

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ К ПРАКТИКУМУ ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

7-е издание, 2011 г.

В данном варианте каждой теме предшествует краткое теоретическое введение. Более подробные описания приведены в учебном пособии «Практикум по коллоидной химии», 2012г.

ЧАСТЬ I. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Под общей редакцией Н.М. Задымовой и Н.И. Ивановой.

Теоретические введения написаны ст. научн. сотр. Н.М. Задымовой – разделы 1 и 2; доц. О.А. Соболевой – раздел 3; вед. науч. сотр. В.Ю. Траскиным – раздел 4.

В постановке практических работ принимали участие: доц. В.Д. Должикова, ст. научн. сотр. Н.М. Задымова, доц. Н.И. Иванова, научн. сотр. Ф.А. Куликов-Костюшко, вед. научн. сотр. П.В. Проценко, ст. преп. А.В. Синёва, доц. О.А. Соболева, научн. сотр. В.А. Тимошенко, вед. науч. сотр. В.Ю. Траскин.

РАЗДЕЛ 1.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ.

Поверхностная энергия и поверхностное натяжение на границе раздела жидкость – воздух.

Поверхностные явления в дисперсных системах, характеризующихся высокоразвитой поверхностью раздела фаз, определяют основные свойства этих систем. Рассмотрим некоторые простые термодинамические соотношения, на примере двухфазной однокомпонентной системы с плоской границей раздела фаз (жидкость/газ). Молекулы на поверхности жидкости имеют окружение, отличное от объёма, и поэтому испытывают более сильное притяжение со стороны конденсированной фазы, чем со стороны газовой фазы. Из этого следует, что молекулы поверхностного слоя имеют энергию Гельмгольца и энтропию большую, чем молекулы в объёме.

Избыток свободной поверхностной энергии F^s , отнесённый к единице поверхности, называют удельной свободной поверхностной энергией или поверхностным натяжением:

$$\sigma = \frac{F^s}{s} \text{ [Дж/м}^2\text{]}. \quad (1)$$

Поверхностное натяжение равно работе образования единицы площади поверхности в обратимом изотермическом процессе. Поверхностное натяжение можно рассматривать и как силу, стремящуюся уменьшить площадь поверхности, действующую тангенциально (по касательной) к этой поверхности на единицу длины ее контура. В этом случае единицей измерения является [Н/м.].

Используя объединённое уравнение первого и второго законов термодинамики $dU = TdS - pdV$, можно получить уравнение для удельных избытков (сгущений) следующих термодинамических функций

$$\varepsilon = T\eta + \sigma, \quad (2)$$

где $\varepsilon = dU^s / ds$, $\eta = dS^s / ds$, σ – сгущения полной (внутренней) энергии, энтропии и свободной энергии в поверхностном слое, соответственно. По аналогии с известными термодинамическими соотношениями для объёмных величин избыточное значение энтропии поверхностного слоя запишется в виде:

$$\eta = -\frac{d\sigma}{dT}. \quad (3)$$

Подставляя выражение (3) в (2) получаем соотношение, являющееся аналогом уравнения Гиббса–Гельмгольца для объёмных гомогенных фаз:

$$\varepsilon = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}. \quad (4)$$

Температурная зависимость поверхностного натяжения.

Экспериментально показано, что для подавляющего большинства жидкостей поверхностное натяжение линейно убывает с ростом температуры. В широком интервале температур зависимость поверхностного натяжения индивидуальных жидкостей от температуры может быть описана соотношением:

$$\sigma(T) = \eta(T_c' - T), \quad (5)$$

T_c' – температура, чуть меньше критической: $T_c \geq T_c'$. С учетом (2) из этого уравнения можно получить: $T_c \sim T_c' = \varepsilon/\eta$.

Для границы раздела жидкость – собственный пар на основе экспериментально измеренной температурной зависимости поверхностного натяжения могут быть рассчитаны удельные поверхностные избытки энтропии η и внутренней энергии ε по уравнениям (3) и (4) соответственно.

Межфазная энергия и межфазное натяжение на границе раздела жидкость – жидкость для двухкомпонентных систем.

На границе раздела жидкость – жидкость нескомпенсированность межмолекулярных взаимодействий определяет величину избытка удельной свободной энергии, т.е. межфазное натяжение (σ_{12}).

Важной характеристикой межфазной поверхности является работа адгезии между двумя фазами W_A , которая определяется как удельная работа, необходимая для отделения этих фаз друг от друга в обратимом изотермическом процессе с последующим образованием поверхностей индивидуальных жидкостей:

$$W_A = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} \quad (6)$$

Для широкого круга жидкостей при отсутствии взаимной ориентации молекул на межфазной поверхности выполняется правило Антонова: $\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2$.

Величина поверхностного натяжения зависит от межмолекулярных взаимодействий, которые могут иметь различную природу. Фоукс предложил рассматривать поверхностное натяжение как совокупность дисперсионных (универсальных, характерных для любой конденсированной фазы) и специфических – недисперсионных взаимодействий:

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^n; \quad (7)$$

При этом вклад дисперсионных взаимодействий в величины поверхностного и межфазного натяжений, а также работ когезии и адгезии также выделяется особо и обозначается индексом «*d*»:

$$\sigma_{12} = \sigma_{12}^d + \sigma_{12}^n ; \quad (8)$$

$$W_K = W_K^d + W_K^n ; \quad (9)$$

$$W_A = W_{12} = W_{12}^d + W_{12}^n . \quad (10)$$

Для того чтобы определить вклады различных составляющих в поверхностное натяжение полярной жидкости 1, необходимо рассмотреть её взаимодействие со стандартной жидкостью 2, в которой реализуются исключительно дисперсионные взаимодействия. В качестве таких стандартных жидкостей используют предельные углеводороды, неполярные молекулы которых с насыщенными электронными оболочками инертны в химическом отношении и характеризуются невысокой поляризуемостью. В этом случае можно считать, что $\sigma_2 = \sigma_2^d$ и $\sigma_2^n = 0$. Вследствие этого для границы раздела полярной и неполярной жидкостей межфазное натяжение σ_{12} будет примерно равно недисперсионной составляющей поверхностного натяжения полярной жидкости:

$$\sigma_{12} \cong \sigma_1^n . \quad (11)$$

Особенности искривленной границы раздела фаз.

Капиллярные явления.

Если две фазы разделены не плоской, а искривленной границей раздела, то давления в этих фазах в условиях равновесия оказываются различными ($p^\alpha \neq p^\beta$). Эту разницу давлений принято называть избыточным или **капиллярным давлением** $\Delta p = p_\sigma = p^\alpha - p^\beta$.

Основной закон капиллярности выражается уравнением Лапласа, который для сферической поверхности выражается следующим образом:

$$\Delta p = p_\sigma = \frac{2\sigma}{r} . \quad (12)$$

Теория капиллярности лежит в основе практически всех известных методов измерения поверхностного натяжения. В качестве примера рассмотрим

явление капиллярного поднятия. Если в сосуд с жидкостью опустить капилляр – цилиндрическую трубочку диаметром не более миллиметра, то на границе соприкосновения жидкости и стенки капилляра будет наблюдаться явление смачивания, приводящее к искривлению поверхности жидкости около стенки капилляра. Поверхность жидкости, искривленная на границе с твердым телом, называется мениском. Явление смачивания характеризуется краевым углом θ между поверхностью твердого тела и мениском (рис.1).

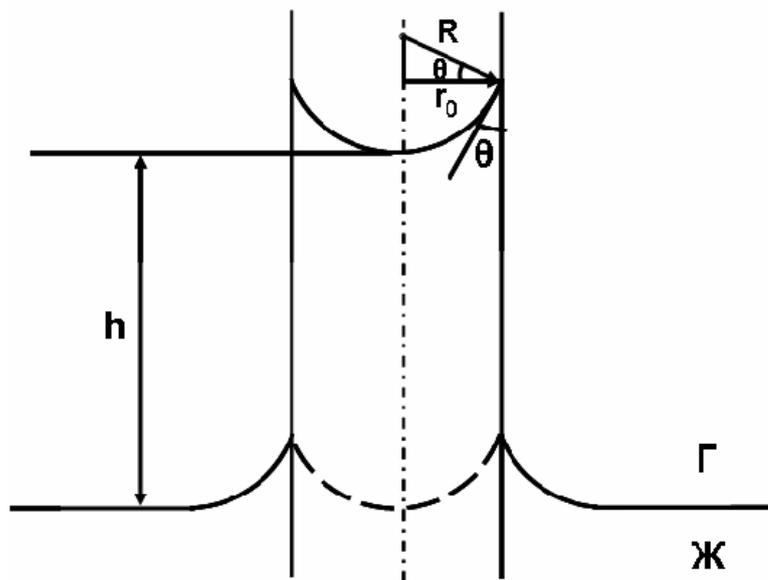


Рис. 1. Капиллярное поднятие смачивающей жидкости (пунктиром обозначен мениск, возникающий в начальный момент соприкосновения жидкости со стенками капилляра).

Если жидкость смачивает стенки капилляра, угол θ является острым и образуется мениск сферической формы, центр кривизны которого находится вне жидкости (отрицательная кривизна). Радиус кривизны мениска R будет зависеть от краевого угла смачивания θ и радиуса капилляра r_0 следующим образом: $R = r_0/\cos\theta$. Давление под поверхностью мениска будет меньше, чем давление под плоской границей жидкости в сосуде на величину капиллярного давления: $p_\sigma = 2\sigma/R = 2\sigma\cos\theta/r_0$. Поэтому жидкость в капилляре будет подниматься до тех пор, пока вес ее столба не уравнивает капиллярное давление:

$$\rho gh = p_{\sigma} = \frac{2\sigma \cos\theta}{r_0}, \quad (13)$$

где ρ – плотность жидкости; h – высота капиллярного поднятия; g – ускорение силы тяжести.

