

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ЗБІРНИК
МЕТОДИЧНИХ ВКАЗІВОК
до лабораторних робіт

«КОЛОЇДНА ХІМІЯ»

з дисципліни «Хімія»
для студентів I – го курсу екологічного факультету
Напрямок підготовки – екологія

Одеса – 2005

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ЗБІРНИК
МЕТОДИЧНИХ ВКАЗІВОК
до лабораторних робіт

«КОЛОЇДНА ХІМІЯ»

з дисципліни «Хімія»
для студентів I – го курсу екологічного факультету
Напрямок підготовки – екологія

«Затверджено»
методичною радою університету
протокол № 3 від «23» грудня 2004р.

Одеса – 2005

Збірник методичних вказівок до лабораторних робіт «Колоїдна хімія» з дисципліни «Хімія» для студентів 1-го курсу денної форми навчання, напрям підготовки – екологія. / Костік В.В., Васильєва М.Г. – Одеса, ОДЕКУ, 2005. – 41с.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	4
1. ОЗНАКИ ОБ'ЄКТІВ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ.....	6
2. КЛАСИФІКАЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	7
Питання для самостійної роботи.....	9
3. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ (ЗОЛІВ).....	10
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1.....	12
ТЕМА: Одержання колоїдних розчинів різними методами.....	12
Дослід 1. Одержання золю сірки (метод заміни розчинника).....	12
Дослід 2. Одержання золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (реакція гідролізу).....	12
Дослід 3. Одержання золю $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	12
Дослід 4. Одержання золю MnO_2	13
Дослід 5. Одержання золю берлінської лазурі методом пептизації.....	13
ТЕМА: Визначення знака заряду колоїдних частинок.....	13
Дослід 1. Метод ектрофорезу.....	14
Дослід 2. Метод гальванопари.....	14
Дослід 3. Метод капілярного аналізу.....	14
Питання для самостійної роботи.....	15
4. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	15
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2.....	20
ТЕМА: Оптичні властивості колоїдних систем.....	20
Дослід 1. Явище опалесценції.....	20
Дослід 2. Визначення розміру частинок колоїдного розчину сірки.....	20
Питання для самостійної роботи.....	22
5. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА. АДСОРБЦІЯ.....	23
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3.....	29
ТЕМА: Дослідження адсорбції на межі рідина — газ (повітря).....	29
Дослід 1. Метод капілярного підняття.....	29
Дослід 2. Адсорбція вугіллям різних речовин з розчинів.....	31
Дослід 3. Визначення ККМ олеату натрію.....	32
Дослід 4. Хроматографічний розподіл солей.....	33
Питання для самостійної роботи.....	33
6. ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ЯВИЩА.....	34
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4.....	36
ТЕМА: Стійкість колоїдних систем до коагуляції.....	36
Дослід 1. Оптичний метод визначення порогу коагуляції.....	36
Дослід 2. Візуальний метод визначення порогу коагуляції.....	38
Дослід 3. Взаємна коагуляція.....	39
Питання для самостійної роботи.....	40
ДОДАТОК.....	41
ЛІТЕРАТУРА.....	41

ПЕРЕДМОВА

Сучасна колоїдна хімія – це велика самостійна область хімії, що вивчає *дисперсний стан речовини й поверхневі явища у дисперсних системах*.

До поверхневих явищ відносяться процеси, що відбуваються на межі розділу фаз, у межуючому поверхневому шарі та виникають в результаті взаємодії сполучених фаз.

Кожне тіло обмежене поверхнею, і тому, у принципі, об'єктами колоїдної хімії можуть бути тіла будь-якого розміру. Однак поверхневі явища проявляються найсильніше в тілах з високорозвиненою поверхнею, що надає їм нові важливі властивості. До таких тіл відносяться поверхневі шари, плівки, нитки, капіляри, дрібні частки. Саме такими системами є більшість реальних тіл навколо нас. Звідси всі підстави називати науку про поверхневі явища й дисперсні системи фізикою та хімією реальних тіл, – це полікристалічні, волокнисті, шаруваті, пористі, сипучі речовини, що складаються з наповнювача й сполучного, які перебувають у стані суспензій, паст, емульсій, пін, пилу й т.д. Маючи як об'єкти дослідження, в основному, реальні речовини й матеріали, колоїдна хімія завершує загальне хімічне навчання фахівця еколога. У той же час вона є суміжною областю знання, що поєднує фізичну хімію й фізику поверхневих явищ і дисперсних систем.

Мета методичних вказівок – надати студенту основні поняття про колоїдно – дисперсні системи.

Виконання кожної лабораторної роботи проходить наступні стадії:

- теоретична підготовка – засвоєння основних теоретичних положень, базових знань законів, що лежать в основі досліджуваних явищ;
- пророблення математичних рівнянь, що дозволяють визначити їхню кількісну характеристику та встановити зв'язок між аргументом і функцією, залежної від неї;
- вивчення пристрою й дії приладів, за допомогою яких дане явище буде досліджуватися;
- підготовка об'єкта дослідження й проведення дослідження, у результаті якого виходить фактичний матеріал;
- теоретична обробка даних експериментального дослідження і їхня оцінка (наслідки, висновки).

Вивчивши теоретичні питання й виконавши лабораторну роботу, студент повинен самостійно попрацювати над «контролюючою програмою», що дозволить йому, з одного боку, ознайомитись з характером питань по даній темі, з іншого боку - добре підготуватись до модульної контрольної роботи із цього розділу хімії.

Дані методичні вказівки допоможуть студенту оволодіти базовими знаннями з колоїдної хімії. У цьому разі студент повинен знати:

- фізико – хімічні властивості дисперсних систем;
- седиментаційно – дифузійну рівновагу;
- оптичні властивості дисперсних систем;
- особливості будови поверхні розділу фаз;
- рівноваги на межі розділу фаз;
- адсорбційні процеси;
- електрокінетичні явища у гетерогенних системах;
- механізм коагуляції;
- захисну дію розчинів високомолекулярних сполук.

Основні вміння, які отримує студент:

- визначати формулу міцели;
- передбачати структурні зміни у подвійному шарі міцели, які можуть привести до коагуляції золю;
- використовувати правило Шульце – Гарді при визначенні порогу коагуляції та оптимальної концентрації коагулянту;
- користуватись методами визначення розміру частинок у дисперсних системах.

1. ОЗНАКИ ОБ'ЄКТІВ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

Як уже було сказано вище, до об'єктів колоїдної хімії - дисперсних систем - відносять не тільки класичні золі й гелі, але й різні технічні суспензії й емульсії, пасти й мастила, фарби, порошки, полікристалічні й пористі тіла, плівки й піни, аерозолі, природні дисперсні системи, такі, як нафта й вугілля, торф, ґрунти, гірські породи, хмари й тумани, живі клітини.

Для об'єктів колоїдної хімії характерні дві загальних ознаки: *гетерогенність* і *дисперсність*. Ці ознаки були виділені одним з основоположників вітчизняної колоїдної хімії Н.П. Песковим ще на початку тридцятих років минулого століття. Виділення цих ознак повністю відповідає сучасному уявленню про об'єкти колоїдної хімії. Всі особливі властивості, характерні для об'єктів колоїдної хімії, є функціями або наслідком гетерогенності й дисперсності.

Гетерогенність або багатофазність виступає в колоїдній хімії як ознака, що вказує на наявність поверхні розділу фаз, поверхневого шару – основного об'єкта цієї науки. Колоїдна хімія концентрує увагу в першу чергу на процесах і явищах, що відбуваються на між-фазних межах, у примежових шарах.

Таким чином, гетерогенність - найважливіша ознака об'єктів колоїдної хімії. У підручнику «Фізико-хімічні основи колоїдної науки» (1934) Песков писав: «...колоїдна система - є система гетерогенна, тобто багатофазна. Із цією багатофазністю колоїдних систем і з фактом існування в них поверхні розділу зв'язані всі найбільш істотні й найбільш характерні властивості колоїдів. Тому всі ті явища й закономірності, які мають місце на поверхні розділу фаз, є для нас особливо важливими, а отже, вимагають спеціального вивчення...»

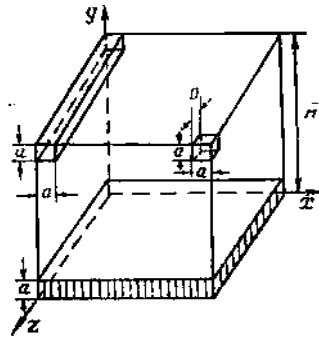
Дисперсність (роздробленість) – друга ознака об'єктів колоїдної науки. Вона визначається розмірами тіла по трьох його вимірах. З ростом дисперсності (зменшенням розміру частинок) збільшується роль поверхневих явищ у системі, тобто більш сильно проявляється специфіка гетерогенних дисперсних (колоїдних) систем.

Однак, якщо гетерогенність є універсальною ознакою, тому що будь-яка багатофазна система в принципі може бути об'єктом колоїдної хімії (наприклад, її поверхня розділу фаз), то одна тільки дисперсність без гетерогенності не може визначити належність конкретного об'єкта до колоїдної хімії. Наприклад, істинні розчини представляють дисперсію розчиненої речовини в розчиннику, але не є колоїдною системою.

2. КЛАСИФІКАЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Класифікація по ступеню дисперсності

Дисперсії речовин можуть мати всіляку форму: сферичну, циліндричну, прямокутну, а частіше неправильну. Для простоти й наочності на мал. 1 показано утворення дисперсій при зменшенні розмірів куба по трьох його осях.



Мал. 1. Форма дисперсій залежно від розмірів тіла по трьох координатних осях.

При значному зменшенні розміру в одному його вимірі (по осі y) виходить плівка або поверхневий шар. При зменшенні розмірів куба у двох вимірах (по осях x і y) виходять нитки або капіляри, а зменшення його розмірів по всіх трьох вимірах (по осях x , y і z) приводить до утворення дрібних частинок. При цьому роздробленість визначається розміром тіла по тій осі, зменшенням розміру по якій вона досягнута, тобто найменшим розміром a .

Мірою роздробленості речовини прийнятий *ступінь дисперсності* \bar{d} — величина, зворотна розміру частинки (a):

$$\bar{d} = 1/a, \text{ м}^{-1}. \quad (1)$$

Наприклад, для частинок розміром 1 нм $\bar{d} = 1: 10^{-9} = 10^9 \text{ м}^{-1}$. Зручно користуватися *показником дисперсності* $p\bar{d}$:

$$p\bar{d} = l g \bar{d} = - l g a. \quad (2)$$

Для нашого прикладу $p\bar{d} = 9$. З метою класифікації дисперсних систем В. Оствальд (1910) запропонував шкалу дисперсності:

Таблиця 1

$p\bar{d}$	3 4 5 6	7 8 9	10
Системи	Грубо дисперсні	Колоїдно дисперсні	Молекулярно-дисперсні

До грубо-дисперсних систем (розмір часточок більше, ніж $1 \cdot 10^{-7} \text{ м}$) відносяться суспензії, емульсії, пил, порошки, частинки яких не проходять через паперовий фільтр, їх можна побачити під мікроскопом, вони осідають в рідкому чи газоподібному середовищі. З іншого боку шкали розташовані молекулярно-дисперсні системи, абсолютно прозорі, повністю зберігаються при тривалому стоянні. Колоїднодисперсні системи не мають

ознаки грубо-дисперсних та молекулярно-дисперсних систем, вони характеризуються проміжними властивостями. Так, колоїдні частинки не проникають крізь полупроникні плівки, але вільно фільтруються крізь паперовий фільтр. Вони *опалесцирують*, але можуть здаватися прозорими при розгляді в мінливому світлі, при боковому же освітленні мутність легко установлюється. Колоїдні частинки не видні під звичайним мікроскопом, але їх можна виявити при боковому освітленні в ультрамікроскопі.

Число N частинок дисперсної фази, що мають форму куба, загальним об'ємом 1 м^3 визначається об'ємом однієї частинки ν :

$$N = 1/\nu = 1/a^3 = \bar{d}^3 \quad (3)$$

Так, в 1 м^3 дисперсної фази утримується 10^9 частинок діаметром 1 мм або 10^{24} частинок діаметром 10 нм .

