_{\max}$ — максимальная масса седиментационного осадка за все время оседания.

Значение $P_{\max}$ достигается тогда, когда седиментационный анализ доведен до конца, т. е. когда осели частицы самых маленьких размеров. Если в системе содержатся очень мелкие частицы, анализ не всегда удается довести до конца (время оседания очень мелких частиц весьма велико, а прибавление массы осадка ни-

чтожно). В этих случаях предел, к которому стремится кривая седиментации ($P_{\max}$), находят аналитическим путем*.

В некоторых случаях при проведении седиментационного анализа не удастся зафиксировать оседание очень крупных частиц, которых обычно в системе мало, но оседают они очень быстро. Если необходимо знать размер самых крупных частиц в системе, его определяют с помощью микроскопа.

Порядок выполнения работы. Для проведения седиментационного анализа дисперсной системы пользуются торзионными весами, схема которых дана на рис. 82.

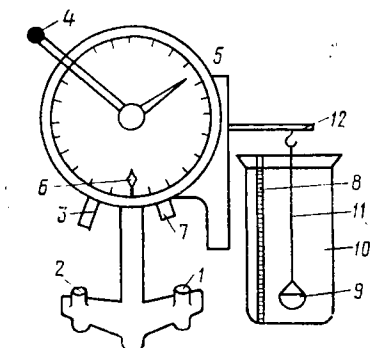


Рис. 82. Схема торзионных весов:

1, 2—опорные винты; 3—арретир; 4—рычаг стрелки; 5—стрелка весов; 6—стрелка — указатель равновесия; 7—винт; 8—миллиметровая шкала; 9—чашечка для седиментационного осадка; 10—стакан для суспензии; 11—стеклянная тонкостенная палочка; 12—коромысло весов с крючком

Приступая к работе, устанавливают весы посредством опорных винтов 1 и 2 по уровню. После этого, открыв арретир 3, устанавливают стрелку 5 на нуле с помощью рычага 4. При правильно установленных весах стрелка — указатель равновесия 6 находится на нулевом делении шкалы. Если равновесие смещено, его выравнивают при помощи винта 7, затем арретир закрывают.

Наполняют стакан 10 дисперсионной средой до верхней метки на миллиметровой шкале 8 и ставят стакан к торзионным весам. Затем помещают в него чашечку 9, подвешивая ее на крючок коромысла 12 с помощью тонкого стеклянного капилляра 11; чашечка должна находиться в центре стакана на расстоянии 2—3 см от дна.

Открывают арретир 3 и движением рычага 4 устанавливают указатель равновесия 6 в нулевое положение; стрелка весов 5 покажет на шкале массу чашечки в дисперсионной среде P_0 в мг.

По миллиметровой шкале 8 измеряют глубину погружения чашечки H (в см). Затем закрывают арретир и снимают чашечку с коромысла.

Исследуемую суспензию (концентрация ее не должна превышать 1%) наливают в стакан 10 (верхний уровень суспензии должен находиться на нуле шкалы) и тщательно перемешивают суспензию специальной мешалкой 1—2 мин. Затем мешалку вынимают из стакана, быстро помещают в него чашечку 9, подвешивая ее к весам, и одновременно включают секундомер.

Открыв арретир 3 и перемещая рычаг 4 до установления равновесия, находят массу чашечки через 15 с от начала опыта. Сле-

* Один из таких путей описан в кн.: Руководство к практическим работам по коллоидной химии/ Под ред. О. Н. Григорова. М.—Л., Химия, 1964.

дущие отсчеты массы P производят через промежутки времени (от начала опыта), указанные в табл. VII.9, записывая туда результаты измерений.

Опыт проводят до тех пор, пока масса чашечки не станет постоянной (не будет изменяться по крайней мере за 6—8 мин).

Таблица VII.9

Экспериментальные данные седиментационного анализа

Время оседания (от начала опыта) τ	15''	30''	1'	2'	4'	6'	8'	10'	12'' и т. д. до постоянной массы
Масса чашечки с осадком P' , мг									
Масса осадка $P = P' - P_0$, мг									

По данным табл. VII.9 строят кривую оседания $P=f(\tau)$, где P —масса седиментационного осадка, мг; τ —время оседания, мин. Затем обрабатывают седиментационную кривую методом построения касательных (см. теоретическую часть работы). Для этого на кривой выбирают 7—8 точек и проводят касательные к седиментационной кривой, продолжая их до пересечения с осью ординат (см. рис. 79). Отрезки ординат, отсекаемые касательными, дают массу отдельных фракций частиц ($P_1, P_2, \dots, P_n$). Отрезок ординаты от начала координат до первой касательной соответствует массе наиболее крупной фракции (P_1). Последний отрезок ординаты (между последней касательной и горизонтальной прямой, соответствующей $P_{\max}$) даст массу частиц самой мелкой фракции. Последнюю касательную нужно проводить как можно ближе к горизонтальной прямой, чтобы величина P_n была небольшой.

Зная массу частиц отдельных фракций, а также общую массу седиментационного осадка ($P_{\max}$), можно определить процентное содержание отдельных фракций:

$$Q = \frac{P}{P_{\max}} 100, \quad (\text{VII.31})$$

где Q —процентное содержание фракции; P —масса фракции, мг; $P_{\max}$ —общая масса седиментационного осадка, мг.

Очевидно, $Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n = 100\%$, так как $P_1 + P_2 + \dots + P_n = P_{\max}$. Результаты вычислений записывают в табл. VII.10.

Затем, пользуясь номограммой (см. форзац) или уравнением (VII.19), находят эквивалентный радиус частиц отдельных фракций, который также записывают в табл. VII.10.

Расчет по номограмме ведут в следующем порядке.

Откладывают на шкале *1a* разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды $D-\rho$, а на шкале *1б* — вязкость дисперсионной среды η . Соединив эти точки прямой, находят на шкале *1* значение константы K уравнения (VII.19) и записывают его.

Соединяя на шкале *2a* значения времени оседания τ (в точках, к которым построены касательные) со значением высоты оседания H на шкале *2б*, находят на шкале *2* значения $\sqrt{u} = \sqrt{H/\tau}$ и вносят в табл. VII.10.

Наконец, соединяя прямой значения K на шкале *1* и $\sqrt{u}$ на шкале *2* и продолжая прямую до пересечения со шкалой *3*, находят на последней величину эквивалентного радиуса частиц данной фракции r и также вносят в табл. VII.10.

Таблица VII.10

Данные для построения интегральной кривой распределения

№ п/п	Значения времени оседания для точки, в которой проведена касательная τ , мин	Масса фракции осадка, определенная по седиментационной кривой P , мг	Процентное содержание фракции Q , %	Нарастающее суммарное содержание частиц (начиная с самых мелких), %	$\sqrt{u} = \sqrt{\frac{H}{\tau}}$	Эквивалентный радиус частиц r , мкм
1				100%		r_1 и т. т.
2						
$n-1$				$Q_n + Q_{n-1}$		r_{n-1}
n		$\Sigma P = P_{\max}$	$\Sigma Q = 100\%$			r_n

По данным табл. VII.10 строят интегральную (суммарную) кривую (см. рис. 77), для чего на оси абсцисс откладывают значения эквивалентных радиусов, начиная с самых мелких частиц, а на оси ординат — нарастающее суммарное процентное содержание всех частиц от наименьшего до данного радиуса включительно, относя его к наибольшему в данной фракции радиусу. Эту величину подсчитывают предварительно и вносят в табл. VII.10. Подсчет начинают с самых мелких частиц (т. е. с последней строки табл. VII.10), где процентное содержание составляет Q_n ; для частиц следующей (более крупной) фракции суммарное процентное содержание равно $Q_n + Q_{n-1}$ и т. д.

Таким образом, последняя суммарная величина, соответствующая фракции от r_1 до $r_{\max}$ и отнесенная к $r_{\max}$, составит 100%.

Размер самых крупных частиц $r_{\max}$ с достаточной долей приближения определяют, проводя касательную к седиментационной кривой из начала координат. Вначале на каком-то участке касательная совпадает с седиментационной кривой, а затем разойдется с ней, начиная с времени t_0 . Определив t_0 , из графика $P=f(\tau)$

находят для него обычным путем по номограмме Стокса радиусов самых крупных частиц $r_{\max}$.

Эквивалентный радиус, соответствующий наиболее часто встречающемуся размеру частиц в данной системе, находят из дифференциальной кривой распределения, для построения которой обрабатывают интегральную кривую способом, описанным в работе 26 (табл. VII.6, рис. 78).

Расчет и построение кривых распределения частиц по радиусам можно проводить аналитическими методами, основанными на уравнениях, описывающих с определенной долей приближения реальные седиментационные кривые*.

Работа 28. Характеристика агрегативной устойчивости суспензий по кинетике их седиментации

Суспензии, имеющие размеры частиц дисперсной фазы 10^{-4} — 10^{-5} м, являются седиментационно неустойчивыми системами; их частицы оседают за относительно небольшие промежутки времени.

Как и другие лиофобные дисперсные системы, суспензии агрегативно неустойчивы; в них происходит самопроизвольный процесс слипания частиц, приводящий к их укрупнению, что еще более увеличивает скорость седиментации этих систем.

Седиментация частиц дисперсной фазы из агрегативно устойчивых и неустойчивых суспензий протекает по-разному.

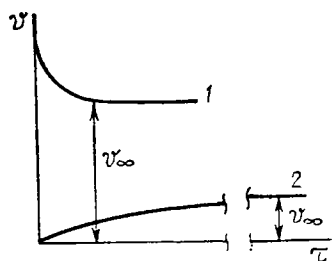


Рис. 83. Кинетика седиментации:

1 — из агрегативно неустойчивой суспензии; 2 — из агрегативно устойчивой суспензии

1. Оседание частиц из агрегативно неустойчивой суспензии происходит быстро, так как частицы при столкновениях слипаются, образуются рыхлые агрегаты; последние осаждаются на дно сосуда, образуя рыхлый, большой по объему седиментационный осадок, сохраняющий коагуляционные структуры из частиц, возникающие во время оседания. С течением времени эти структуры несколько уплотняются за счет силы тяжести — объем седиментационного осадка уменьшается во времени и, наконец, достигает постоянной величины — предельного объема v_{∞} (рис. 83, кривая 1). Объем седиментационного осадка перестает меняться через относительно малое время (τ_{∞} невелико), а объем осадка большой (осадок рыхлый и легко взбалтывается).

2. В агрегативно устойчивой суспензии частицы во время седиментации при столкновении не слипаются, оседают зна-

* Такие методы описаны, например, в книгах: Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии/ Под ред. Воюцкого С. С. М., Химия, 1974; Н. Н. Цюрупа. Практикум по коллоидной химии. М., Высшая школа, 1963.

чительно медленнее и в осадке остаются отделенными друг от друга. Вследствие этого седиментационный осадок имеет плотную упаковку частиц, которые при формировании осадка скользят друг по другу, упаковываются плотно, но не слипаются. Объем такого осадка небольшой и увеличивается во времени по мере оседания частиц (рис. 83, кривая 2). Предельное время оседания τ_{∞} здесь значительно больше, чем в первом случае.

Следовательно, по характеру оседания частиц из суспензии и предельному объему седиментационного осадка можно судить о степени агрегативной устойчивости суспензии. Этот метод оценки является, конечно, сравнительным, но достаточно наглядным. Пользуясь им, можно сравнить действие разных стабилизаторов, выбрать их оптимальную концентрацию и т. д.

Порядок выполнения работы. В соответствии с заданием готовят 5 суспензий, для чего в цилиндры с притертыми пробками наливают по 50 см³ дисперсионной среды, а затем насыпают по 15 г порошка. Варианты задания могут быть разными:

1) разные дисперсионные среды и одна и та же дисперсная фаза;

2) дисперсионная среда содержит разные концентрации стабилизатора (электролита или поверхностно-активного вещества), а дисперсная фаза одинакова;

3) дисперсионная среда содержит разные стабилизаторы (электролиты или поверхностно-активные вещества), а дисперсная фаза одинакова и т. д.

После приготовления заданной серии суспензий цилиндры плотно закрывают пробками и тщательно перемешивают их содержимое (лучше это делать механическим путем). Затем, поставив цилиндры в ряд, измеряют объемы седиментационных осадков через определенные промежутки времени до тех пор, пока объем седиментационного осадка не перестанет изменяться (достигнет предельного значения v_{∞}). Результаты измерений записывают в табл. VII.11.

Таблица VII.11

Кинетика седиментации суспензий

№ отсчета	Время от начала опыта τ , мин	Объем седиментационного осадка v , см ³				
		1	2	3	4	5
1	2					
2	5					
3	10					
4	20					
	и т. д.					
	τ_{∞}					

По экспериментальным данным строят кривые кинетики седиментации $v=f(\tau)$ и находят v_{∞} и τ_{∞} .

По типу седиментационной кривой и предельному объему седиментационного осадка оценивают сравнительную агрегативную

устойчивость исследованных суспензий и объясняют причину их поведения.

Приготовленные суспензии затем могут быть использованы для получения электрофоретических осадков либо для седиментационного или микроскопического анализа.

Работа 29. Изучение кинетики коалесценции по времени жизни капель

Коалесценция — самопроизвольное слияние капелек эмульсии, приводящее к уменьшению поверхности раздела фаз. Исследуя скорость этого процесса, можно сравнить действие различных ста-

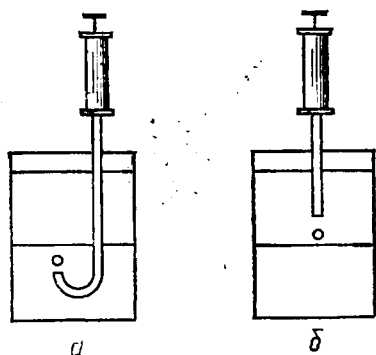


Рис. 84. Измерение времени жизни каплей масла:

а — плотность воды больше плотности масла; б — плотность масла больше плотности воды

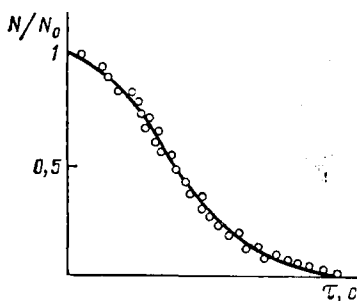


Рис. 85. Зависимость доли скоалесцировавших каплей от времени

билизаторов (эмульгаторов) или выбрать оптимальную его концентрацию.

В зависимости от поставленной задачи готовят растворы различных эмульгаторов (в масле или воде) или растворы одного эмульгатора разных концентраций.

Метод основан на измерении времени жизни капли τ жидкости (масла или воды) на плоской границе раздела фаз до коалесценции этой капли с родственной ей фазой.

В стаканах создают границу раздела исследуемых жидкостей, для чего в них вначале наливают жидкость с большей плотностью, а затем осторожно наслаивают вторую жидкость. В шприц засасывают жидкость, из которой будет образована капля. Затем на кончике иглы осторожно образуют каплю, которую помещают на поверхность раздела (как это изображено на рис. 84 для капли масла). Измеряют время существования капли от момента ее контакта с поверхностью до момента слияния с одной из фаз.

Сравнение следует проводить при одинаковом радиусе капель, поэтому для получения близких по размеру капель различных жидкостей нужно применять капилляры разных диаметров, так как размер образующихся капель при одном радиусе капилляра зависит от поверхностного натяжения жидкости. Размеры капель контролируют с помощью микровинта на шприце. Для получения достоверных результатов следует измерять время жизни не менее 50 капель в каждом опыте.

По результатам эксперимента строят кривые распределения, подобные изображенной на рис. 85 (N_0 — число всех капель, использованных в опыте, N — число капель, не коалесцирующих за время τ).

Сравнение полученных экспериментальных кривых дает возможность выяснить зависимость устойчивости капли от изменяющегося фактора.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ГЛАВЕ VII

Для работ 20, 21, 22 золи должны быть достаточно устойчивыми, поэтому их готовят в день работы в лаборатории. Удобно использовать для этой работы золи, приготовленные по рецептам № 4, 5, 6, 7, 8, 14, 22 (см. работу 13).

Работы 20, 21, 22 выполняются в общем практикуме. Работа 23 предлагается студентам, ведущим исследовательскую работу (НИРС и УИРС), а также может быть полезна аспирантам и научным работникам, занимающимся исследованием золь магнитных материалов. Подробная методика проведения этой работы дается руководителем работы.

В работах 24, 25, 26 можно использовать эмульсии керосина в воде (или воды в керосине соответственно); в качестве эмульгатора удобно применять раствор олеата натрия, который готовится омылением олеиновой кислоты щелочью.

Для седиментационного анализа можно использовать различные глины, тальк, мел, мрамор и т. д. Для повышения их устойчивости можно применять растворы водорастворимых ПАВ (иногда полезно использовать в качестве дисперсионной среды разбавленный раствор уксусной кислоты).

ЛИТЕРАТУРА

1. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. — Л.: Химия, 1974.
2. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1975.
3. Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем: Пер. с нем./ Под ред. Усырова О. Г. — Л.: Химия, 1973.
4. Кройт Г. Р. Наука о коллоидах. т. I. — М.: ИЛ, 1955.
5. Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры. — Л.: Химия, 1971.
6. Григоров О. Н. и др. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. — М. — Л.: Химия, 1964.

ГЛАВА VIII

Реология дисперсных систем

§ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ РЕОЛОГИИ

Реология — наука о деформационных свойствах материалов, т. е. об их способности изменять форму при действии деформирующих усилий, о законах, связывающих усилие, деформацию и время. Именно различие в деформационных свойствах послужило первоначально признаком, по которому вещества делят на газы, жидкости и твердые материалы. Такие разделы науки и техники, как аэродинамика, гидродинамика, сопротивление материалов, в значительной мере опираются на некоторые простейшие законы реологии: закон внутреннего трения Ньютона, закон Гука и др.

На самом деле реологические свойства могут быть гораздо более сложными, чем свойства жидкости (тела Ньютона) или твердого тела (тела Гука), так что многие материалы нельзя однозначно отнести ни к жидким, ни к твердым, ни к газообразным веществам. Как правило, они сложны по составу (многофазны), т. е. являются гетерогенными системами. Это, например, такие важные системы, как влажный грунт, резина, битум и т. д.

Задача реологии заключается в том, чтобы найти общие понятия и законы, отражающие поведение под нагрузкой (при действии деформирующих усилий) как простых (жидкость, твердое), так и реологически сложных материалов. Необходимо также понять, какова связь состава и структуры материала с характером его деформации, с реологическими константами (вязкостью, упругостью, прочностью и т. д.).

Следует иметь в виду, что представления о структуре материала основаны на закономерностях взаимодействия компонентов данного материала. В коллоидной химии изучаются составы, имеющие два основных компонента, точнее, две фазы: дисперсную фазу (чаще всего в виде мелких твердых частиц) и дисперсионную среду (обычно жидкость, содержащую различные растворенные вещества). Состав системы определяет величину сил, действующих между частицами (так как от него зависят потенциал и толщина двойного слоя, а также толщина и состояние адсорбционного слоя поверхностно-активного вещества или полимера). Межчастичные силы и концентрация частиц, а часто и предыстория определяют, в свою очередь, структуру дисперсной системы и, следовательно, ее реологические свойства, поэтому, приступая к изучению реологических свойств, необходимо хотя бы в общих чертах познако-

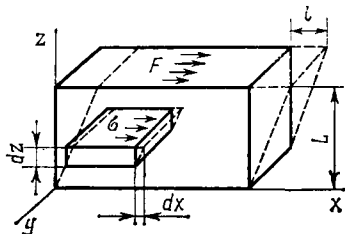


Рис. 86. Схема деформации сдвига

миться с учением о поверхностных явлениях и об устойчивости дисперсных систем.

Изменение формы тела описывается его относительной деформацией. На рис. 86 показана деформация сдвига образца в виде параллелепипеда при действии на него касательной (сдвигающей) силы F , приложенной к верхней грани площадью S . Сила F , отнесенная к площади S , т. е. $\tau = F/S$, называется *напряжением сдвига*. Относительная деформация $\gamma = \frac{dx}{dz}$ любого элемента объема вну-

три образца совпадает с деформацией $\gamma = l/L$ всего образца, а напряжение τ , действующее на поверхность этого элемента (или его сопротивление деформированию), равно напряжению F/S , приложенному к поверхности образца.

Сопротивление упругого (твердого) материала деформации пропорционально его деформации. Это утверждение и представляет собой выражение закона Гука:

$$\tau = G\gamma. \quad (\text{VIII.1})$$

Коэффициент G , который называется *модулем упругости* (в данном случае на сдвиг), характеризует реологические свойства материала до тех пор, пока τ не превысит предела прочности или ползучести материала. Упругие деформации обратимы, т. е. они исчезают при $\tau = 0$.

Если $G = 0$, то при $\tau \neq 0$ деформация может иметь любое значение. В частности, она может увеличиваться во времени. Это значит, что материал течет. Такое поведение присуще жидкостям. Величина γ уже не отражает состояние материала. В этом случае его поведение под нагрузкой характеризуется не деформацией, а ее измерением во времени t , т. е. скоростью деформации $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$.

Так как координаты x , z и время t — независимые переменные, то $\dot{\gamma} = \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dz} \right) = \frac{d}{dz} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{du}{dz}$, иначе говоря, скорость деформации равна градиенту скорости течения* при простом сдвиге (рис. 86).

Создаваемое внешней силой F касательное напряжение τ целиком идет на преодоление трения между слоями жидкости и пропорционально скорости сдвига — закон Ньютона:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}. \quad (\text{VIII.2})$$

Величина $\eta = \tau / \dot{\gamma}$ называется *вязкостью* и полностью характеризует реологические свойства жидкости при ламинарном режиме течения.

* Строго говоря, компонентом скорости деформации называют величину $\dot{\gamma}_{xz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right)$, всего таких компонентов 9, и они образуют тензор деформации.

В упругом теле работа внешней силы τ запасается в виде потенциальной энергии упругой деформации, а в вязкой среде она целиком превращается в теплоту (рассеивается, или диссипирует).