Если жидкость полностью смачивает капилляр, то уравнение капиллярного поднятия упрощается:

$$h = \frac{2\sigma}{r_0 \rho g}. \quad (14)$$

Лабораторные работы к разделу 1.

Работа 1.1. Исследование температурной зависимости поверхностного натяжения жидкостей.

Цель работы: измерение поверхностного натяжения жидкости при различных температурах; расчет сгущения энтропии (η); внутренней энергии (ε) в поверхностном слое и теплоты образования единицы поверхности (Q^s); оценка критической температуры (T_c).

Порядок выполнения работы.

Измерение поверхностного натяжения жидкости на границе с воздухом проводят методом капиллярного поднятия, уравнивания пластинки или максимального давления в пузырьке (по указанию преподавателя).

Метод капиллярного поднятия основан на определении высоты столба жидкости h в капилляре радиуса r_0 (см. рис. 1). Наиболее надежные результаты метод дает при условии полного смачивания жидкостью стенок капилляра. При этом поверхность мениска имеет форму полусферы, радиус которой равен радиусу капилляра. Поверхностное натяжение рассчитывают по формуле Жюрена (14): $\sigma = \frac{\rho g h r_0}{2}$,

где ρ – плотность жидкости; g – ускорение силы тяжести.

Удобно использовать не один, а два капилляра с разными радиусами r_0' и r_0'' , и соответственно, разными высотами поднятия исследуемой жидкости h' и h'' . Это способствует увеличению точности измерений, поскольку положение менисков в капилляре можно зафиксировать с большей точностью, чем

положение уровня жидкости в широком сосуде. Так как обычно радиусы капилляров неизвестны, используется эталонная жидкость с известным поверхностным натяжением σ_3 :

$$\sigma = \sigma_3 \frac{\rho(h' - h'')}{\rho_3(h'_3 - h''_3)}, \quad (15)$$

где h' , h'' и h'_3 , h''_3 – высоты поднятия исследуемой и эталонной жидкостей в соответствующих капиллярах, ρ_3 – плотность эталонной жидкости.

Порядок проведения измерений:

1. Термостатируемую ячейку заполняют эталонной жидкостью (этиловый спирт) таким образом, чтобы оба капилляра были погружены в жидкость примерно на 1–2 см.

2. Измеряют разность уровней эталонной жидкости в капиллярах катетометром КМ–6 при комнатной температуре и записывают ее значение.

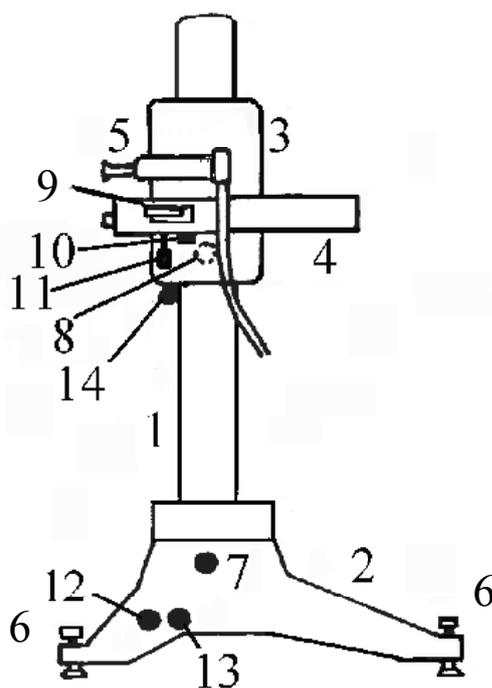


Рис.2. Схема устройства катетометра КМ–6.

Катетометр (рис. 2) состоит из вертикальной колонки 1 на треножнике 2, измерительной каретки 3 со зрительной трубой 4 и отсчетным микроскопом 5.

Измерения следует проводить в следующем порядке:

- а) по уровню, расположенному в основании прибора, отрегулировать его горизонтальность с помощью винтов 6;
- б) отпустив винт 7, повернуть зрительную трубу 4 в сторону капилляров, после чего зафиксировать винт 7;
- в) придерживая измерительную каретку 3, отпустить винт 8, установить каретку так, чтобы зрительная труба находилась на уровне одного из менисков, и затем зафиксировать винт 8;
- г) с помощью винта 11 откорректировать горизонтальность установки зрительной трубы, для чего посмотреть в маленький окуляр 9, в котором должны быть видны две совмещенные половинки пузырька;
- д) вращая винт 10, добиться резкости изображения мениска;
- е) при закрепленном винте 13 с помощью винтов 12 (горизонтальное перемещение зрительной трубы) и 14 (вертикальное перемещение) произвести наводку зрительной трубы на один из менисков так, чтобы левая горизонтальная линия в поле зрения окуляра касалась верхнего края мениска, поскольку изображение мениска в окуляре перевернуто. Это соответствует положению выбранного мениска, которое характеризуется величиной h_3' ;
- ж) величина h_3' определяется с помощью отсчетного микроскопа. Для этого необходимо включить осветитель, посмотреть в окуляр 5 и с помощью шкалы отсчетного микроскопа (рис. 3) зафиксировать полученный результат.

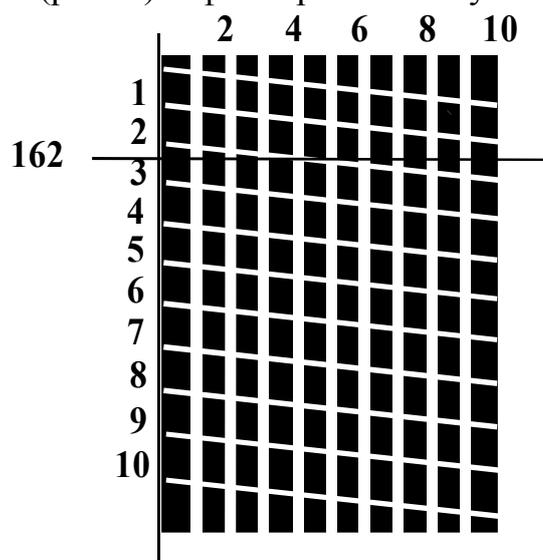


Рис. 3. Шкала отсчетного микроскопа.

Показания шкалы отсчётного микроскопа определяются следующим образом. Цифра, расположенная слева вне шкалы (в данном примере 162), отражает целое число миллиметров. Наклонные белые линии (вертикальный ряд цифр) соответствуют десятым долям, а вертикальные белые линии (горизонтальный ряд цифр) – сотым долям миллиметра. Положение горизонтальной черной линии определяет значение высоты h_3' , которое в данном случае равно 162,24 мм. Следует повторить измерения уровня мениска жидкости три раза, сбивая настройку трубки вращением винта 14, взять среднее значение и занести в таблицу 1;

з) аналогичным образом определить положение мениска во втором капилляре, зафиксировать величину h_3'' и занести в таблицу 1.

3. Выливают эталонную жидкость из ячейки, тщательно сушат ячейку и капилляры под током воздуха, после чего наливают исследуемую жидкость.

4. После установления равновесного значения высот поднятия жидкости в капиллярах повторяют процедуру измерения положения менисков в широком и узком капиллярах с помощью катетометра КМ–6 при комнатной температуре. Заносят в таблицу 1 значения h' , h'' .

5. Включают нагреватель термостата и проводят измерения при 30, 40, 50, 60 и 70°C и значения h' , h'' заносят в таблицу 1.

Таблица 1. Результаты эксперимента.

$t, ^\circ\text{C}$	$h', \text{мм}$	$h'', \text{мм}$	$\Delta h, \text{мм}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
Эталонная жидкость – этиловый спирт					
комнатная				см. табл.2 Приложения	см. табл.1 Приложения
Исследуемая жидкость					
комнатная					
30					
...					
70					

Плотность исследуемой жидкости при данной температуре t ($^{\circ}\text{C}$) определяют по формуле:

$$\rho_T = \rho_{20^{\circ}\text{C}} - \alpha t,$$

где α – коэффициент объемного расширения жидкости, $\rho_{20^{\circ}\text{C}}$ – плотность жидкости при 20°C (см. Приложение, табл. 2). На основе данных таблицы 1 рассчитывают значения поверхностного натяжения исследуемой жидкости при различных температурах по уравнению (15).

В методе Вильгельми определяется сила F_{Σ} , необходимая для уравнивания тонкой пластинки (шириной d), касающейся поверхности жидкости. При этом необходимо полное смачивание данной пластинки исследуемой жидкостью. На пластину, касающуюся поверхности жидкости, действует сила тяжести $F_1 = m_1g$, и сила поверхностного натяжения $F_2 = \sigma 2d$, направленная по касательной к поверхности жидкости (вертикально вниз при полном смачивании), $2d$ – периметр смачивания (толщиной пластины пренебрегаем), следовательно, $F_{\Sigma} = F_1 + F_2 = m_1g + \sigma 2d$. При использовании торсионных весов сила F_{Σ} определяется соотношением Pg , где P – показание торсионных весов в мг, g – ускорение силы тяжести. Поверхностное натяжение рассчитывается по формуле:

$$\sigma = \frac{(P - m_1)g}{2d}, \quad (16)$$

где m_1 – масса сухой пластинки.

Порядок проведения измерений:

1. Взвешивают на торсионных весах (рис. 4) сухую пластину.