Розмір частинок визначає іншу дуже важливу характеристику дисперсної системи — *питому поверхню* $S_{\nu\delta}$, тобто, сумарну поверхню 1 м^3 дисперсної фази:

$$S_{\nu\delta} = S/V = s/\nu, \text{ м}^{-1}, \quad (4)$$

де S і V — сумарні поверхня й об'єм дисперсної фази; s і ν - поверхня й об'єм однієї частинки.

Однакова розмірність питомої поверхні й ступеня дисперсності вказує на тісний зв'язок між цими величинами.

Класифікація по агрегатному стану фаз

В. Оствальд запропонував класифікувати колоїдні системи на три основних типи з підрозділом кожного типу на класи по трьох агрегатних станах дисперсної фази. Для цього він позначив стан фаз: T - тверда, P - рідка й G - газоподібна, а дисперсні системи - як дріб, де чисельник - дисперсна фаза, а знаменник - дисперсійне середовище.

Таблиця 2

Тип по дисперсійному середовищу	Клас по дисперсійній фазі		Найменування системи
	дисперсна фаза	символ	
Аерозолі (G)	Рідка	P/G	Туман
	Тверда	T/G	Дим
Ліозолі (P)	Газова	G/P	Піна
	Рідка	P_1/P_2	Емульсія
	Тверда	T/P	Суспензія
Тверді золі (T)	Газова	G/T	Ксерогелі
	Рідка	P/T	Капілярні системи
	Тверда	T/T	Сплави

Класифікація по взаємодії фаз

Ця класифікація застосовна тільки до дисперсних систем з рідкими середовищами. Розрізняють мікрогетерогенні системи зі слабкою взаємодією на границі розділу фаз — *ліофобні*, із сильною взаємодією — *ліофільні*. До першого відносять водні золі (гідрозолі) металів, сульфідів

металів, AgI; до інших - золі гідроксидів металів, кремнієвої кислоти та інші.

Гідрофільні золі можуть бути отримані в набагато більше високих концентраціях, ніж гідрофобні, вони більш стійкі до дії електролітів, а осаді, отримані після їхнього руйнування (коагуляції) - дуже пухкі, об'ємні.

Класифікація по взаємодії між частинками дисперсної фази

Дисперсні системи при досить високому вмісті дисперсної фази утворюють усередині дисперсійного середовища просторову структурну сітку, а деякі інші, наприклад деревне вугілля, являють собою високопористі тіла. В обох випадках дисперсійне середовище й дисперсна фаза безперервні, тому такі системи названі *зв'язнодисперсними* на відміну від звичайних золів, які із цих позицій віднесені до *вільнодисперсних*. До них же належать піни й гранично концентровані емульсії. До зв'язнодисперсних систем відносяться всі тканини організмів, оскільки вміст кліток у них розділено клітинними мембранами; розподіл на середовище й фазу тут умовний й завжди обмовляється окремо.

Сукупність класифікацій дозволяє досить повно охарактеризувати дисперсну систему; жодна окремо взята класифікація не дає такої можливості. Проте, найчастіше використовують окремі класифікації, коли для конкретної мети визначальною є яка-небудь одна властивість дисперсної системи.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Дайте визначення колоїдної системи.
2. Назвіть ознаки колоїдного стану.
3. Що називається дисперсною фазою, дисперсійним середовищем?
4. Які особливості системи характеризують її гетерогенність, дисперсність?
5. Назвіть ознаки грубодисперсних і молекулярно-дисперсних систем.
6. Як зв'язаний ступінь дисперсності системи з розміром частинок дисперсної фази?
7. Що таке питома поверхня і як вона змінюється зі збільшенням дисперсності?
8. У яких межах перебувають розміри колоїдних частинок і їхня дисперсність?
9. Поясніть принцип класифікації дисперсних систем по агрегатному стану.
10. Що таке агрегативна стійкість дисперсних систем?
11. Чим відрізняються ліофобні системи від ліофільних?
12. Чи може існувати золь етилового спирту у водному середовищі?
13. Наведіть приклади природних дисперсних систем.
14. Чим пояснюється термодинамічна нестійкість дисперсних систем?

3. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ (ЗОЛІВ)

Колоїдні системи займають проміжне положення між істинними розчинами й грубо-дисперсними системами, що обумовлює можливість їхнього одержання диспергуванням великих частинок або конденсацією молекул. Відповідно методи одержання колоїдних систем поділяють на *диспергаційні* й *конденсаційні*.

При диспергуванні затрачається робота на утворення нової поверхні, що супроводжується збільшенням вільної поверхневої енергії системи. Залежно від виду затрачуваної енергії ці методи підрозділяються на механічні, електричні й акустичні.

Диспергаційні методи

Механічне диспергування проводять, як правило, у дві стадії. Спочатку матеріал піддають грубому *диспергуванню* в кульових або планетарних млинах до частинок розміром порядку 10^{-4} — 10^{-8} м.

Тонке здрібнювання проводять при інтенсивному перетиранні під впливом величезних зрушуваних навантажень. Так, у колоїдному млині грубо-дисперсні частинки захоплюються відцентровими силами у вузький зазор між швидко обертовим конічним ротором і статором; високодисперсна система, що утвориться, скидається в приймач.

Процеси механічного диспергування широко поширені в природі. Під впливом прибою й хвиль стирається величезна кількість мінералів прибережної смуги. Механічному здрібнюванню гірських порід при вивітрюванні сприяють дія вологи, різкі зміни температури, життєдіяльність організмів. Все це привело до утворення осадових порід - лесів, глин, кварцових дисперсій, що послужили основою культурного шару ґрунту.

Електричні методи диспергування засновані на тім, що матеріал електродів, занурених у рідке середовище, випаровують при іскровому розряді або під дією вольтової дуги. При конденсації пари речовини у електродів утвориться колоїдна система. Для одержання стабільних золів благородних металів у воду вводять добавки полімерів або ПАР, які виступають як стабілізатори.

Акустичні методи засновані на використанні спрямованого ультразвукового поля. Диспергування відбувається в результаті кавітаційного руйнування, що ефективно для не дуже міцних частинок. Цим способом вдається диспергувати азбест до первинних, дуже тонких волокон діаметром $2 \cdot 10^{-10}$ м. Метод широко застосовується при одержанні емульсій високого ступеня дисперсності.

Конденсаційні методи

Ці методи засновані на одержанні пересичених розчинів речовини дисперсної фази в дисперсійному середовищі з наступним виділенням його

у вигляді частинок колоїдних розмірів. Ці методи включають стадії утворення зародків у пересиченому розчині та їхній ріст до кристалів колоїдного розміру. Швидкість утворення зародків пропорційна відносному пересиченню:

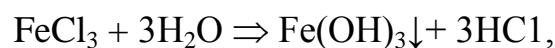
$$v = k \frac{c - L_p}{L_p}, \quad (5)$$

де c — концентрація пересиченого розчину; L_p — розчинність речовини. Величина $c - L_p$ характеризує здатність речовини виділятися з розчину, L_p — протидія виділенню речовини.

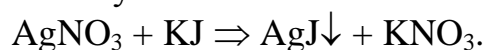
Збільшення $c - L_p$ і зменшення L_p сприяють утворенню великої кількості зародків, що приводить до одержання високодисперсної колоїдної системи. Залежно від шляху досягнення стану пересичення конденсаційні методи підрозділяються на фізичні й хімічні.

Фізична конденсація здійснюється при фазовому переході розчиненої речовини в нерозчинний стан при зміні зовнішніх умов. При конденсації пари в газоподібному середовищі утвориться туман; при спільній конденсації парів речовин, що становлять дисперсну фазу й дисперсійне середовище, або при пропущенні пари через іншу рідину одержують ліозолі. По *методу заміни розчинника* істинний розчин речовини, призначений для утворення дисперсної фази, змішують з нерозчинником. Суміш розчинника з нерозчинником (чисті речовини повинні змішуватися необмежено) стає дисперсійним середовищем для нерозчинної в ній речовини дисперсної фази. У таких умовах одержують пересичений розчин, з якого утворюються агрегати молекул - колоїдні частинки.

Методи хімічної конденсації засновані на проведенні хімічних реакцій у середовищі розчинника, при яких утворюються нерозчинні речовини (дисперсна фаза). Колоїдні розчини утворюються, якщо швидкість утворення зародків набагато перевершує швидкість їхнього росту. Для забезпечення стійкості колоїдної системи необхідна наявність стабілізаторів (продуктів реакції, електролітів, ПАР (поверхнево-активних речовин), ВМЗ (високомолекулярних з'єднань)). Практично всі типи хімічних реакцій можуть бути використані для одержання колоїдних систем, наприклад, реакція гідролізу при уливанні розчину солі в киплячу воду



або реакція подвійного обміну -



Дисперсні системи з рідкими середовищами можуть коагулювати або утворювати драглі. Як правило, процеси коагуляції й драгле-утворення оборотні, що використовується для одержання золів методом *пептизації*. Свіжоосаджений звурджений осад, отриманий, наприклад, дією електроліту на золь, знову переводять у стан золю шляхом видалення надлишку електроліту промиванням чистим дисперсійним середовищем

або при додаванні малих кількостей речовини-стабілізатора. Зовні це нагадує процес розчинення денатурованих білків під дією пепсину (звідси - термін «пептизація»). Пептизація іноді приводить до небажаних та навіть катастрофічних наслідків. Так, русла каналів, прокладених по засолених ґрунтах, незабаром після заповнення водою здуваються, і на місці каналів утворюються опуклості, що повторюють їхній рельєф. Це результат пептизації й різкого підвищення здатності глин набухати у воді.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

ТЕМА: *Одержання колоїдних розчинів різними методами*

Ціль роботи — ознайомлення з методами конденсації й пептизації.

Прилади й реактиви: колби на 100 мл, лійки, фільтри; насичений спиртовий розчин сірки; 2 %-ний розчин каніфолі або парафіну в спирті; 2 %-ний і 5 %-ний розчини FeCl_3 ; 0,1 %-ні розчини $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, CuSO_4 , HCl , NaOH ; 1 %-ний розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 1,5 %-ний розчин KMnO_4 .

Перед проведенням роботи студентові необхідно з'ясувати у викладача, які саме золі він буде одержувати.

Дослід 1. Одержання золю сірки (метод заміни розчинника)

Виконання дослід. Попередньо 2г сірки розчиняють в 100 мл етилового спирту або 100 мл ацетону.

У пробірку наливають 10 — 15 мл води й додають по краплях (не більше 1 мл) спиртового або ацетонового розчину сірки.

Опишіть властивості отриманого гідрозолю (його кольори у прохідному та бічному висвітлюванні). Роль стабілізуючої речовини виконують, очевидно, незначні домішки, наявні в сірці.

Дослід 2. Одержання золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (реакція гідролізу)

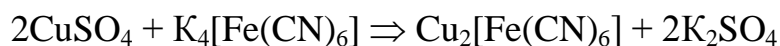
Виконання дослід. У конічній колбі нагрівають до кипіння 100 мл дистильованої води. Не знімаючи колби, вимикають обігрів і невеликою струминкою вливають піпеткою в киплячу воду 5 мл 2 %-ного розчину FeCl_3 .

Утвориться гідрозоль $\text{Fe}(\text{OH})_3$ інтенсивного червоно-коричневого колір, стабілізований хлоридом заліза. Золь повинен бути зовсім прозорим у мінливому світлі. Порівняйте кольори золю з кольорами вихідного розчину хлориду заліза. Напишіть формулу міцели.