Одновременно реальные твердые материалы разогреваются при многократном упругом деформировании; упругие колебания, например колебания пружины, даже в абсолютном вакууме затухают. Это значит, что часть энергии рассеивается, т. е. материал создает также и вязкое сопротивление деформированию:

$$\tau = G\gamma + \eta\dot{\gamma}. \quad (\text{VIII.3})$$

Такие материалы называются вязкоупругими. Примерами тел, в которых упругие и вязкие силы одновременно играют заметную роль, являются резина, набухший в масле каучук и др.

Важной реологической характеристикой вязкоупругой среды является время релаксации упругих деформаций (время восстановления формы) $t^* = \eta/G$. В отсутствие внешних сил упругая деформация такого материала уменьшается во времени t под влиянием внутренних напряжений по закону

$$\gamma = \gamma_0 \exp(-t/t^*), \quad (\text{VIII.4})$$

где γ_0 — первоначальная (при $t=0$) деформация.

Другой распространенный вид материала, сочетающего свойства упругого и жидкого тела, — это вязкоупругие жидкости (раствор каучука в бензине и др.). В нем при деформировании суммируются не напряжения ($G\gamma$ и $\eta\dot{\gamma}$), а деформации τ/G и $t\tau/\eta$. При $t \gg t^*$ реологическое уравнение может быть записано в виде

$$\gamma = \tau/G + t\tau/\eta.$$

Кроме сил вязкого и упругого сопротивления деформированию ряду материалов присуща способность оказывать сопротивление, подобное силе внешнего (статического) трения. Этот тип сил возникает при скольжении прижатых друг к другу плоских тел. Согласно закону Амонтона сила внешнего трения не зависит от скорости движения, т. е. выражается реологическим законом $\tau_c = \text{const}$.

В дисперсных и полимерных материалах подобная сила возникает одновременно с вязким сопротивлением, поэтому общее сопротивление деформированию описывается законом Шведова — Бингама:

$$\tau = \tau_c + \eta^* \dot{\gamma}. \quad (\text{VIII.5})$$

Величина $\eta^* = (\tau - \tau_c)/\dot{\gamma}$ называется *пластической вязкостью*, а материал — *пластичным*. Он полностью характеризуется двумя реологическими константами: τ_c и η^* . Величину τ_c называют предельным напряжением сдвига (сдвиговая прочность, предел текучести и т. д.).

Вязкость η пластичного материала определяется как величина, равная $\tau/\dot{\gamma}$, и является переменной:

$$\eta = \eta^* + \tau_c / \dot{\gamma}.$$

Таким образом, поведение пластичного материала может быть описано или законом Ньютона, где η — переменная величина, или законом Шведова — Бингама с двумя постоянными (τ_c и η^*). Тот

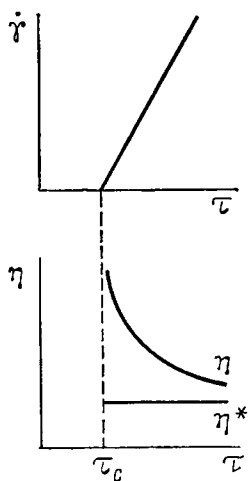


Рис. 87. Реологические кривые идеального пластичного материала

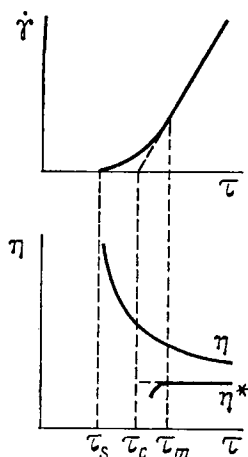


Рис. 88. Реологические кривые пластичного материала

и другой способы имеют свои преимущества. Первый удобен при сравнении свойств различных материалов, так как сравнивать можно величины, имеющие один и тот же физический смысл. Такой величиной является вязкость $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ (по Ньютону). Она учитывает все сопротивление, зависящее от скорости деформации. Пластическая вязкость учитывает только часть сопротивления.

Материалы (жидкости), у которых η не зависит от $\dot{\gamma}$ (или τ), называются *ньютоновскими* (нормальными). Материалы, у которых η зависит от $\dot{\gamma}$ (или τ), называют *неньютоновскими* (аномально вязкими или реологически сложными). Пластичность является простейшим (в математическом отношении) проявлением неньютоновских свойств (рис. 87).

Реальные пластичные материалы имеют более сложную зависимость $\dot{\gamma}$ от τ (рис. 88): в некотором интервале напряжений ($\tau_s - \tau_m$) скорость сдвига нелинейно увеличивается, а затем при $\tau > \tau_m$ выполняется закон пластического течения. Величина τ_c является в этом случае предельным динамическим напряжением сдвига, а τ_s — предельным статическим напряжением сдвига.

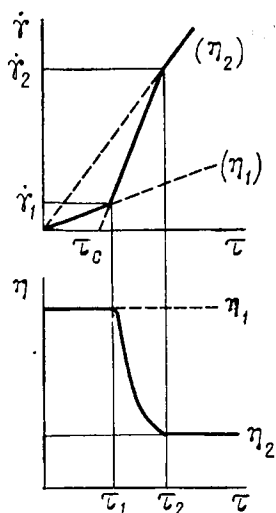


Рис. 89. Теоретические полные реологические кривые



Рис. 90. Полная реологическая кривая тиксотропного материала

В более общем случае реологическая кривая тѣкучности имеет вид, показанный на рис. 89, и называется *полной реологической кривой* (ПРК). На ней можно выделить три участка с линейной зависимостью $\dot{\gamma}$ от τ : I — участок ползучести, II — участок пластического течения, III — участок ньютоновского течения. Им соответствуют три участка на кривой $\eta = f(\tau)$: с высокой постоянной вязкостью η_1 , с переменной вязкостью $\eta = \eta^* + \tau_c / \dot{\gamma}$ и с низкой постоянной вязкостью η_2 . Последний участок часто недостижим в режиме ламинарного течения из-за перехода к турбулентному течению. Если, кроме того, вязкость η_1 оказывается весьма высокой, то первый участок практически сливается с осью абсцисс и тогда ПРК сводится к кривой пластического течения (см. рис. 87—88).

Обычно переход от ползучести к пластическому и далее ньютоновскому течению происходит постепенно, т. е. ломаная кривая переходит в плавную S-образную кривую (рис. 90). Чаще всего наибольший диапазон скоростей сдвига (от $\dot{\gamma}_1$ до $\dot{\gamma}_2$) приходится на участок пластического течения. Этим определяется практическое значение закона Шведова — Бингама и реологических констант η^* и τ_c .

Сравнительно редко, но встречаются материалы, у которых вязкость возрастает с увеличением τ . Приращение скорости те-

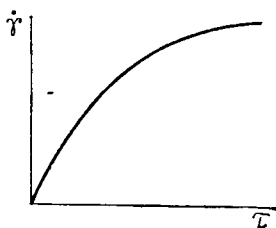


Рис. 91. Реологическая кривая дилатантного материала

чения $\dot{\gamma}=f(\tau)$ при этом уменьшается с увеличением напряжения сдвига (рис. 91). Материалы с такими свойствами называются дилатантными.

Для изучения поведения материалов под нагрузкой предложен ряд механических моделей. Упругий материал моделируется пружиной, вязкий — поршнем, помещенным в жидкость, внешнее трение — грузом, скользящим по плоскости. Реологически слож-

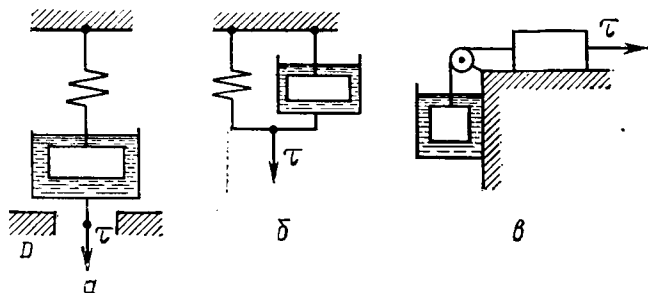


Рис. 92. Механические модели вязкоупругой жидкости (а), вязкоупругого твердого материала (б) и пластичного материала (в)

ным материалам соответствуют различные сочетания этих элементов. Такое моделирование положено также в основу классификации материалов (рис. 92). Однако эта классификация неполная. В частности, с помощью указанных элементов нельзя представить поведение дилатантных дисперсных систем.

§ 2. СТРУКТУРА И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Основными факторами, определяющими структуру и реологические свойства дисперсной системы, являются концентрация частиц ϕ (объемная доля) и потенциал

парного взаимодействия частиц. График зависимости энергии взаимодействия ΣU двух частиц от расстояния h между ними называют потенциальной кривой (рис. 93). Основными параметрами потенциальной кривой являются высота потенциального барьера $\Delta U_{\max}$, глубина потенциальной ямы $\Delta U_{\min}$ (энергия связи частиц) и координата минимума энергии h_0 . В разбавленных агрегативно устойчивых дисперсных системах ($\Delta U_{\max} \gg kT$, $\Delta U_{\min} \ll kT$, где kT — энергия теплового движения частиц) частицы сохраняют полную свободу взаимного перемещения или, как говорят, определенная структура

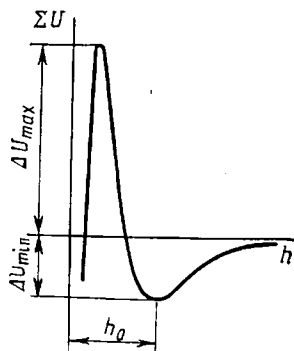


Рис. 93. Потенциальная кривая взаимодействия частиц тиксотропной системы

отсутствует. Такие дисперсные системы являются ньютоновскими, их вязкость вычисляется по формуле Эйнштейна.

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi), \quad (\text{VIII.6})$$

где η_0 — вязкость среды; α — коэффициент, равный 2,5 для сферических частиц при их свободном вращении в потоке.

Структурообразованием называется фиксация пространственного положения частиц дисперсной системы.

Простейший случай структурообразования — ориентация частиц, например, имеющих постоянный электрический или магнитный диполь, при действии на дисперсную систему электрического или магнитного поля. При этом частицы теряют возможность свободно вращаться в потоке, что ведет к увеличению коэффициента α до 4 и повышению вязкости до

$$\eta = \eta_0(1 + 4\varphi). \quad (\text{VIII.7})$$

При высоких скоростях течения ориентация внешним полем нарушается, т. е. структура (ориентация) разрушается и вязкость падает до $\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi)$. Это ведет к появлению неньютоновских свойств (зависимости η от τ или $\dot{\gamma}$).

Наиболее распространенный вид структурообразования — возникновение рыхлой пространственной сетки за счет преобладания притяжения частиц на расстоянии $h = h_0$. Необходимым условием образования такой структуры, называемой коагуляционной, является заметная величина потенциальной ямы ($\Delta U_{\min} \geq kT$) и концентрация частиц ($\varphi \geq 0,01 - 0,1$), достаточная для образования сплошной пространственной сетки (рис. 94,а). Коагуляционная структура способна разрушаться при механических воздействиях (например, при течении) до отдельных частиц (рис. 94,б). Обратимое изотермическое разрушение структуры при механических воздействиях и ее последующее восстановление называется *тиксотропией*. Для тиксотропного восстановления требуется некоторое время. Это время особенно велико у гелей (структурированных коллоидных растворов).

Разрушение структуры в потоке является причиной уменьшения вязкости (см. рис. 87, 88, 89). При малых напряжениях τ структура практически не разрушена и дисперсная система имеет высокую и постоянную вязкость (см. рис. 89, участок I). При полном разрушении (рис. 94,б) вязкость достигает минимального и независимого от τ значения (рис. 89, участок III).

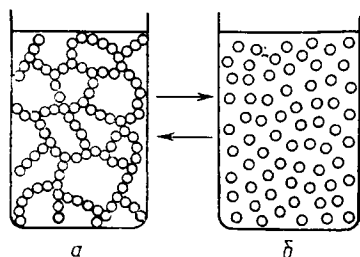


Рис. 94. Тиксотропные превращения структурированной дисперсной системы

Структура агрегативно устойчивых высококонцентрированных дисперсных систем подобна кристаллической решетке, особенно если все частицы системы сферические и одинакового размера. Фиксация пространственного положения частиц здесь обусловлена их стесненностью, т. е. отсутствием свободного объема среды. Течение такой системы возможно при наличии вакансий в решетке частиц, т. е. не занятых частицами узлов, а также других дефектов решетки.

При деформировании кристаллоподобной структуры в ней возникают упругие напряжения, которые со временем исчезают благодаря постепенному перемещению вакансий. Скорость этого перемещения может быть ограничена, что приводит к дилатантному типу зависимости $\dot{\gamma}$ от τ (см. рис. 91), т. е. к увеличению вязкости с увеличением напряжения. Начальная (минимальная) вязкость обратно пропорциональна концентрации вакансий.

При отсутствии потенциального барьера ($\Delta U_{\max}=0$) происходит непосредственный (фазовый) контакт частиц ($h_0=0$). Перекристаллизация дисперсной фазы в точках контакта ведет к образованию прочной, но хрупкой структурной сетки. Такие структуры называются кристаллизационными.

В агрегативно устойчивых дисперсных системах при поляризации частиц электрическим или магнитным полем образуется тиксотропная структура в виде цепочек связанных между собой частиц, что ведет к появлению неньютоновских свойств (электро- или магнитореологический эффект).

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальное определение реологических констант материалов, например вязкости, производится с помощью различных приборов, чаще всего вискозиметров.

Рациональный выбор конструкции вискозиметра диктуется различными обстоятельствами, в том числе их серийным производством. Основным, однако, является сама цель измерения — определение реологических констант материала, значение которых не должно, конечно, зависеть от типа или конструкции прибора. С наибольшей надежностью это условие выполняется, если исследуемый материал находится в водородно напряженном состоянии,

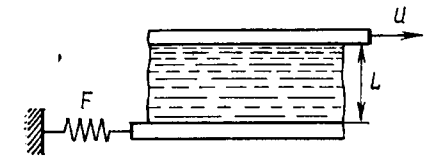


Рис. 95. Схема измерения сдвиговой деформации

т. е. деформация или скорость сдвига, а следовательно, и напряжение одинаковы по всему объему исследуемого образца. Идеализированная схема такого прибора представляет собой две пластины одинаковой площади, одна из которых при измерении смещается на известное расстояние l или движется с заданной ско-

ростью u (деформирующий инструмент прибора), а другая неподвижна и связана с устройством для измерения силы сдвига F . Исследуемый материал находится между этими пластинами и деформируется упруго на величину l/L или необратимо со скоростью $\dot{\gamma} = u/L$, где L — расстояние между пластинами (рис. 95). Сдвиговое напряжение при этом $\tau = F/S$. Практические схемы приборов в разной мере приближаются к этим требованиям.

Наиболее полно однородность деформации обеспечивают приборы типа ротационных вискозиметров, в частности с колоколообразным статором 2 (рис. 96). Исследуемая система находится во внутреннем и внешнем зазоре между статором 2 и ротором 1. Оба зазора одинаковой величины δ . Сила сдвига измеряется по углу закручивания α упругого подвеса 3 статора с известной упругостью G_k .

При условии, что диаметр D статора много больше толщины его стенки и зазора δ , скорость сдвига будет одинакова во внешнем и внутреннем зазоре:

$$\dot{\gamma} = \pi D N / \delta, \quad (\text{VIII.8})$$

а напряжение

$$\tau = M / (\pi D^2 H), \quad (\text{VIII.9})$$

где H — глубина погружения статора в суспензию; N — число оборотов ротора (в секунду) и $M = \alpha G_k$ — крутящий момент, действующий на статор. Силой трения торца статора о суспензию при этом можно пренебречь.

Прибор такой конструкции пригоден для исследования при низких и умеренных скоростях вращения ротора, так как при высоких скоростях во внутреннем зазоре вследствие действия центробежных сил может возникнуть ячеестое радиальное течение суспензии, что нарушит условие однородности деформации и исказит результаты.

Во внешнем зазоре центробежные силы не нарушают механическую устойчивость течения, поэтому при высоких скоростях используются приборы, в которых остается только внешний зазор (рис. 97), т. е. приборы со сплошным статором 2. В этом случае

$$\tau = \frac{2M}{\pi D^2 H}. \quad (\text{VIII.10})$$

Для уменьшения сопротивления слоя суспензии между дном ротора 1 и торцом статора 2 оставляют большое расстояние $A \gg \delta$. Его можно сделать и малым, т. е. $A \simeq \delta$, но тогда нужно

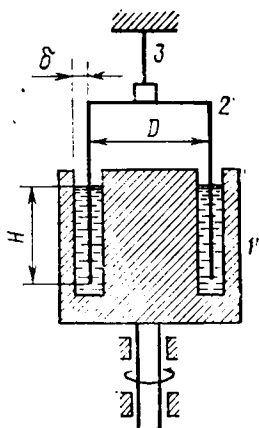


Рис. 96. Ротационный вискозиметр с колоколообразным статором:
1 — ротор; 2 — статор; 3 — упругий подвес

учитывать сопротивление сдвигу в донной части прибора, где $\dot{\gamma}$ зависит от расстояния R до оси вращения: $\dot{\gamma} = 2\pi RN/A$.

Если, однако, торец статора имеет коническую форму, т. е. $A = cR$, то $\dot{\gamma} = 2\pi N/c$ будет постоянным. Здесь c — тангенс угла β между дном ротора и образующей конуса (рис. 98), c определяется из условия $2\pi N/c = \pi DN/\delta$. В таком приборе

$$\tau = \frac{2M}{\pi D^2 \left(H + \frac{D}{6} \right)}. \quad (\text{VIII.11})$$

Применяются и приборы типа конус—пластина, в которых исследуемая система помещается только в конический зазор A . При этом

$$\tau = \frac{12M}{\pi D^3}, \quad (\text{VIII.12})$$

$$\dot{\gamma} = 2\pi N/c, \quad (\text{VIII.13})$$

одинаковы во всем зазоре.

Следует иметь в виду, что схема, приведенная на рис. 97, непригодна для исследования пластичных материалов, так как в предельном случае $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ сопротивление донной части суспензии

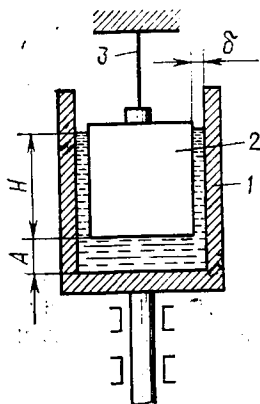


Рис. 97. Ротационный вискозиметр со сплошным статором:

1 — ротор; 2 — статор; 3 — упругий подвес

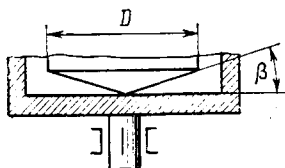


Рис. 98. Вискозиметр с однородным сдвигом в донной части прибора

будет того же порядка ($\pi D^2 \tau_c$), что и в рабочем зазоре δ ($\pi DH \tau_c$). Наоборот, при $\dot{\gamma} \gg \tau_c/\eta^*$ вклад донной части пренебрежимо мал (порядка δ/A), т. е. прибор будет утрировать неньютоновские свойства системы.

В некоторых случаях используются ротационные вискозиметры со сплошным внутренним ротором и полусферической донной

частью прибора с одним и тем же зазором δ между стенками цилиндров и полусферами дна. Такие приборы целесообразно применять для измерения τ_c , т. е. той части сопротивления, которая не зависит от $\dot{\gamma}$. Однако для этого имеются более простые, легко изготавливаемые приборы Ребиндера — Вейлера (рис. 99).

Прибор Ребиндера—Вейлера состоит из сосуда 1 произвольной формы и размера, в который помещаются изучаемая суспензия 2 и рифленая пластинка 3, прикрепленная к пружине 7. По удлинению пружины Δl при медленном вытягивании пластины из суспензии определяется прочность системы на сдвиг:

$$\tau_c = F/2S, \quad (\text{VIII.14})$$

где $F = \Delta l/k$ — измеренная сила сдвига; k — константа жесткости пружины и S — площадь одной стороны пластинки 3.

Для измерения Δl прибор снабжен шкалой 5 и стрелкой 6. Деформацию удобнее создавать, опуская столик 4, на котором укреплен сосуд 1 с суспензией.

Картина распределения деформаций в этом случае довольно сложна, поэтому значение $\dot{\gamma}$ будет неопределенным. В связи с

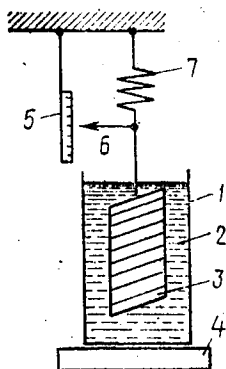


Рис. 99. Прибор Ребиндера — Вейлера:

1 — сосуд; 2 — суспензия; 3 — рифленая пластинка; 4 — столик; 5 — шкала; 6 — стрелка; 7 — пружина

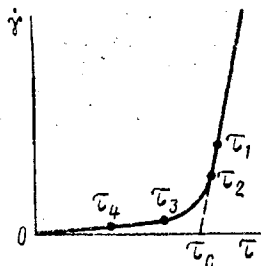


Рис. 100. К методике измерения предельного напряжения сдвига на приборе Ребиндера — Вейлера

этим обычно стремятся к возможно меньшей скорости опускания столика 4, так что $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ и в формуле сопротивления сдвигу $\tau = \tau_c + \eta^* \dot{\gamma}$ вторым слагаемым можно пренебречь. При этом $F \simeq \simeq 2S\tau_c$. Такой метод измерения τ_c основан на предположении, что измеряемая величина τ соответствует участку пластичного течения на реологической кривой, например точкам τ_1 или τ_2 (рис. 100). Чтобы в этом убедиться, следует провести измерения по крайней мере при двух различных скоростях деформации (опускания столика), например, когда одна из них в два раза выше. Если при этом τ_1 и τ_2 будут близки, то $\tau_1 \simeq \tau_2 \simeq \tau_c$.