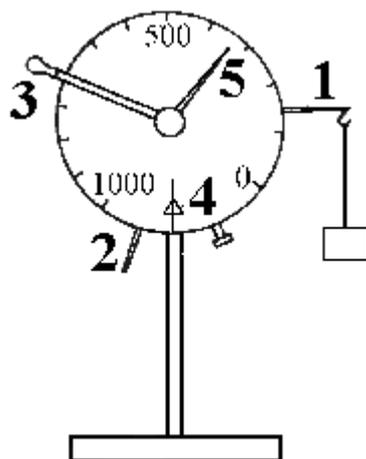


Рис. 4. Схематическое изображение торсионных весов.

Для этого ее подвешивают на коромысло весов 1, перемещают вправо рычаг арретира 2, освобождают коромысло и с помощью рукоятки 3 указателя 5 совмещают стрелку–указатель равновесия 4 с вертикальной линией, нанесенной на шкале. Фиксируют показание весов m_1 .

2. Измеряют ширину пластины d .

3. Приводят пластину в соприкосновение с исследуемой жидкостью, помещенной в термостатируемую ячейку. Закрывают ячейку шлифованной пробкой, через отверстие в которой присоединяют держатель пластины к торсионным весам. Внимательно следят за тем, чтобы при уравнивании пластины ее держатель не соприкасался со стенками отверстия в пробке. Фиксируют показания торсионных весов P , соответствующих данному равновесному состоянию, при комнатной температуре.

4. После этого включают нагреватель термостата и проводят измерения при 30, 40, 50, 60 и 70°C. Данные заносят в таблицу 2.

Значения поверхностного натяжения при различных температурах, рассчитанные по формуле (16), также заносят в таблицу 2.

Таблица 2. Результаты эксперимента.

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мг}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
комнатная		
30		
...		
70		

Метод максимального давления. Под действием внешнего давления p на срезе капилляра, погруженного в исследуемую жидкость, формируется пузырек воздуха (капля). По мере формирования пузырька его радиус r проходит через минимум, при этом пузырек имеет форму полусферы с радиусом, равным радиусу капилляра r_0 . В этот момент внешнее давление оказывается равным максимальному капиллярному давлению $p = p_\sigma = \frac{2\sigma}{r} = \frac{2\sigma}{r_0}$,

что соответствует неустойчивому равновесию. При дальнейшем повышении внешнего давления радиус кривизны межфазной поверхности увеличивается,

капиллярное давление уменьшается. Пузырек теряет устойчивость и отрывается от среза капилляра. Мерой максимального давления в газовом пузырьке является показание микроманометра h .

Обычно метод используется как относительный. Поверхностное натяжение исследуемой жидкости рассчитывается на основе поверхностного натяжения эталонной жидкости (σ_3):

$$\sigma = \sigma_3 \frac{p_\sigma}{p_{\sigma_3}} = \sigma_3 \frac{h}{h_3}, \quad (17)$$

где p_σ и p_{σ_3} – соответственно капиллярное давление для исследуемой и эталонной жидкостей; h и h_3 – показания микроманометра для исследуемой и эталонной жидкостей.

Измерение поверхностного натяжения методом максимального давления проводят с помощью микроманометра ММН–240 или микропроцессорного блока измерения максимального давления МП–1.

Микроманометр ММН–240 имеет пять диапазонов измерений, соответствующих пяти углам наклона манометрической трубки с пятью коэффициентами пересчета K показаний микроманометра h (мм) на величину капиллярного давления (Па). Если в процессе измерений угол наклона манометрической трубки остается неизменным, то расчет σ по уравнению (17) осуществляется без учета коэффициента пересчета.

Устройство прибора показано на рис. 5.

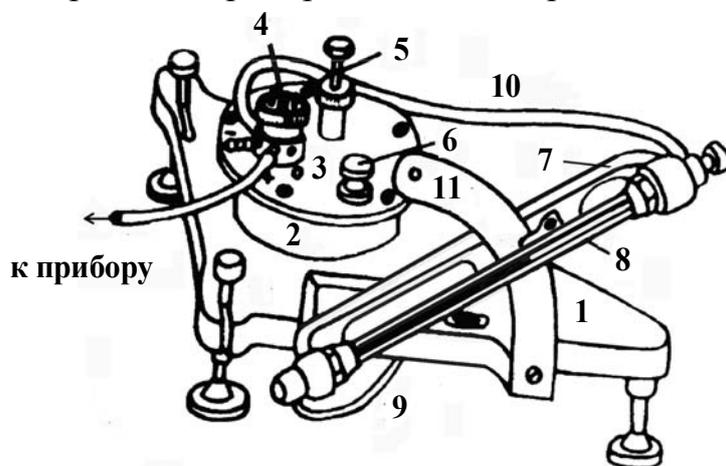


Рис. 5. Микроманометр ММН–240.

На плите 1 расположен резервуар 2. Он герметически закрыт крышкой 3, на которой находятся трехходовой кран 4, регулятор 5 нулевого положения мениска манометрической жидкости в наклонной измерительной трубке 8 и пробка 6. Шкала, нанесенная на стеклянную измерительную трубку, имеет длину 300 мм; наименьшее деление шкалы 1 мм. Шланги 9, 10 соединяют измерительную трубку с резервуаром и краном. Для установки кронштейна 7 на требуемый угол наклона к плите 1 прикреплена дуга 11 с пятью отверстиями, соответствующими определенным значениям коэффициентов пересчета K . Значения K написаны на дуге около каждого отверстия. Кронштейн 7 фиксируется на дуге 11 в нужном положении фиксатором. Перед измерениями проверяют положение мениска манометрической жидкости, в случае необходимости его положение корректируют с помощью винта 5.

Порядок проведения измерений:

1. В измерительную ячейку наливают эталонную жидкость (этиловый спирт), закрывают крышкой, в которую вставлен капилляр. Положение капилляра должно быть таким, чтобы его срез коснулся поверхности жидкости. Соединяют капилляр шлангами с трехходовым краном, микрокраном и источником внешнего давления. С помощью трехходового крана измерительную ячейку изолируют от атмосферы и соединяют с источником внешнего давления. Затем устанавливают такой угол наклона манометрической трубки, при котором максимальная высота поднятия манометрической жидкости не превысит 200 мм. Микрокраном устанавливают низкую скорость поднятия манометрической жидкости (около 1 мм/с). Последующие измерения производят при выбранном положении микрокрана. При измерении поверхностного натяжения фиксируют максимальную высоту поднятия мениска манометрической жидкости в наклонной стеклянной трубке. Далее с помощью трехходового крана соединяют ячейку с атмосферой, при этом мениск должен оказаться в нулевом положении. Такие измерения для эталонной жидкости проводят несколько раз до получения воспроизводимых значений h_3 . Значения σ_3 приведены в таблице 1 Приложения.

2. Выливают из ячейки эталонную жидкость, моют и сушат измерительную ячейку. Заливают в нее исследуемую жидкость и проводят при комнатной температуре аналогичные измерения h , заносят в таблицу 3.

3. После этого включают нагреватель термостата и проводят измерения при 30, 40, 50, 60 и 70°C. Данные заносят в таблицу 3.

Значения поверхностного натяжения при различных температурах, рассчитанные по формуле (17), также заносят в таблицу 3.

Таблица 3. Результаты эксперимента.

$t, ^\circ\text{C}$	$h, \text{мм}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
Эталонная жидкость – этиловый спирт		
комнатная		см. табл. 1 Приложения
Исследуемая жидкость		
комнатная		
30		
...		
70		

Максимальное давление в газовом пузырьке можно измерять также с помощью микропроцессорного блока МП–1. Принципиальная схема прибора для измерения поверхностного натяжения с помощью датчика измерения максимального давления МП–1 показана на рис. 6.

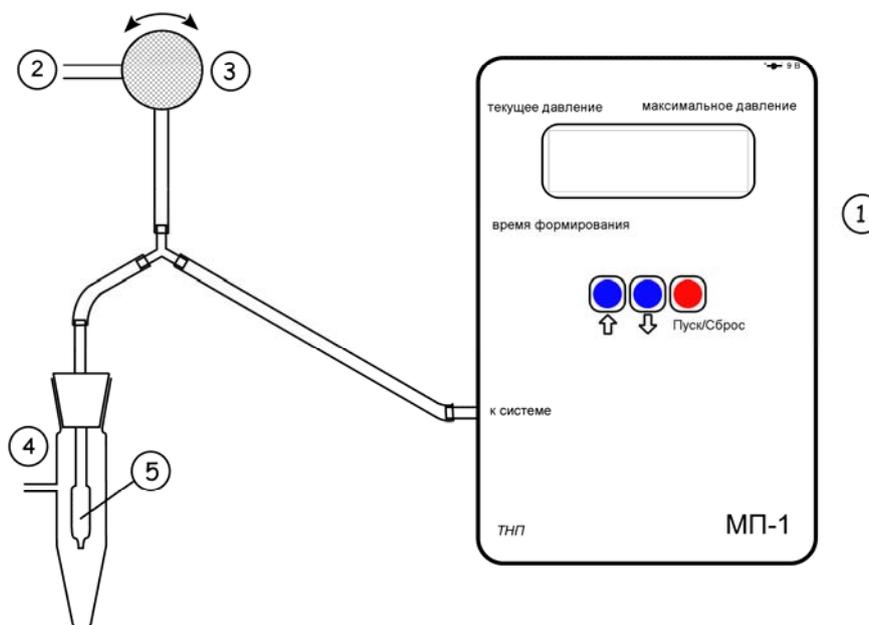


Рис. 6. Принципиальная схема прибора для измерения поверхностного натяжения с помощью датчика измерения максимального давления МП–1.