Дослід 3. Одержання золю $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

- гексаціаноферат (II) міді (реакція подвійного обміну)

Виконання дослід. До 20 мл 0,1 %-ного розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ доливають 1 мл 1 %-ного розчину CuSO_4 . Отриманий золь має коричнево-червоний колір:



Напишіть формули міцел, якщо: а) в надлишку CuSO_4 ; б) в надлишку $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Дослід 4. Одержання золю діоксиду мангану
(реакція відновлення)

Виконання досліду. KMnO_4 відновлюється натрію тіосульфатом до MnO_2 :



У конічну колбу піпеткою вносять 5 мл 1,5 %-ного розчину KMnO_4 та розбавляють дистильованою водою до 50 мл. Потім у колбу додають по краплях 1,5 — 2,0 мл 1 %-ного розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Виходить вишнево-червоний золь діоксиду мангану.

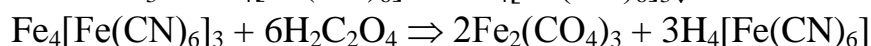
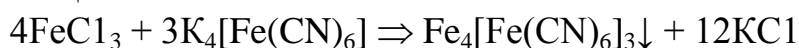
Напишіть формулу міцели (стабілізатор KMnO_4).

Дослід 5. Одержання золю берлінської лазурі

[гексаціаноферат (II) заліза (III)] методом пептизації

Виконання досліду. До 5 мл 2 %-ного розчину хлориду заліза додають 1 мл насиченого розчину гексаціаноферата (II) калію $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Отриманий осад берлінської лазурі відфільтровують і промивають дистильованою водою. Потім осад на фільтрі обробляють 0,1М щавлевою кислотою. Фільтрат збирають. При одержанні берлінської лазурі протікають реакції:



Напишіть формулу міцели берлінської лазурі, з огляду на переважну адсорбцію багатовалентного іона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

ТЕМА: Визначення знака заряду колоїдних частинок

Ціль роботи — ознайомлення з методами визначення знака заряду частинок (гранул міцел) золів.

Прилади й реактиви: колби на 100 мл, хімічні склянки на 50 мл, фільтрувальний папір (товстий, пухкий), штатив, дерев'яна планка; 0,005М розчини KJ і AgNO_3 .

Виконання роботи. Реакцією обміну можна одержати золь із позитивно й негативно зарядженими частинками. Прикладом такого золю служить золь AgI .

Необхідно взяти три конічні колби.

У першій колбі попередньо проводять титрування розчину KJ розчином AgNO_3 для встановлення еквівалентних кількостей реагуючих речовин. Для цього в колбу вносять 10 мл розчину KJ й повільно, по краплях, при інтенсивному перемішуванні з бюретки доливають 0,005М розчин AgNO_3 . При досягненні еквівалентних кількостей реагуючих

речовин у колбі утвориться *жовто-зелений* пластівчастий осад AgI . Об'єм розчину AgNO_3 , що відповідає цій крапці, записують у журнал спостережень.

У другу колбу до 10 мл такого ж розчину KI доливають розчин AgNO_3 на 2 мл менше, ніж встановлені еквівалентні об'єми.

У третю колбу з 10 мл розчину KI при перемішуванні швидко вносять розчин AgNO_3 на 2 мл більше, ніж встановлені еквівалентні об'єми.

Дослід 1. *Метод електрофорезу*

Золі, отримані в другій і третій колбі, поміщають в U-подібні трубки, уводять в обидва коліна кожної трубки електроди й протягом 5 хв проводять електрофорез. По просвітлінню золю біля одного електрода й відкладенню дисперсної фази на іншому електроді визначають знак заряду частинок золю.

Дослід 2. *Метод гальванопари*

У склянку з досліджуванним золем поміщають гальванопару – спаяні пластинки цинку й міді. Через 5 – 10 хв біля одного з електродів можна спостерігати світлу смужку золю. Просвітління золю біля цинкової пластинки свідчить про те, що частки золю мають заряд позитивного знака, біля мідної - негативного.

Дослід 3. *Метод капілярного аналізу*

У забарвлених золях можна визначити знак заряду колоїдних частинок скориставшись методом капілярного аналізу.

Деякі речовини (целюлоза, скло, шовк і т.д.) при зануренні у воду заряджаються негативно. На цьому явищі заснований метод капілярного аналізу. Як така заряджена поверхня, може бути використана поверхня капілярів фільтрувального паперу. При зануренні у воду шматка фільтрувального паперу целюлозні стінки капілярів заряджаються негативно, а прилягаюча до них вода - позитивно. Якщо у воді перебувають заряджені колоїдні частинки, то пересування їх можливо тільки тоді, коли вони заряджені негативно. При цьому вода звичайно піднімається по паперу значно вище, ніж колоїдні частинки.

Виконання роботи. Забарвлені золі, наприклад золі гідроксиду заліза й берлінської лазурі, наливають приблизно по 5 – 10 мл у маленькі склянки й опускають у них по вузькій однаковій смужці фільтрувального паперу ($1,5 \cdot 10 \text{ см}^2$). Смужка паперу не повинна торкатись стінок склянки. Верхній кінець смужок прикладають до дерев'яної планки, що закріплена в лапці штативу. Через 40 — 50 хв замірюють висоту підймання води та колоїдних частинок гідроксиду заліза та берлінської лазурі, по неї визначають знак заряду частинок цих золів.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Що обумовлює можливість одержання колоїдних систем різного ступеню дисперсності?
2. Назвіть основні методи одержання колоїдних систем.
3. Поясніть механізми утворення колоїдних систем у природних умовах.
4. У чому сутність стабілізування колоїдної системи? Які речовини можуть виступати в ролі стабілізаторів?
5. Назвіть диспергаційні методи одержання колоїдів і поясніть в чому їхня сутність.
6. У чому сутність одержання золів електричним методом?
7. У чому сутність одержання золів акустичним методом?
8. Назвіть конденсаційні методи одержання колоїдів і поясніть в чому їхня сутність.
9. Як можна визначити швидкість утворення зародків колоїдних частинок?
10. Поясніть механізм фізичної конденсації при утворенні колоїдних систем.
11. У чому сутність одержання золів методом заміни розчинника?
12. Поясніть механізм хімічної конденсації при утворенні колоїдних систем.
13. Які хімічні реакції можуть бути використані для одержання золів хімічною конденсацією? Наведіть приклади.
14. У чому сутність одержання золів методом пептизації?

4. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Проходження світла через оптично однорідне середовище супроводжується зниженням його інтенсивності за рахунок *поглинання* й *розсіювання*. При поглинанні світлова енергія переходить у теплову, а при розсіюванні відбувається тільки зміна напрямку поширення світлових променів. Оптичні явища винятково важливі для вивчення й характеристики мікрогетерогенних систем. Застосування оптичних методів дозволяє вести спостереження за дисперсними системами, за їхньою зміною під впливом різних факторів, визначати концентрацію, розміри й форму частинок, поведження окремих частинок і їхніх груп.

Поглинання світла дисперсними системами

Відповідно до закону Ламберта, зменшення інтенсивності світла d при проходженні через шар речовини пропорційно інтенсивності падаючого світла I і товщині шару dl :

$$-d = k \cdot I \cdot dl. \quad (6)$$

Якщо розділити змінні й провести інтегрування рівняння (6) у межах I_0 , I_{np} і 0, l , то одержимо світлопоглинання в шарі речовини кінцевої товщини l :

$$\ln \frac{I_0}{I_{np}} = k \cdot l, \quad \text{или} \quad I_{np} = I_0 \cdot e^{-k \cdot l}, \quad (7)$$

де I_{np} — інтенсивність прохідного, I_0 — падаючого світла.

Фізичний зміст *коефіцієнта екстинкції* k визначимо, прийнявши, що шар має таку товщину l_e що $I_o = e I_{np}$, тобто цей шар послабляє інтенсивність падаючого світла в e раз; тоді

$$\ln \frac{I_o}{I_{np}} = 1 \quad \text{и} \quad k = \frac{1}{l_e} \text{ м}^{-1}.$$

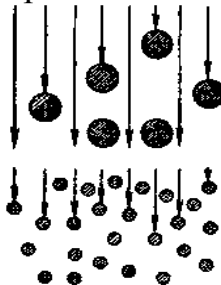
Товщину l_e називають *середньою глибиною проникнення світла*. Чим більше l_e , тим прозоріше речовина; так, для води l_e становить 0,42 м, а для золота — $1 \cdot 10^{-8}$ м.

Підвищення концентрації з поглинаючої речовини приводить до відповідного збільшення світлопоглинання:

$$\ln \frac{I_o}{I_{np}} = k \cdot c \cdot l, \quad \text{или} \quad I_n = I_o \cdot e^{-k \cdot c \cdot l} \quad (8)$$

Відповідно до рівняння (8) (закон Ламберта — Бера), при $c = 0$ світлопоглинання спостерігатися не повинне, однак, якщо товщина шару чистого середовища досить велика, то відповідно до рівняння (7) інтенсивність світла зменшується. Тому закон Ламберта - Бера справедливий тільки для розведених відносно тонких шарів.

Зменшення інтенсивності світла при проходженні через систему, що представляє собою суміш прозорих для світла частинок середовища й непрозорих частинок другого компонента, пов'язане зі зменшенням наскрізних просвітів (мал. 2), через які здатне проходити світло.



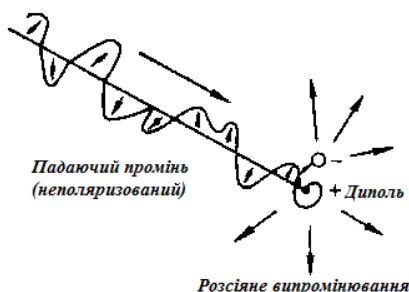
Мал. 2. Схема, що пояснює екрануючу дію частинок дисперсної фази при збільшенні ступеня дисперсності.

Розсіювання світла дисперсними системами

Для мікрогетерогенних систем найбільш характерним оптичним явищем є *розсіювання світла*, уперше описане М. Фарадеєм (1857). При бічному висвітленні колоїдні системи опалесцирують, хоча в прохідному світлі можуть виглядати прозорими. Це явище докладно досліджував Дж. Тиндаль (1868-1894), по імені якого воно одержало назву «ефект Тиндаля».

Відповідно до поглядів Дж. Релея (1889—1894), джерелом вторинних світлових хвиль, що обумовлюють виникнення розсіяного світла, є індуковані диполі, що випускають у всіх напрямках світло такої ж довжини хвилі, що й падаючий. У частинках діелектрика електрична

складова змінного електромагнітного поля світлової хвилі викликає зсув центрів ваги позитивних і негативних зарядів друг щодо друга — індукцію. Періодична зміна розподілу зарядів (змушені електричні коливання) перетворює молекули й частинки в диполь-електричний випромінювач електричних хвиль. Таке випромінювання диполів називають *розсіяним* (мал. 3).



Мал. 3. Схема розсіяного випромінювання диполів

Поляризація діелектрика в об'ємі частинки, що складається з безлічі неполярних молекул, визначається як результуючий момент всіх диполів.

Якщо на частинку падає поляризоване світло, то кутова залежність інтенсивності світла I_p , розсіяного однією ізотопною частинкою, виражається, по Релею, таким способом:

$$I_p = I_o \frac{16\pi^4 \alpha^2 \sin^2 \Theta}{R^2 \lambda^4}$$

де $\alpha = \beta N_V$ — поляризованість діелектрика (N_V — число молекул в одиниці об'єму частинки дисперсної фази); β — поляризованість диполію.

Величина I_p під кутом Θ пропорційна інтенсивності падаючого світла I_o , обернено пропорційна квадрату відстані R до крапки, де вимірюється інтенсивність, і четвертому ступеню довжини хвилі світла λ .

Використовуючи співвідношення,

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi N_V \alpha$$

що єднає поляризованість з діелектричною проникністю речовини ε , а також взаємозв'язок діелектричної проникності з показником переломлення $\varepsilon = n^2$, одержимо

$$I_p = I_o \frac{9\pi^2 \sin^2 \Theta}{R^2 \lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_o^2}{n^2 + 2} \right)^2 \cdot \nu^2 \quad (9)$$

де $\nu = 1/N_V$ — об'єм частинки.