Может, однако, оказаться, что измеренные величины τ также будут различны. Это будет означать, что течение отвечает участку ползучести, например, точкам τ_3 и τ_4 , которые далеко отстоят от τ_c . В этом случае следует увеличивать $\dot{\gamma}$ до такого значения, когда τ почти не зависит от $\dot{\gamma}$.

В любом случае необходимо убедиться в стационарности процесса деформирования, т. е. в том, что показания силоизмерительного прибора (Δl , α) не меняются во времени и установилась заданная скорость деформации.

Резко неоднородная деформация создается в приборах с движущимся шариком (рис. 101). Шарик 1, укрепленный на штоке 4, вдавливают с заданной силой F в суспензию 3, помещенную в цилиндрический сосуд 2 со строго постоянным по высоте внутренним диаметром. Скорость деформации (вдавливания) измеряют по шкале 5 и времени t прохождения определенного числа делений шкалы.

Прибор позволяет проводить сравнительные исследования различных материалов, т. е. зависимости $1/t \sim \dot{\gamma}$ от $F \sim \tau$. Абсолютные величины η , η^* , τ_c могут быть определены при калибровке прибора по жидкости с известными реологическими свойствами.

Разновидностью шарикового вискозиметра является прибор со свободно падающим (под действием силы тяжести) тяжелым (например, стальным) шариком. Измеряемой величиной является время прохождения шариком определенного пути — между метками на пробирке. Прибор можно использовать только для изучения прозрачных растворов вследствие визуального способа регистрации времени прохождения меток на пробирке.

Все шариковые вискозиметры пригодны для систем, в которых шарик не приводит к спрессованию взвеси в нижней части пробирки.

Коэффициенты C_1 и C_2 , связывающие силу вдавливания F шарика с напряжением τ , а также скорость движения шарика со скоростью сдвига $\dot{\gamma}$, устанавливаются путем калибровки прибора:

$$\tau = C_1 F; \quad \dot{\gamma} = C_2 u. \quad (\text{VIII.15})$$

Непостоянство скорости деформации во времени и объеме образца характерно для так называемых пенетрометров. В этом приборе в пластичный материал вдавливается с определенной силой вершина конуса. По глубине вдавливания h вычисляется предельное напряжение сдвига

$$\tau_c = K_p F / h^2, \quad (\text{VIII.16})$$

где K_p — константа прибора; F — сила вдавливания конуса.

Пенетромтр является, по существу, разновидностью прибора для определения твердости материала по вдавливанию в него призмы или шарика.

Капиллярный вискозиметр (рис. 102), так же как пенетромтр, шариковый прибор и прибор Ребиндера — Вейлера, отличается су-

шественной неоднородностью скорости деформации. Однако эта неоднородность вполне определенная, т. е. распределение скоростей в капилляре известно. Прибор позволяет менять скорость деформации в широких пределах, отличается простотой изготовления и самого процесса измерения, поэтому он является одним из самых распространенных.

Обычно вискозиметр представляет собой два резервуара 1 и 2 вместимостью каждого несколько кубических сантиметров, соединенных цилиндрическим капилляром 3 с известным радиусом

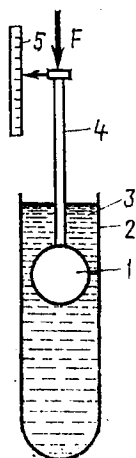


Рис. 101. Схема шарикового вискозиметра:

1 — шарик; 2 — сосуд; 3 — суспензия; 4 — шток; 5 — шкала

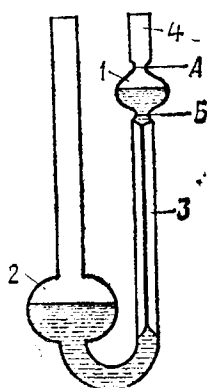


Рис. 102. Капиллярный вискозиметр:

1 и 2 — резервуары; 3 — капилляр; 4 — штуцер

$R \approx 1$ мм и длиной $L \approx 10$ см. Резервуар 2 в 3—5 раз больше по объему, чем резервуар 1.

Процедура измерения сводится к регистрации времени t истечения исследуемой жидкости из резервуара 1 емкостью V от метки А до метки Б. Напряжение деформации τ регулируется путем соединения штуцера 4 с моностатом, в котором создается определенное давление газа (воздуха) P_m . В простейшем случае (при исследовании заведомо ньютоновской жидкости) можно измерять время истечения жидкости только под действием гидростатического давления $P_r = \rho_0 g h_0$, где ρ_0 — плотность исследуемого раствора; g — ускорение силы тяжести и h_0 — средняя разность уровней раствора в резервуарах 1 и 2. В общем случае напряжение определяется суммарным давлением $P = P_m + P_r$.

Основным элементом вискозиметра является капилляр 3. Профиль скоростей течения ньютоновской жидкости в капилляре представляет собой параболу (рис. 103), а бингамовской жидкости (идеально пластичной) — усеченную параболу, показанную на рис. 103 пунктиром. В соответствии с этим объемная скорость те-

чения $v=V/t$ в случае ньютоновской жидкости определяется формулой Пуазейля

$$v = \frac{\pi R^4 P}{8\eta L}, \quad (\text{VIII.17})$$

а для бингамовской жидкости — формулой Буккингема

$$v = \frac{\pi R^4 P}{8\eta^* L} \left(1 - \frac{8}{3} \lambda + \frac{16}{3} \lambda^3\right), \quad (\text{VIII.18})$$

где $\lambda = \frac{\tau_c L}{PR}$, причем $v \geq 0$ при $\lambda \leq 0,5$.

Капиллярные вискозиметры применяются при исследовании слабоструктурированных и прозрачных растворов.

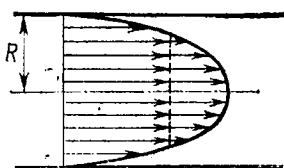


Рис. 103. Распределение скоростей в капилляре

При больших давлениях P параметр $\lambda \ll 1$, поэтому

$$v = \frac{\pi R^4}{8\eta^* L} \left(P - \frac{8}{3} \frac{L\tau_c}{R}\right), \quad (\text{VIII.19})$$

т. е. v линейно зависит от P , а отрезок P_c , отсекаемый экстраполяцией линейного участка кривой $v=f(P)$ до пересечения с осью P , равен $\frac{8}{3} \frac{L\tau_c}{R}$, откуда

$$\tau_c = \frac{3}{8} \frac{R}{L} P_c. \quad (\text{VIII.20})$$

Электровискозиметры и магнетовискозиметры — приборы для измерения реологических параметров дисперсных систем в электрическом и магнитном полях, соответственно, должны удовлетворять следующим требованиям: однородность внешнего поля в рабочем зазоре прибора, однородная поляризация (электрическая или магнитная) по всему объему исследуемой системы, известная ориентация направления внешнего поля к направлению сдвига. Отсюда вытекает, что это должны быть приборы непроточного типа — ротационные или типа Ребиндера — Вейлера. В них исследуемый препарат находится только в измерительной ячейке и может быть весь поляризован или намагничен. Напротив, капиллярный вискозиметр непригоден, так как поле следует создавать только в капилляре и поэтому на входе и выходе из капилляра возможно появление различных краевых эффектов, в том числе повышение концентрации дисперсной фазы на неконтролируемую величину и изменение реологических свойств. Ниже приведены схемы электро- и магнетовискозиметров.

Наиболее прост в изготовлении прибор с колоколообразным статором (рис. 104). Центрирование статора производится на растяжках 1, которые одновременно используются для измерения крутящего момента по углу закручивания статора и подвода напряжения к статору. К ротору напряжение подводится через скользящий контакт 2.

Исследования на суспензиях с высоким удельным сопротивлением можно проводить как в постоянном, так и переменном элект-

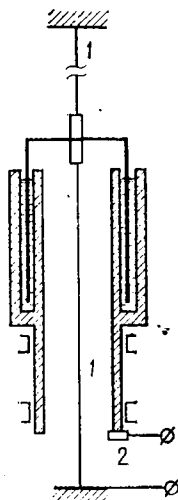


Рис. 104. Схема электро-вискозиметра:

1 — растяжки; 2 — скользящий контакт

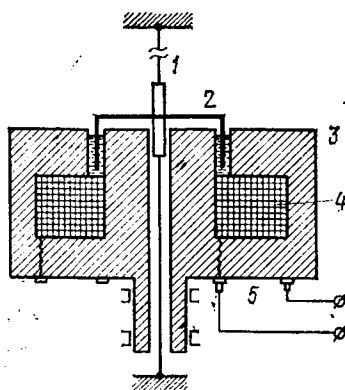


Рис. 105. Схема магнито-вискозиметра:

1 — растяжки; 2 — статор; 3 — ротор; 4 — обмотка; 5 — токоподводящие щетки

рическом поле при напряженностях порядка 100 кВ/м и более

Водные и другие проводящие суспензии можно исследовать в переменном электрическом поле.

Магнито-вискозиметр типа Ребиндера — Вейлера отличается от электро-вискозиметра (рис. 104) только тем, что вместо электродов к сосуду с внешней стороны подводятся полюса электромагнита. Все детали прибора должны быть изготовлены из немагнитных материалов.

Схема магнито-вискозиметра ротационного типа показана на рис. 105. Прибор представляет собой вращающийся электромагнит 3 с кольцевым зазором между полюсами, в который помещается исследуемая суспензия и статор 2, подвешенный на растяжках 1. Магнитное поле создается пропусканием тока по обмотке 4 через токоподводящие щетки 5. Статор 2 и растяжки 1 изготовлены из немагнитных цветных металлов, ротор 3 — из мягкого железа.

Среди методов реологических исследований особое место занимает микрореологический метод. Особенность его в том, что он не требует каких-либо реологических приборов и сводится к измерению статической намагниченности исследуемой системы. Для этого в нее вводят 0,5—5% (в зависимости от чувствительности магнитометра) магнитного порошка, частицы которого представляют собой постоянные магнитные диполи (единичные домены). С размером частиц около 1 мкм такие порошки используются для производства постоянных магнитов. Так как однодоменные частицы склонны к слипанию, то их можно вводить в пластичные системы.

Прочность структуры на сдвиг τ_c определяется по напряженности поля H_m , при которой наблюдается наибольшее приращение намагниченности I , т. е. максимум dI/dH :

$$\tau_c \simeq M_s H_m / b, \quad (\text{VIII.21})$$

где M_s — намагниченность насыщения дисперсной фазы; b — фактор формы частиц (для сфер $b=6$).

Работа 30. Определение реологического типа материала

Цель работы — опытным путем определить, к какому типу относится изучаемый материал: вязкоупругому твердому телу, вязкоупругой жидкости, пластичному материалу или чистовязкой (ньютоновской) жидкости. Возможны и более сложные свойства: упругопластичные и т. д.

Достаточно широкие возможности для изучения материалов различного вида имеет прибор типа крутильного маятника (рис. 106). Он состоит из цилиндрического стержня 1, который помещается внутрь сосуда 2 с исследуемым составом. Стержень подвешен на упругой нити 6 (торсионе) и может совершать крутильные колебания вокруг своей оси. Для увеличения инерции стержень снабжен инерционными массами 4, которые могут перемещаться по рейкам 5. Прибор имеет указатель 7 угла поворота маятника, например зеркало на стержне, осветитель и шкалу для фиксации положения светового луча. Сосуд с образцом находится в термостате 3.

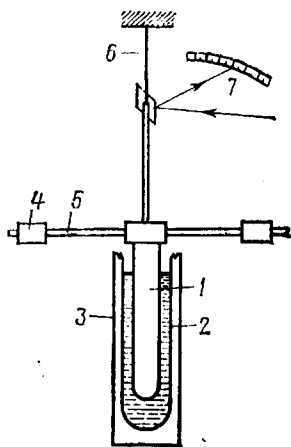


Рис. 106. Прибор типа крутильного маятника:

1 — стержень; 2 — сосуд с исследуемым составом; 3 — термостат; 4 — инерционная масса; 5 — рейка; 6 — торсион; 7 — указатель

Для определения реологического типа материала стержень закручивают на некоторый малый угол θ_0 и затем освобождают. Регистрируют характер возвращения стержня в исходное состоя-

ние, т. е. величину угла θ в различные моменты времени. Процесс возврата стержня в исходное (нулевое) положение может иметь характер затухающих колебаний или может проходить аperiodически, т. е. без колебаний.

Если происходят затухающие колебания с круговой частотой $\omega = 2\pi\nu$, где ν — число колебаний за секунду, то по величине логарифмического декремента затухания Δ вычисляется тангенс угла потерь энергии колебаний:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\Delta/\pi}{[1 + (\Delta/2\pi)^2] - (\omega_0/\omega)^2}. \quad (\text{VIII.22})$$

Здесь ω_0 — собственная частота колебаний прибора без образца.

Величина Δ вычисляется по значениям амплитуды колебаний A_1 и A_2 в различные моменты времени:

$$\Delta = \frac{\ln (A_1/A_2)}{n}, \quad (\text{VIII.23})$$

где n — число циклов, за которое амплитуда колебаний убывает от A_1 до A_2 .

Если исследуемый материал является вязкоупругим, твердым телом, то $\operatorname{tg} \delta$ должен линейно увеличиваться при увеличении частоты ω . В идеальной вязкоупругой жидкости $\operatorname{tg} \delta$ падает обратно пропорционально частоте ω , что и используется для определения реологического типа исследуемой среды. Следует иметь в виду, что в реальной вязкоупругой жидкости $\operatorname{tg} \delta$ может изменяться слабее или даже увеличиваться. В этом случае определение типа среды по указанным признакам становится неоднозначным. В чисто вязкой среде $\operatorname{tg} \delta = \infty$, а в чисто упругой $\operatorname{tg} \delta = 0$.

Если исследуемый материал является пластичным, то колебания прекращаются до того, как стержень вернется в начальное положение. Чем выше предельное напряжение сдвига, тем больше отклонение угла остановки стержня от нуля.

Порядок выполнения работы. Исследуемый состав помещают в сосуд 2 и опускают в него стержень 1. Если при комнатной температуре состав представляет собой упругое нетекучее вещество, то его следует предварительно нагреть до температуры плавления и после установки стержня 1 в сосуд довести температуру состава до заданной величины. Указатель угла поворота маятника должен быть при этом установлен на нулевое деление шкалы. Выводят маятник из состояния равновесия путем закручивания стержня 1 на небольшой угол θ и затем предоставляют ему возможность свободно возвращаться в исходное положение. Процесс возвращения должен носить колебательный характер. Число колебаний маятника до его остановки должно быть не менее 10. Если колебания затухают быстрее, необходимо увеличить собственную частоту колебаний маятника ν_0 , перемещая инерционные массы 4 ближе к оси вращения. Их положение должно быть симметричным относительно оси маятника. Если этим путем невозможно достичь нужного соотношения между частотой колебаний и

скоростью их затухания, следует уменьшить глубину погружения стержня 1 в состав. В зависимости от комплектации прибора сменными деталями можно также заменить торсион 6 на более жесткий или перейти на стержни 1 и сосуды 2 меньшего диаметра. Во всех случаях глубина погружения стержня в состав должна быть существенно больше, чем диаметр стержня.

При визуальном способе регистрации частоты и амплитуды колебаний частота должна быть около 1 Гц или меньше.

После установки приемлемого режима колебаний проводят измерения амплитуды A и частоты ν при 4—5 различных положениях инерционных масс на рейках 5, т. е. при различных частотах ν .

После окончания измерений прибор освобождают от состава и проводят измерения собственных частот колебаний ν_0 прибора без состава при тех же положениях инерционных масс.

Обработка результатов. По результатам измерений вычисляют величину $\omega = 2\pi n/t$, где n — число колебаний, совершенных за время t , и логарифмический декремент затухания Δ по формуле (VIII.23). Рассчитав по той же формуле собственную круговую частоту прибора ω_0 , находят по формуле (VIII.22) $\operatorname{tg} \delta$ при различных частотах и строят график зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от ω и от ω^{-1} .

Если зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от ω или от ω^{-1} близка к прямой пропорциональности, то исследуемый материал является вязкоупругим твердым телом или вязкоупругой жидкостью. Следует иметь в виду, что указанные зависимости могут оказаться более сложными и тогда в заключение по работе указывается, какие свойства являются преимущественными. Критерием является большая близость к линейной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от ω или от ω^{-1} .

Если исследуемый материал не оказывает упругого сопротивления деформации и создает только чисто вязкое сопротивление, то $\operatorname{tg} \delta = \infty$, т. е. знаменатель формулы (VIII.22) равен нулю. Однако вследствие неизбежных погрешностей опыта $\operatorname{tg} \delta$ будет иметь конечную величину. Поэтому более удобным показателем отсутствия упругих свойств является выполнение равенства

$$\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 = 1 + \left(\frac{\Delta}{2\pi}\right)^2. \quad (\text{VIII.24})$$

Если среднеквадратичное отклонение от этой формулы (например, отклонение $\frac{\omega_0^2}{\omega^2} - \frac{\Delta^2}{4\pi^2}$ от 1) не превышает отклонения, обусловленного погрешностью измерения ω и Δ , то жидкость можно считать ньютоновской (по крайней мере при скоростях деформации $\dot{\gamma} \leq \leq \omega_{\max}$, где $\omega_{\max}$ — наибольшая частота опыта).

Наличие пластических свойств (предельного напряжения сдвига τ_c) проще всего обнаружить по остаточной деформации исследуемого образца. Проявляется это в том, что маятник, будучи выведенным из равновесия, не возвращается в исходное состояние.

В этом нужно убедиться, повторяя опыт 4—6 раз, причем угол первоначального закручивания маятника можно задавать раз-

личным по величине и направлению. Если угол закручивания постепенно увеличивать от опыта к опыту, то при малых углах θ маятник удерживается пластичной средой в положении, приданном ему при закручивании. Начиная с некоторой критической величины угла $\theta_{кр}$ будет наблюдаться частичное возвращение маятника к нулевому углу. По этим данным можно оценить значение $\tau_c = \frac{G_k \theta_{кр}}{2\pi R^2 h}$, где G_k — жесткость торсиона; R — радиус стержня; h — глубина его погружения в состав.

На основании характера зависимости $\lg \delta$ от ω и от ω^{-1} , выполнения равенства (VIII.24) и значения $\theta_{кр}$, делается заключение о принадлежности исследуемого состава к тому или иному реологическому типу.

Работа 31. Измерение вязкости жидкости капиллярным вискозиметром

Цель работы состоит в измерении вязкости нормальной (ньютоновской) жидкости.

Таблица VIII.1

Свойства водно-глицериновых смесей при различных температурах

Концентрация глицерина, %	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	Вязкость $\eta \cdot 10^3$, Н·с/м ²		
		20°C	25°C	30°C
0	0,997	1,005	0,893	0,800
10	1,021	1,311	1,153	1,024
20	1,045	1,769	1,542	1,360
30	1,071	2,501	2,157	1,876
40	1,097	3,750	3,181	2,731
50	1,124	6,050	5,041	4,247
60	1,151	10,96	8,823	7,312
70	1,179	22,94	17,96	14,32
80	1,206	62,0	45,86	34,92
90	1,232	234,6	163,6	115,3
100	1,258	1499	945	624

Измерение вязкости нормальной жидкости является простейшим видом самостоятельного реологического исследования, а также составной частью более сложных задач, например определения температурного коэффициента вязкости или молекулярной массы полимера, изучение влияния концентрации раствора, в том числе коллоидного, на вязкость и т. д. Измерения, выполняемые на жидкости с известной вязкостью, проводятся для калибровки вискозиметров. В табл. VIII.1 приведены с этой целью величины вязкости некоторых водно-глицериновых смесей при различных температурах.

Аппаратура и расчетные соотношения. Простым и достаточно универсальным прибором для измерения вязкости является капил-

лярный вискозиметр (см. рис. 102). Измеряемой величиной является время истечения t известного объема жидкости V через капилляр с радиусом R и длиной L при заданной величине напора P , вызывающего течение. Для повышения точности измерения проводят при различных значениях P .

Схема установки приведена на рис. 107. Она состоит из капиллярного вискозиметра 1, помещенного в термостат 2, кранов 9 и 10, напорных сосудов с водой 5 и 7 и штатива-линейки 6. Вискозиметр герметично установлен в термостате на пробке 8 и соединен с напорными склянками.

Величина напора

$$P = \rho gh + \rho_0 gh_0,$$

где h — разность уровней жидкостей в сосудах 5 и 6; ρ — плотность жидкости, залитой в сосуды; h_0 — разность уровней жидкости в коленях вискозиметра; ρ_0 — плотность исследуемой жидкости; $g = 9,81 \text{ м/с}^2$.

По измеренной величине t вычисляют скорость течения $v = V/t$ и далее вязкость η по формуле (VIII.17).

Если константы прибора V , L и R неизвестны, то формула (VIII.17) записывается в следующем виде:

$$\eta = KPt, \quad (\text{VIII.25})$$

где $K = \frac{\pi R^4}{8VL}$. Константу K находят по времени истечения жидкости с известной вязкостью η_k .

Объем жидкости V_0 , который следует заливать в вискозиметр, подбирают таким образом, чтобы при передавливании части жид-

кости в верхний резервуар I (см. рис. 102) ее уровни возможно точнее совпадали с экваториальными сечениями верхнего и нижнего резервуаров. При таком положении жидкости необходимо замерить разность высот уровней h_0 в сферических резервуарах. Величины V_0 и h_0 заносятся в отчет как константы прибора.

Порядок выполнения работы. 1. Устанавливают вискозиметр в термостат, присоединяют шланг к узкому колену вискозиметра согласно схеме рис. 107, устанавливают краны в положение I.

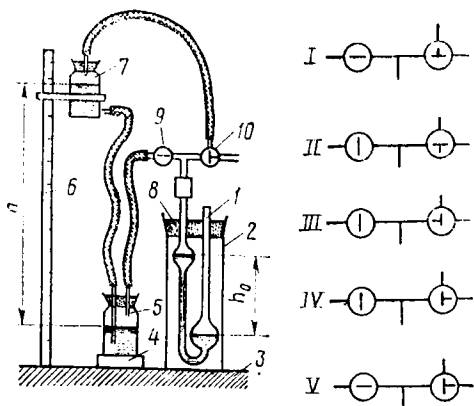


Рис. 107. Схема капиллярной вискозиметрической установки:

1 — капиллярный вискозиметр; 2 — термостат; 3 — стол; 4 — подставка; 5, 7 — напорные сосуды; 6 — штатив-линейка; 8 — пробка; 9, 10 — краны

2. Опускают сосуд 7 на стол 3, а сосуд 5 на подставку 4, обеспечивая перетекание большей части воды в сосуд 7, заливают установленное ранее количество исследуемой жидкости в вискозиметр через его широкое колено.