Для настройки параметров регистрации максимального давления включить в сеть адаптер измерительного блока. Перед началом работы необходимо прогреть прибор в течение 10 мин. Провести калибровку нуля нажатием на кнопку «Пуск/Сброс». Переходят в режим измерения и регистрации максимального давления (на шкале прибора появляется буква R). Регулируют подачу воздуха с помощью микровинта 3 так, чтобы добиться времени формирования пузырька в диапазоне 5–10 секунд. Записывают несколько значений максимального давления (не менее 5) и усредняют результаты измерений.

Независимо от метода регистрации максимального давления порядок измерения поверхностного натяжения остается таким же, как было описано выше.

Обработка полученных результатов

1. Построить график зависимости поверхностного натяжения исследуемой жидкости от температуры.

2. С помощью программы *Microsoft Excel* найти температурный коэффициент поверхностного натяжения $d\sigma/dT$ и далее по уравнению (3) рассчитать значение удельной избыточной энтропии в поверхностном слое η (занести в таблицу 4).

3. На основании экспериментальных значений поверхностного натяжения и значения η по уравнению (4) рассчитать значения удельной избыточной внутренней энергии в поверхностном слое ε для всех исследованных температур (занести в таблицу 4).

4. Рассчитать значения теплоты образования единицы поверхности $Q_s = \eta T$ при разных температурах и занести в таблицу 4.

5. Оценить значение критической температуры ($T_c \approx \varepsilon/\eta$).

Таблица 4. Рассчитанные термодинамические характеристики поверхностного слоя.

T, K						
$\sigma, \text{мДж/м}^2$						
$\eta, \text{мДж/(м}^2\text{К)}$						
$Q_s, \text{мДж/м}^2$						
$\varepsilon, \text{мДж/м}^2$						

6. На одном графике построить температурные зависимости σ , ε , Q_s .

Работа 1.2. Поверхностное натяжение на различных межфазных границах

Цель работы: измерение поверхностного натяжения на границах раздела фаз вода – воздух и вода – неполярная жидкость; расчет работ когезии (W_K) и адгезии (W_A). Проверка применимости правила Антонова. Расчет недисперсионной составляющей поверхностного натяжения (σ^n) воды.

Измерение поверхностного натяжения на границах раздела вода – воздух и вода – неполярная жидкость проводят методом максимального давления в пузырьке (капле) при комнатной температуре. Измерения максимального давления в пузырьке (капле) проводят на микроманометре ММН–240. Описание метода и расчетные формулы приведены в лабораторной работе 1.1.

Порядок выполнения работы:

1. Неполярные жидкости берут по указанию преподавателя.
2. Проводят измерения h_3 для эталонной жидкости (дистиллированная вода) на границе с воздухом при комнатной температуре (записав ее значение). Поверхностное натяжение воды на границе с воздухом (σ_3) при данной температуре приведено в таблице 3 Приложения. Данные заносят в таблицу 1.
3. Выливают эталонную жидкость из измерительной ячейки, сушат ячейку и капилляр и поочередно для всех неполярных жидкостей измеряют значение h , соответствующее максимальному давлению в газовом пузырьке. Данные

заносят в таблицу 1. Значение поверхностного натяжения неполярных жидкостей рассчитывают по уравнению (17).

4. Измерения межфазного натяжения на границе вода – неполярная жидкость проводят следующим образом:

- наливают в измерительную ячейку воду, потом слой неполярной жидкости (не смешивающейся с водой) толщиной примерно 2 см;
- в стаканчик наливают неполярную жидкость и заполняют ею капилляр таким образом, чтобы высота столбика жидкости составляла примерно 2 см;
- устанавливают капиллярный кончик на межфазной границе так, чтобы он был погружен в воду на глубину 2–3 мм. При этом уровни менисков в капилляре и измерительной ячейке должны совпадать;
- с помощью микроманометра измеряют значение h .

Межфазное натяжение рассчитывают по формуле (17). Данные заносят в таблицу 1.

5. Аналогично проводят измерения для второй неполярной жидкости.

Таблица 1. Результаты эксперимента.

Исследуемая система	h , мм	σ , мДж/м ²
Эталонная жидкость – вода (на границе с воздухом)		см.таблицу 3 Приложения
Неполярная жидкость 1 (на границе с воздухом)		
Неполярная жидкость 2 (на границе с воздухом)		
Вода – неполярная жидкость 1		
Вода – неполярная жидкость 2		

Обработка полученных результатов

1. Для исследованных жидкостей рассчитать значения работы когезии $W_K = 2\sigma$ (где σ – поверхностное натяжение данной жидкости на границе с воздухом).

2. Для границ раздела фаз жидкость – жидкость рассчитать значения работы адгезии $W_A = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}$ (где σ_1 и σ_2 – поверхностное натяжение, соответственно, воды и неполярной жидкости на границе с воздухом; σ_{12} – межфазное натяжение на границе раздела неполярная жидкость – вода).

3. Рассчитать по правилу Антонова межфазное натяжение для исследованных жидкостей ($\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2$).

4. Сделать вывод о применимости правила Антонова для изученных жидкостей.

5. Обосновать возможность использования полученных результатов для оценки недисперсионной составляющей поверхностного натяжения (σ'') воды. Рассчитать значение σ'' .

РАЗДЕЛ 2.

АДСОРБЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО–АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (ПАВ) НА ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА ФАЗ.

Поверхностное натяжение водных растворов, в зависимости от природы растворённого вещества, может быть как выше, так и ниже поверхностного натяжения воды. Вещества, снижающие поверхностное натяжение воды, называются поверхностно-активными (ПАВ). ПАВ - органические вещества с дифильным строением молекул, т.е. состоящие из двух частей: гидрофильной (полярной) и гидрофобной (неполярная углеводородная цепь). Способность вещества изменять поверхностное натяжение раствора характеризуется поверхностной активностью:

$$G = \lim_{c \rightarrow 0} \left(-\frac{d\sigma}{dc} \right). \quad (2.1)$$

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации (изотерма поверхностного натяжения) в широком интервале концентраций описывается уравнением Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - b \ln(1 + Ac), \quad (2.2)$$

где b и A – константы, характеризующие ПАВ, причем b является константой для всего гомологического ряда, а A - константа, характерная для данного

вещества и возрастающая примерно в три раза при удлинении углеводородного радикала молекулы ПАВ на одну CH_2 группу.

Снижение поверхностного натяжения обусловлено адсорбцией ПАВ на поверхности раздела раствор/воздух. Адсорбцией называется процесс самопроизвольного концентрирования растворённого вещества в поверхностном слое. Универсальным термодинамическим соотношением, описывающим адсорбцию, является уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (2.3)$$

Совместное решение уравнений (2.2) и (2.3) приводит к уравнению:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = \frac{b}{RT} \frac{Ac}{1+Ac}, \quad (2.4)$$

которое при условии $\frac{b}{RT} = \Gamma_m$ превращается в известное уравнение Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_m \cdot \frac{Ac}{1+Ac}, \quad (2.5)$$

где Γ_m – адсорбция в предельно заполненном слое.

Экспериментально определив величину Γ_m можно оценить площадь s_0 , занимаемую молекулой ПАВ,

$$s_0 = \frac{1}{\Gamma_m N_A} \quad (2.6)$$

и толщину монослоя ПАВ δ_0 :

$$\delta_0 = \frac{\Gamma_m M}{\rho}, \quad (2.7)$$

Адсорбцию ПАВ из водных растворов на твердом адсорбенте можно рассчитать по следующему уравнению:

$$\Gamma^* = \frac{(c_0 - c_{\text{равн}})V}{m}, \quad (2.8)$$

где Γ^* – адсорбция ПАВ на твердой поверхности, выраженная в моль/г; c_0 и $c_{\text{равн}}$ – соответственно, начальная и равновесная (после адсорбции) концентрации раствора ПАВ; V – объем раствора; m – масса твердого адсорбента.

Лабораторные работы к разделу 2.

Работа 2.1. Влияние длины цепи поверхностно–активных веществ на поверхностное натяжение их водных растворов.

Цель работы: определение зависимости поверхностного натяжения от концентрации водных растворов двух ПАВ из одного гомологического ряда; вычисление констант b и A в уравнении Шишковского и величин поверхностной активности; определение размеров молекул ПАВ; расчет стандартной свободной энергии адсорбции (ΔG°) ПАВ на границе раздела раствор – воздух и ее инкремента $\Delta G^\circ_{\text{CH}_2}$, проверка применимости правила Траубе.

Порядок выполнения работы.

1. Тщательно моют 20 колб хромовой смесью и ополаскивают дистиллированной водой.

2. Для двух указанных преподавателем ПАВ, принадлежащих к одному гомологическому ряду, готовят две серии по 10 растворов разной концентрации. Объем каждого раствора – 30 мл. Приготовление растворов осуществляется путем разбавления водой исходного раствора ПАВ известной концентрации (раствор № 10) в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1. Соотношение объемов раствора ПАВ и воды для приготовления исследуемых растворов ПАВ.