Розсіювання поляризованого світла в колоїдних системах із чисельною концентрацією частинок (описується рівнянням

$$I_p = I_o \frac{9\pi^2 \sin^2 \Theta}{R^2 \lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_o^2}{n^2 + 2n_o^2} \right)^2 \cdot \nu \cdot \nu^2, \quad (10)$$

у якому враховується показник заломлення дисперсійного середовища n_o .

Сумарне розсіювання при висвітленні системи неполяризованим світлом описується вираженням:

$$I_p = I_o \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_o^2}{n^2 + 2n_o^2} \right)^2 \cdot \nu \cdot \nu^2 \quad (11)$$

Рівняння (10) і (11) є математичним вираженням закону розсіювання світла Релея. Вони строго виконуються для розведених дисперсних систем із частинками кулястої форми, що складаються з діелектрика й не володіють специфічним світлопоглинанням; лінійний розмір частинок d повинен бути набагато менше довжини хвилі падаючого світла ($d \leq \lambda/10$).

У стаціонарних умовах виміру величин Θ , n , n_o , R і λ постійні, що дозволяє істотно спростити вираження (11) закону Релея. Прийемо, що

$$\frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_o^2}{n^2 + 2n_o^2} \right)^2 = k$$
$$I_p = I_o k \cdot \nu \cdot \nu^2 \quad (12)$$

Закономірності (10) і (11) для залежності інтенсивності розсіяного світла від розміру частинок перестають виконуватися зі збільшенням розміру останніх. Показник ступеня при λ стає менше 4 і інтенсивність розсіяного світла зростає, коли розмір частинок досягає або стає більше λ ($d \geq \lambda$). Світлорозсіювання переходить у відбиття світла, що не залежить від довжини світлової хвилі. Інтенсивність розсіяного світла зменшується. Тому явище розсіювання світла в максимальній мірі проявляється в колоїдних розчинах, а спостереження опалесценції служить чутливим методом виявлення колоїднодисперсного стану речовини.

Розсіяне відбиття

Розсіяне відбиття характерно для відносно грубо-дисперсних суспензій, емульсій, аерозолів, а також для матових поверхонь. Розсіяне відбиття світлових променів іде безладно від частинок, розмір яких більше довжини хвилі падаючого світла. Для грубо-дисперсних систем на випромінювання, відбите від плоских поверхонь частинок, накладається істинне розсіювання - вторинне випромінювання дипольної природи. Для таких систем це вторинне розсіяне випромінювання зосереджене, головним чином, у напрямку падаючого випромінювання й супроводжується багаторазовим розсіюванням на внутрішніх ділянках системи, причому частина випромінювання виходить назовні. Завдяки розсіяному відбиттю світла, тіла, що не світяться самостійно, стають видимими (папір, гіпс, порошки, скло, тканини організмів і т.д.).

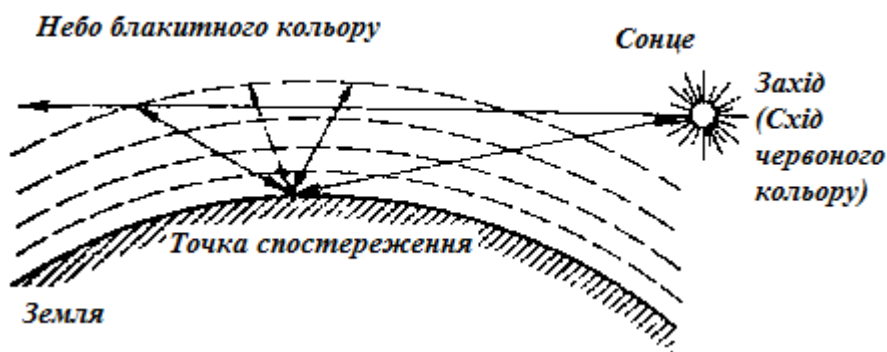
Забарвлення дисперсних систем

Забарвлення системи визначається спектральною сполукою минаючого світла при прямому спостереженні відбитого світла або розсіяного - при бічному.

Так, хлорофіл поглинає червоно-хвильову частину спектра білого світла, тому в тонкому шарі він забарвлений у зелені кольори. Але при проходженні світла через товстий шар хлорофілу або його розчину кольори змінюється на червоний, тому що короткохвильова частина спектра сильніше розсіюється часточками хлорофілу й минаюче світло збагачується довгохвильовими променями. Дисперсні системи білих кольорів (золі каніфолі й сірки, молоко, суспензія мела й т.п.) відбивають або розсіюють промені світла всіх частин спектра, а чорного (туш, сажа, платинова чернь і ін.) - поглинають практично все падаюче світло.

Однак безбарвні золі також мають своє забарвлення. Це викликано тим, що, відповідно до закону Релея, світлорозсіювання обернено пропорційно довжині хвилі падаючого світла в четвертому ступені. Отже, чим коротше довжина світлової хвилі, тим інтенсивніше розсіюється світло, тим сильніше збагачується минаюче світло довгохвильовими частинами спектра. Тому при прямому висвітленні такі золі здобувають жовтувате фарбування, а якщо концентрація досить висока або товщина шару велика - червону. При бічному спостереженні розсіяне світло має блакитне фарбування.

З явищем світлорозсіювання зв'язані кольори неба й світил: на заході й при сході сонце червоне, тому що ми дивимось на нього через товщу атмосфери, що є дисперсією, а опівдні небо, особливо вдалині від зеніту, блакитне, це —розсіяне тією же дисперсією короткохвильове світло (мал. 4).



Мал. 4. Схема, що пояснює забарвлення атмосфери.

Дисперсії металів у твердих прозорих середовищах (оксиди кремнію й алюмінію) обумовлюють величезну різноманітність мінералів. Так, рубіну надають забарвлення незначні домішки колоїдного золота або оксидів заліза, смарагду - сполуки хрому. Для одержання штучного рубіна досить диспергувати кілька грамів золота в тонні розплавленого кварцу.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

ТЕМА: *Оптичні властивості колоїдних систем*

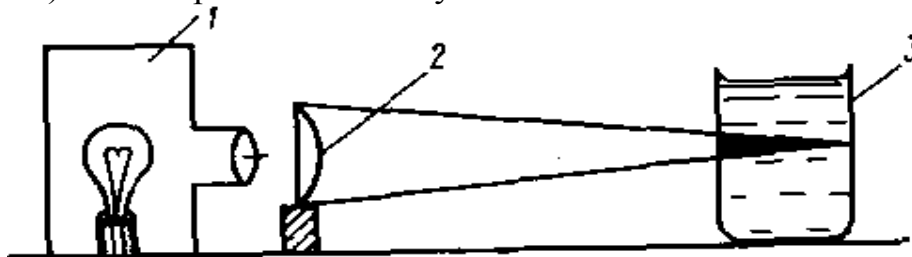
Дослід 1. *Явище опалесценції*

Ціль роботи — установлення типу системи (істинна або колоїдна) за допомогою конуса Тиндалю, а також ефекту опалесценції або флуоресценції.

Прилади й реактиви: оптична лава, плоскі кювети; золі – $\text{Fe}(\text{OH})_3$, сірки; розчини – еозину, флуоресцеїну, сульфату міді, дихромату калію.

Виконання досліду. Пронумеровані кювети (кращими кюветами є кювети із плоскопаралельними стінками) заповнюють досліджуваними системами: 1) тютюновий дим; 2) золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 3) золь сірки; 4) розчин еозину; 5) аміачний розчин флуоресцеїну; 6) розчин CuSO_4 ; 7) розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Кювети з досліджуваними системами по черзі ставлять на оптичну лаву (мал. 5) і спостерігають їх збоку.



Мал. 5. Оптична лава:

1 — кожух із джерелом світла й діафрагмою; 2 — лінза;
3 — кювети з досліджуваною системою

В істинних, не флуоресціюючих розчинах конуса Тиндалю не буде. Для того щоб відрізнити колоїдні системи від істинних розчинів флуоресціюючих речовин, на шляху променя світла ставлять різні світлофільтри. Забарвлення світлового конуса у випадку колоїдних систем змінюється залежно від світлофільтра. У розчинах флуоресціюючих речовин забарвлення конуса або не змінюється, або при певному світлофільтрі (якому?) конус зникає. Пояснить спостережувані явища.

Дослід 2. *Визначення розміру частинок колоїдного розчину сірки*

Ціль роботи — перевірка застосовності рівняння Релея для визначення розміру частинок сірки, що утворюються при одержанні колоїдного розчину сірки методом заміни розчинника.

Якщо золь білих кольорів і не поглинає світло, то ослаблення світла викликається тільки розсіюванням. У цьому випадку коефіцієнт поглинання k у рівнянні (7) замінюється коефіцієнтом розсіювання τ (мутність розчину) і рівняння (7) можна перетворити до вигляду:

$$\ln \frac{I_o}{I_{i\delta}} = 2,3 \lg \frac{I_o}{I_{i\delta}} = 2,3 D = \tau \cdot l,$$

де $D = 2,3 \lg \frac{I_o}{I_{i\delta}}$ — оптична густина розчину.

Приймаючи, що частинки білого золю сірки сферичні, тобто їхній об'єм v визначається виразом

$$v = \frac{4\pi \cdot r^3}{3},$$

де r — радіус часток,

можна добуток $(v \cdot \nu)$ в рівнянні Релея (11) враховувати рівним загальному об'єму дисперсної фази в одиниці об'єму розчину та вагова концентрація частинок сірки у розчині встановить $C = v \cdot \nu \cdot \rho$ (де ρ — густина сірки).

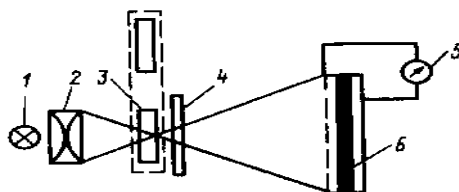
Тоді, з рівняння Релея (11) легко одержати

$$r = \frac{\lambda}{\pi} \cdot \sqrt[3]{2,3 \cdot D \cdot \rho \cdot \lambda / 32 \cdot \pi \cdot l \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2} \cdot C \quad (13)$$

Виведена тут формула застосовна для визначення розміру колоїдних частинок лише в тому випадку, коли залежність мутності розчину (оптичної густини його) має лінійну залежність від концентрації. При значному збільшенні концентрації розчину виникає повторне розсіювання світла колоїдною системою й рівняння Релея не буде виконуватися.

Прилади й реактиви: фотоелектричний колориметр, колби на 25 мл, піпетки, золь сірки (методику одержання див. у лабораторній роботі №1, дослід 1).

Фотоелектричні колориметри бувають різних конструкцій. Найбільш прості у застосуванні фотоколориметри типу КФ; принципова схема приладу представлена на мал. 6.



Мал. 6. Принципова схема фотоколориметра

Світловий пучок (мал. 6) від джерела (лампа) 1 іде через конденсатор 2 у досліджувану систему, що перебуває в одній з кювет 3, світлофільтр 4 і попадає на фотоелемент 6. Результати вимірів реєструють гальванометром 5.

Принцип вимірів оптичної густини полягає в тому, що спочатку роблять установку гальванометра на нуль, поміщаючи у світловий потік кювету з дистильованою водою. Потім у світловий потік уводять кювету з досліджуваною системою. Це викликає відхилення стрілки гальванометра,

тому що на фотоелемент падає світло іншої інтенсивності. По шкалі гальванометра можна встановити величину оптичної густини.

Виконання досліду. 5 мл розчину сірки в етиловому спирті або ацетоні повільно при інтенсивному перемішуванні додають до 500 мл води. Для визначення розміру частинок дисперсної фази в пронумерованих мірних колбах ретельно змішують певні об'єми золю й дистильованої води (див. табл. 3)

Таблиця 3

Колба №	1	2	3	4
Золь сірки, мл	5	10	15	20
Дистильована вода, мл	20	15	10	5
Концентрація дисперсної фази, г/мл				
Оптична густина, D				

Концентрацію (г/мл) дисперсної фази розраховують по формулі:

$$C_i = \frac{C_0 \cdot V_i}{25},$$

де C_0 – концентрація вихідного золю, що становить $2 \cdot 10^{-4}$ г/мл;

V_i – об'єм вихідного золю.