3. Устанавливают краны 9 и 10 в положение II, поднимают склянку 7 до требуемой разности уровней h в сосудах 5 и 7 и фиксируют ее в этом положении.

4. Поворачивают кран 10 в положение III, засасывая исследуемую жидкость в узкое колено вискозиметра выше метки А (см. рис. 102), а затем быстро переключают его в положение IV, фиксируя положение уровней жидкости в вискозиметре.

5. Подготавливают секундомер, поворачивают кран 9 в положение V, включают секундомер в момент прохождения мениска жидкости через метку А и останавливают его при прохождении метки Б, после чего сразу поворачивают кран 9 в положение IV, и затем записывают показания секундомера.

Повторяют опыт или проводят измерения при другом значении h после установки прибора в исходное положение, для чего поворачивают сначала кран 10, а затем кран 9 в положение I и опускают сосуд 7 на стол. После этого повторяют операции 3—5.

При смене изучаемой жидкости следует промыть и просушить капилляр. По окончании работы вискозиметр промывают, заливают водой и устанавливают в термостат.

Если константа $K = \frac{\pi R^4}{8LV}$ неизвестна, то измерения проводятся

как на жидкости с известной вязкостью η_k (эталоном), так и на исследуемой жидкости.

Обработка результатов измерений. Вычисляют значения напора $P = \rho gh + \rho_0 gh_0$, затем произведения Pt при всех использованных в опыте значениях высоты h для эталонной и исследуемой жидкостей. Находят среднее значение $\langle Pt \rangle_k$ для эталонной жидкости и по формуле (VIII.25) рассчитывают константу прибора K . С помощью этой константы вычисляют вязкость исследуемой жидкости по среднему значению $\langle Pt \rangle$ для нее (если в пределах точности измерений Pt не зависит от P).

Работа 32. Проверка применимости формулы Эйнштейна

Цель работы — проверка применимости формулы $\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi)$ к коллоидным системам, установление характера отклонений от нее, определение значения α и объяснение полученных результатов.

Работу выполняют на установке, описанной в работе 31. Измерения вязкости η проводят при различных концентрациях коллоидного раствора. Растворы различной концентрации готовят разбавлением исходного коллоидного раствора с известной начальной концентрацией φ . Кроме того, измеряют вязкость η_0 дисперсионной среды.

Обработка результатов. По формуле Эйнштейна $\alpha = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \varphi}$, поэтому следует рассчитать по результатам измерений значения $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \varphi}$, построить их зависимость от φ . Эта зависимость представляет собой прямую линию (рис. 108). Наличие гидродинамического взаимодействия между частицами дает отличный от нуля наклон прямой к оси абсцисс. Тангенс угла наклона

$$\beta = \frac{d}{d\varphi} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \varphi} \right).$$

Из графика определяют отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат $[\eta]$ — характеристическая вязкость.

Если к раствору полностью применима формула Эйнштейна, то $\beta=0$, т. е. $\alpha=[\eta]$. В случае сферических частиц $\alpha=2,5$. Для эллипсоидов вращения с отношением осей $15 > p > 1$ $\alpha \approx 2,5 + 0,41(p-1)^{3/2}$. Если $\beta > 0$, это указывает на гидродинамическое взаимодействие (высокую концентрацию) частиц.

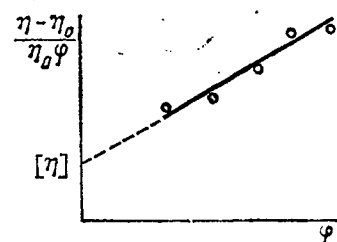


Рис. 108. К методике определения коэффициента формулы Эйнштейна

Если заведомо известно, что частицы имеют сферическую форму, то неравенство $\alpha > 2,5$ свидетельствует о заметном влиянии защитных оболочек частиц на вязкость дисперсной системы. В этом случае $\alpha = 2,5(1 + \delta/a)^3$, где δ — эффективная (гидродинамическая) толщина защитной оболочки (адсорбционно-сольватного слоя, двойного ионного слоя и т. д.).

Работа 33. Построение реологической кривой течения неньютоновской жидкости

Целью работы является нахождение закона течения жидкости в цилиндрическом капилляре и его представление в виде реологической кривой, т. е. в виде графической зависимости объемной скорости течения v от напора P .

Следует иметь в виду, что в общем случае кривая $v=f(P)$ не является инвариантной реологической характеристикой неньютоновской жидкости, так как ее параметры зависят от параметров капилляра и не всегда можно перейти от кривой $v=f(P)$ к инвариантной по отношению к прибору зависимости скорости сдвига $\dot{\gamma}$ от напряжения τ или вязкости η от напряжения. Это можно сделать в некоторых частных случаях, когда известен характер зависимости $\dot{\gamma}=f(\tau)$ и решена задача Пуазейля при данной зависимости $\dot{\gamma}$ от τ . В частности, если жидкость подчиняется закону Шведова — Бингама (VIII.5), то решением является формула Букин-

гема (VIII.18) или ее частный вариант (VIII.19). В этом случае можно из кривой $v=f(P)$ найти реологические константы η^* и τ_c и далее перейти к инвариантным реологическим кривым $\gamma=f(\tau)$ и $\eta=f(\tau)$.

Аппаратура и порядок выполнения работы те же, что и в работе 31. Измерения проводятся на эталонной ньютоновской жидкости, а затем на исследуемой неньютоновской жидкости при 5—10 величинах напора P (от $h=0$ до максимально возможного для данной установки). Параметры вискозиметра V , R , L должны быть известны.

Обработка результатов измерений. Первичная обработка результатов измерений та же, что и в работе 31, т. е. должны быть рассчитаны величины $v=V/t$ и Pt при всех напорах P для обеих жидкостей (эталонной и изучаемой).

По этим данным строят графики зависимости v от P и Pt от P для обеих жидкостей. Графики для эталонной жидкости строят, чтобы проверить правильность проведения измерений и расчетов: зависимость v от P должна представлять собой прямую, исходящую из начала координат, а зависимость Pt от P — прямую параллельную оси P .

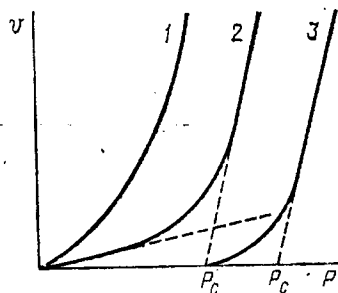


Рис. 109. Кривые течения тиксотропных систем в капилляре

Кривые течения $v=f(P)$ неньютоновской жидкости могут иметь различный вид (рис. 109). Кривые типа 1 (рис. 109) дальнейшей обработке не подвергают. Если на кривой явно выражен линейный участок (рис. 109, 2 и 3), то его экстраполяцией до пересечения с осью P находят предельное динамическое давление течения P_c , а по его наклону — величину $(P-P_c)/v$, где v и P — координаты любой точки на линейном участке. По наклону касательной к графику типа рис. 109, 2, проведенной из начала координат, вычисляют величину P'/v' , где P' и v' — координаты любой точки на этой касательной.

Найденные величины используют для расчета вязкости неразрушенной структуры η_1 по формуле (VIII.17):

$$\eta_1 = \frac{\pi R^4}{8L} \frac{P'}{v'}$$

предельного напряжения сдвига τ_c по формуле (VIII.20) и пластической вязкости η^* по формуле (VIII.19).

Работа 34. Построение реологических кривых течения тиксотропных суспензий

Целью работы является нахождение закона течения раствора в зазоре между стенкой цилиндрического сосуда и шариком и построение реологических кривых течения. Полученные этим спосо-

бом количественные зависимости относятся только к данному прибору и не могут использоваться для описания поведения суспензий в других устройствах. Качественный результат — характер зависимости скорости течения от давления остается в силе и для других условий деформаций данного состава. Метод шарикового вискозиметра рекомендуется для сравнительных исследований различных композиционных текущих составов.

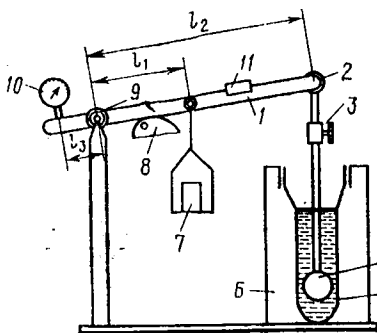


Рис. 110. Схема реовискозиметра Хеплера:

1 — рычаг; 2 — шарнир; 3 — зажим; 4 — шарик; 5 — пробирка с суспензией; 6 — термостат; 7 — груз; 8 — арретир; 9 — шарнир; 10 — индикатор; 11 — подвижный груз

удерживается в верхнем положении эксцентриковым арретиром 8. Для точной регулировки усилия на рычаге имеется подвижный груз 11.

Давление P , под действием которого суспензия перетекает из нижней части пробирки в верхнюю при опускании шарика, определяется массой M груза 7 на чашке вискозиметра, длинами плеч l_1 и l_2 рычага и диаметром d шарика 4:

$$P = \frac{4Mgl_1}{\pi d^2 l_2}, \quad (\text{VIII.26})$$

где $g = 9,81 \text{ м/с}^2$.

Наибольшая линейная скорость течения $u_{\max}$ возникает в наиболее узкой части зазора между шариком и стенкой пробирки. Если зазор $D-d$ (где D — внутренний диаметр пробирки) много меньше, чем d , то средняя скорость по самой узкой части зазора

$$u_{\max} = \frac{ud}{4(D-d)},$$

а объемная скорость истечения

$$v = \pi u d^2 / 4. \quad (\text{VIII.27})$$

Линейная скорость движения шарика $u = xs/t$, где s — число делений, отсчитанных стрелкой индикатора за время t , и $x = l_2/l_3$ — отношение плеч рычага 1 (рис. 110).

Сравнительные исследования составов предпочтительно проводить на одном и том же комплекте «пробирка и шарик». В этом случае в качестве меры скорости деформации можно взять v или $1/t$. Если используются различные пробирки (или шарики), то мерой скорости деформации является $u_{\max}$.

Порядок выполнения работы. Типовая задача заключается в сравнении реологических свойств исследуемой суспензии с какой-либо ньютоновской жидкостью с достаточно высокой вязкостью, поэтому первая часть работы состоит в изучении ньютоновской жидкости (различные масла, водно-глицериновые смеси и т. д.), а вторая — в изучении свойств суспензии.

Работу начинают с приготовления суспензии с заданным соотношением компонентов. При выполнении первой части работы следует одновременно наблюдать за состоянием суспензии — она не должна заметно расслаиваться.

Исследуемую ньютоновскую жидкость заливают в пробирку 5, последнюю устанавливают в гнездо термостата 6, после чего в пробирку помещают шарик 4 со штоком и прикрепляют его зажимом 3 к шарниру 2.

Освободив арретир 8, нужно вручную с небольшим усилием несколько раз опустить и поднять длинное плечо рычага 1, проверяя показания индикатора, свободу движения шарика в пробирке и номинальную величину рабочего хода рычага. Затем необходимо уравновесить рычаг прибора без груза 7 на чашке. Для этого придают рычагу приблизительно горизонтальное положение и перемещением груза 11 вдоль рычага уравнивают его.

Арретиром 8 поднимают рычаг в верхнее положение. При этом стрелка индикатора должна занять положение левее начала шкалы на несколько делений. Устанавливают на чашку груз 7 (начинать следует с наименьшего груза, обеспечивающего приемлемую длительность измерения).

Подготавливают секундомер, быстро поворачивают арретир в положение, которое обеспечивает максимально возможный ход рычага, включают секундомер в момент прохождения стрелкой индикатора нулевого деления шкалы и останавливают его при прохождении выбранного деления шкалы.

Записывают массу M груза и время t прохождения выбранного числа делений.

Измерения на суспензиях имеют некоторые особенности, связанные с изменением структуры суспензии при ее течении. В покое первоначальная структура может восстанавливаться длительное время (часы). Такие операции, как заполнение измерительной пробирки 5 суспензией, подъем шарика 4 в верхнее положение, предшествовавшие измерению, могут повлиять на результаты измерения. Особенно заметно влияние предыстории образца на статическое предельное напряжение сдвига τ_s , максимальную вязкость η_1 и на диапазон скоростей сдвига (от 0 до $\dot{\gamma}_1$), при которых сохраняется вязкость, близкая к η_1 . Это обусловлено тем, что указанные параметры в ряде случаев зависят от конструкции прибора.

Другие реологические параметры — предельное динамическое напряжение сдвига τ_0 , пластическая вязкость η^* , вязкость полностью разрушенной структуры и скорость сдвига $\dot{\gamma}_2$, при которой достигается полное разрушение, являются реологическими константами данного материала и в меньшей степени зависят от предыстории образца.

Суспензии с малопрочной структурой могут быть неоднородными по высоте измерительной пробирки — верхние слои имеют меньшую концентрацию дисперсной фазы, а нижние — большую, причем эта неоднородность нарастает во времени. Следует также принимать во внимание, что приборы учебных лабораторий часто укомплектованы случайным набором измерительных пробирок; постоянство внутреннего диаметра по высоте пробирки строго не выполняется.

С учетом сказанного рекомендуется следующий порядок изменения на суспензионных составах.

Суспензию заливают в ту же измерительную пробирку (или идентичную ей), в которой проводилось изучение ньютоновской жидкости. Устанавливают пробирку в прибор, вставляют и закрепляют шарик.

Перемешивают суспензию, для чего 3—5 раз вручную медленно продавливают шарик через суспензию вниз и вверх на всю длину хода рычага I и затем приступают к выполнению тех же операций, что при работе с ньютоновской жидкостью, но при этом после подъема рычага I в верхнее положение, выжидают определенное время (2—10 мин) перед выполнением следующей операции.

Обработка результатов сводится к вычислению P^* и v (или $u_{\max}$) по формулам (VIII.26) и (VIII.27) и построению графиков зависимости v (или $u_{\max}$) от P для обеих жидкостей. Дополнительно рекомендуется рассчитать величины Pt , пропорциональные вязкости, и построить графики зависимости Pt от P для ньютоновской и неньютоновской системы.

Следует иметь в виду, что из-за наличия трения в шарнирах прибора, а так же при не очень точной балансировке рычага грузом II может появиться кажущееся отклонение от закона Ньютона у ньютоновской жидкости.

Работа 35. Определение реологических констант тиксотропных систем с помощью ротационного вискозиметра

Цель работы состоит в определении реологических констант стационарного процесса течения тиксотропной системы.

Выполнение этой работы в полном объеме требует применения вискозиметра с широким диапазоном изменения скорости сдвига

* Если прибор укомплектован грузами с указанным на них давлением P , то его расчет по формуле (VIII.26) можно не производить при условии, что используются фирменные принадлежности к прибору (шарик 4).

(4—8 порядков), обеспечения однородности сдвига в исследуемом образце. Этим условиям отвечают некоторые ротационные вискозиметры высокого класса. Они малодоступны и дороги для оснащения студенческих лабораторий.

В некоторых случаях значительный объем данных можно получить на сравнительно простых приспособлениях, близких по устройству к ротационному вискозиметру. На их использование и рассчитана эта работа.

Аппаратура и расчетные соотношения. Основным элементом вискозиметра может служить электродвигатель с полым колоколообразным ротором (рис. 111). Промышленность выпускает несколько типов таких электродвигателей (ДИД-ЗТА, ДИД-5ТА; ДГ-1ТА и т. д.).

Статор электродвигателя состоит из двух разъемных частей — наружной 1 с обмоткой 2 и внутренней 3 из монолитного железа (сердечника). Ротор 4 укреплен на валу 6 и помещен в зазор между сердечником и наружной частью статора. Вал центрируется подшипниками качения 5. Сердечник статора образует единое целое со съемной крышкой 7, точно подогнанной к корпусу двигателя 8.

В дополнение к электродвигателю необходимо изготовить приспособление для измерения скорости вращения ротора. Это может быть какая-либо метка на валу, тогда низкие скорости вращения измеряются визуально с помощью секундомера. На вал можно укрепить легкосъемное зеркало 9, тогда скорость вращения регистрируется с помощью осветителя и фотодетектора 10 в блоке со стандартным электронным счетчиком слабых импульсов или цифровым частотомером 11. Можно также использовать (при сравнительно высоких скоростях вращения) второй идентичный электродвигатель 12 в качестве тахометра. Для этого валы двигателей соединяются отрезком шланга и на одну из обмоток двигателя тахометра подается номинальное или меньшее напряжение переменного тока. Ко второй обмотке подключается электронный милливольтметр. Его показания будут меняться пропорционально скорости вращения вала двигателя. Недостаток последнего метода в том, что подшипники двигателя-тахометра вносят дополнительное трение того же порядка, что и трение в двигателе-вискозиметре.

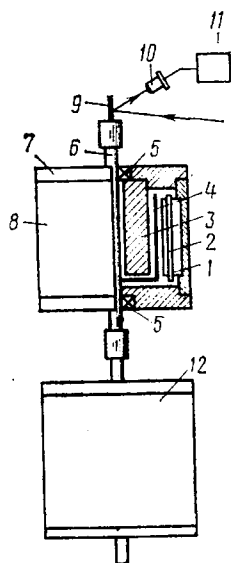


Рис. 111. Схема применения электродвигателей в качестве вискозиметра:

1 — наружная часть статора; 2 — обмотка; 3 — сердечник; 4 — ротор; 5 — подшипники; 6 — вал; 7 — крышка; 8 — корпус двигателя; 9 — зеркало; 10 — фотодетектор; 11 — счетчик; 12 — второй электродвигатель

Указанные устройства для измерения скорости могут применяться одновременно, причем второй электромотор 12 может быть подключен параллельно первому (двигателю-вискозиметру), и тогда он используется не как датчик оборотов, а как дополнительный двигатель для увеличения крутящего момента. О других возможностях этого устройства будет сказано в работе 36.

Описанное устройство является вискозиметром с задаваемой величиной деформирующего усилия (крутящего момента M). Его величина растет с увеличением напряжения U и частоты ω тока, подаваемого в обмотку статора. Режим работы электродвигателя как вискозиметра практически полностью соответствует режиму полного торможения ротора. По этой причине калибровку зависимости $M=f(U)$ можно проводить измерением крутящего момента, создаваемого невращающимся ротором, а также по скорости его вращения в жидкости с известной вязкостью η_k .

В опыте измеряют скорость вращения ротора N и по калибровочной кривой находят крутящий момент M , соответствующий поданному на статор напряжению U . Из этих данных вычисляют скорость сдвига $\dot{\gamma}$ по формуле (VIII.8) и напряжение τ по формуле (VIII.9).

Следует иметь в виду, что сопротивление в донной части прибора и в зазоре между валом и внутренней частью статора при этом не учитывается. Сопротивление подшипников может быть ориентировочно оценено по величине момента трогания и момента останова ротора без жидкости.

Порядок выполнения работы. 1. *Заполнение вискозиметра составом.* Отсоединяют от оси ротора вискозиметра датчики скорости вращения (9 или 12). Осторожно извлекают из корпуса 8 ротор 4 вместе с сердечником 3, вытаскивают ось ротора из подшипника 5 и снимают ротор с сердечника. При всех манипуляциях с ротором соблюдать осторожность, так как стенки ротора очень тонкие и легко деформируются.

Нижнюю внутреннюю часть полого ротора заполняют определенным количеством исследуемого состава*, не допуская при этом образования воздушных пузырей. Пластичный материал можно нанести в форме валика на верхнюю кромку внутренней поверхности ротора.

Ось ротора очищают от состава, обильно смазывают верхнюю часть оси консистентной смазкой.

Вставляют сердечник в ротор. На последней фазе этой операции состав передавливается из нижней части ротора в узкий зазор между ротором и сердечником и в зазор между валом и сердечником, причем в последний зазор состав проникает значительно легче. Поэтому последнюю операцию нужно выполнять медленно,

* Необходимый объем состава определяется заранее и указывается в задании как константа прибора (см. указания к этой работе).

поворачивая ротор относительно сердечника. Если состав был нанесен на верхнюю кромку ротора, то он размазывается сердечником по зазору.

После плотной посадки ротора на сердечник удаляют излишки выдавленного из зазора состава около верхней кромки ротора и вставляют ротор с сердечником в корпус вискозиметра до плотной посадки крышки 7 в корпус 8.

Соединяют с валом ротора датчики скорости вращения.

2. *Измерения.* Включают источники электропитания статора и датчика оборотов ротора. Устанавливают определенное напряжение U переменного тока на обмотках статора и измеряют скорость вращения ротора N . Записывают результаты измерений и повторяют эти операции при нарастающем напряжении U на обмотках статора.

После окончания измерений отключают электропитание, извлекают ротор из корпуса вискозиметра, снимают ротор с сердечника, очищают их от состава, вновь собирают прибор. Измеряют напряжение U_0 , при котором начинается вращение ротора при отсутствии в нем исследуемого состава (или повторяются все измерения на ньютоновской жидкости с известной вязкостью η_k).

Обработка результатов измерения. По калибровочной кривой $M = j(U)$ находят крутящие моменты M_0 и M_1 , вносят поправку на сопротивление подшипников, т. е. вычисляют $M = M_1 - M_0$ при всех измеренных скоростях N вращения вала. По формулам (VIII.8) и (VIII.9) вычисляют скорости сдвига $\dot{\gamma}$ в зазоре вискозиметра и соответствующие им напряжения τ . Строят график зависимости $\dot{\gamma}$ от τ .