<u>№ п/п</u>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем исходного р-ра ПАВ, мл	1	2	3	4	5	7	10	15	20	30
Объем воды, мл	29	28	27	26	25	23	20	15	10	0

3. Поверхностное натяжение измеряют методом максимального давления в пузырьке так же, как описано в лабораторной работе 1.1. В качестве эталонной жидкости используется вода, которую наливают в измерительную ячейку и помещают в сосуд с термостатирующей жидкостью. С помощью термометра фиксируют температуру в сосуде. Измеряют высоту поднятия

манометрической жидкости h_3 , соответствующую максимальному давлению в пузырьке. Значение поверхностного натяжения эталонной жидкости – воды σ_3 при температуре опыта берут из таблицы 3 Приложения.

4. Выливают эталонную жидкость. Ополоснув измерительную ячейку и капилляр самым разбавленным раствором ПАВ, заливают его в ячейку. Измеряют высоту поднятия манометрической жидкости h (записывают в таблицу 2).

5. Аналогично получают значения h для всех исследуемых растворов ПАВ, переходя к растворам все более высоких концентраций. Данные заносят в таблицу 2.

6. Значения σ растворов ПАВ рассчитывают по формуле $\sigma = \sigma_3 \frac{h}{h_3}$ и также заносят их в таблицу 2.

Таблица 2. Результаты эксперимента.

c , М	$\ln c$ [М]	h , мм	σ , мДж/м ²
Эталонная жидкость – вода			см. таблицу 3 Приложения
c_1			
...			
c_{10}			

Для одного из ПАВ выполняют контрольную задачу: измеряют поверхностное натяжение выданного преподавателем контрольного раствора и определяют концентрацию по предварительно построенной для этого ПАВ изотерме $\sigma(c)$.

Обработка результатов измерений выполняется с помощью программы *Microsoft Excel*. На основе данных, представленных в таблице 2, для каждого исследованного ПАВ строят изотерму поверхностного натяжения $\sigma(\ln c)$ при данной температуре. В области высоких концентраций выбирают линейный участок изотермы $\sigma(\ln c)$ (обычно – это 4–5 точек, соответствующих наиболее концентрированным растворам). Этот участок хорошо описывается линейным уравнением $\sigma = C_1 - b \ln c$, где C_1 и b – числовые коэффициенты. Известно, что уравнение Шишковского (2.2) для области больших концентраций записывается в виде :

$$\sigma = \sigma_0 - b \ln(Ac) = \sigma_0 - b \ln A - b \ln c = C_1 - b \ln c, \quad (2.8)$$

где $C_1 = \sigma_0 - b \ln A$; A и b – константы уравнения Шишковского. Значение A рассчитывается из соотношения:

$$A = \exp\left(\frac{\sigma_0 - C_1}{b}\right). \quad (2.9)$$

Таким образом, примерные значения констант b и A в уравнении Шишковского находят из линейного участка изотермы $\sigma(\ln c)$ в области больших концентраций по уравнениям (2.8) и (2.9), соответственно.

Для точного расчета констант b и A поступают следующим образом:

1. В программе *Microsoft Excel* создать новую таблицу

№	c , моль/л	σ , Дж/м ²	σ_p , Дж/м ²	$(\sigma - \sigma_p)^2$ (Дж/м ²) ²
эталонная жидкость – вода	0	табл. 3 Приложения	–	0
1	C_1	табл. 2		
...	...			
10	C_{10}			
				Целевая ячейка $\Sigma(\sigma - \sigma_p)^2$

2. Найденные значения b и A заносят в две ячейки (ячейки с варьируемыми параметрами). Далее на их основе рассчитывают по уравнению Шишковского (ур. 2.2) значения поверхностного натяжения σ_p .

3. Для всех исследованных концентраций рассчитать квадраты разности экспериментальных и рассчитанных по уравнению Шишковского значений поверхностного натяжения $(\sigma - \sigma_p)^2$, занести их в таблицу в виде столбца. Найти сумму значений этих квадратов $\sum_c (\sigma - \sigma_p)^2$ для всех исследованных концентраций. Эта сумма находится в соответствующей ячейке под данным столбцом.

4. В режиме «сервис» («данные») воспользоваться опцией «поиск решения». В качестве целевой выбрать ячейку с $\sum_c (\sigma - \sigma_p)^2$. Найти минимальное значение этой суммы при варьировании параметров b и A (ячейки с этими параметрами отмечаем как варьируемые). С помощью команды «выполнить» и далее «сохранить полученное решение» находят оптимальные значения констант b и A . Таким образом, методом наименьших квадратов рассчитывают точные значения констант b и A уравнения Шишковского.

5. Строят на одном графике изотермы экспериментальную $\sigma(c)$ и расчётную $\sigma_p(c)$ изотермы поверхностного натяжения для обоих ПАВ. Экспериментальные данные обозначают как точки, а расчётные – как сплошные линии. Сопоставить экспериментальные и расчётные данные.

6. На основе значений b и A по уравнению $G = Ab$ рассчитывают значения поверхностной активности G для обоих ПАВ на границе раствор – воздух.

7. Для расчета стандартной свободной энергии адсорбции (ΔG°) исследуемых ПАВ поверхностная активность G должна быть выражена в $(\text{мДж/м}^2) \cdot (\text{л/моль})$ в соответствии с выбранными стандартными состояниями раствора (гипотетический идеальный одномолярный раствор ПАВ) и

поверхностного слоя (с идеальным поведением и $\pi = \text{мДж/м}^2$). По уравнению Бетса и Петики: $\Delta G^0 = -RT \ln \frac{\pi}{c} = -RT \ln G$ рассчитывают значение ΔG^0 .

8. Инкремент стандартной свободной энергии адсорбции в расчете на CH_2 -группу ($\Delta G^0_{\text{CH}_2}$) определяют из соотношений:

$$\Delta G^0_{\text{CH}_2} = \Delta G^0_{n+1} - \Delta G^0_n;$$

$$\frac{\Delta G^0_n}{n} \cong \frac{\Delta G^0_{n+1}}{n+1},$$

где n – число CH_2 -групп в углеводородной цепи молекулы ПАВ. Если разница в количестве CH_2 -групп для двух исследованных ПАВ больше 1 и равна m , то значение инкремента оценивают из соотношений:

$$\Delta G^0_{\text{CH}_2} \cong \frac{\Delta G^0_{n+m}}{n+m};$$

$$\Delta G^0_{\text{CH}_2} \cong \frac{\Delta G^0_{n+m} - \Delta G^0_n}{m}.$$

9. Составляют таблицу 3.

ПАВ	Число CH_2 -групп	A , л/моль	G , $(\text{мДж/м}^2) \cdot (\text{л/моль})$	ΔG^0 , кДж/моль	$\Delta G^0_{\text{CH}_2}$, кДж/моль
	n	A_n	G_n	ΔG^0_n	$\cong \Delta G^0_n/n$
	$n+m$	A_{n+m}	G_{n+m}	ΔG^0_{n+m}	$\cong \Delta G^0_{n+m}/(n+m)$ или $\cong (\Delta G^0_{n+m} - \Delta G^0_n)/m$

Проверяют выполнимость правила Траубе, сопоставляя значения поверхностной активности, а также констант A уравнения Шишковского для

исследованных ПАВ. Проанализировать физико–химические причины выполнимости правила Траубе.

Работа 2.2. Адсорбция ПАВ на различных поверхностях раздела фаз и определение удельной поверхности адсорбента.

Цель работы: расчет изотерм адсорбции ПАВ на поверхностях раздела фаз раствор – воздух и раствор – твердый адсорбент на основе изучения концентрационной зависимости поверхностного натяжения раствора; определение размеров молекул ПАВ и удельной поверхности адсорбента.

Порядок выполнения работы:

1. Тщательно вымыть посуду хромовой смесью, затем ополоснуть водопроводной и несколько раз дистиллированной водой, так как точность измерений сильно зависит от присутствия в системе поверхностно–активных загрязнений.

2. В 6 колбочках (№ 6–11) готовят по 30 мл растворов ПАВ (по указанию преподавателя). Таблица разбавлений приведена ниже.

№ р–ра	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
V исх. р–ра ПАВ, мл	1,0	1,5	2,0	2,5	3,5	5,0	7,5	10,0	15,0	20,0	30,0
V воды, мл	29,0	28,5	28,0	27,5	26,5	25,0	22,5	20,0	15,0	10,0	0

3. Измельчают в ступке активированный уголь, берут 6 навесок, масса (m) которых зависит от исследуемого ПАВ (см. таблица 4 Приложения).

4. Навески помещают в колбы с растворами ПАВ, закрывают пробками, устанавливают колбы в аппарат для встряхивания, перемешивают 10 минут и оставляют до начала измерения не менее чем на 1,5 часа для достижения равновесного значения адсорбции, периодически встряхивая колбочки (раз в 20–30 мин).

5. В 11 колбочках готовят по 30 мл растворов № 1–11 (исходные растворы ПАВ для приготовления растворов № 1–4 отмеряют с помощью микробюретки). Рассчитывают значения молярной концентрации раствора ПАВ, заносят их в таблицу наряду со значениями $\ln c$.

6. Измеряют поверхностное натяжение растворов ПАВ (№ 1–11) методом максимального давления в пузырьке так же, как описано в лабораторной работе 1.1. В качестве эталонной жидкости используется дистиллированная вода, которую наливают в измерительную ячейку и помещают эту ячейку в сосуд с термостатирующей жидкостью. С помощью термометра фиксируют температуру в сосуде. Измерения начинают с воды, далее - для растворов ПАВ, начиная с более разбавленных. Для каждого образца из нескольких показаний манометра, соответствующих максимальному давлению в пузырьке, берется среднее значение h и заносится в таблицу 1. Значения σ рассчитывают по формуле: $\sigma = \sigma_3 \frac{h}{h_3}$ и также заносят их в таблицу 1, значение поверхностного натяжения воды σ_3 при температуре опыта берут из таблицы 3 Приложения.