Оптичну густина (D) кожного розчину вимірюють на фотоколориметрі в кюветі $l = 30$ мм при довжині хвилі світла $\lambda = 540$ нм.

По даним розрахунку концентрацій і вимірів D будують графік залежності $D = f(C)$, відкладаючи на осі абсцис значення концентрації (C) дисперсної фази, а на осі ординат – оптичну густина (D) розчину.

Розрахунок розміру частинок сірки за формулою (13) проводять для будь-якої крапки на лінійній ділянці графіка $D = f(C)$. У розрахунках приймають $\rho_{\text{сірки}} = 2,07$ г/см³; $n_1 = 1,96$; $n_2 = 1,33$.

Розрахувавши розмір частинок сірки $d = 2r$, визначте показник дисперсності (ρd) для дослідженої колоїдної системи й порівняйте з даними шкали дисперсності В. Оствальда (див. табл. 1).

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Поясніть причину зниження інтенсивності минаючого світла за рахунок поглинання його колоїдною системою.
2. У чому складається фізичний зміст коефіцієнта екстинкції в рівнянні Ламберта?
3. Що називають середньою глибиною проникнення світла?
4. Для яких колоїдних систем справедливий закон Ламберта - Бера?
5. Поясніть суть явища, що одержало назву «ефект Тиндаля». Що таке опалесценція?
6. Поясніть причину зниження інтенсивності минаючого світла за рахунок розсіювання його колоїдною системою.
7. Поясніть розсіювання світла колоїдною системою з погляду Дж. Релея.
8. Для яких колоїдних систем справедливий закон розсіювання світла Релея? Проведіть аналіз математичного виразу цього закону.

9. Для яких колоїдних систем характерно розсіяне відбиття світла? У чому суть цього явища?
10. У чому причина різного забарвлення дисперсних систем? Приведіть приклади.
11. Як відрізнити опалесцентний розчин від флуоресціюючого? Який розчин варто вважати істинним?
12. Що таке оптична густина розчину? Як можна неї виміряти?
13. Поясніть принцип роботи фотоелектричного колориметра?
14. Поясніть, як за допомогою фотоелектричного колориметра визначити розмір частинок колоїдного розчину.
15. Поясніть, як за допомогою фотоелектричного колориметра визначити концентрацію колоїдного розчину.

5. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА. АДСОРБЦІЯ

Поверхня розділу фаз у колоїднодисперсних системах надзвичайно розвинена, а вільна поверхнева енергія в них досягає величезних значень. Тому багато специфічних властивостей мікрогетерогенних систем зв'язані, насамперед, з явищами, що протікають на межі розділу фаз, а напрямок і характер змін, що відбуваються в таких системах, визначаються прагненням поверхневої енергії до зменшення.

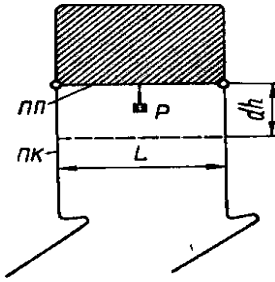
Вільна поверхнева енергія

Здатність вільної поверхневої енергії виконувати роботу демонструється дослідом Дюпре (мал. 7). По дротовому каркасі ПК вільно переміщається легка дротова планка ПП. Перевернемо каркас із планкою й опустимо його верхню частину в мильний розчин, у який (для кращого розчинення мила) додано трохи краплі гліцерину. Повернемо прилад у колишне положення — дріт залишиться у верхній частині каркаса. На петлю в середині планки навісимо такий вантаж, під дією якого планка почне опускатися, причому між планкою й каркасом утвориться мильна плівка. Якщо вага вантажу разом з вагою рухливого дроту дорівнює P , а відстань, на яке цей дріт опустився, — dh , то зроблена робота становить $A = Pdh$. При цьому поверхня плівки збільшилася на $\Delta s = 2Ldh$, де L — довжина дроту, а множник «2» уводиться через те, що плівка двостороння. Відповідно вільна поверхнева енергія системи збільшиться на

$$\Delta G = \sigma \cdot \Delta s = 2\sigma \cdot Ldh.$$

Робота оберненого процесу дорівнює зміні вільної енергії системи:

$$Pdh = 2\sigma \cdot Ldh, \quad \text{звідки} \quad \sigma = P/2L, \text{ н} \cdot \text{м}^{-1}. \quad (14)$$



Мал. 7. Схема дослідів з рамкою Дюпре.

Якщо тепер вантаж зняти, то дріт знову займе крайнє верхнє положення, він як би підтягнеться нагору. Цю стягуючу силу, віднесену до одиниці довжини контуру поверхні, було названо *поверхневим натягом* (σ).

Оскільки числові значення питомої вільної поверхневої енергії й поверхневого натягу в рівноважних системах рівні, цими термінами користуються як синонімами. Перехід від розмірності енергії, віднесеної до одиниці площі (джоуль на квадратний метр – Дж/м²), до розмірності сили, віднесеної до одиниці довжини (ньютон на метр – Н/м), здійснюється розподілом і чисельника, і знаменника на одиницю довжини.

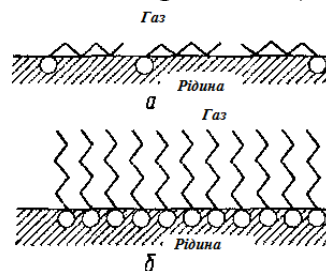
Підвищення температури супроводжується послабленням міжмолекулярної взаємодії. Поблизу критичної температури ($T_{кр}$) розходження у властивостях співіснуючих рідких і газоподібних фаз зникають, зникає й поверхня розділу.

Отже, при $T = T_{кр}$ $\sigma = 0$. При $T < T_{кр}$ σ практично лінійно зменшується з підвищенням температури.

Адсорбція на межі розділу фаз рідина - газ

Прагнення вільної поверхневої енергії прийняти мінімальне значення здійснюється не тільки шляхом зменшення поверхні (s) розділу фаз, але й зниженням питомої вільної поверхневої енергії σ . Цього можна досягти дією деяких речовин. Речовини, що знижують поверхневий натяг, називаються *поверхнево-активними* (ПАР).

Для межі розділу вода — повітря в якості ПАР виступають органічні сполуки дифільної природи. Полярну частину молекули позначимо кружком, неполярну — зигзагом або рисою (мал. 8).



Мал. 8. Орієнтація дифільних молекул на межі розділу вода - повітря:

а — у розведених моношарах (двовимірний газ); *б* — при повному заповненні моношару (конденсований двовимірний стан).

Полярні групи мають більшу спорідненість до води, а неполярні виштовхуються у слабополярне середовище (повітря, вуглеводень). Тому на межі полярного й неполярного середовищ молекули ПАР орієнтуються таким чином, щоб їхня взаємодія із двома середовищами привела до максимального виділення енергії - полярні групи залишаються у воді, а неполярний радикал звертається в газову фазу.

Оскільки молекули ПАР мають досить великі, але слабо взаємодіючі між собою неполярні частини, міжмолекулярна взаємодія ПАР менша, ніж води. Отже, $\sigma_{\text{ПАР}}$ завжди менше $\sigma_{\text{води}}$. У результаті теплового руху деякі молекули ПАР можуть потрапити на поверхню розділу вода — повітря. При цьому поверхневий натяг виявиться менше, ніж у чистій воді, і менш полярні молекули ПАР частково або повністю витиснуть у поверхневому шарі полярні молекули води. Такий мимовільний процес концентрування речовини на границі розділу фаз називається *адсорбцією*.

Величина адсорбції визначається різницею концентрацій *адсорбата* в поверхневому шарі й дотичних фазах і позначається буквою Γ . Вимірюється вона в кіломолях на квадратний метр ($\text{кмоль}/\text{м}^2$). Зв'язок між величиною адсорбції (Γ), поверхневим натягом (σ) і концентрацією розчиненої адсорбуючої речовини (C) виражається *рівнянням Гіббса*:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \left(\frac{d\sigma}{dC} \right) \quad (15)$$

Для ПАР адсорбційна здатність визначається *поверхневою активністю* Σ — зміною поверхневого натягу при введенні перших порцій ПАР

$$\Sigma = - \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0} \quad (16)$$

Зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала розчинність дифільних молекул у воді зменшується, тому енергетичний вигравш при переході їх на поверхню розділу фаз зростає. Відповідно до *правила Дюкло — Траубе*, поверхнева активність на границі фаз водний розчин — газ у гомологічних рядах органічних речовин дифільної природи тим більше, ніж більша довжина вуглеводневого радикалу; при кімнатній температурі вона збільшується в середньому в 3,2 рази на кожен атом групи CH_2 , тобто $\Sigma_{n+1}/\Sigma_n \approx 3.2$, де n — число атомів вуглецю в аліфатичному радикалі молекули ПАР. Отже, при малих концентраціях розчину всі групи CH_2 рівноцінні, тобто займають стосовно поверхні однакове положення, взаємодіючи з нею з однаковою енергією. Це можливо тільки при горизонтальному розташуванні вуглеводневих радикалів на поверхні (*мал. 8, а*). Величину адсорбції ПАР можна знайти із залежності $\sigma = f(C)$, що (як буде показано нижче) легко визначається експериментально.

В 1908 р. Б. Шишковський запропонував рівняння, що зв'язує поверхневий натяг з концентрацією розчинів ПАР:

$$\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 B \ln \left(\frac{C}{A} + 1 \right), \quad (17)$$

де B — безрозмірна константа, приблизно однакова для всіх членів гомологічних рядів ПАР, молекули яких мають одну функціональну групу; $1/A$ — константа, що при постійній температурі залежить від довжини вуглеводневого радикала.

Проведемо диференціювання рівняння (17)

$$-\frac{d\sigma}{dC} = \frac{\sigma_0 B}{C + A}$$

і підставимо отримане значення похідної в рівняння Гіббса; після перетворень одержимо

$$\Gamma = \frac{\sigma_0 B}{RT} \cdot \frac{(1/A) \cdot C}{1 + (1/A) \cdot C}.$$

Позначивши постійні $\sigma_0 B/RT$ через Γ_∞ , а $1/A$ — через b , одержимо рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (18)$$

де Γ_∞ — константа, що характеризує граничну адсорбцію речовини в поверхневому шарі.

При досить великих концентраціях розчину поверхневий шар повністю насичений молекулами ПАР, тому поверхневий натяг розчину досягає мінімального, а адсорбція - максимального значення.

Визначення констант у рівнянні Ленгмюра проводять графічним методом, перетворивши його в рівняння прямої в координатах $C/\Gamma - C$.

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot b} + \left(\frac{1}{\Gamma_\infty} \right) \cdot C \quad (19)$$

Котангенс кута нахилу прямої до осі абсцис дорівнює Γ_∞ , а відрізок, що відтинає на осі ординат, $C/\Gamma_\infty \cdot b$.

З величини граничної адсорбції Γ_∞ визначимо площу q (у квадратних метрах), що доводиться на одну молекулу ПАР в поверхневому шарі. Оскільки Γ_∞ являє собою кількість молів на 1 м^2 поверхні, число адсорбованих молекул складе $\Gamma_\infty N_A$ (N_A — число Авогадро), звідки

$$q = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A} \quad (20)$$

Товщина адсорбційного шару δ дорівнює

$$\delta = \frac{\Gamma_\infty M}{\rho} \quad (21)$$

де M — молекулярна маса адсорбату; ρ — густина адсорбованої речовини, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

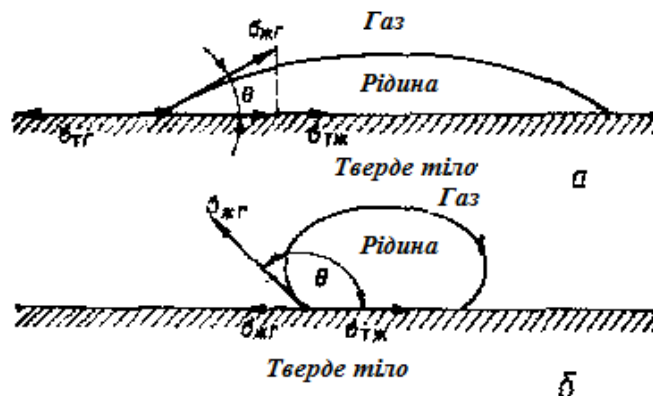
Гранична адсорбція Γ_∞ не залежить від довжини вуглеводневого радикала. Тому площа, займана молекулою ПАР у насиченому

поверхневому шарі, постійна для всіх членів даного гомологічного ряду. Товщина шару δ закономірно зростає зі збільшенням числа атомів вуглецю в аліфатичному радикалі молекули при вертикальній орієнтації молекул ПАР в насичених моношарах, названих «частоклом Ленгмюра» (див. мал. 8, б).