В общем случае этот график будет иметь вид, показанный на рис. 90 (полная реологическая кривая течения тиксотропной системы или, коротко, ПРК), причем вместо четко выраженных трех линейных участков и точек излома ПРК с координатами $(\tau_1, \dot{\gamma}_1)$ и $(\tau_2, \dot{\gamma}_2)$ может получиться плавная S-образная кривая. В последнем случае дисперсная система полидисперсна, т. е. в ней имеется широкий спектр сил сцепления частиц и по этой причине отсутствует какое-то одно определенное значение предельного динамического напряжения сдвига τ_c , определенное значение напряжения τ_2 , соответствующее полному разрушению структуры.

Если линейные участки более или менее отчетливо выражены, то они графически экстраполируются, т. е. проводятся линии, которые показаны на рис. 89 пунктиром. Точка пересечения второго линейного участка (пластического течения) с осью абсцисс дает предельное динамическое напряжение сдвига τ_c , наклон этого участка определяет пластическую вязкость $\eta^* = (\tau_2 - \tau_c) / \dot{\gamma}_2$, а координаты точек его пересечения с продолжением первого и третьего участков — напряжение полного разрушения τ_2 и скорость $\dot{\gamma}_2$ полного разрушения, вязкость полностью разрушенной структуры $\eta_2 = \tau_2 / \dot{\gamma}_2$, скорость $\dot{\gamma}_1$ и напряжение τ_1 перехода к пластическому

течению, начальную (максимальную) вязкость $\eta_1 = \tau_1 / \dot{\gamma}_1$ дисперсной системы.

Чаще всего третий участок ПРК не достигается, тогда пластическая вязкость вычисляется по формуле $\eta^* = \frac{\tau - \tau'}{\dot{\gamma} - \dot{\gamma}'}$, где $\tau > \tau'$

и $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}'$ — координаты любых двух точек на участке пластического течения.

При прочной связи частиц в структуре на первом участке течение может не наблюдаться, т. е. он сливается с осью τ . В этом случае $\eta_1 = \infty$ и от полной реологической кривой остается только участок пластического течения. В дополнение к параметрам τ_c и η^* такая система характеризуется предельным статическим напряжением сдвига τ_s — минимальным напряжением, при котором $\dot{\gamma}$ отлично от нуля. Следует иметь в виду, что для суспензий это довольно условная характеристика, она зависит от сил сцепления частиц со стенками рабочего зазора вискозиметра и определяется приближенно из-за плавного перехода от $\dot{\gamma} = 0$ к $\dot{\gamma} \neq 0$.

Работа 36. Изучение влияния взаимодействия частиц на реологические свойства суспензий

Целью работы является установление взаимосвязи между устойчивостью дисперсной системы и ее реологическими свойствами на примере коллоидных растворов и суспензий ферромагнитных материалов, устойчивость которых в широком диапазоне меняется под влиянием магнитного поля.

В дополнение к обычным поверхностным силам между частицами дисперсного ферромагнетика в магнитном поле напряженностью H возникает диполь-дипольное взаимодействие. Его энергия

$$U_d = - \frac{10^{-7} m^2}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

где $m = J/n$ — магнитный момент частицы; J — намагниченность дисперсного ферромагнетика при данной величине H ; n — численная концентрация частиц; r — расстояние между центрами частиц; θ — угол между направлением H и направлением линии r , соединяющей центры частиц.

В поле частицы устойчивой суспензии или золя ферромагнетика образуют линейные цепочки, вследствие этого дисперсная система становится неньютоновской с динамическим предельным напряжением сдвига

$$\tau_c = 2 \cdot 10^{-7} m^2 n / r_0^3, \quad (\text{VIII.28})$$

где r_0 — равновесное расстояние между частицами в цепях. Пластическая вязкость может при этом несколько увеличиваться вследствие ориентации частиц. При сильном взаимодействии частиц ($U_d \gg kT$) начальная вязкость η_1 определяется в основном концентрацией частиц и величиной зазора ротационного вискози-

метра δ , т. е. не инвариантна по отношению к прибору:

$$\eta_1 = \frac{\pi}{2} \eta_0 a n \delta^2. \quad (\text{VIII.29})$$

При слабом взаимодействии ($U_d \ll kT$) η_1 не зависит от δ и определяется равновесной длиной цепей l при $\gamma=0$:

$$\eta_1 = \frac{\pi}{2} \eta_0 a n l^2, \quad (\text{VIII.30})$$

где a — радиус частиц.

В случае сферических однодоменных частиц, у которых направление самопроизвольной намагниченности жестко связано с кристаллической решеткой частицы, в сильном поле ($\mu_0 m H \gg kT$, где $\mu_0 = 4\pi 10^{-7}$)

$$\eta^* = \eta_0 (1 + 4\varphi), \quad (\text{VIII.31})$$

где φ — эффективная (с учетом толщины защитного слоя) объемная доля дисперсной фазы.

В суспензиях $r_0 \simeq 2a$ и тогда

$$\tau_c = 10^{-7} J^2 / \varphi. \quad (\text{VIII.32})$$

Аппаратура и расчетные соотношения. Работа может выполняться на установке, которая описана в предыдущей работе, при этом наличие второго двигателя 12 обязательно. Он используется по прямому назначению — как электромотор, задающий величину крутящего момента $M = f(U)$. Электродвигатель-вискозиметр подключается к источнику постоянного тока регулируемой величины I . При пропускании постоянного электрического тока через обмотки двигателя-вискозиметра в зазоре создается магнитное поле H . Магнитная индукция B в зазоре пропорциональна I при малых токах, а при большей величине тока близка к индукции насыщения B_s и слабо меняется с изменением I . Весьма ориентировочно индукцию можно оценить по формуле

$$B = B_s \frac{I/I_n}{1 + (I/I_n)}, \quad (\text{VIII.33})$$

полагая $B_s \simeq 1$ Т и $I_n = N_n / U_n$, где N_n — мощность электродвигателя-вискозиметра и U_n — номинальное напряжение питания электродвигателя.

Более точная зависимость $B = f(I)$ должна быть получена прямыми измерениями индукции в зазоре между статором и стержнем (можно измерять без ротора) и указана наряду с другими калибровочными данными и параметрами установки в транспаранте возле прибора.

Для выполнения в полном объеме расчетной части задания необходимо измерить зависимость намагниченности J исследуемого состава от индукции B .

Простейшая установка для измерения намагниченности (рис. 112) состоит из двух идентичных соленоидов 1, в которые помещаются две одинаковые измерительные катушки 2. Измерительные катушки подключены к микроверметру 4 (типа Ф-18 или Ф-190). Установка снабжена регулируемым источником постоянного тока 5 для питания соленоида. Исследуемый состав в пробирке 3 вставляется в один из соленоидов внутри измерительной катушки. При наладке установки следует согласовать число витков соленоидов 1 таким образом, чтобы в отсутствие образца стрелка микроверметра не отклонялась от нуля при увеличении тока в соленоидах от нуля до номинальной величины. Соленоиды 1 включены последовательно, катушки 2 также последовательно, но во встречном направлении, так что ЭДС катушек при изменении тока в соленоидах вычитаются. В этом случае микроверметр измеряет только поток, создаваемый образцом.

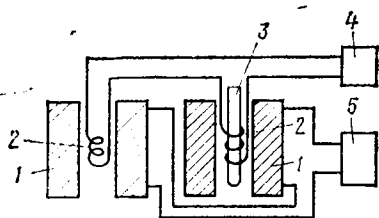


Рис. 112. Установка для измерения намагниченности:

1 — соленоиды; 2 — катушка; 3 — пробирка с исследуемым составом; 4 — микроверметр; 5 — источник тока

Намагниченность вычисляют по формуле

$$I = \frac{4k\Phi}{\pi d^2}, \quad (\text{VIII.34})$$

где k — коэффициент, зависящий от числа витков измерительной катушки; Φ — показания микроверметра; d — внутренний диаметр пробирки с образцом.

Индукция в соленоиде пропорциональна току:

$$B = bI, \quad (\text{VIII.35})$$

коэффициент пропорциональности b определяют по показаниям микроверметра в отсутствие образца в соленоиде и при пропускании тока I через один из соленоидов: $B = \frac{4k\Phi}{\pi d_K^2}$, где d_K — сред-

ний диаметр измерительной катушки.

Порядок выполнения работы: 1. *Измерение намагниченности.* Помещают исследуемый состав в пробирку. Включают установку (источник питания 5 и микроверметр 4), готовят микроверметр 4 к измерениям согласно инструкции к работе с этим прибором.

Плавное увеличение тока в соленоидах до номинальной величины, убеждаются в том, что стрелка микроверметра не отклоняется от нуля при всех значениях тока. Плавное уменьшают ток соленоидов до нуля.

Помещают пробирку с исследуемым составом в соленоид для образца и при постепенном увеличении тока соленоидов 1 реги-

стрируют значение I и соответствующие им показания микро-
веберметра Φ .

По формулам (VIII.35) и (VIII.34) рассчитывают индукцию B и соответствующую им намагниченность J , строят график зависимости J от B .

2. Измерение магнитореологического эффекта. Переключают установку, описанную в работе 35, на режим работы магнитовискозиметра (см. рис. 111): обе пары выводов обмотки двигателя-вискозиметра 8 подключают параллельно к источнику постоянного тока: выводы электродвигателя 12 подключают к источнику регулируемого переменного напряжения.

Заполняют вискозиметр исследуемым составом в соответствии с рекомендациями раздела 1 работы 35.

Включают источники питания магнитовискозиметра 8, электродвигателя 12, датчика оборотов 11, прерывают цепь питания магнитовискозиметра постоянным током.

Устанавливают заданное напряжение U питания электромотора 12, измеряют скорость вращения ротора вискозиметра N в отсутствие тока I в обмотках магнитовискозиметра, записывают результаты измерений.

Замыкают цепь питания обмоток магнитовискозиметра постоянным током и устанавливают заданную величину тока I . Измеряют скорости вращения ротора вискозиметра N_i при различных значениях тока I , записывают результаты (в том числе, если $N_i=0$).

Увеличивая крутящий момент M путем повышения напряжения на электродвигателе, снимают серию зависимостей N_i от I при различных значениях U , начиная каждый раз измерения с $I=0$.

По окончании измерений в заданном диапазоне величин I и U удаляют исследуемый состав из прибора и проводят холостой опыт, как указано в разделе 2 работы 35.

Обработка результатов. По калибровочной кривой $B=f(I)$ или ориентировочно по формуле (VIII.33) находят индукцию B в зазоре магнитовискозиметра при разных значениях тока I и по кривой намагниченности $J=f(B)$ определяют намагниченность исследуемого состава в условиях опыта.

Результаты реологических измерений при всех значениях намагниченности, в том числе при $J=0$, обрабатывают так же, как в работе 35.

Результаты вычислений представляют в виде серии реологических кривых $\dot{\gamma}=f(\tau)$ при различных значениях намагниченности J (или индукции B в зазоре, если измерения намагниченности не проводились).

В заключение работы полученные результаты комментируют с точки зрения зависимости реологических параметров (τ_c , η^* , $\dot{\gamma}_1$, η_1 и т. д.) от напряженности поля B , намагниченности J и энергии дипольного взаимодействия частиц U_d [формулы (VIII.28)—(VIII.32)].

Работа 37. Влияние электрической поляризации частиц на реологические свойства суспензий

Цель работы — установление основных закономерностей воздействия электрического поля на реологические свойства суспензий.

Физико-химический механизм воздействия электрического поля в основном тот же, что и магнитного поля (работа 36); справедливы те же соотношения между реологическими константами и электрическим дипольным моментом частиц или общей поляризацией суспензии.

Аппаратура используется та же, что и в работе 36, со следующими изменениями. Подшипники качения заменяют на подшипники скольжения из изоляционного материала с теми же посадочными размерами. Рекомендуемая конструкция подшипника показана на рис. 113. Он состоит

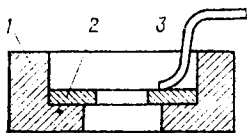


Рис. 113. Подшипник для электровискозиметра: -

1 — корпус; 2 — шайба; 3 — провод

из текстолитового корпуса 1, в который вклеена или запрессована шайба 2 из бронзы. Внутренний диаметр шайбы подогнан к шейке вала так, что вал свободно вращается в подшипнике с минимальным люфтом. К шайбе припаян провод 3 для подвода электрического напряжения к валу и ротору. Другой вывод источника высокого напряжения присоединяется к крышке двигателя (или к корпусу). После установки ротора в прибор

полезно в кольцевой паз между валом и корпусом подшипника (см. рис. 111) вложить увлажненный водой жгут из ваты или фильтровальной бумаги для улучшения электрического контакта между валом и проводом.

Потребляемый ток I от высоковольтного источника не превышает нескольких микроампер, поэтому в цепь источника включается ограничительное сопротивление в несколько десятков мегом. Это делает безопасным источник высокого напряжения и всю установку.

Зазор δ между ротором 4 и сердечником 3 (см. рис. 111) обычно составляет доли миллиметра. Для создания заметного электро-реологического эффекта напряженность электрического поля в зазоре должна составлять 10^6 — 10^7 В/м. Источник высокого напряжения должен развивать разность потенциалов в несколько киловольт. Для обеспечения безопасности ограничительное сопротивление должно составлять около 100 мегом.

Порядок выполнения работы остается тем же, что и в предыдущей работе, только вместо источника питания обмоток статора включается высоковольтный источник напряжения в зазоре δ и устанавливается заданное высокое напряжение U (вместо тока I) (раздел 2 работы 36).

Результаты измерений обрабатываются так же, как в работе 36, но вместо напряженности магнитного поля вычисляется напря-

женность электрического поля $E=U/\delta$ в исследуемой суспензии, а вместе намагниченности — поляризация суспензии $P \approx \varphi E^2$, где φ — объемная доля дисперсной фазы в суспензии.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ГЛАВЕ VIII

Работа 30. Вместе с заданием студентам выдается образец исследуемого материала или рецептура его приготовления. В качестве готовых материалов рекомендуются водные растворы и студни желатины и углеводородные растворы и студни полиизобутилена различных концентраций. При работе с последними следует соблюдать меры пожарной безопасности. Можно использовать (в зависимости от специализации вуза) сырые резиновые смеси, консистентные смазки и т. д. Для самостоятельного приготовления рекомендуются водные суспензии различных глин, пигментов, высокодисперсных наполнителей. Варьировать можно как концентрацию дисперсной фазы, так и состав раствора путем введения в него электролитов и поверхностно-активных веществ.

Соотношение компонентов суспензий и перечень готовых материалов следует предварительно подобрать в соответствии с чувствительностью имеющегося маятникового реовискозиметра.

Работа 31. Для исследования должны предлагаться готовые растворы или рецепты приготовления растворов с заведомо ньютоновскими свойствами. Рекомендуются водно-глицериновые смеси, водные растворы сахара, разбавленные растворы поливинилового спирта, а также устойчивые разбавленные коллоидные растворы.

Работа 32. Наиболее подходящими объектами являются латексы.

Работа 33. Целесообразно иметь набор вискозиметров с капиллярами различных радиусов R . Это дает возможность проверить инвариантность параметров τ_0 , η , η^* , если одно и то же задание выполнено на разных вискозиметрах.

Работа 34. В качестве неньютоновских объектов исследования рекомендуются водные суспензии глинистых минералов, пигментов; а также консистентные смазки. Достаточно широкий набор заданий можно подготовить путем изменения концентрации суспензий, вида дисперсного материала, концентрации электролитов или поверхностно-активных веществ. Варьируемыми параметрами могут быть также условия перемешивания и время выдержки суспензий в приборе.

Работа 35. При постановке этой работы необходимо снять калибровочную зависимость крутящего момента M электродвигателей от напряжения U на обмотках статора. Чаще всего электродвигатели с полым ротором рассчитаны на питание током частотой 400 Гц, но они работают и от сети с частотой 50 Гц (при пониженном напряжении), развивая при этом меньший крутящий момент. Для питания этих двигателей можно использовать любой серийный звуковой генератор с выходной мощностью порядка 10 Вт и выше или обычный ЛАТР при питании сетевой частотой.

Электродвигатель-вискозиметр следует несколько раз разобрать и собрать для ослабления посадки сопрягаемых деталей. Необходимо также опытным путем подобрать объем жидкости V_0 , необходимый для заполнения зазоров между ротором и стержнем электродвигателя.

Калибровочная кривая $M=f(U)$ и величина V_0 , диапазон допустимых напряжений U и величина зазора между ротором и статором указываются в TRANSPARENTE возле каждого прибора.

Следует иметь в виду, что даже при вязкости состава порядка вязкости воды вследствие малой мощности электродвигателей практически недостижимы высокие скорости вращения ротора, и поэтому участок III ПРК можно выявить только на некоторых специально подобранных составах с весьма слабой силой сцепления частиц. Тем не менее необходимо следить, чтобы по каким-то причинам (например, при неправильном заполнении вискозиметра) электродвигатель-вискозиметр не развивал высокой скорости, так как это приведет к выбрасыванию состава центробежными силами и загрязнению обмоток статора, нижнего подшипника 7 и других деталей.

В качестве объектов исследования можно рекомендовать те же составы, что и в работах 33 и 34, однако их τ_z или τ_c должны быть не выше величины напряжения, которое можно создать в вискозиметре.

Работа 36. Сильно выраженный магнитореологический эффект наблюдается в суспензиях ферромагнитных материалов. Для приготовления таких суспензий рекомендуются порошки карбонильного железа (марки Р-10 и др.), карбонильного никеля, кобальта, порошки, применяемые для изготовления ферритовых изделий, порошки для изготовления лент магнитной записи и т. д. Можно также использовать железную охру (пигмент) или краску на ее основе, которая содержит некоторый процент магнитного оксида железа. Слабый эффект можно наблюдать на красных глинах или коллоидных растворах Fe_3O_4 и $\gamma-Fe_2O_3$.

Вследствие седиментационной неустойчивости суспензии, особенно металлов, рекомендуется готовить смешанные суспензии из магнитного порошка и высокодисперсного немагнитного загустителя (глины, аэросил) или полимера. По той же причине рекомендуются в качестве дисперсионной среды вязкие жидкости (масла различных марок).

На описанной установке можно уверенно наблюдать эффект увеличения предельного напряжения сдвига при концентрации магнитного компонента (по объему) от нескольких процентов и выше.

Работа 37. В качестве объектов исследования рекомендуются суспензии аэросила, глин, силикагеля, диатомита и других высокодисперсных полярных материалов в жидких диэлектриках (минеральных маслах).

На величину эффекта сильное влияние оказывает влажность дисперсной фазы. Для повышения агрегативной устойчивости суспензий рекомендуется добавлять в среду 1—3% маслорастворимых поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Рекомендуемая объемная доля ϕ дисперсной фазы в значительной мере зависит от удельной поверхности порошка и предварительно подбирается для всех используемых дисперсных материалов. Обычно она не превышает нескольких объемных процентов.

В качестве варьируемых параметров в одном и том же или разных заданиях может использоваться ϕ , E , влажность, вид дисперсного материала, концентрация ПАВ.

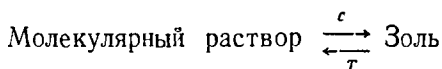
ЛИТЕРАТУРА

1. Эйрих Ф. Реология. — М.: ИЛ, 1962.
2. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. — М.: Химия, 1977.
3. Белкин И. М., Виноградов Г. В., Леонов А. И. Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов. — М.: Машиностроение, 1968.
4. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. — М.: Химия, 1979.
5. Бирик Е. Е. Некоторые эффекты взаимодействия частиц при течении феррожидкостей в магнитном поле. — Магнитная гидродинамика, 1973, № 3, с. 25—32.
6. Электрореологический эффект/ Под ред. Лыкова А. В. — Минск: Наука и техника, 1972.

КОЛЛОИДНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

К коллоидным ПАВ относят вещества, молекулы которых имеют явно выраженный дифильный характер: содержат достаточно длинные углеводородные радикалы (более 10—12 углеродных атомов) и хорошо гидратирующуюся полярную группу (часто ионогенную). Такими веществами являются мыла (соли жирных кислот), некоторые красители, различные синтетические ПАВ и т. д.

Растворы коллоидных ПАВ образуются самопроизвольно, при малых концентрациях они являются молекулярными, а при повышении концентрации в них появляются мицеллы из дифильных молекул ПАВ, находящиеся в равновесии с молекулярным раствором постоянной и низкой концентрации. Система при этом продолжает оставаться термодинамически равновесной; равновесие между молекулярно и мицеллярно растворенными частями ПАВ зависит от температуры и концентрации:



Коллоидное растворение ПАВ осуществляется за счет энтропийного фактора — равномерное распределение растворенного вещества в растворе приводит к увеличению энтропии системы (идеальной энтропии или энтропии смешения). Действию этого фактора способствует повышение температуры. Однако процесс дробления не доходит до образования молекулярного раствора.

Возникновение мицелл в растворе происходит при достижении некоторой концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

Изменение структуры раствора при ККМ приводит к резкому излому зависимостей его физико-химических свойств (поверхностного натяжения, электропроводности, оптических свойств и др.) от концентрации; это обстоятельство положено в основу экспериментальных методов определения ККМ, являющейся важной характеристикой ПАВ (рис. 114, 115).

Механизм мицеллообразования в принципе родственен механизму адсорбции ПАВ: силы взаимодействия между молекулами воды больше, чем между молекулами воды и ПАВ; молекулы ПАВ выталкиваются из воды вначале в поверхностный слой, где они адсорбируются и ориентируются (в соответствии со своей дифильной

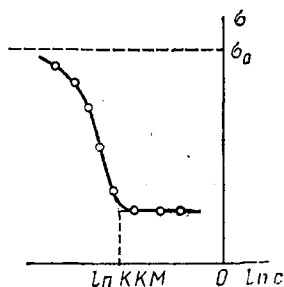


Рис. 114. Определение ККМ по изотерме поверхностного натяжения

природой) углеводородными цепями в неполярную среду. Затем при повышении концентрации дифильные молекулы ПАВ вытесняются молекулами воды в мицеллы, причем, стремясь найти выгодную ориентацию, они обращаются своими неполярными угле-

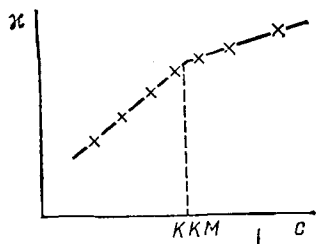


Рис. 115. Определение ККМ по изменению электропроводности раствора ионогенного ПАВ

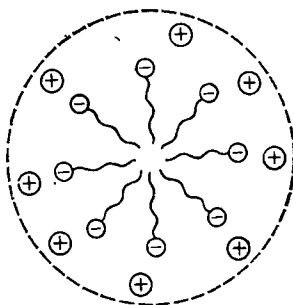


Рис. 116. Схема сферической мицеллы (ионогенное ПАВ)

водородными цепями друг к другу — возникают сферические мицеллы (рис. 116).