Таблица 1. Результаты эксперимента для границы водный раствор ПАВ-воздух.

№ р-ра	c , М	h , мм	σ , мДж/м ²
Эталонная жидкость – вода	0	h_3	см. таблицу 3 Приложения
1	c_1		
...	...		
11	c_{11}		

7. По истечении 1,5 часов после добавления угля к растворам ПАВ их фильтруют и определяют поверхностное натяжение фильтратов аналогичным образом. Полученные данные (h_y) и рассчитанные значения σ_y заносят в таблицу 2.

Таблица 2. Результаты эксперимента для границы водный раствор ПАВ-уголь.

№ р-ра	h_y , мм (после фильтрации)	σ_y , мДж/м ²
Эталонная жидкость – вода	h_3	см. таблицу 3 Приложения
6		
...		
11		

Обработка результатов измерений для границы раздела фаз водный раствор ПАВ – воздух выполняется с помощью программы *Microsoft Excel* на основе данных, представленных в таблице 1.

№	c , М	$\ln c$	σ , Дж/м ²	σ_p , Дж/м ²	$(\sigma - \sigma_p)^2$ (Дж/м ²) ²	$-d\sigma_p/dc$, (Дж/м ²)/(моль/л)	Γ , моль/м ²	c/Γ , м ² /л
вода	0	–						
1								
...								
11								

1. Для исследованного ПАВ строят изотерму поверхностного натяжения $\sigma(\ln c)$ при температуре опыта. На основе этой изотермы находят значения констант A и b уравнения Шишковского. Способ расчета этих констант с использованием метода наименьших квадратов подробно описан в лабораторной работе 2.1.

2. На одном графике строят экспериментальную $\sigma(c)$ и рассчитанную по уравнению Шишковского $\sigma_p(c)$ изотермы поверхностного натяжения для водных растворов исследованного ПАВ на границе с воздухом. Экспериментальные данные обозначить как точки, а расчетные – как сплошные линии. Сопоставляют экспериментальные и расчетные данные.

3. По уравнению Гиббса (2.3) рассчитывают адсорбцию (Γ) ПАВ на границе раствор–воздух при различных концентрациях. Для этого с помощью дифференцирования уравнения Шишковского находят производную $-d\sigma_p/dc$:

$$-\frac{d\sigma_p}{dc} = \frac{Ab}{1+Ac}.$$

Строят изотерму адсорбции $\Gamma(c)$ исследуемого ПАВ на границе водный раствор–воздух.

4. Для оценки предельной адсорбции Γ_m строят график $c/\Gamma=f(c)$, соответствующий линейной форме уравнения Ленгмюра:

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

Находят *линию тренда (линейную)*, то есть линейное уравнение, хорошо описывающее данную функцию. Значение предельной адсорбции Γ_m рассчитывают как обратную величину численного коэффициента при c .

5. Рассчитывают параметры молекулы ПАВ s_0 и δ_0 по уравнениям (2.6) и (2.7), соответственно.

Обработка результатов измерений для границы раздела фаз водный раствор–уголь также выполняется с помощью программы *Microsoft Excel* на основе данных, представленных в таблице 2.

№	c , моль/л	σ_y , Дж/м ²	$c_{\text{равн}}$, моль/л	Γ^* , моль/г	$c_{\text{равн}}/\Gamma^*$, г/л
6					
...					
11					

1. Поскольку адсорбент (уголь) обладает высокоразвитой поверхностью, адсорбирующей заметные количества ПАВ, равновесная концентрация $c_{\text{равн}}$ (после установления адсорбционного равновесия) оказывается меньше исходной концентрации раствора ПАВ. Значения $c_{\text{равн}}$ находят по измеренным значениям поверхностного натяжения отфильтрованных растворов σ_y , используя построенную изотерму $\sigma(c)$ для границы с воздухом. Значения $c_{\text{равн}}$ заносят в таблицу.

2. Для каждой равновесной концентрации $c_{\text{равн}}$ рассчитывают адсорбцию на угле Γ^* по формуле (2.8): $\Gamma^* = (c_0 - c_{\text{равн}})V/m$.

3. Строят график $c_{\text{равн}}/\Gamma^*$ от $c_{\text{равн}}$, находят *линию тренда (линейную)*. Предельную адсорбцию ПАВ на угле Γ_m^* находят тем же способом, что и Γ_m для границы с воздухом.

4. Определяют удельную поверхность активированного угля ($S_{\text{уд}}$) по формуле :

$$S_{\text{уд}} = \Gamma_m^* N_A S_0 = \frac{\Gamma_m^* N_A}{\Gamma_m N_A} = \frac{\Gamma_m^*}{\Gamma_m}.$$

РАЗДЕЛ 3.

СМАЧИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ЖИДКОСТЯМИ.

Смачивание – весьма распространенное физико–химическое явление, с которого начинается, как правило, взаимодействие жидкостей с поверхностью твердых тел.

Термодинамическое равновесие при контакте капли жидкости с твердой поверхностью определяется минимумом свободной поверхностной энергии системы и характеризуется величиной краевого угла смачивания θ (рис. 3.1). Краевой угол – это угол между поверхностью твердого тела и касательной к поверхности жидкость/газ с вершиной в точке контакта трех фаз. Краевой угол отсчитывается в сторону жидкости.

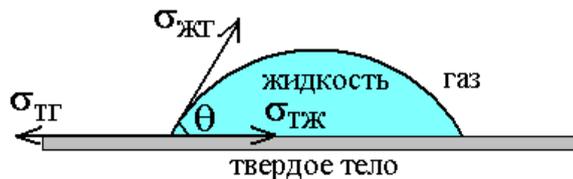


Рис.3.1. Капля на твердой поверхности.

Связь между равновесным краевым углом θ и удельными свободными поверхностными энергиями контактирующих фаз дает закон Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}}, \quad (3.1)$$

где $\sigma_{ТГ}$, $\sigma_{ТЖ}$ и $\sigma_{ЖГ}$ – удельные свободные поверхностные энергии на границах раздела твердое тело – газ, твердое тело – жидкость и жидкость – газ.

Величина краевого угла θ определяется соотношением работ адгезии ($W_A = \sigma_{ТГ} + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТЖ}$) и когезии ($W_K = 2\sigma_{ЖГ}$). Подстановка из уравнения Юнга разности $(\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}) = \sigma_{ЖГ} \cos \theta$ в выражение для W_A позволяет рассчитать работу адгезии жидкости к твердому телу по экспериментальным значениям $\sigma_{ЖГ}$ и θ :

$$W_A = \sigma_{ЖГ} (1 + \cos \theta). \quad (3.2)$$

В свою очередь, подстановка выражений для работы адгезии и работы когезии жидкости в уравнение Юнга дает:

$$\cos \theta = \frac{W_A - \frac{W_K}{2}}{\frac{W_K}{2}}. \quad (3.3)$$

В зависимости от значений угла θ различают случаи несмачивания, ограниченного смачивания и растекания (полного смачивания), которым соответствуют определенные соотношения между удельными величинами поверхностных энергий, W_A и W_K .

1). **Несмачивание:** краевой угол $180^\circ > \theta > 90^\circ$ ($\cos \theta < 0$). Термодинамическое условие несмачивания - $W_A < W_K/2$.

2). **Ограниченное смачивание:** краевой угол $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ($\cos \theta > 0$). Термодинамическое условие смачивания: $W_K/2 < W_A < W_K$.

3). **Полное смачивание (растекание):** равновесный краевой угол не устанавливается, и капля растекается в тонкую пленку. Термодинамическое условие растекания: $\sigma_{ТГ} > \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ}$. В этом случае $W_A > W_K$.

Управление смачиванием с помощью поверхностно-активных веществ.

Адсорбция ПАВ на различных границах раздела фаз приводит к изменению величин межфазных энергий, входящих в уравнение Юнга (3.1.) и, соответственно, с помощью ПАВ можно регулировать условия смачивания и величины краевых углов.

При смачивании гидрофобных поверхностей водными растворами ПАВ происходит адсорбция ПАВ на границах водный раствор/воздух и раствор/твердое тело; величины $\sigma_{ЖГ}$ и $\sigma_{ТЖ}$ снижаются. В соответствии с уравнением Юнга при этом увеличиваются значения $\cos \theta$ (краевые углы уменьшаются). При снижении величин $\sigma_{ТЖ}$ до значений, меньших $\sigma_{ТГ}$, $\cos \theta$ меняет знак, происходит инверсия смачивания: гидрофобные поверхности становятся гидрофильными.

Адсорбцию ПАВ на границе низкоэнергетическая твердая поверхность – водный раствор ($\Gamma_{ТЖ}$) можно рассчитать на основании измерений краевых углов. При смачивании таких поверхностей растворами ПАВ адсорбция ПАВ

на границе твердое тело–газ (вне капли раствора) обычно равна нулю, т.е. $\sigma_{ТГ} = \text{const}$. Из уравнения Юнга следует, что $\sigma_{ТЖ} = \sigma_{ТГ} - \sigma_{ЖГ} \cos \theta$. Подставляя выражение для $\sigma_{ТЖ}$ в уравнение Гиббса для определения адсорбции, получаем

$$\Gamma_{ТЖ} = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma_{ТЖ}}{dc} = \frac{c}{RT} \frac{d(\sigma_{ЖГ} \cos \theta)}{dc}. \quad (3.4)$$

Для большинства ПАВ изотермы поверхностного натяжения $\sigma_{ЖГ}(c)$ известны; при необходимости их можно получить с помощью стандартных методов. Используя уравнение (3.4) можно рассчитать предельную адсорбцию и площадь, приходящуюся на молекулу в адсорбционном слое на твердой поверхности таким же образом, как и на границе раздела жидкость–газ (см. работу 2.2).