Явище змочування

Поводження краплі рідини на поверхні твердого тіла залежить від інтенсивності взаємодій всіх речовин, що утворюють у системі межі розділу фаз,— твердого тіла (Т), рідини (Р) і газу (Г) або іншої, що не змішується з першою, рідиною. Поверхня краплі рідини, що контактує з газовою фазою або іншою, менш полярною, рідиною, утворює з поверхнею твердого тіла *крайовий кут змочування* Θ (мал. 9).

Кут Θ виміряється завжди з боку більш полярної рідини. Периметр змочування (окружність краплі на поверхні твердого тіла) є межою взаємодії всіх трьох середовищ — твердої, рідкої, газоподібної (або іншої рідини). Ці середовища розділені поверхнями, кожна з яких характеризується своєю питомою вільною поверхневою енергією $\sigma_{ТГ}$, $\sigma_{ГЖ}$, $\sigma_{ЖГ}$ на межах розділу тверде тіло — газ, тверде тіло — рідина й рідина — газ відповідно.



Мал. 9. Схема, що ілюструє змочування (а) і незмочування (б) твердого тіла рідиною.

У кожній крапці межі зіткнення трьох фаз по периметру змочування на одиницю довжини діють сили $\sigma_{ТГ}$, $\sigma_{ГР}$ і $\sigma_{РГ}$, позначені на мал. 9 векторами, спрямованими по дотичній до відповідної поверхні розділу. Коли векторна сума цих сил дорівнює нулю, установлюється рівноважний крайовий кут Θ . Сили $\sigma_{ТГ}$ і $\sigma_{ТР}$ діють у площині поверхні твердого тіла, сила $\sigma_{РГ}$ спрямована до поверхні під кутом Θ . Оскільки крапка додатка всіх розглянутих сил може переміщатися тільки по поверхні й не може від неї відірватися, у площині поверхні твердого тіла діє частина сили $\sigma_{РГ}$, рівна проекції $\sigma_{РГ}$ на площину, а саме $\sigma_{РГ} \cos \Theta$. У стані рівноваги

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos \Theta \quad (22)$$

звідки

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}} \quad (23)$$

Величина $\cos \Theta$ характеризує здатність рідини змочувати дану поверхню твердого тіла. Якщо молекули рідини взаємодіють із молекулами твердого тіла сильніше, ніж між собою, то рідина змочує поверхню, і $1 > \cos \Theta > 0$ (мал. 9, а). При дуже сильній взаємодії із твердою поверхнею рідина розтікається по всій доступній поверхні, аж до утворення мономолекулярного шару, наприклад, при контакті води з очищеною поверхнею скла. Це повне змочування.

Якщо молекули рідини взаємодіють один з одним значно сильніше, ніж з молекулами твердого тіла, то рідина погано змочує поверхню, тоді $0 > \cos \Theta > -1$ (мал. 9, б).

Зі зменшенням $\sigma_{рг}$ збільшується $\cos \Theta$, тому рідини з меншим поверхневим натягом краще змочують різні поверхні. Так, вуглеводні ($\sigma_{рг} = 20 — 30 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$) змочують практично всі тверді тіла; вода ($\sigma_{рг} = 73 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$) змочує тільки метали, скло, неорганічні солі; ртуть ($\sigma_{рг} = 480 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$) змочує лише деякі метали.

Збільшення члена $\sigma_{тг}$ у рівнянні Юнга (23) приводить до збільшення значень $\cos \Theta$ — рідини краще змочуються тіла з більшим значенням питомої вільної поверхневої енергії. Так, вода добре змочує полярні поверхні й погано — поверхні речовин неполярної природи $\sigma_{тг} \leq \sigma_{H_2O}$.

Змочування двома рідинами, що не змішуються, має деякі особливості. Між рідинами відбувається конкуренція, що визначається співвідношенням міжмолекулярних сил у системі. Чим сильніше взаємодія молекул рідини з молекулами твердого тіла, тим краще тіло змочується цією рідиною. Тому тверде тіло добре змочується рідиною, для якої різниця полярності із твердим тілом менше; ця рідина, по П. А. Ребиндеру, має *вибіркове змочування* стосовно даної поверхні.

Поверхні, що змочуються водою ($\cos \Theta > 0$), називають *гідрофільними* або *олеофобними*. Такі поверхні мають тверді тіла із сильно вираженою міжмолекулярною взаємодією: метали, скло, оксиди й гідроксиди металів та більшість солей, що утримують кисень.

Якщо ж тверде тіло краще змочується органічною рідиною, то вода утворює тупий крайовий кут ($\cos \Theta < 0$), а поверхню називають *гідрофобною*, або *олеофільною*. Такі поверхні мають більшість твердих органічних сполук, а іноді й неорганічні речовини, наприклад сульфід металів.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3

ТЕМА: Дослідження адсорбції розчиненої речовини на межі рідина — газ (повітря)

Ціль роботи — а) засвоєння методу визначення поверхневого натягу рідин; б) будова ізотерми поверхневого натягу $\sigma = f(C)$ за експериментальними даними; в) обчислення адсорбції за графіком $\sigma = f(C)$ і будова ізотерми адсорбції $\Gamma = f(C)$; г) обчислення максимальної адсорбції, товщини адсорбційного шару й площі, займаною однією молекулою в адсорбційному шарі.

Дослід 1. Метод капілярного підняття

Цей метод визначення поверхневого натягу (σ) вважається досить точним, але придатним лише у випадку рідин, що цілком змочують капіляр. Метод заснований на застосуванні рівняння:

$$\sigma = \frac{r h \rho g}{2} \quad (24)$$

де r – радіус капіляра; h – висота на яку піднімається досліджувана рідина в капілярі; ρ – густина досліджуваної рідини; g – прискорення сили ваги.

Для вимірів використовують будь-який скляний капіляр з відомим діаметром (наприклад, піпетки з розподілами, які застосовують для відбору проб об'ємом до 1 мл). Перед вимірами необхідно ретельно сполоснути капіляр насиченим розчином натрію сульфату, а потім дистильованою водою.

Виміри проводять таким способом:

1. дистильовану воду (потім досліджуваний розчин) наливають у склянку або чашку Петрі;
2. заглиблюють капіляр у рідину, обережно втягують неї за допомогою гумовою груші приблизно до середини висоти капіляра й відпускають, забираючи грушу;
3. вимірюють висоту (можна в розподілах шкали піпетки, визначивши ціну одного розподілу за допомогою лінійки), на яку піднімається досліджувана рідина в капілярі - від верхнього рівня рідини в склянці до нижнього меніска стовпчика її в капілярі.

Спочатку вимірюють на яку висоту (h_0) у капілярі піднімається розчинник (дистильована вода), а потім досліджувані розчини, починаючи з розчинів, що мають меншу концентрацію.

Розрахунок поверхневого натягу ($\text{Дж}/\text{м}^2$) розчинника σ_0 проводять по формулі (24), приймаючи $g = 9,81 \text{ м}/\text{с}^2$; $\rho = 998 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Величини поверхневих натягів розчинів (σ_i) можна обчислити за формулою:

$$\sigma_i = \frac{h_i \cdot \sigma_0}{h_0} \quad (\text{Дж/м}^2),$$

де h_i – висота на яку піднімається в капілярі досліджуваній розчин з i -ю концентрацією розчиненої речовини.

Оцінку систематичної помилки досліду проводять по формулі:

$$\delta\sigma = \sigma_{\text{експ}} \left(\frac{\delta D}{D} + \frac{2\delta h}{h} \right),$$

а перевірку коректності отриманих результатів - за допомогою нерівності:

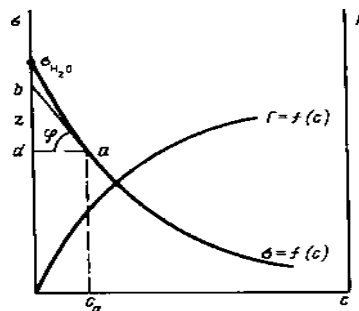
$$|\sigma_{\text{експ}} - \sigma_{\text{табл}}| \leq \delta\sigma,$$

тут δD і δh – ціна розподілу при вимірі діаметра капіляра й висоти; $\sigma_{\text{табл}} = 0,073 \text{ Дж/м}^2$ (для води).

Виконання роботи. Як видно з рівняння Гіббса (14), для обчислення адсорбції необхідно визначити поверхневий натяг розчинів при різних концентраціях. Наприклад, можна скористатися ізотермою поверхневого натягу, побудованою по цим експериментальним даним.

Для обчислення адсорбції роблять наступну графічну побудову. До отриманій кривій (мал. 10) у різних крапках, що відповідають узятим концентраціям, будують дотичні до перетинання їх з віссю ординат. Наприклад, крапка a на ізотермі відповідає поверхневому натягу розчину оцтової кислоти (ПАР) з концентрацією C_a . Через неї проводять дотичну ab і лінію, паралельну осі абсцис ad ,

Дотичні краще проводити за допомогою прямокутного дзеркала. Для цього в крапку, через яку необхідно провести дотичну, ставлять на ребро дзеркало й повертають його так, щоб відбиття кривій у дзеркалі сполучалося із кривою креслення без зламу. Провівши через обрану нами крапку лінію уздовж ребра дзеркала, одержують нормаль майбутньої дотичної. А потім проводять і дотичну - лінію, перпендикулярну до побудованої нормалі.



Мал. 10. Ізотерми поверхневого натягу $\sigma = f(C)$ і адсорбції $\Gamma = f(C)$

Отриманий у результаті такої побудови на осі ординат відрізок (у цьому випадку bd) позначимо через z . При графічному рішенні рівняння Гіббса можна довести, що

$$z = -C \frac{d\sigma}{dC}$$

отже, рівняння (14) перетвориться до вигляду

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

По цьому рівнянню підраховують адсорбцію для тих концентрацій, для яких на кривій побудовані дотичні.

Результати розрахунків зводять у *табл. 4*, а потім будують ізотерму адсорбції $\Gamma = f(C)$ на тім же графіці (*мал. 10*).

Таблиця 4

№ п/п	c	1/C	z	Г	1/Г

Обчислення максимальної адсорбції, товщини адсорбційного шару й площі, що доводиться на одну молекулу.

Максимальна адсорбція відповідає повному насиченню поверхневого шару. Для визначення Γ_{\max} перетворюють рівняння Ленгмюра. Одержують рівняння прямої

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot b} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{\Gamma_{\max}} \quad (25)$$

не минаючої через початок координат. Відрізок, що відтинає на осі ординат, дорівнює $1/\Gamma_{\max}$. Дані для побудови графіка беруть із *табл. 4*. Площа S , що доводиться на одну молекулу, розраховують за формулою

$$S = \frac{1}{\Gamma_{\max}} \cdot N_A$$

де $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул – число Авогадро.

Товщину адсорбційного шару розраховують по формулі

$$\delta = \frac{\Gamma_{\max} \cdot M}{\rho},$$

де M – молекулярна маса розчиненої речовини; ρ — густина розчиненої речовини (для оцтової кислоти $\rho = 1003,7 \text{ кг/м}^3$).

Дослід 2. Адсорбція вугіллям різних речовин з розчинів

Ціль роботи — перевірка адсорбційної здатності вугілля.