Любой процесс, связанный с переходом углеводородных цепей в близкую по полярности фазу, является энергетически выгодным. Объединение углеводородных цепей и выход их из воды приводят к выигрышу энергии: полярные группы (например, ионогенные группы — COONa в молекулах щелочного мыла) хорошо взаимодействуют с водой, при этом взаимодействии выделяется теплота, что способствует уменьшению внутренней энергии и, соответственно, уменьшению изохорно-изотермического потенциала F . Чем длиннее цепь, тем больше выигрыш энергии за счет выведения радикалов из воды и объединения их в мицеллы.

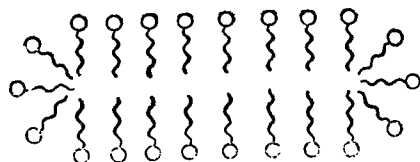


Рис. 117. Схема палочкообразной мицеллы

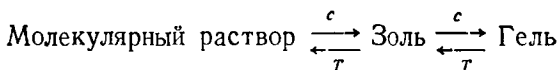
Диссоциация ионогенных групп приводит к образованию ДЭС вокруг сферической мицеллы; взаимодействие таких мицелл в растворе носит электростатический характер.

Существенную роль в мицеллообразовании играет увеличение энтропии системы (сверх энтропии смешения). Наличие в воде ближнего порядка и отсутствие дальнего приводит к существованию пустот, «дырок», в которые внедряются неполярные группы молекул ПАВ, уменьшая свободу теплового движения молекул воды и энтропию системы. При объединении углеводородных частей молекул ПАВ (гидрофобном взаимодействии) уменьшается наведенная вокруг них ориентация молекул воды, что приводит

к увеличению свободы теплового движения молекул воды и энтропии системы. В свою очередь, для углеводородных цепей в мицелле увеличивается свобода микробоуновского движения, что ведет к увеличению конформационной энтропии цепей.

С ростом концентрации ПАВ в растворе происходит перестройка сферических мицелл в палочкообразные и затем пластинчатые (рис. 117). Последние представляют собой жидкие кристаллы, обладающие анизотропией свойств.

Мицеллообразование приводит к возрастанию вязкости системы вплоть до потери текучести — золь превращается в гель, причем соблюдается термодинамическое равновесие между тремя типами систем:



Образующиеся самопроизвольно системы с находящимися в равновесии молекулярно и коллоидно растворенными частями получили название лиофильных коллоидных систем.

Коллоидные поверхностно-активные вещества имеют большое практическое значение. Они используются, например:

- 1) как стабилизаторы дисперсных систем;
- 2) для изменения характера поверхности (гидрофобизация или гидрофилизация);
- 3) для понижения прочности при дроблении;
- 4) являются одной из главных составных частей смазочных материалов;
- 5) в качестве компонентов моющих средств.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Работа 38. Определение ККМ водорастворимого коллоидного ПАВ методом поверхностного натяжения

Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) основано на нахождении точки излома экспериментальной изотермы поверхностного натяжения (см. рис. 114).

Одним из методов, описанных в гл. I, получают зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации ПАВ. Так как растворы ПАВ обычно сильно вспениваются, метод максимального давления пузырька для них неудобен.

Строят изотерму $\sigma - \ln c$; способом, изображенным на рис. 114, находят ККМ.

Работа 39. Определение ККМ водорастворимого коллоидного ПАВ методом измерения электрической проводимости

Метод основан на измерении электрической проводимости водных растворов ПАВ; ККМ определяется по излому на графике

Выбор диапазона измерений сопротивления

Диапазон	Множитель	r_1 , Ом	r_2 , Ом	Рабочая область показаний, Ом
1	0,01	5000	5	1—10
2	0,1	5000	50	10—10 ²
3	1	500	50	10 ² —10 ³
4	10	500	500	10 ³ —10 ⁴
5	100	500	5000	10 ⁴ —10 ⁵
6	1 000	50	5000	10 ⁵ —10 ⁶
7	10 000	5	5000	10 ⁶ —10 ⁷

зависимости удельной электропроводности от концентрации (см. рис. 115).

Измерение электропроводности растворов производится на кондуктометре ММ34-04, который предназначен для измерения сопротивлений растворов электролитов в пределах от 1,0 до 10⁷ Ом (рис. 118).

Действие прибора основано на методе уравнивания мостовой схемы, образованной измеряемым сопротивлением столба раствора между электродами измерительной ячейки R_x , плечом сравнения R_M и двумя плечами отношения r_1 и r_2 . Указателем равновесия моста служит стрелочный прибор микроамперметр. Переключатель диапазонов 4 имеет семь положений, соответствующих изменению на 7 порядков отношения плеч (множителя). Значение сопротивлений r_1 и r_2 , отношения плеч $10r_2/r_1$ и рабочая область показаний приведены в табл. IX.1.

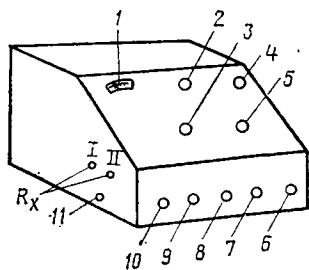


Рис. 118. Кондуктометр ММ34-04:

1 — микроамперметр — индикатор равновесия моста; 2, 3, 5 — ручки переключателей плеча сравнения; 4 — переключатель диапазонов (множитель); 6, 7 — ручки емкостной компенсации; 8 — переключатель «Амплитуда», «Фаза»; 9 — ручка регулятора чувствительности прибора; 10 — выключатель сети; 11 — клемма заземления прибора; I и II — входные клеммы для измеряемого сопротивления R_x

Порядок выполнения работы.
В соответствии с заданием готовят растворы ПАВ разных концентраций.

Для измерения сопротивлений в диапазоне 1—10³ Ом используют ячейку с электродами из черненой (платинированной) платины; при диапазоне измерений 10³—10⁷ Ом пользуются электродами из гладкой платины.

Константу измерительной ячейки определяют предварительно по сопротивлению раствора, для которого известна удельная электрическая проводимость (обычно это 0,01 н. раствор KCl):

$$K = \kappa_{\text{KCl}} R_{\text{KCl}}.$$

Значения κ для разных температур приведены в приложении V.

Заполнив ячейку исследуемым раствором и подключив ее (измеряемое сопротивление R_x) к прибору через входные клеммы I и II, производят уравнивание моста — находят наименьшее отклонение индикатора от нуля с помощью ручек 2, 3, 5, выбрав предварительно необходимый диапазон измерений и, соответственно, значение множителя на шкале переключателя диапазонов 4.

Сняв показания магазина сопротивлений R_m и умножив его на множитель, получают значение R_x .

Искомое значение удельной электропроводности вычисляют по формуле

$$\kappa = K/R_x \text{ [Ом}^{-1}\text{м}^{-1}\text{]}.$$

Экспериментальные данные записывают в табл. IX.2. Из графика зависимости κ — c находят ККМ.

Таблица IX.2

Экспериментальные значения
удельной электропроводности
растворов

№ п/п	$c_{\text{ПАВ}}$ кмоль/м ³	Множи- тель	R_m , Ом	R_x , Ом	κ , Ом ⁻¹ м ⁻¹

Работа 40. Определение ККМ коллоидного ПАВ с помощью интерферометра

Определение ККМ с помощью интерферометра основано на изменении показателя преломления раствора ПАВ с изменением концентрации.

В работе используется интерферометр ИТР-2, устройство которого и порядок работы на нем приведены в работе 9.

Приготавливают по заданию растворы ПАВ разных концентраций. Способом, описанным в работе 9, определяют смещение Δm по шкале барабана (микрометрического устройства): $\Delta m = m - m_0$, где m_0 — нулевое значение кюветы.

Полученные данные записывают в табл. IX.3.

По экспериментальным данным строят зависимость Δm , пропорциональной разности показателей преломления Δn , от концентрации ПАВ.

Из графика по излому зависимости Δm — c находят ККМ.

Интерферометрический метод дает более точные данные по сравнению с методом электрической проводимости, так как исключает влияние электрического поля на систему.

Таблица IX.3

Экспериментальные значения Δm

№ п/п	$c_{\text{ПАВ}}$ кмоль/м ³	Отсчет по шкале, m	$\Delta m = m - m_0$

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ГЛАВЕ IX

Для определения ККМ рекомендуется использовать водорастворимые ПАВ: щелочные мыла (например, олеаты натрия, калия и др.), синтетические ПАВ—ионогенные в случае измерения электропроводности (производные сульфокислот) и неионогенные для интерферометрического метода (производные окиси этилена, окиси пропилена типа ОП).

ЛИТЕРАТУРА

1. Шварц А., Перри Дж., Берч Дж. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. — М.: ИЛ, 1960.
2. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Т., Исекура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. — М.: Мир, 1966.
3. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1974.

ГЛАВА X

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ РАСТВОРЫ

§ 1. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИМЕРОВ. НАБУХАНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ

К высокомолекулярным соединениям (ВМС) относят вещества, молекулярная масса которых составляет десятки и сотни тысяч единиц.

Растворы природных ВМС явились первым объектом исследования коллоидной химии; внешнее сходство этих растворов с клеями послужило причиной появления в науке введенного Грэмом термина «коллоидный раствор» («колла» — клей).

Подобно всем веществам ВМС могут давать как молекулярные, так и коллоидные системы в зависимости от природы растворителя (например, каучук молекулярно растворим в бензоле, а в воде дает дисперсию — латекс).

Изучение природы растворов, проведенное В. А. Каргиным и сотр., показало, что ВМС в родственных растворителях образуют молекулярные растворы, которые обладают всеми признаками гомогенных систем: образуются самопроизвольно, неограниченно устойчивы, обратимы (свойства системы не зависят от пути достижения равновесия) и подчиняются термодинамическому правилу фаз Гиббса.

В природе и технологической практике чаще встречаются молекулярные растворы полимеров, которые, однако, обладают рядом свойств, придающих им внешнее сходство с коллоидными системами: медленное течение всех процессов, высокая (структурная) вязкость, отсутствие способности проникать сквозь полупроницаемые перегородки и др. Причина этих особенностей одна — огромные размеры молекулы ВМС и малая скорость их диффузии.

Огромным молекулам полимеров присущи два вида теплового движения: движение молекулы как целого и отдельных ее частей относительно друг друга. Последний вид движения определяет гибкость макромолекулы; он осуществляется с преодолением потенциального барьера.

Потенциальный барьер вращения представляет собой разность потенциальных энергий молекулы в двух ее крайних энергетических состояниях, обладающих максимумом и минимумом потенциальной энергии (т. е. энергия взаимодействия ее атомов):

$$\Delta E_{\text{пот}} = E_{\text{max}} - E_{\text{min}}.$$

Для большинства ВМС потенциальный барьер невелик и может быть преодолен при комнатной температуре за счет энергии теплового движения, т. е. при $\Delta E_{\text{пот}} < kT$ молекулы гибкие.

Так как изогнутое состояние макромолекулы может быть реализовано большим числом конформаций, а вытянутое — только одной, то энтропия изогнутой макромолекулы больше, чем распрямленной. Действительно, энтропия по Больцману

$$S = k \ln w, \quad (X.1)$$

где k — константа Больцмана; w — термодинамическая вероятность (в нашем случае — число конформаций, определяющее состояние макромолекулы при данных условиях).

Энтропия, определяющаяся числом конформаций макромолекулы и вычисляемая по уравнению (X.1), называется конформационной энтропией. Она может иметь значительную величину и играет существенную роль во всех процессах с участием макромолекул, например, при растворении полимеров.

Процесс растворения ВМС, приводящий к образованию гомогенного раствора, протекает самопроизвольно, но идет он в течение длительного времени и первой его стадией является набухание полимера в растворителе.

Набуханием называют увеличение в объеме и массе помещенного в растворитель образца полимера, связанное с проникновением молекул растворителя между молекулами ВМС. Причина на-

бухания — явления, характерного для полимеров, в большой разнице размеров молекул растворяемого вещества и растворителя и, соответственно, скоростей их диффузии. Поэтому вначале происходит практически односторонняя диффузия молекул растворителя в полимер, имеющая ту же природу, что и осмос растворителя в осмотическую ячейку через поры полупроницаемой перепонки. Оба процесса вызваны стремлением системы к выравниванию концентраций и химических потенциалов компонентов.

Давление, возникающее при диффузии молекул растворителя внутрь полимера (как внутрь осмотической ячейки), называют давлением набухания (оно аналогично осмотическому давлению растворителя).

Различают два вида набухания: неограниченное, заканчивающееся полным растворением, и ограниченное, приводящее к образованию набухшего полимера — студня.

Студень представляет собой пространственную сетку из молекул полимера, заполненную молекулами растворителя; это гомогенная система.

Процесс набухания характеризуют степенью набухания:

$$\alpha = (m - m_0) / m_0, \quad (X.2)$$

$$\alpha' = (v - v_0) / v_0. \quad (X.3)$$

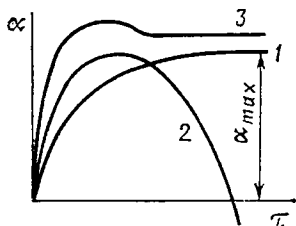


Рис. 119. Кинетика процесса набухания:

1 — ограниченное набухание; 2 — неограниченное набухание; 3 — ограниченное набухание с частичным растворением

Здесь α и α' — массовая и объемная степени набухания соответственно; m_0 и m — масса образца полимера до и после набухания; v_0 и v — объем образца полимера до и после набухания.

На рис. 119 представлены три вида кривых, характеризующих кинетику процесса набухания:

кривая 1 — ограниченное набухание, когда имеется предел набухания $\alpha_{\max}$;

кривая 2 — неограниченное набухание, когда с некоторого момента времени уменьшение объема и массы вследствие растворения начинает преобладать над эффектом набухания;

кривая 3 — ограниченное набухание, сопровождающееся частичным растворением низкомолекулярных фракций.

Растворение ВМС протекает в течение длительного времени, так как скорость диффузии макромолекул очень мала.

С термодинамической точки зрения растворение ВМС, как любой самопроизвольный процесс, протекает с уменьшением свободной энергии системы $\Delta F < 0$. Как известно, $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$, т. е. уменьшению свободной энергии способствуют следующие два условия: $\Delta U < 0$ (энергетический фактор) и $\Delta S > 0$ (энтропийный фактор).

Первое условие (уменьшение внутренней энергии системы) соблюдается в случае растворения с выделением теплоты, когда энергия сольватации полимера велика (случай растворения полярных полимеров в полярных растворителях).

Увеличение энтропии при растворении складывается из двух членов:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{ид}} + \Delta S_{\text{конф}}, \quad (\text{X.4})$$

где $\Delta S_{\text{ид}}$ — идеальная энтропия (или энтропия смешения); $\Delta S_{\text{конф}}$ — конформационная энтропия.

$\Delta S_{\text{ид}} > 0$, так как всегда при смешении (равномерном распределении веществ) энтропия увеличивается. Но этот член при растворении полимеров невелик, так как число макромолекул, участвующих в растворении, мало в сравнении с числом молекул низкомолекулярного растворителя. Главную роль здесь играет увеличение конформационной энтропии.

Энтропию рассчитывают по уравнению $S = k \ln w$, где k — постоянная Больцмана; w — термодинамическая вероятность, т. е. число микросостояний, определяющих данное макросостояние. В данном случае w представляет собой число конформаций макромолекулы.

Так как гибкость и число конформаций макромолекул в растворе значительно больше, чем в сухом образце полимера ($w_{\text{р-р}} \gg w_{\text{обр}}$), то $S_{\text{р-р}} \gg S_{\text{обр}}$. Поэтому для гибких неполярных молекул полимеров главную роль в энергетическом балансе играет увеличение конформационной энтропии, обеспечивающей соблюдение условия $\Delta F < 0$.

§ 2. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Некоторые ВМС, содержащие ионогенные группы в молекуле, ведут себя как электролиты, т. е. их растворы проводят электрический ток.

Типичными и наиболее важными представителями высокомолекулярных электролитов являются белки. Это вещества амфотерной природы, так как содержат в своей молекуле и кислотные, и основные группы ($-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$).

Диссоциация белковых молекул происходит по-разному в зависимости от рН среды: в кислой среде белок превращается в гигантский поликатион, в основной среде — в полианион.

Значение рН, при котором диссоциация основных и кислотных групп в молекуле идет в равной мере, называется изоэлектрической точкой (обычно pH_i , лежит в кислой области).

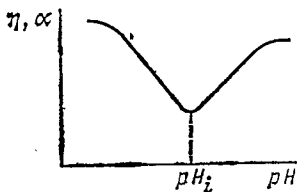


Рис. 120. Зависимость свойств растворов амфотерного полиэлектролита от рН

Вязкость растворов полиэлектролитов имеет минимум в изоэлектрической точке (рис. 120), так как здесь полиионы, имеющие наименьший заряд, находятся в максимально изогнутой (клубкообразной) форме и оказывают наименьшее сопротивление течению. По мере удаления от изоэлектрической точки в полиионе увеличивается число одноименно заряженных групп, отталкивающих друг от друга;

в результате полиион распрямляется и оказывает большее сопротивление течению — вязкость растет. Такую же зависимость от рН имеют и все другие свойства белка (например, степень набухания).

Диссоциация ионогенных групп высокомолекулярных полиэлектролитов (например, белковых молекул) приводит к возникновению вокруг них ионной атмосферы, напоминающей ДЭС вокруг коллоидной частицы. Такие макроионы электростатически взаимодействуют друг с другом в растворе подобно мицеллам с ДЭС в золе. Раствор, однако, остается гомогенным.

При прохождении постоянного электрического тока через растворы электролитов идет электролиз, в результате которого на одном из электродов выделяется большая масса вещества — макрополиины, а на другом происходит выделение «противоионов», масса которых весьма мала, т. е. наблюдается внешнее сходство с электрофорезом дисперсных систем.

Следует отметить сильное влияние на свойства растворов ВМС (например, их вязкость) небольших количеств (порядка десятых и сотых долей процента) низкомолекулярных примесей, которые могут образовать мостичные связи между макромолекулами (за счет химических связей, водородных и др.). Поэтому часто в практике оказывается необходимо очистить раствор полимера от низкомолекулярных примесей. Это производится методами диализа или электродиализа (в случае электролитных примесей), которые,

как было сказано выше, применяются и для очистки коллоидных систем от электролитов. Применимость этих методов для обеих разных по природе систем обусловлена большими и примерно одинаковыми размерами коллоидных частиц и молекул ВМС.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Работа 41. Определение молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом

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

Для характеристики вязкости раствора пользуются величинами относительной и удельной вязкости:

$$\eta_{\text{отн}} = \eta / \eta_0, \quad (\text{X.5})$$

где η — вязкость раствора; η_0 — вязкость растворителя.

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

$$\eta_{\text{отн}} \cong \tau / \tau_0, \quad (\text{X.6})$$

где τ — время течения определенного объема раствора; τ_0 — время течения того же объема растворителя.

Удельная вязкость

$$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1 = \frac{\tau}{\tau_0} - 1 = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}. \quad (\text{X.7})$$

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

$$\eta_{\text{уд}} / c = KM^\alpha. \quad (\text{X.8})$$

Здесь c — концентрация растворенного вещества в г на 100 см³ растворителя; M — молекулярная масса; K и α — константы, характеризующие данный полимергомологический ряд в данном растворителе.

Величина $\eta_{\text{уд}} / c$ называется приведенной вязкостью. Согласно уравнению (X.8) приведенная вязкость не должна зависеть от концентрации. Однако такая закономерность наблюдается только в сильно разбавленных растворах. Поэтому пользуются следующим уравнением:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} \right) = [\eta] = KM^\alpha, \quad (\text{X.9})$$

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

Для нахождения характеристической вязкости пользуются графическим методом (рис. 121): по оси ординат откладывают значения $\eta_{уд}/c$, определенные опытным путем для разбавленных растворов полимера, а по оси абсцисс — соответствующие концентрации. Отрезок, отсекаемый полученной прямой на оси ординат, соответствует характеристической вязкости.

Значения констант K и α для некоторых полимеров приводятся в табл. X.1.

Таблица X.1

Значения констант уравнения (X.9)

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

Порядок выполнения работы. Для построения графика $\eta_{уд}/c$ — c (рис. 121) нужно получить 6—8 экспериментальных точек. Для этого разбавлением исходного раствора готовят 6—8 растворов заданных концентраций.

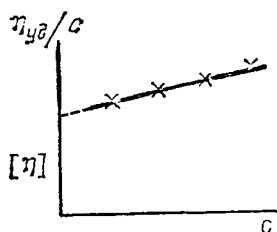


Рис. 121. Определение характеристической вязкости

Измеряют время течения воды τ_0 с помощью капиллярного вискозиметра (см. рис. 102), тщательно промытого водой с помощью резиновой груши. Для измерения отбирают пипеткой 10 см³ воды и заливают ее в широкое колено вискозиметра, затем помещают вискозиметр в термостат, так чтобы верхняя метка была ниже уровня воды, и выдерживают 5—7 мин. Затем грушей передавливают жидкость из широкого

колена в узкое выше метки и, вынув грушу, дают жидкости свободно течь. При прохождении уровня жидкости через верхнюю метку включают секундомер, при прохождении его через нижнюю метку секундомер выключают.

Измерение времени протекания производят несколько раз, добиваясь, чтобы расхождения в параллельных измерениях составляли не более 0,5 с.

Измеряют время протекания растворов описанным выше способом, начиная с самого разбавленного раствора.