Другой возможностью управления смачиванием является предварительное модифицирование поверхностей с помощью ПАВ.

Если ПАВ из раствора хемосорбируется на полярной твердой поверхности, то после удаления растворителя, поверхность становится гидрофобной. Степень заполнения твердой поверхности модифицирующим слоем молекул ПАВ можно оценить, используя теорию Ребиндера – Касси – Бакстера. Пусть в простейшем случае поверхность состоит из участков двух типов: X – доля участков типа 1, $(1-X)$ – доля участков типа 2. Тогда $\sigma_{ТГ} = X\sigma_{Т1Г} + (1-X)\sigma_{Т2Г}$ и $\sigma_{ТЖ} = X\sigma_{Т1Ж} + (1-X)\sigma_{Т2Ж}$. Подставляя эти выражения в уравнение Юнга, получаем уравнение Ребиндера–Касси–Бакстера для гетерогенной поверхности:

$$\cos \theta = X \cos \theta_1 + (1-X) \cos \theta_2, \quad (3.5)$$

где углы θ_1 , θ_2 и θ краевые углы на участках типа 1, 2 и на гетерогенной поверхности в целом.

Лабораторные работы к Главе 3.

Работа 3.1. Влияние адсорбционных слоев ПАВ на смачивание водой алюминиевых пластин.

Цель работы: изучение влияния адсорбционных слоев стеариновой кислоты на смачивание водой алюминиевых пластин методом измерения краевых углов.

Порядок выполнения работы:

1. Алюминиевые пластинки тщательно обезжиривают с помощью ацетона и кипятят в дистиллированной воде в течение 20 мин. для гидроксирования поверхности.

2. Пластины выравнивают с помощью прессы между двумя листами кальки и на каждую из пластинок помещают каплю воды (диаметр капли не должен превышать 2–3 мм). Отбирают 6 пластин, на которых вода растекается. Пластины высушивают под лампой.

3. В шести вымытых и высушенных бюксах готовят растворы стеариновой кислоты в гептане концентрацией $7 \cdot 10^{-4}$; $3,5 \cdot 10^{-5}$; $1,7 \cdot 10^{-5}$; $9,0 \cdot 10^{-6}$; $4,5 \cdot 10^{-6}$ М последовательным разбавлением гептаном исходного раствора $3,52 \cdot 10^{-3}$ М (0,1%) (эту часть работы проводят под тягой).

4. Отобранные алюминиевые пластинки погружают в приготовленные растворы стеариновой кислоты в гептане на 20 мин. Это время необходимо для установления равновесной адсорбции из растворов на твердой поверхности.

5. Пинцетом вынимают пластинки из растворов и высушивают. Чтобы высушить пластинки и не повредить образовавшийся адсорбционный слой, необходимо положить их в наклонном положении на стеклянную палочку, поместив под них фильтровальную бумагу. Сушить пластинки следует под лампой в течение 20–30 мин.

6. На высушенные пластинки наносят капли воды и измеряют значения краевых углов смачивания одним из методов (по указанию преподавателя).

Измерение краевых углов смачивания методом проецирования капли на экран.

Описание прибора. Краевые углы смачивания определяют методом проецирования капли на экран. Прибор имеет следующее устройство (рис.3.2).

Капля К, нанесенная на исследуемую поверхность П, освещается лампой С, расположенной в верхней части прибора, и проецируется объективом О на матовое стекло экрана Э. Лучи света проходят через тепловой фильтр Ф и

отражаются от зеркал Z_1 , Z_2 и Z_3 , помещенных в корпусе прибора. На планшете экрана укреплено приспособление для измерения краевых углов смачивания.

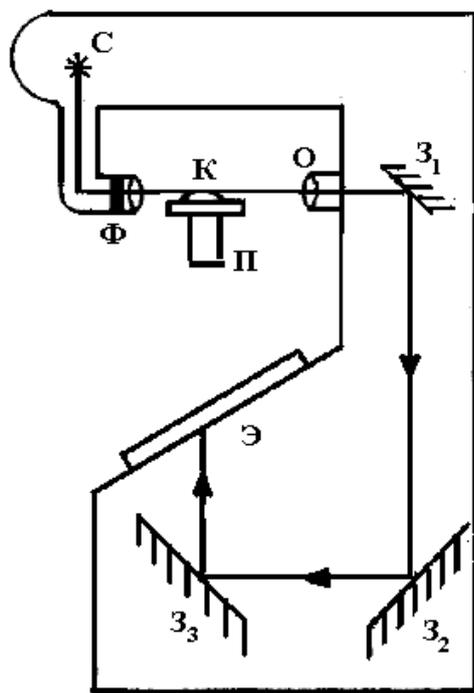


Рис.3.2.
методом

Измерение краевых углов
проецирования капли.

Методика измерений. Выключателем, расположенным с левой стороны корпуса прибора, включается лампа осветителя (лампу включать только на время измерений). Перемещая винтами, металлический держатель и изменяя угол наклона, достигают сфокусированного изображения профиля держателя на экране (матовом стекле). Подготовленный образец кладут на держатель и с помощью установочных винтов находят такое положение пластинки, чтобы ее изображение на экране имело вид резко очерченной горизонтальной линии, расположенной приблизительно в середине экрана. Затем с помощью шприца с иглой осторожно наносят каплю жидкости на поверхность пластинки у ее края, обращенного к объективу О. Для хорошей воспроизводимости результатов необходимо наносить капли примерно одинаковых размеров диаметром не более 2–3 мм. Окончательно регулируют положение держателя для получения наиболее резкого изображения контуров капли и пластинки. Затем с помощью двух маховиков перемещают угломер в такое положение, чтобы его центр (точка пересечения перпендикулярных линий) был совмещен с вершиной краевого угла на изображении капли. Сначала горизонтальную линию угломера

устанавливают так, чтобы совместить ее с границей раздела капля–поверхность пластинки. Затем угломер поворачивают в такое положение, чтобы его горизонтальная линия стала касательной к изображению капли и проходила через точку раздела трех фаз. Разность отсчетов при первой и второй установке угломера дает величину краевого угла. Эти отсчеты делают три раза и рассчитывают среднее значение краевого угла на одной стороне капли.

Таким же образом определяется краевой угол с другой стороны изображения капли, и из двух значений, которые должны быть близкими, ($\theta_{\text{лев}}$ и $\theta_{\text{прав}}$) рассчитывают среднее значение угла $\theta_{\text{ср}}$. Отсчеты по шкале берут с точностью $\pm 1^\circ$. После измерений во избежание перегрева необходимо выключить лампу осветителя.

Измерение краевых углов смачивания при помощи горизонтального микроскопа.

Описание установки. Краевые углы определяют с помощью микроскопа 1, снабженного гониометрической насадкой 2 (рис. 3.3).

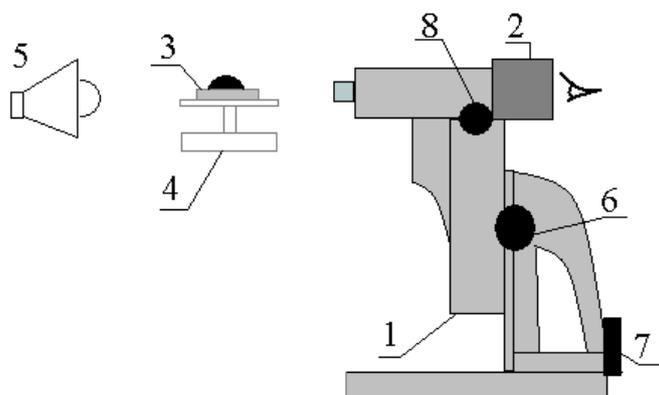


Рис.3.3. Измерение краевых углов с помощью горизонтального микроскопа.

Каплю жидкости с помощью шприца наносят на исследуемую подложку 3, расположенную на подставке 4, находящейся в поле зрения микроскопа. Каплю освещают лампой 5. С помощью винтов 6, 7 и 8 добиваются расположения капли в фокусной плоскости микроскопа. Гониометр содержит угловую шкалу, с помощью которой измеряют краевые углы.

Методика измерений. Исследуемый образец 3 помещают на держатель 4. Винтами 6 и 7 вводят изображение пластины в поле зрения микроскопа и фокусируют изображение с помощью винта 8. Поверхность пластины должна представлять собой четкую горизонтальную линию. Каплю исследуемой жидкости с помощью шприца помещают у края пластинки, обращенного к объективу, и добиваются четкого изображения капли при помощи установочных винтов 6, 7 и 8. Краевой угол измеряют по угловой шкале подведением точки пересечения двух взаимно перпендикулярных линий к точке трехфазного контакта жидкость/твердое тело/газ таким образом, чтобы один из перпендикуляров совпадал с горизонтальной поверхностью образца (с поверхностью жидкость – твердое тело). Затем угломер поворачивают так, чтобы горизонтальная линия стала касательной к поверхности жидкость/газ. Величина краевого угла смачивания θ – разность отсчета при первой и второй установке угловой шкалы. Измерения проводят с обеих сторон капли ($\theta_{\text{лев}}$ и $\theta_{\text{прав}}$) и берут среднее значение $\theta_{\text{ср}}$.

Измерение краевых углов смачивания с помощью компьютерного анализа видеоизображения капли.