Прилади й реактиви: сталагмометр, пробірки, лійки, ступки з маточкою, колби на 100 мл, фільтрувальний папір, активоване вугілля, сірководнева вода, слабкі розчини фуксину та йоду, 0,05 %-ні розчини $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,1 М розчин ізоамілового спирту.

Виконання роботи.

1. У пробірки наливають по 5 мл, у першу – сірководневої води, у другу — слабкий розчин фуксину, у третю — розчин йоду. У кожну

пробірку вносять 0,5г стовченого активованого вугілля, збовтують протягом 5 хв і фільтрують.

2. У дві пробірки наливають по 10 мл 0,05 %-ного розчину $Pb(NO_3)_2$. У першій пробірці при дії розчином $K_2Cr_2O_7$ утвориться об'ємистий осад $PbCr_4$. У другу пробірку вносять 0,5г стовченого активованого вугілля, збовтують протягом 3 — 5 хв, потім фільтрують у чисту пробірку; при дії на фільтрат $K_2Cr_2O_7$ осад не утвориться. Отже, внаслідок адсорбції іонів Pb в розчині практично немає.

3. У колбу наливають 20 мл 0,1 М розчину ізоамілового спирту й вносять 0,5г стовченого активованого вугілля. Після збовтування протягом 5 хв суміш фільтрують. За допомогою сталагмометра (с. 14) визначають поверхневий натяг вихідного розчину й отриманого фільтрату. Поясніть, чому поверхневий натяг фільтрату й води майже однаковий?

Дослід 3. Визначення критичної концентрації міцелоутворення натрію олеату

Ціль роботи — ознайомлення з методом визначення критичної концентрації міцелоутворення.

Виконання досліду. При визначенні критичної концентрації міцелоутворення колоїдних ПАР можна використати будь-який метод визначення поверхневого натягу рідин. Як об'єкт дослідження беруть натрію олеат з вихідною концентрацією 0,0625М. Вимір поверхневого натягу роблять щораз, розбавляючи розчин у два рази (необхідно зробити 8 — 10 вимірів).

Результати вимірів записують у таблиці. Для розрахунку використовують, наприклад, формулу (24).

На підставі отриманих даних будують графік залежності σ — C (ПАР) (мал. 11). Проводячи дотичні до їхнього перетинання в крапці a , знаходять на осі абсцис (опустити із крапки a перпендикуляр) значення критичної концентрації міцелоутворення — C (ПАР).

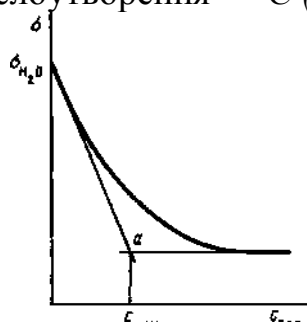


Рис. 11. Знаходження ККМ по кривій $\sigma = f(C \text{ ПАР})$

Дослід 4. Хроматографічний поділ солей

Ціль роботи — ознайомлення із хроматографічним методом аналізу.

Прилади й реактиви: хроматографічний стовпчик (або бюретка на 10 або 25 мл), штатив, хімічні склянки на 50, 100 мл, лійки, вата, Al_2O_3 , 1 %-ні розчини: FeCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Виконання роботи. Для хроматографічного поділу солей можна використати хроматографічні колонки, що роблять або зі скляної трубки довжиною 20 — 25 см і внутрішнім діаметром 15 — 20 мм, або з бюретки (нижню частину закривають пробкою з вати).

Як адсорбент використовують Al_2O_3 , заповнюючи простір над ватою приблизно на 3/4. Заповнений стовпчик закріплюють у штативі над склянкою; для ущільнення адсорбенту вливають невелику порцію води (~10 мл), а потім роблять поділ суміші (суміш вливати малими порціями). Суміш готують, заливаючи в хімічну склянку по 5 мл 1 %-ні розчини FeCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Замалюйте колонки й укажіть порядок розташування речовин у ній при їхньому поділі.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. У чому проявляється особливість поверхневого шару на межі розділу фаз?
2. Поясніть суть досліду Дюпре. Що таке поверхневий натяг?
3. Що таке адсорбція? У яких одиницях вимірюється адсорбція?
4. Запишіть рівняння Гіббса й поясніть, що таке поверхнева активність.
5. Які речовини називають поверхнево-активними (ПАР)? Наведіть приклади.
6. Яка будова молекули ПАР? Поясніть правило Дюкло - Траубе.
7. Запишіть рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра. Як воно пов'язане з рівнянням Гіббса?
8. Що таке гранична адсорбція? Яке значення адсорбційних шарів у дисперсних системах?
9. Яке рівняння використовують для розрахунку величини адсорбції на межі розділу фаз рідина - газ?
10. Як визначити товщину адсорбційного шару й площу, займану однією молекулою ПАР на межі рідина - газ?
11. Поясніть фізичний зміст поняття «критерій змочування». Запишіть рівняння Юнга. Як виміряти крайовий кут змочування?
12. Поясніть особливості змочування твердих тіл рідинами, що не змішуються. Що таке вибіркоче змочування?
13. Дайте характеристику гідрофільної й гідрофобної поверхонь. Як можна змінити характер поверхні?
14. Як визначити величину поверхневого натягу рідини методом капілярного підняття; найбільшого тиску пухирця?

6. ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ЯВИЩА

Однією з найважливіших властивостей колоїдних розчинів є те, що їхні частинки несуть електричні заряди. У будь-якому стійкому колоїдному розчині заряди частинок мають однаковий знак. Завдяки цьому частинки не поєднуються, не зліпаються й не осаджуються. Виникнення заряду на частинці пояснюється адсорбцією поверхнею частинки іонів з розчину. Знак заряду і його величина залежить від способу одержання колоїдного розчину, концентрації іонів, температури, природи розчинника й інших факторів.

При додаванні до розчину AgNO_3 розчину NaCl утворюються ультрамікрокристали — *ядра* — AgCl , які (при надлишку одного з електролітів, у цьому випадку AgNO_3) припиняють свій ріст, не досягши розмірів, достатніх для осадження. Це пов'язане з тим, що на поверхні таких малих ядер адсорбуються ті іони, які

- 1) входять до складу ядра;
- 2) є в розчині у надлишку.

У цьому випадку адсорбуються іони срібла (Ag^+), тому ядра AgCl здобувають позитивний заряд. Ядра з адсорбованими на них катіонами срібла утворюють *агрегати*. Наявність однойменних зарядів на агрегатах перешкоджає їхньому об'єднанню, росту й осадженню. Адсорбовані ядром іони називають *потенціалвизначальними* іонами адсорбційного шару.

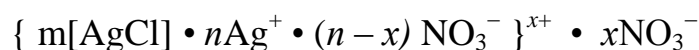
Агрегати притягають з навколишнього розчину іони протилежного заряду (ті, які є в розчині в значній кількості, у цьому випадку іони NO_3^-) — *правило Панета-Фаянса* й виникає адсорбційний шар протиіонів.

Кількість протиіонів в адсорбційному шарі недостатня для нейтралізації зарядів іонів, адсорбованих ядром, тому утворення із ядра з іонами та протиіонами адсорбційного шару буде нести деякий заряд, однойменний із зарядом іонів, адсорбованих ядром. Така система, що складається з агрегату з адсорбційним шаром протиіонів, називається *колоїдною частинкою* або *гранулою*.

Навколо гранули розташовується *дифузійний шар* протиіонів, концентрація іонів у якому убуває в міру віддалення від гранули. Утворення, що складається із гранули з протиіонами дифузійного шару, називається *міцелюю*.

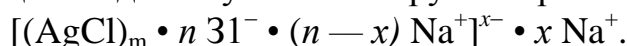
Необхідно відзначити, що протиіонами можуть служити іони, що як беруть участь у реакції утворення колоїдного розчину, так і просто присутні в розчині.

З огляду на будову подвійного електричного шару, що утворюється на поверхні дисперсної фази, і користуючись правилом Панета-Фаянса, будова міцели AgCl , що перебуває в розчині AgNO_3 , можна представити формулою:



ядро	Потенціал- визначальні іони	протиіони	
		протиіони адсорбційного шару	протиіони дифузійного шару
агрегат		адсорбційний шар Гельмгольца	дифузійний шар
гранула або колоїдна частинка			
міцела			

При додаванні до розчину NaCl розчину AgNO₃ будова міцели буде визначатися тим, що в надлишку є іони хлору й натрію:



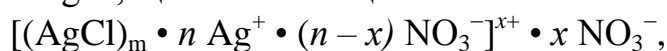
З формули міцели видно, що вона нейтральна, а її гранула несе електричний заряд, знак якого залежить від умов одержання розчину. Знак заряду визначається зарядом іонів, адсорбованих ядром.

Заряд колоїдних частинок можна встановити експериментально дією постійного електричного поля, при цьому позитивно заряджені частинки пересуваються до катода, а негативно заряджені — до анода. Процес переміщення частинок колоїдного розчину в електричному полі називається *електрофорезом*.

Якщо заряд колоїдної частинки зменшити до деякого мінімуму, то стійкість колоїдного розчину порушиться, відбудеться злипання та з'єднання частинок у більші агрегати (цей процес називається *коагуляцією*) та їхнє осадження (*седиментація*). Коагуляцію колоїдного розчину можна викликати додатком до нього електроліту, іншого колоїдного розчину із частинками протилежного заряду або, наприклад, нагріванням.

Коагуляція при додатку електроліту викликана тим, що при збільшенні концентрації аніонів і катіонів у розчині вони проникають в оболонку протиіонів адсорбційного шару й знижують (або навіть нейтралізують) заряд гранул, вірніше їх електрокінетичний (ξ) потенціал.

Якщо в золь AgCl, що містить міцели:



додати електроліт KNO₃, то через збільшення в розчині концентрації протиіонів NO₃⁻ починається процес входження їх в адсорбційний шар, що викликає зменшення заряду колоїдної частинки аж до рівного нулю — *ізоелектричний стан міцели*:



Це послаблює стійкість колоїдного розчину, що, у свою чергу, приводить до його коагуляції й седиментації.

Коагуляція золів електролітами підкоряється певним закономірностям, які можна об'єднати в наступні загальні правила.

1. Всі електроліти при збільшенні їхньої концентрації в золі до деякого значення викликають коагуляцію колоїдних систем. Мінімальна концентрація електроліту, доданого до золю, що викликає швидку коагуляцію за певний час, називається *порогом коагуляції*.
2. Коагулюючу дію, призводить не весь електроліт, а тільки його іон, що має заряд, однойменний із зарядом протиіонів міцели. Колоїдні розчини, що містять позитивно заряджені частинки, коагулюють під дією аніонів, а утримуючі негативно заряджені частинки — під дією катіонів.
3. Коагулююча здатність іона залежить від його заряду. Багатозарядні іони викликають коагуляцію при набагато менших концентраціях (нижчих порогах коагуляції), чим іони з малим зарядом – *правило Шульце-Гарді* або *правило значности*. Якщо прийняти коагулюючу здатність однозарядного іона за одиницю, то коагулююча здатність двозарядного іона буде більше в кілька десятків разів, а тризарядного - у кілька сотень раз:
4. Коагулююча здатність іонів однакової зарядності зростає зі збільшенням радіуса іона. Іони органічних сполук завжди мають вищу коагулюючу здатність, ніж іони неорганічних речовин.
5. При збільшенні концентрації електроліту в розчині зменшується електрокінетичний потенціал колоїдних частинок і коагуляція настає при його певному значенні — *критичному потенціалі*. Для більшості систем критичний потенціал дорівнює 0,03 В.

При змішанні колоїдних розчинів, що складаються із частинок протилежного заряду, заряди гранул нейтралізуються й відбувається взаємна коагуляція розчинів. Нагрівання зменшує адсорбцію іонів колоїдними частинками, що також приводить до коагуляції.

Процес, зворотний коагуляції, називається пептизацією. Пептизація має місце при промиванні осадів водою. При цьому іони електроліту-коагулятора вимиваються, частинки осаду знову здобувають заряд і переходять у колоїдний розчин.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

ТЕМА: *Стійкість колоїдних систем до коагуляції*

Ціль роботи — ознайомлення з оптичним і візуальним методами визначення порогу коагуляції.