Переходя к раствору более высокой концентрации, нужно возможно более тщательно с помощью груши удалить из вискозиметра прежний раствор и сполоснуть пипетку и вискозиметр раствором следующей концентрации (при этом стараться не вспенивать раствор в вискозиметре).

Результаты эксперимента вносят в табл. X.2.

Строят график зависимости $\eta_{уд}/c$ от c и находят $[\eta]$ как начальную ординату (рис. 121).

Рассчитывают молекулярную массу полимера по формуле (X.9).

Для расчета уравнение (X.9) удобно представить в виде

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

После логарифмирования получаем

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

Значения K и a берут из табл. X.1.

Таблица X.2

Экспериментальные данные

с, г/100 см ³	V исх. р-ра, см ³	V воды, см ³	τ, с					τ _{ср} , с	η _{уд}	$\frac{\eta_{уд}}{c}$
			1	2	3	4	5			
0		0								

Работа 42. Кинетика набухания высокомолекулярных соединений

Набухание высокомолекулярных веществ характеризуют степенью набухания α :

$$\alpha = (m - m_0) / m_0,$$

где m — масса набухшего образца; m_0 — масса сухого образца.

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

$$m = m_0 + q. \quad (X.10)$$

В свою очередь

$$q = V\rho, \quad (X.11)$$

где V — объем поглощенной жидкости; ρ — плотность жидкости.

Произведя соответствующие преобразования, получаем расчетную формулу для степени набухания:

$$\alpha = \frac{m_0 + V\rho - m_0}{m_0} = \frac{V\rho}{m_0}. \quad (X.12)$$

Процесс набухания полимера протекает во времени. Скорость набухания может быть рассчитана по следующему простому урав-

нению:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(\alpha_{\max} - \alpha), \quad (\text{X.13})$$

где $\alpha_{\max}$ — максимальная степень набухания; α — степень набухания во времени; k — константа скорости процесса.

Интегрируя уравнение (X.13), получим

$$-\ln(\alpha_{\max} - \alpha) = k\tau + \text{const}$$

или

$$-\lg(\alpha_{\max} - \alpha) = \frac{k}{2,3}\tau + \text{const}.$$

При $\tau = 0$ $\alpha = 0$ и, следовательно, $-\lg \alpha_{\max} = \text{const}$. Тогда

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

$$\lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha} = \frac{k}{2,3}\tau. \quad (\text{X.14})$$

Уравнение (X.14) является уравнением прямой линии.

Построив зависимость $\lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha}$ от τ , находят $k/2,3$ как тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс, а затем вычисляют константу скорости набухания k .

Измерение степени набухания проводят в приборе Догадкина (рис. 122) либо в приборе конструкции ЛГУ (рис. 123).

Порядок выполнения работы. При работе с прибором Догадкина взвешенный на аналитических весах образец полимера подвешивают на крючок 3 пробки 1.

Через верхний шарик прибора наливают в него столько жидкости, чтобы уровень ее находился немного ниже верхнего деления градуированной трубки 4; трехходовой кран 5 при этом должен быть открыт на атмосферу.

Закрывают пробку 1 так, чтобы отверстие 2 в пробке и шлифе совпало. Навеска исследуемого полимера находится теперь внутри верхнего шарика, причем она должна быть ниже отверстия в полом крючке 3.

Отмечают начальный уровень жидкости (h_0) в градуированной трубке.

Повернув трехходовой кран 5 так, чтобы отсоединить прибор от атмосферы и соединить с грушей 6, переводят жидкость из нижнего шарика в верхний с помощью нагнетательной груши 6. При этом жидкость должна полностью покрыть кусочек полимера. Грушу нужно нажимать медленно и осторожно и следить, чтобы уровень жидкости был ниже отверстия в полом крючке 3 и жидкость не образовала в нем гидравлического затвора. После этого кран 5 поворачивают так, чтобы изолировать прибор от атмосферы.

Через определенные промежутки времени поворотом крана 5 вновь соединяют прибор с атмосферой и, когда уровни жидкости в обоих коленях прибора выровняются, отмечают уровень жидкости h в градуированной трубке 4.

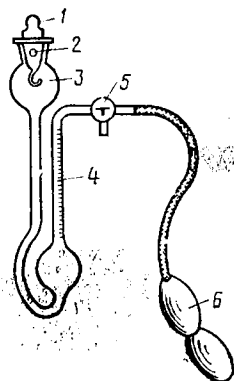


Рис. 122. Прибор Догадкина для определения степени набухания:

1 — притертая пробка; 2 — отверстия в пробке и шлифе; 3 — полый крючок; 4 — градуированная трубка; 5 — трехходовой кран; 6 — груша

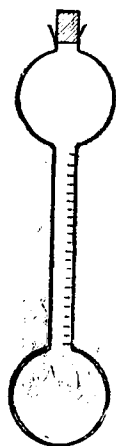


Рис. 123. Прибор ЛГУ для исследования кинетики набухания

Измерение производят до тех пор, пока объем жидкости в приборе перестанет изменяться.

Результаты опыта вносят в табл. X.3.

Таблица X.3

Экспериментальные данные

Время от начала опыта τ , мин	Объем поглощенной жидкости, $V = h - h_0$, см ³	Степень набухания $\alpha = \frac{V_p}{m_0}$	$\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha}$	$\lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha}$

Вычислив значения степени набухания α , строят график зависимости α от τ и из него определяют значение $\alpha_{\max}$ (см. рис. 119, кривая 1).

Затем строят график зависимости $\lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha}$ от τ (рис. 124) и находят константу скорости набухания (при нахождении $\lg \phi$ следует учитывать масштабы по осям);

$$k = 2,3 \lg \phi.$$

(X.15)

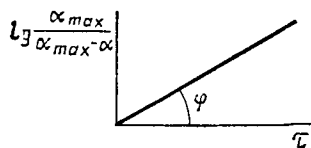


Рис. 124. График для определения константы скорости набухания

При использовании прибора ЛГУ наливают в него жидкость до верхней метки градуированной трубки (или до некоторого значения h_0), затем помещают в верхний шарик навеску полимера и, закрыв пробку, переворачивают прибор так, чтобы кусочек полимера был погружен в жидкость.

Через определенные промежутки времени поворачивают прибор в вертикальное положение и отмечают уровень жидкости h в градуированной трубке. Результаты опыта записывают в табл. X.3. Дальнейшие расчеты ведут приведенным выше способом.

Работа 43. Очистка золь и растворов полимеров от электролитов с помощью электродиализа

Задача очистки золь и растворов полимеров от электролитных примесей весьма важна для практики.

Для коллоидных растворов уменьшение концентрации электролита, как известно, увеличивает толщину двойного ионного слоя и повышает агрегативную устойчивость растворов. Небольшие примеси электролитов в растворах высокомолекулярных соединений часто очень сильно влияют на свойства растворов, например весьма сильно повышают вязкость.

Очистка коллоидных растворов и растворов высокомолекулярных соединений от загрязняющих их электролитов производится диализом или электродиализом, основанными на способности полупроницаемых перегородок пропускать ионы электролита, но задерживать коллоидные частицы и молекулы полимера.

Через полупроницаемую перегородку, отделяющую коллоидный раствор от воды, ионы электролита диффундируют в воду. Если объем воды, уносящей ионы, будет большим, то можно достигнуть достаточно полного удаления электролита из очищаемого раствора.

Диализ обычно протекает довольно медленно. Значительно быстрее достигается удаление электролитов электродиализом, представляющим собой сочетание диализа с электролизом.

В качестве мембран применяются пленки из целлюлозы или ее эфиров (например, целлофана), пергаменты, дубленой желатины, кожи, керамических масс и других пористых материалов.

Если диализ может проходить в сосуде, разделенном одной полупроницаемой перегородкой на две части, то очистка раствора электродиализом принципиально возможна только при наличии двух полупроницаемых мембран, разделяющих сосуд на три части. При этом подлежащий очистке раствор должен находиться в средней части электродиализатора между двумя омываемыми водой мембранами.

Действительно, представим себе сосуд, разделенный на две

части полупроницаемой перегородкой (рис. 125,а): в левой части сосуда помещен очищаемый раствор, загрязненный, например, хлоридом натрия; в правой части находится вода.

Под влиянием приложенной разности потенциалов будет происходить электролиз NaCl , причем ионы Na^+ будут проходить через полупроницаемую перегородку к катоду и собираться в правой части сосуда, а ионы Cl^- останутся в левой части, загрязняя очищаемый раствор. С введением двух полупроницаемых мембран (рис. 125,б) продукты электролиза (соляная кислота и щелочь) накапливаются в электродных пространствах, а раствор, помещенный в среднюю камеру, очищается от электролита.

Применение при электродиализе полупроницаемых перегородок обуславливает ряд явлений, осложняющих процесс. Одним из та-

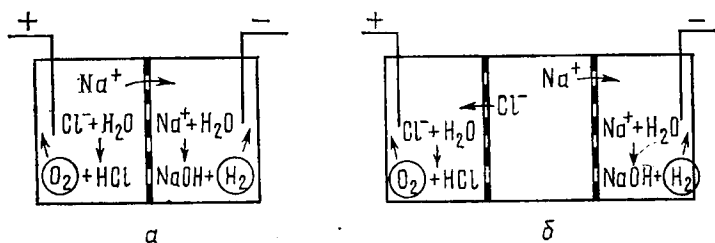


Рис. 125. Схема переноса ионов в двухкамерном (а) и трехкамерном (б) приборе

ких осложнений является электроосмос, т. е. перенос жидкости через поры мембраны под влиянием приложенной разности потенциалов. При соприкосновении с растворами электролитов диафрагма, пронизанная огромным количеством мельчайших капилляров, приобретает заряд (в большинстве случаев отрицательный). В порах диафрагмы возникает ДЭС, наличие которого приводит к возникновению электроосмоса при замыкании цепи электрического тока. В зависимости от природы диафрагмы и знака заряда ее поверхности процесс электродиализа либо ускоряется, либо замедляется, в связи с чем диафрагмы делятся, соответственно, на электрохимически активные и неактивные. Поэтому необходимо учитывать свойства диафрагмы при ее выборе для электродиализа.

Порядок выполнения работы. Очистка раствора полимера или коллоидного раствора от примесей электролитов проводится в диализаторе. Он представляет собой трехкамерный стеклянный сосуд, снабженный мешалкой для перемешивания раствора в средней камере (рис. 126) *. Средняя камера 1 диализатора отделяется от двух боковых камер 4, соединенных с ней при помощи шлифов, полупроницаемыми перегородками-диафрагмами из целлофана 2.

Чтобы сохранить диафрагму, прибор до работы оставляют заполненным водой.

* Существуют многокамерные электродиализаторы, в которых ускоряется диализ.

До начала опыта определяют концентрацию примеси электролита каким-либо аналитическим методом.

Освобождают от воды среднюю (рабочую) камеру прибора 1 и заливают в нее исследуемый раствор. В боковые камеры 4 через регуляторы уровня воды 5 подают воду. Скорость протекания воды в боковых камерах должна быть такой, чтобы не было переливания воды через тубусы 3, что достигается регулированием скорости подачи воды и установкой регуляторов уровня воды 5 на нужную высоту. Включают мотор, медленно вращающий мешалку прибора 6. Перемешивание раствора в средней камере необходимо для выравнивания концентрации электролита и производится непрерывно в течение всего процесса очистки. Соединяют

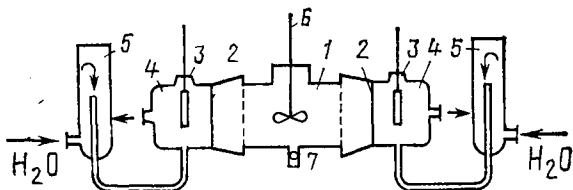


Рис. 126. Схема прибора для электродиализа:

1 — рабочая камера; 2 — диффрагмы; 3 — тубусы; 4 — боковые камеры; 5 — регуляторы уровня воды; 6 — мешалка; 7 — кран

электроды с источником постоянного тока и отмечают время начала опыта. Электродами служат угольный стержень (анод) и никелевая пластинка (катод).

Ход процесса электродиализа периодически контролируется, для чего через кран 7 отбирают пробы раствора и определяют в них концентрацию электролита. При отборе пробы следует сначала выпустить небольшое количество раствора через кран 7 в стакан и возвратить этот раствор в диализатор через горловину средней камеры, а затем, вновь отлив некоторое количество раствора, отобрать из него пипеткой пробу для титрования.

Скорость процесса электродиализа характеризуют зависимостью концентрации электролита в очищаемом растворе от времени электродиализа.

По окончании работы выключают электроды и останавливают мешалку, закрывают кран, подающий воду в боковые камеры, выпускают очищенный раствор из средней камеры через кран 7 и, промыв последнюю, заполняют ее водой.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ГЛАВЕ X

Для работы по определению молекулярной массы (работа 41) лучше всего использовать водорастворимые ПАВ: поливиниловый спирт, натрий-карбоксиметилцеллюлозу, метилцеллюлозу, оксиэтилцеллюлозу и др. Для увеличения числа вариантов заданий можно использовать различные фракции полимеров, приготовив их предварительно. Например, растворив поливиниловый спирт в воде, можно произвести его дробное осаждение из раствора, добавляя к нему ацетон.

Для изучения кинетики набухания (работа 42) используют каучук, резину, желатину и т. п.; можно исследовать степень набухания желатины в зависимости от pH водного раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1975.
2. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. — Л.: Химия, 1974.
3. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. Изд. 3-е. — М.: Химия, 1978.
4. Григоров О. Н. и др. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. — М. — Л.: Химия, 1964.
5. Целлюлоза и ее производные/ Под ред. Байклза Н., Сегал Л.: Пер. с англ. под ред. З. А. Роговина, т. 1. — М.: Мир, 1974, с. 378.
6. Каргин В. А., Матвеева Т. А. — Докл. АН СССР, 105, 294, 1955.

R_1/R_2	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60
R^2/V	0,30	1,012	1,018	1,024	1,029	1,034	1,038	1,042	1,046	1,049	1,052	1,054	—	—	—	—
0,31	1,006	1,013	1,018	1,022	1,028	1,033	1,038	1,043	1,047	1,049	1,052	1,054	—	—	—	—
0,32	1,001	1,008	1,012	1,019	1,023	1,028	1,033	1,038	1,043	1,047	1,052	1,054	—	—	—	—
0,33	0,9959	1,003	1,008	1,014	1,018	1,024	1,028	1,033	1,038	1,043	1,047	1,052	—	—	—	—
0,34	0,9913	0,998	1,003	1,010	1,014	1,019	1,023	1,028	1,033	1,038	1,043	1,047	—	—	—	—
0,35	0,9865	0,993	0,999	1,006	1,008	1,014	1,019	1,023	1,028	1,033	1,038	1,043	—	—	—	—
0,36	0,9824	0,989	0,995	1,002	1,005	1,010	1,015	1,019	1,022	1,026	1,027	1,031	—	—	—	—
0,37	0,9781	0,985	0,991	0,998	1,001	1,006	1,011	1,014	1,018	1,022	1,024	1,027	—	—	—	—
0,38	0,9743	0,981	0,987	0,993	0,998	1,003	1,007	1,010	1,015	1,018	1,020	1,024	—	—	—	—
0,39	0,9707	0,977	0,983	0,991	0,994	0,998	1,003	1,007	1,011	1,015	1,017	1,020	—	—	—	—
0,40	0,9672	0,974	0,980	0,986	0,991	0,995	0,999	1,004	1,008	1,011	1,013	1,017	—	—	—	—
0,41	0,9636	0,970	0,976	0,983	0,987	0,992	0,997	1,001	1,005	1,007	1,010	1,013	1,016	1,020	1,021	1,022
0,42	0,9605	0,968	0,973	0,980	0,984	0,989	0,994	0,998	1,002	1,004	1,007	1,010	1,013	1,017	1,019	1,019
0,43	0,9577	0,964	0,970	0,977	0,981	0,986	0,991	0,995	0,999	1,001	1,004	1,007	1,010	1,014	1,016	1,017
0,44	0,9546	0,961	0,967	0,974	0,979	0,983	0,988	0,992	0,996	0,999	1,001	1,005	1,007	1,011	1,014	1,014
0,45	0,9521	0,959	0,965	0,971	0,976	0,980	0,986	0,990	0,993	0,996	0,999	1,002	1,004	1,006	1,009	1,009
0,46	0,9491	0,956	0,962	0,969	0,973	0,979	0,983	0,987	0,991	0,994	0,996	0,999	1,002	1,004	1,006	1,007
0,47	0,9467	0,954	0,960	0,966	0,971	0,976	0,980	0,985	0,988	0,992	0,994	0,996	1,000	1,002	1,004	1,005
0,48	0,9443	0,951	0,957	0,963	0,968	0,973	0,978	0,983	0,986	0,989	0,992	0,995	0,997	0,999	1,002	1,003
0,49	0,9419	0,949	0,955	0,961	0,966	0,971	0,976	0,981	0,984	0,987	0,989	0,993	0,995	0,997	1,000	1,001
0,50	0,9402	0,946	0,952	0,959	0,964	0,969	0,973	0,978	0,981	0,985	0,987	0,989	0,991	0,995	0,997	0,9984
0,51	0,9378	0,944	0,950	0,956	0,961	0,966	0,971	0,976	0,979	0,983	0,985	0,987	0,991	0,993	0,995	0,9965
0,52	0,9354	0,942	0,948	0,954	0,959	0,964	0,969	0,974	0,977	0,981	0,983	0,985	0,989	0,991	0,994	0,9945
0,53	0,9337	0,940	0,946	0,952	0,957	0,962	0,967	0,972	0,975	0,979	0,981	0,983	0,987	0,989	0,992	0,9929
0,54	0,9315	0,938	0,944	0,950	0,955	0,960	0,965	0,970	0,974	0,977	0,981	0,983	0,987	0,989	0,990	0,9909
0,55	0,9298	0,936	0,942	0,948	0,953	0,958	0,963	0,968	0,972	0,975	0,979	0,983	0,986	0,988	0,988	0,9892
0,56	0,9281	0,934	0,940	0,946	0,951	0,956	0,961	0,966	0,970	0,974	0,977	0,981	0,984	0,986	0,986	0,9879
0,57	0,9262	0,932	0,939	0,944	0,949	0,954	0,959	0,964	0,968	0,972	0,975	0,979	0,982	0,984	0,984	0,9861

R_1/R_2	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60
R_1/R_2	0,9247	0,930	0,938	0,942	0,947	0,9532	0,958	0,963	0,966	0,970	0,9730	0,976	0,979	0,981	0,982	0,9842
0,58	0,9247	0,930	0,938	0,942	0,947	0,9532	0,958	0,963	0,966	0,970	0,9730	0,976	0,979	0,981	0,982	0,9842
0,50	0,9230	0,929	0,935	0,940	0,946	0,9515	0,956	0,961	0,965	0,968	0,9714	0,975	0,977	0,979	0,981	0,9827
0,69	0,9215	0,927	0,933	0,939	0,944	0,9497	0,954	0,959	0,963	0,967	0,9701	0,973	0,976	0,978	0,979	0,9813
0,62	0,9154	0,924	0,930	0,936	0,941	0,9467	0,951	0,956	0,960	0,964	0,9669	0,970	0,973	0,975	0,976	0,9784
0,64	0,9150	0,921	0,927	0,932	0,938	0,9439	0,948	0,953	0,957	0,961	0,9643	0,968	0,970	0,972	0,973	0,9754
0,66	0,9121	0,918	0,925	0,930	0,935	0,9408	0,946	0,950	0,954	0,959	0,9614	0,965	0,967	0,969	0,971	0,9728
0,68	0,9093	0,915	0,921	0,927	0,932	0,9382	0,943	0,948	0,951	0,956	0,9590	0,963	0,965	0,967	0,968	0,9703
0,70	0,9064	0,912	0,919	0,924	0,929	0,9352	0,940	0,945	0,949	0,953	0,9563	0,960	0,962	0,964	0,966	0,9678
0,72	0,9037	0,910	0,916	0,921	0,927	0,9328	0,937	0,943	0,946	0,951	0,9542	0,957	0,958	0,960	0,962	0,9636
0,74	0,9012	0,907	0,913	0,919	0,924	0,9303	0,935	0,940	0,944	0,949	0,9519	0,955	0,956	0,958	0,960	0,9616
0,76	0,8987	0,905	0,911	0,916	0,922	0,9277	0,933	0,938	0,942	0,947	0,9497	0,953	0,954	0,956	0,958	0,9598
0,78	0,8964	0,902	0,908	0,914	0,920	0,9258	0,930	0,936	0,939	0,944	0,9475	0,951	0,952	0,954	0,956	0,9584
0,80	0,8937	0,900	0,906	0,912	0,918	0,9230	0,928	0,933	0,937	0,942	0,9454	0,949	0,950	0,952	0,954	0,9563
0,82	0,8917	0,898	0,904	0,909	0,915	0,9211	0,926	0,931	0,935	0,940	0,9436	0,947	0,949	0,951	0,953	0,9548
0,84	0,8894	0,895	0,902	0,907	0,913	0,9190	0,924	0,929	0,933	0,938	0,9419	0,946	0,949	0,951	0,953	0,9548
0,86	0,8875	0,893	0,900	0,905	0,911	0,9171	0,922	0,927	0,932	0,936	0,9402	0,944	0,945	0,947	0,951	0,9534
0,88	0,8853	0,891	0,898	0,903	0,909	0,9152	0,921	0,926	0,930	0,934	0,9384	0,942	0,945	0,947	0,950	0,9517
0,90	0,8831	0,889	0,896	0,902	0,907	0,9131	0,919	0,924	0,928	0,933	0,9367	0,940	0,943	0,945	0,947	0,9504
0,92	0,8809	0,887	0,894	0,900	0,905	0,9114	0,917	0,922	0,926	0,931	0,9350	0,939	0,942	0,945	0,947	0,9489
0,94	0,8791	0,885	0,892	0,898	0,904	0,9097	0,915	0,920	0,925	0,928	0,9333	0,936	0,939	0,942	0,945	0,9476
0,96	0,8770	0,883	0,890	0,896	0,902	0,9074	0,914	0,919	0,923	0,926	0,9305	0,934	0,937	0,940	0,943	0,9462
0,98	0,8754	0,882	0,888	0,894	0,900	0,9064	0,912	0,916	0,920	0,923	0,9290	0,933	0,936	0,939	0,941	0,9438
1,00	0,8734	0,880	0,886	0,892	0,899	0,9047	0,910	0,916	0,921	0,925	0,9293	0,933	0,936	0,938	0,9408	0,9438
1,05	0,8688	0,875	0,882	0,888	0,895	0,9007	0,906	0,912	0,916	0,921	0,9253	0,929	0,932	0,936	0,938	0,9408
1,10	0,8644	0,871	0,878	0,885	0,891	0,8970	0,903	0,908	0,913	0,917	0,9217	0,925	0,929	0,933	0,935	0,9378
1,15	0,8602	0,867	0,875	0,881	0,888	0,8937	0,900	0,905	0,910	0,914	0,9183	0,922	0,926	0,930	0,933	0,9352
1,20	0,8561	0,864	0,871	0,878	0,885	0,8904	0,897	0,902	0,907	0,911	0,9154	0,920	0,923	0,927	0,930	0,9324
1,25	0,8521	0,860	0,868	0,875	0,882	0,8874	0,893	0,899	0,904	0,908	0,9125	0,916	0,920	0,924	0,927	0,9300
1,30	0,8484	0,856	0,864	0,871	0,879	0,8845	0,891	0,896	0,901	0,905	0,9097	0,914	0,917	0,921	0,925	0,9277
1,35	0,8451	0,853	0,861	0,869	0,876	0,8819	0,888	0,893	0,898	0,903	0,9068	0,911	0,915	0,919	0,922	0,9253