Дослід 1. *Оптичний метод визначення порогу коагуляції*

Прилади й реактиви: фотоелектричний колориметр, колби на 100 мл, бюретки, піскові годинники, золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 0,0005М розчин K_2SO_4 .

Оптична щільність D колоїдного розчину залежить від інтенсивності прохідного світла I_x , що зіставляється з інтенсивністю падаючого світла I_0 . Інтенсивність розсіяного світла збільшується зі збільшенням лінійних розмірів частинок доти, поки останні не досягнуть довжини хвилі прохідного світла, після чого яскравість розсіяного світла починає зменшуватися. Тому що при коагуляції золь іде процес укрупнення частинок, інтенсивність розсіяного світла змінюється, отже, змінюється й оптична щільність системи, яку можна виміряти за допомогою фотоелектричного колориметра.

Виконання досліду. Для визначення порога коагуляції золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в колбі ретельно змішують певні об'єми золю, води й електроліту (табл. 5). Як електроліт беруть $0,0005\text{M}$ розчин K_2SO_4 .

Таблиця 5

	Номер колби										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$, мл	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Вода, мл	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1	0,5	—
Розчин електроліту V_{el} , мл	—	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Оптична щільність D											

Після змішування розчинів вміст відразу виливають у кювету для виміру оптичної щільності D . Інтервал часу між додатками електроліту до золю й вимірами повинен дорівнювати однієї хвилині. За отриманим значенням оптичної щільності будують графік залежності $D - V_{el}$ (мал. 12).

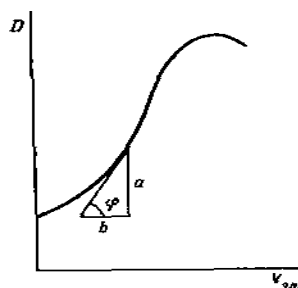


Рис. 12. Залежність оптичної щільності (D) золь від об'єму доданого електроліту

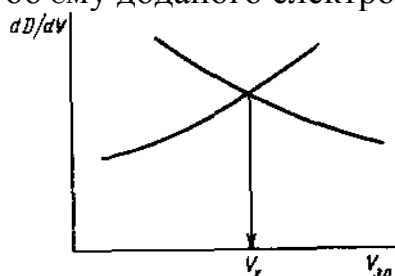


Рис. 13. Графік для знаходження об'єму електроліту V_x , відповідному порогу коагуляції

Визначити поріг коагуляції, користуючись подібного роду кривою, дуже важко, тому що крива не має чітко вираженого перетину, по якому

можна знайти об'єм електроліту, що відповідає порогу коагуляції. Тому для більш точного знаходження порога коагуляції за даними графіка $D - V_{ел}$ (мал. 12) будують графік $dD/dV - V_{ел}$ (мал. 13). Значення dD/dV знаходять як $tg\varphi = dD/dV = a/b$. На мал. 12 це показано для однієї крапки кривої.

Перпендикуляр, опущений на вісь абсцис (мал. 13) із точки перетинання двох кривих, відповідає мінімальному об'єму електроліту, що викликає коагуляцію. Розрахунок порога коагуляції проводять по формулі

$$\gamma = \frac{c_{вих} \cdot V_{ел} \cdot 1000}{15}$$

де γ — поріг коагуляції золю ммоль/л, $c_{вих}$ — вихідна молярна концентрація електроліту; $V_{ел}$ — об'єм електроліту, що відповідає порогу коагуляції (знаходять графічно), мл. Для перерахування на літр множать на тисячу й ділять на 15 (загальний об'єм досліджуваної системи в кожній колбі).

Дослід 2. Візуальний метод визначення порога коагуляції

Прилади й реактиви: пробірки, штативи для пробірок, золь $Fe(OH)_3$, 0,0005М розчин K_2SO_4 ; 0,0003М $K_3C_6H_5O_7$; 0,0002М $K_4[Fe(CN)_6]$.

При візуальному методі дослідження поріг коагуляції визначають по помутнінню золю за даний проміжок часу при зіставленні *контрольної й досліджуваної пробірок*. У відповідних таблицях відзначають наявність коагуляції знаком плюс, відсутність коагуляції знаком мінус.

Виконання досліду. Для визначення порога коагуляції золю готують розчини електролітів зі зменшенням концентрації. У даній роботі беруть три ряди пробірок по 5 шт. Пробірки необхідно підібрати з безбарвного скла й однакового діаметра. У пробірку кожного ряду наливають із бюретки заданий об'єм дистильованої води й розчини електролітів.

Рекомендують наступні розведення: 1:4; 1:8; 1:12; 1:16; 1:20.

Із бюретки, що закріплюють у лапці штатива таким чином, щоб можна було заповнювати пробірки, не виймаючи їх зі штатива, наливають у кожну пробірку по 5 мл золю. Після цього в кожну пробірку додають по 2,5 мл одного із приготовлених електролітів. Вміст пробірок ретельно перемішують струшуванням і залишають на 30 хв. За цей час готують контрольний розчин золю $Fe(OH)_3$ - у пробірці зливають 5 мл золю й 2,5 мл дистильованої води. Через 30 хв визначають, де відбулася коагуляція (помутніння, випадання в осад). Коагуляцію відзначають, порівнюючи контрольну й досліджувану пробірки. Результат записують у таблицю за зразком:

Електроліт	Іон	Розведення				
		1:4	1:8	1:12	1:16	1:20
K_2SO_4 , 0,005 М						
$K_3C_6H_5O_7$ 0,0003 М						
$K_4[Fe(CN)_6]$ 0,0002 М						

Якщо при якомусь розведенні (наприклад 1:16) коагуляції немає, а при 1:12 є, то експеримент повторюють ще раз, але розчин електроліту готують з розведенням від 1:13 до 1:16. Результат записують у нову таблицю, складену аналогічно першій.

За отриманими даними для кожного електроліту обчислюють поріг коагуляції по формулі

$$\gamma = \frac{c_{\text{вих}} \cdot 1000}{3(1+n)}$$

де γ — поріг коагуляції, ммоль/л; $c_{\text{вих}}$ — вихідна молярна концентрація електроліту; n — об'єм води, доданий до 1 мл вихідного електроліту при готуванні того розчину, при розведенні якого виявляють поріг коагуляції; 3 — коефіцієнт, який враховує, що концентрація електроліту змінюється не тільки від розведення водою, але й при змішуванні з золам.

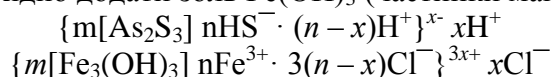
Обчисливши відношення порогів коагуляції двох електролітів, визначають коагулюючу здатність одного іона в порівнянні з іншим.

Дослід 3. Взаємна коагуляція

Ціль роботи — на прикладі золів $\text{Fe}(\text{OH})_3$ й берлінської лазурі простежити за ходом взаємної коагуляції.

Прилади й реактиви: пробірки, штативи для пробірок, бюретки, золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$, золь берлінської лазурі $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

При зливанні золів із протилежно зарядженими частинками відбувається їхнє електростатичне притягання і як наслідок агрегація частинок. Це явище одержало назву взаємної коагуляції. Наприклад, для золів сірчистого миш'яку (частинки мають негативний заряд) необхідно додати золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (частинки мають позитивний заряд):



Повна коагуляція відбувається при певнім співвідношенні між золями. В основі взаємної коагуляції лежить хімічна взаємодія між стабілізуючими електролітами, тому повна нейтралізація заряду частинок золів настає при їхньому еквівалентному співвідношенні.

Виконання роботи. Готують одинадцять пронумерованих пробірок. У кожену з них з бюретки відповідно до табл. 9 наливають золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$, частинки якого заряджені позитивно. У якості золю з негативно зарядженими частинками використовують золь берлінської лазурі. Зібраний фільтрат золю берлінської лазурі розбавляють дистильованою водою в 10 - 12 разів, наливають у бюретку. Потім цей золь вливають в усі пробірки в кількості, зазначеній у табл. 9, тобто стільки, щоб загальний об'єм рідини в кожній пробірці рівнявся 10 мл. Після кожного додавання розчину із протилежно зарядженими частинками вміст пробірки ретельно збовтують.

Через 30 хв після зливання розчинів у таблиці відзначають коагуляцію (повна, неповна) і кольори рідини над осадом. Як видно з таблиці, десята й одинадцята пробірки - контрольні, в інших дев'яти буде відбуватися коагуляція.

Використовувані золі	Номер пробірки										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$, мл	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	10
Золь берлінської лазурі $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, мл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	0
Ступінь коагуляції											
Забарвлення рідини над осадом											

Якщо в більшості (або в усіх) пробірок рідина забарвлена в кольори одного із золів, це вказує на відносно велику концентрацію цього золю. Розбавивши цей золь при повторному досліді, одержують повну взаємну коагуляцію.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Які явища називаються електрокінетичними? Приведіть приклади практичного використання цих явищ.
2. Яку будову має подвійний електричний шар, і чим відрізняються поверхневий та електрокінетичний потенціали?
3. Яка будова міцели, та які її частини рухаються до електродів при електрофорезі?
4. Яка основна причина агрегативної стійкості гідрофобних золів?
5. Що таке коагуляція, і які фактори її викликають?
6. Який іон електроліту має коагулюючу дію і як коагулююча здатність пов'язана із зарядом іонів?
7. Що таке поріг коагуляції, і від яких факторів залежить його величина?
8. Чи є взаємозв'язок між порогом коагуляції та коагулюючою дією електроліту?
9. Як змінюються поверхневий і електрокінетичний потенціали при концентраційній і нейтралізуючій коагуляції?
10. Який стан золю називається ізоелектричним?
11. Поясніть механізм процесу взаємної коагуляції.
12. Яке практичне значення коагулюючих процесів?

ДОДАТОК

Таблиця 1

Поверхневий натяг води

Температура, °С	Поверхневий натяг, Н/м	Температура, °С	Поверхневий натяг, Н/м
0	0. 07549	35	0. 07029
5	0. 07475	40	0. 06954
10	0. 07401	45	0. 06860
15	0. 07326	50	0. 06780
20	0. 07253	60	0. 06600
25	0. 07178	70	0. 06420
30	0. 07103	80	0. 06230

Таблиця 2

Поверхневий натяг деяких рідин
(при 20 °С, граничне середовище - повітря)

Рідина	Поверхневий натяг, Н/м	Рідина	Поверхневий натяг, Н/м
Бензол	0. 0289	Сірковуглець	0. 0305
Діетиловий етер	0. 0170	Хлороформ	0. 0272
Ртуть	0. 5130	Етиловий спирт	0. 0241

ЛІТЕРАТУРА

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М., «Химия», 1985.
2. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия. М., «Высшая школа», 1984.
3. Каданер Л.І. Фізична і колоїдна хімія, Київ: «Вища школа», 1991.
4. Пасынский А.Г. Коллоидная химия. М., «Высшая школа», 1998.
5. Балезин С.А. Практикум по физической и коллоидной химии. М., Просвещение, 1990.
6. Рыбаков Ю.С. Лабораторные работы по физической и коллоидной химии. М., «Высшая школа», 1999.

ЗБІРНИК
МЕТОДИЧНИХ ВКАЗІВОК
до лабораторних робіт

«КОЛОЇДНА ХІМІЯ»

з дисципліни «Хімія»
для студентів I – го курсу екологічного факультету
Напрямок підготовки – екологія

Укладачі: к.х.н., доц. Костік В.В.
ас. Васильєва М.Г.

Підп. до друку 03.05.2005
Умовн. друк. арк. 2.7

Формат 60x84/16
Тираж 200

Папір офс.
Зам. №

Надруковано з нового оригінал-макета

Одеський державний екологічний університет
65016, Одеса, вул. Львівська, 15

ЕКОНОМІКА

приватне багатопрофільне підприємство



45-45-80

Свідоцтво ДП №68-р
від 07.08.2001 г.

Riso - друк.
папір офсетний,
наклад 200 примірників