$R_1 R_2$	30	32	34	35	36	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60	65	70
R^3/V																		
1,40	0,8420	0,850	0,858	0,866	0,873	0,8794	0,885	0,891	0,896	0,900	0,9043	0,909	0,913	0,916	0,920	0,9232	—	—
1,45	0,8387	0,847	0,855	0,863	0,871	0,8764	0,883	0,888	0,893	0,898	0,9014	0,906	0,910	0,914	0,918	0,9207	—	—
1,50	0,8355	0,844	0,853	0,861	0,868	0,8744	0,881	0,886	0,891	0,895	0,8995	0,904	0,908	0,912	0,916	0,9190	—	—
1,55	0,8327	0,841	0,850	0,858	0,866	0,8722	0,878	0,883	0,888	0,893	0,8970	0,901	0,906	0,910	0,914	0,9172	—	—
1,60	0,8297	0,839	0,848	0,856	0,863	0,8700	0,876	0,881	0,886	0,891	0,8947	0,899	0,904	0,908	0,912	0,9152	0,922	0,928
1,65	0,8272	0,836	0,845	0,853	0,861	0,8678	0,874	0,879	0,884	0,889	0,8927	0,897	0,902	0,906	0,910	0,9133	0,921	0,927
1,70	0,8245	0,834	0,843	0,851	0,859	0,8658	0,872	0,877	0,882	0,886	0,8906	0,895	0,900	0,904	0,909	0,9116	0,919	0,925
1,75	0,8217	0,831	0,840	0,849	0,857	0,8638	0,870	0,875	0,880	0,884	0,8886	0,893	0,898	0,902	0,907	0,9097	0,918	0,924
1,80	0,8194	0,829	0,838	0,847	0,855	0,8618	0,868	0,873	0,878	0,882	0,8867	0,891	0,896	0,900	0,905	0,9080	0,916	0,922
1,85	0,8168	0,827	0,836	0,845	0,853	0,8596	0,866	0,871	0,876	0,881	0,8849	0,889	0,895	0,899	0,903	0,9066	0,915	0,921
1,90	0,8143	0,824	0,834	0,843	0,851	0,8578	0,864	0,869	0,874	0,879	0,8831	0,888	0,893	0,897	0,902	0,9047	0,913	0,919
1,95	0,8119	0,822	0,832	0,841	0,849	0,8559	0,862	0,867	0,872	0,877	0,8815	0,886	0,891	0,895	0,900	0,9034	0,912	0,918
2,00	0,8098	0,820	0,830	0,839	0,847	0,8539	0,860	0,865	0,870	0,875	0,8798	0,884	0,890	0,893	0,899	0,9016	0,910	0,917
2,10	0,8056	0,816	0,826	0,835	0,843	0,8502	0,856	0,862	0,867	0,872	0,8768	0,881	0,886	0,890	0,895	0,8991	0,908	0,914
2,20	0,8015	0,812	0,822	0,831	0,839	0,8464	0,853	0,858	0,864	0,869	0,8738	0,879	0,883	0,887	0,892	0,8962	0,905	0,911
2,30	0,7976	0,808	0,818	0,828	0,835	0,8428	0,849	0,855	0,861	0,866	0,8710	0,876	0,880	0,884	0,890	0,8935	0,903	0,909
2,40	0,7936	0,804	0,814	0,824	0,832	0,8393	0,846	0,852	0,857	0,863	0,8680	0,873	0,878	0,882	0,887	0,8910	0,900	0,907
2,50	0,7898	0,800	0,811	0,820	0,828	0,8360	0,843	0,849	0,854	0,860	0,8651	0,870	0,875	0,879	0,884	0,8884	0,898	0,904
2,60	0,7861	0,797	0,807	0,817	0,825	0,8325	0,840	0,846	0,851	0,857	0,8624	0,868	0,872	0,877	0,882	0,8859	0,895	0,902
2,70	0,7824	0,793	0,803	0,813	0,822	0,8291	0,835	0,843	0,848	0,854	0,8598	0,865	0,870	0,874	0,880	0,8837	0,893	0,900
2,80	0,7788	0,790	0,800	0,810	0,818	0,8260	0,834	0,840	0,846	0,852	0,8570	0,862	0,867	0,872	0,877	0,8813	0,891	0,898
2,90	0,7752	0,786	0,796	0,806	0,815	0,8230	0,831	0,837	0,843	0,849	0,8545	0,860	0,865	0,870	0,875	0,8790	0,889	0,896
3,00	0,7716	0,783	0,793	0,803	0,812	0,8200	0,828	0,834	0,841	0,846	0,8521	0,858	0,863	0,868	0,873	0,8770	0,887	0,894
3,10	0,7677	0,779	0,790	0,800	0,809	0,8170	0,825	0,832	0,838	0,844	0,8494	0,855	0,860	0,866	0,871	0,8750	0,885	0,892
3,20	0,7644	0,776	0,787	0,797	0,806	0,8140	0,822	0,829	0,835	0,842	0,8472	0,853	0,858	0,864	0,869	0,8730	0,883	0,890
3,30	0,7610	0,772	0,783	0,793	0,803	0,8113	0,820	0,827	0,833	0,840	0,8449	0,851	0,856	0,862	0,866	0,8710	0,881	0,888
3,40	0,7572	0,769	0,780	0,790	0,800	0,8083	0,817	0,824	0,831	0,837	0,8424	0,849	0,854	0,860	0,864	0,8688	0,879	0,886
3,50	0,7542	0,766	0,777	0,778	0,798	0,8057	0,814	0,822	0,829	0,835	0,8404	0,847	0,852	0,858	0,862	0,8668	0,877	0,884

II. Значение функции F для расчета σ стагагмометрическим методом при различных V/R^3

V/R^3	F	V/R^3	F	V/R^3	F	V/R^3	F
5000	0,172	3,975	0,25661	1,2109	0,26407	0,658	0,2482
250	0,198	3,433	0,25874	1,124	0,2632	0,626	0,2464
58,1	0,215	2,995	0,26065	1,048	0,2617	0,597	0,2445
24,6	0,2256	2,637	0,26224	0,980	0,2602	0,570	0,2430
17,7	0,2305	2,3414	0,26350	0,912	0,2685	0,541	0,2430
13,28	0,23522	2,0929	0,26452	0,865	0,2570	0,512	0,2441
10,29	0,23976	1,8839	0,26582	0,816	0,2550	0,483	0,2460
8,190	0,24398	1,7062	0,26562	0,771	0,2534	0,455	0,2491
6,662	0,24786	1,5545	0,26566	0,729	0,2517	0,428	0,2526
5,522	0,25135	1,4235	0,26544	0,692	0,2499	0,403	0,2559
4,653	0,25419	1,3096	0,26495				

III. Поверхностное натяжение воды при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Дж/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Дж/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Дж/м}^3$
10	74,22	17	73,19	24	72,13
11	74,07	18	73,05	25	71,97
12	73,93	19	72,90	26	71,82
13	73,78	20	72,75	27	71,66
14	73,64	21	72,59	28	71,50
15	73,49	22	72,44	29	71,35
16	73,34	23	72,28	30	71,18

IV. Молекулярная масса и плотность поверхностно-активных веществ

ПАВ	Молекулярная масса	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	ПАВ	Молекулярная масса	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}, \text{кг/м}^3$
Амиловый спирт	88,10	0,815	Этиловый спирт	46,05	0,780
Бутиловый спирт	74,04	0,804	Муравьиная кислота	46,02	1,220
Валериановая кислота	102,08	0,932	Молочная кислота	90,05	1,240
Изоамиловый спирт	88,10	0,810	Аллиловый спирт	58,08	0,854
Изобутиловый спирт	74,08	0,800	Этиленгликоль	62,00	1,113
Капроновая кислота	116,10	0,929	Пропиловый спирт	60,09	0,804
Масляная кислота	88,06	0,964	Изопропиловый спирт	60,09	0,789
Пропионовая кислота	74,05	0,992	Изовалериановая кислота	102,08	0,931
Уксусная кислота	60,03	1,049			

**V. Удельная электропроводность 0,01 н. раствора KCl
при различных температурах**

$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$
16	0,1173	21	0,1305
17	0,1199	22	0,1332
18	0,1225	23	0,1359
19	0,1251	24	0,1386
20	0,1278	25	0,1413

VI. Растворы для поддержания постоянной влажности при 20°C

Твердая фаза	$p \cdot 10^{-2}, \text{Па}$	$p, \text{мм рт. ст.}$	$p/p(s)$
$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,5	2,60	14,82
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7,5	5,61	31,98
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9,7	7,29	41,56
$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12,0	9,03	51,48
$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,4	10,10	57,58
NH_4Cl и KNO_3	16,7	12,60	71,83
NH_4Cl	18,3	13,80	78,67
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	21,4	16,10	91,79

VII. Основные единицы измерения физических величин

В июне 1978 г. Постоянная комиссия по стандартизации Совета Экономической Взаимопомощи приняла Стандарт СЭВ «Метрология. Единицы физических величин» СТ СЭВ 1052—78, применение которого в СССР стало обязательным с декабря 1978 г. Этот стандарт устанавливает обязательное применение в странах — членах СЭВ «Международной системы единиц» (СИ).

Здесь приведены наиболее часто встречающиеся единицы, применяемые для расчетов в химии; в основу положен СТ СЭВ 1052—78

1. Основные единицы СИ

Физическая величина	Наименование единицы	Обозначение
Длина	метр	м
Масса	килограмм	кг
Время	секунда	с
Сила электрического тока	ампер	А
Термодинамическая температура	кельвин	К
Сила света	кандела	кд
Количество вещества	моль	моль
Плоский угол	радиан	рад
Телесный угол	стерадиан	ср
Удельная поверхность материала	квадратный метр на килограмм	$\text{м}^2/\text{кг}$
Энтропия	джоуль на кельвин	Дж/К
Величина адсорбции	моль на квадратный метр	моль/ м^2

Физическая величина	Наименование единицы	Обозначение
Количество электричества, электрический заряд	кулон	Кл
Объемная плотность электрического заряда	кулон на кубический метр	Кл/м ³
Поверхностная плотность электрического заряда	кулон на квадратный метр	Кл/м ²
Электрическое напряжение, электрический потенциал, разность электрических потенциалов, электродвижущая сила	вольт	В
Напряженность электрического поля	вольт на метр	В/м
Электрическая емкость	фарада	Ф
Электрическое сопротивление	ом	Ом
Удельное электрическое сопротивление	ом-метр	Ом·м
Удельная электрическая проводимость	сименс на метр	См/м
Магнитный поток (поток магнитной индукции)	вебер	Вб
Магнитная индукция	тесла	Т
Напряженность магнитного поля	ампер на метр	А/м
Индуктивность	генри	Г
Магнитная постоянная, абсолютная магнитная проницаемость	генри на метр	Г/м
Намагниченность	ампер на метр	А/м

2. Производные единицы СИ

Физическая величина	Название единицы	Обозначение
Объем, вместимость	кубический метр	м ³
Частота	герц	Гц
Скорость	метр в секунду	м/с
Ускорение	метр на секунду в квадрате	м/с ²
Угловое ускорение	радиан на секунду в квадрате	рад/с ²
Угловая скорость	радиан в секунду	рад/с
Динамическая вязкость	паскаль-секунда	Па·с
Сила, вес	ньютон	Н
Плотность	килограмм на кубический метр	кг/м ³
Удельный объем	кубический метр на килограмм	м ³ /кг

Физическая величина	Название единицы	Обозначение
Давление, механическое напряжение	паскаль	Па
Работа, энергия, количество теплоты	джоуль	Дж
Массовая концентрация	килограмм на кубический метр	кг/м ³
Мольная концентрация, активность ионов	моль на кубический метр	моль/м ³
Мольный объем, мольный объем идеального газа	кубический метр на моль	м ³ /моль
Удельная намагниченность	ампер-квадратный метр на килограмм	А·м ² /кг
Удельная магнитная восприимчивость	кубический метр на килограмм	м ³ /кг

3. Фундаментальные физические константы

Название	Обозначение	Численная величина
Мольный объем идеального газа при 273,15 К и 101325 Па	v_m	$2,2414 \cdot 10^{-2}$ м ³ /моль
Универсальная газовая постоянная	R	8,3144 Дж/(моль·К)
Число Авогадро (постоянная Авогадро)	N_A	$6,02205 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Электрическая постоянная	ϵ_0	$8,8541878 \cdot 10^{-12}$ Ф/м
Элементарный электрический заряд	e	$1,602189 \cdot 10^{-19}$ Кл
Постоянная Планка	h	$6,62618 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Постоянная Больцмана	k	$1,38066 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Число Лошмидта (постоянная Лошмидта) при 273,15 К и 101325 Па	N_L	$2,6867 \cdot 10^{25}$ м ⁻³

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Основные обозначения	3
Введение	5
Глава I. Поверхностные явления на границе газ — жидкость	7
§ 1. Особые свойства поверхностных молекул. Поверхностный слой	7
§ 2. Основы метода избыточных величин (метод Гиббса)	8
§ 3. Поверхностное натяжение	9
§ 4. Некоторые термодинамические соотношения для плоской границы раздела	10
§ 5. Уравнение изотермы адсорбции Гиббса. Поверхностно-активные вещества	11
§ 6. Особенности искривленной границы раздела. Капиллярное давление	15
§ 7. Влияние температуры на энергию поверхностного слоя	16
§ 8. Правило Траубе	17
§ 9. Свойства мономолекулярных поверхностных пленок жидкости	18
Практическая часть	20
Работа 1. Исследование адсорбции ПАВ на границе раздела раствор—газ	29
Работа 2. Исследование адсорбции поверхностно-активных веществ одного гомологического ряда	33
Работа 3. Исследование влияния температуры на энергию поверхностного слоя	34
Работа 4. Исследование свойств мономолекулярных поверхностных пленок нерастворимых ПАВ	35
Литература	37
Глава II. Адсорбция газов и паров на поверхности твердых тел	38
§ 1. Теория мономолекулярной адсорбции Лангмюра	39
§ 2. Теории полимолекулярной адсорбции	40
§ 3. Адсорбция на пористых адсорбентах. Капиллярная конденсация	43
Практическая часть	45
Работа 5. Проверка применимости уравнения Дубинина к адсорбции бензола на поверхности активированного угля	48
Работа 6. Исследование пористой структуры силикагеля по изотерме адсорбции паров воды	49
Литература	50
Глава III. Поверхностные явления на границе раздела конденсированных фаз	51
§ 1. Растекание и смачивание	51
§ 2. Молекулярная адсорбция из растворов	53
Практическая часть	55
Работа 7. Определение межфазного натяжения на границе двух несмешивающихся жидкостей. Проверка правила Антонова	55
Работа 8. Определение краевого угла и работы адгезии	57
Работа 9. Исследование адсорбции ПАВ из раствора на поверхности твердых тел	58
Литература	63
Глава IV. Адсорбция ионов. Образование и строение двойного электрического слоя	64
§ 1. Адсорбция ионов. Образование двойного электрического слоя	64
§ 2. Строение двойного электрического слоя	65
§ 3. Электрокапиллярные явления	69
Практическая часть	71
Работа 10. Исследование электроповерхностных свойств границы раздела ртуть — раствор	71
Работа 11. Исследование адсорбции ПАВ на поверхности ртути методом электрокапиллярных кривых	73
Работа 12. Определение потенциала плоскости максимального приближения (ψ) из данных по адсорбции	74

Рекомендации по главе IV	75
Литература	75
Глава V. Получение дисперсных систем	76
§ 1. Получение дисперсных систем путем конденсации	76
§ 2. Получение дисперсных систем путем дробления	78
Практическая часть	80
Работа 13. Приготовление дисперсных систем	80
I. Химическая конденсация	80
II. Физическая конденсация (замена растворителя)	82
III. Пептизация	83
Рекомендации по главе V	85
Литература	85
Глава VI. Электрокинетические явления	86
§ 1. Электроосмос	86
Практическая часть	88
Работа 14. Определение направления и скорости электроосмоса	88
Работа 15. Определение поверхностной проводимости капиллярных систем (диафрагм)	92
§ 2. Электрофорез	96
Практическая часть	98
Работа 16. Определение электрофоретической скорости частиц методом макроэлектрофореза	104
Работа 17. Определение электрофоретической скорости частиц методом микроэлектрофореза	106
Работа 18. Электрофоретическое осаждение суспензий	107
§ 3. Потенциалы протекания и седиментации	110
Практическая часть	110
Работа 19. Определение потенциала протекания	110
Рекомендации по главе VI	112
Литература	113
Глава VII. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем	114
§ 1. Экспериментальные закономерности электролитной коагуляции	114
§ 2. Основы современной теории устойчивости дисперсных систем (теории ДЛФО)	115
Практическая часть	119
Работа 20. Определение порогов коагуляции и знака заряда частиц золь визуальным методом	119
Работа 21. Определение порогов коагуляции с помощью фотоэлектроколориметра	120
Работа 22. Изучение явления неправильных рядов с помощью фотоэлектроколориметра	123
Работа 23. Исследование устойчивости коллоидного раствора магнетита	123
§ 3. Особенности стабилизации грубодисперсных систем	127
Практическая часть	133
Работа 24. Получение предельноконцентрированной и концентрированной эмульсии типа масло — вода ¹	133
Работа 25. Получение концентрированных эмульсий путем механического перемешивания	134
Работа 26. Дисперсионный анализ эмульсий и суспензий путем микро-скопирования	135
Работа 27. Седиментационный анализ суспензий	142
Работа 28. Характеристика агрегативной устойчивости суспензий по кинетике их седиментации	147
Работа 29. Изучение кинетики коалесценции по времени жизни капель	149
Рекомендации по главе VII	150
Литература	150
Глава VIII. Реология дисперсных систем	151
§ 1. Основные понятия и законы реологии	151
§ 2. Структура и реологические свойства дисперсных систем	156
Практическая часть	158
Работа 30. Определение реологического типа материала	166

Работа 31. Измерение вязкости жидкости капиллярным вискозиметром	169
Работа 32. Проверка применимости формулы Эйнштейна	171
Работа 33. Построение реологической кривой течения неньютоновской жидкости	172
Работа 34. Построение реологических кривых течения тиксотропных суспензий	173
Работа 35. Определение реологических констант тиксотропных систем с помощью ротационного вискозиметра	176
Работа 36. Изучение влияния взаимодействия частиц на реологические свойства суспензий	180
Работа 37. Влияние электрической поляризации частиц на реологические свойства суспензий	184
Рекомендации по главе VIII	185
Литература	186
Глава IX. Коллоидные поверхностно-активные вещества	187
Практическая часть	189
Работа 38. Определение ККМ водорастворимого коллоидного ПАВ методом поверхностного натяжения	189
Работа 39. Определение ККМ водорастворимого коллоидного ПАВ методом измерения электрической проводимости	189
Работа 40. Определение ККМ коллоидного ПАВ с помощью интерферометра	191
Рекомендации по главе IX	192
Литература	192
Глава X. Высокомолекулярные соединения и их растворы	193
§ 1. Особенности строения и теплового движения молекул полимеров. Набухание и растворение	193
§ 2. Высокомолекулярные электролиты	196
Практическая часть	197
Работа 41. Определение молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом	197
Работа 42. Кинетика набухания высокомолекулярных соединений	199
Работа 43. Очистка золь и растворов полимеров от электролитов с помощью электродиализа	202
Рекомендации по главе X	204
Литература	205
Приложения	206

Валентина Ивановна Баранова, Ефим Ефимович Библик,
Надежда Михайловна Кожевникова, Иван Степанович Лавров,
Владимир Александрович Малов

ПРАКТИКУМ ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова
Редактор А. В. Бородина
Мл. редакторы С. М. Ерохина, Т. С. Костян
Художник А. И. Шавард
Художественный редактор Т. М. Скворцова
Технический редактор А. К. Нестерова
Корректор С. К. Завьялова

ИБ № 3368

Изд. № Хим-665 Сдано в набор 18.10.82. Подп. в печать 06.07.83. Формат 60 × 90^{1/16}
Бум. тип. № 2 Гарнитура литературная Печать высокая Объем 13,5 усл. печ. л.
Усл. кр.-отт. 13,87. Уч.-изд. л. 13,56. Тираж 24 000 экз. Зак. № 295 Цена 65 коп.
Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП—4, Неглинная ул., д. 29/14

Ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени Первая Образцовая типография имени А. А. Жданова Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. Москва, М-54, Валовая, 28