Описание установки. Установка представляет собой горизонтальный микроскоп 1, оснащенный видеокамерой 2, соединенной с компьютером 3 (рис. 3.4).

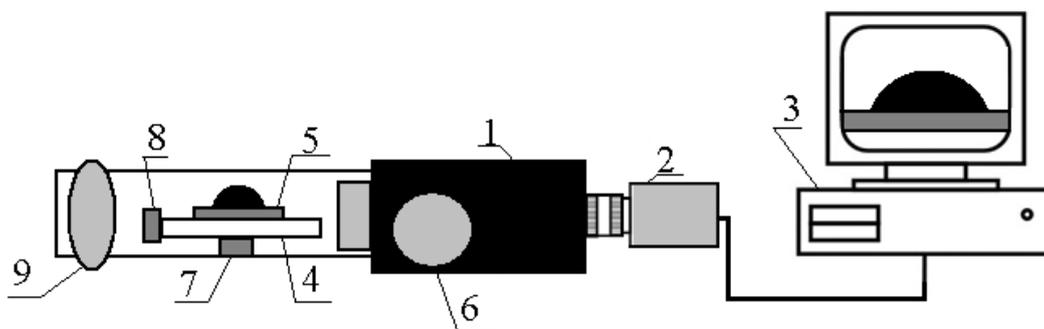


Рис.3.4. Измерение краевых углов с помощью компьютерного анализа видеоизображения капли.

Установка оборудована держателем 4, на который устанавливается исследуемая пластина 5. Винт 6 позволяет добиться необходимой резкости изображения. Винтами 7 и 8 можно перемещать держатель с пластиной в вертикальном и горизонтальном направлениях. Программное обеспечение включает программу захвата видеоизображения *iuVCR* и программу измерения краевых углов *Promer* (программа разработана на кафедре коллоидной химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова).

Методика измерений. Исследуемую пластину помещают на держатель 4. Включают компьютер, запускают программу *iuVCR* (ярлык на рабочем столе), нажимают кнопку , затем клавишу . При помощи винтов 6 и 7 вводят изображение пластины в поле захвата видеоизображения. На конце иглы шприца формируют каплю исследуемой жидкости и касаются ею поверхности пластины ближе к краю, обращенному к объективу. Объем капли не должен превышать 2 мкл, чтобы ее изображение целиком помещалось на экране. Освещение капли регулируют с помощью зеркала 9. Вращая винты 6, 7 и 8, добиваются наиболее резкого изображения капли и поверхности пластины на экране. Фотографируют каплю, для чего нажимают на клавишу и записывают файл с видеоизображением капли (с расширением «.bmp») в соответствующую папку. Повторяют методику получения видеоизображения капли для всех исследуемых систем и выключают программу *iuVCR*.

Для измерения краевых углов используют сохраненные видеоизображения. Запускают программу «*Promer*» (ярлык находится на рабочем столе). Нажимают на клавишу (в верхней части окна программы) и открывают созданный ранее файл. Нажимают на клавишу и открывают новое окно. В нижней части нового окна нажимают на клавишу . Подводят курсор к точке, соответствующей контакту трех фаз твердое тело–жидкость–газ, и нажатием левой клавиши мыши фиксируют базовую точку – вершину краевого угла. На экране появляется желтая точка. Нажимают клавишу . На экране от базовой точки проводят желтый луч, совпадающий с поверхностью

жидкость/твердое тело. Луч проводят при нажатой левой клавише мыши, а фиксируют его положение вторичным нажатием клавиши. Нажимают на кнопку Верхняя касательная. При нажатой левой клавише мыши проводят касательную к поверхности жидкость/газ из базовой точки. Фиксируют положение линии вторичным нажатием клавиши. В поле желтого цвета внизу окна появляется значение краевого угла, которое заносят в рабочую тетрадь. Измерения проводят с обеих сторон капли ($\theta_{\text{лев}}$ и $\theta_{\text{прав}}$) и для расчетов и построения графиков берут среднее арифметическое значение $\theta_{\text{ср}}$. При ошибке в нанесении базовой точки, проведении базовой линии или касательной нажимают на клавишу Полный сброс и повторяют процедуру измерения краевых углов. После проведения анализа одного видеоизображения, закрывают рабочее окно и переходят из режима измерения краевых углов в основное окно программы. Повторяют процедуру измерения краевых углов для остальных файлов, содержащих видеоизображения капель. После обработки всех сохраненных изображений капель выходят из программы «*Promer*».

7. В таблицу заносят данные (c , $\theta_{\text{прав}}$, $\theta_{\text{лев}}$, $\theta_{\text{ср}}$, $\cos\theta_{\text{ср}}$).

Обработка результатов.

1. Рассчитать работу адгезии по уравнению (3.2): $W_A = \sigma_{\text{ЖГ}}(1 + \cos\theta)$.

2. Рассчитать долю гидрофобных участков на поверхности по уравнению (3.5). В уравнении (3.6) $\theta = \theta_{\text{ср}}$, θ_1 – краевой угол воды на немодифицированной пластине (принимаем $\theta_1 = 5^\circ$), θ_2 – максимальное значение краевого угла на модифицированной пластине.

3. Построить изотерму смачивания $\cos\theta_{\text{ср}} = f(\lg c)$.

Работа 3.2. Влияние адсорбционных слоев сапона на смачивание водой алюминиевых пластин

Цель работы: изучение влияния адсорбционных слоев сапона на смачивание водой алюминия, покрытого окисной пленкой, методом измерения краевых углов.

Порядок выполнения работы.

1. Обезжиривают ацетоном алюминиевые пластины, выравнивают их на прессе между двумя листами кальки.

2. Измеряют краевые углы воды на алюминиевых пластинах (метод измерения θ см. лабораторную работу 3.1). Отбирают 6 пластин, на которых среднее значение краевого угла $\theta_{\text{ср}} = 60 \pm 5^\circ$.

3. Готовят водные растворы сапонины следующих концентраций: 1,0; 0,5; 0,25; 0,1; 0,05; 0,01% (вес.).

4. Пластинки погружают в растворы на 15–20 минут. Это время необходимо для установления равновесной адсорбции из растворов на твердой поверхности.

5. Пинцетом вынимают пластинки из растворов сапонины и сушат под лампой в течение 20–30 минут. Чтобы не повредить образовавшийся адсорбционный слой, пластинки кладут в наклонном положении на стеклянную палочку, поместив под них фильтровальную бумагу.

6. Высушенные пластинки с помощью пинцета поочередно помещают на держатель прибора, наносят на них шприцем капли воды и измеряют краевые углы.

7. Данные всех измерений записывают в таблицу (c , $\theta_{\text{прав}}$, $\theta_{\text{лев}}$, $\theta_{\text{ср}}$, $\cos\theta_{\text{ср}}$).

Обработка результатов измерений.

1. Рассчитать работу адгезии по уравнению (3.2): $W_A = \sigma_{\text{ЖГ}}(1 + \cos\theta_{\text{ср}})$.

2. Построить изотерму смачивания $\cos\theta_{\text{ср}} = f(\lg c)$.

Работа 3.3. Влияние ПАВ на смачивание низкоэнергетических поверхностей

Цель работы: изучение влияния концентрации водных растворов спирта на смачивание низкоэнергетических поверхностей; расчет адсорбции спирта на границе твердое тело – жидкость; определение максимальной адсорбции $\Gamma_{m_{\text{TЖ}}}$ и площади, приходящейся на молекулу ПАВ в насыщенном адсорбционном слое $s_{0_{\text{TЖ}}}$.

Порядок выполнения работы.

1. По указанию преподавателя получают образцы неполярного полимера. Пластинки брать только пинцетом за ребро или угол, поскольку случайные загрязнения могут сильно изменить величины краевого угла.

2. Измеряют краевые углы воды на образцах (метод измерения краевых углов см. лабораторную работу 3.1). Для нанесения капель воды используют отдельный шприц.

3. Из исходного раствора спирта (по указанию преподавателя) известной молярной концентрации в 10 бюксах готовят по 15 мл водных растворов спирта в соответствие с таблицей разбавления:

№ р-ра	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_{\text{исх. р-ра ПAB, мл}}$	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,5	10,0	12,0	15,0
$V_{\text{воды, мл}}$	14,5	14,0	13,0	12,0	11,0	10,0	7,5	5,0	3,0	0

Рассчитывают молярную концентрацию приготовленных растворов c .

4. С помощью шприца капли приготовленных растворов наносят на поверхность полимера, начиная с самого разбавленного раствора. Перед нанесением капли шприц трижды промывают исследуемым раствором и только после этого наносят каплю на образец. Измерения начинают через 2–3 минуты после нанесения капли раствора для установления адсорбционного равновесия (при этом время между нанесением капли и проведением измерений не должно превышать 5–7 минут, поскольку испарение капли может исказить измеряемые краевые углы).

5. Полученные результаты заносят в таблицу ($c, \theta_{\text{прав}}, \theta_{\text{лев}}, \theta_{\text{ср}} = \theta, \cos\theta$).

Обработка полученных результатов.

1. Построить изотерму смачивания $\cos\theta = f(c)$. Определить точку инверсии смачивания.

2. Для расчета адсорбции на границе твердое тело – жидкость по уравнению (3.4), построить зависимость $\sigma_{\text{ЖГ}} \cos\theta = f(c)$ (необходимые для расчетов значения $\sigma_{\text{ЖГ}}$ определяют из изотермы поверхностного натяжения, полученной

для данного спирта при выполнении лабораторной работы 2.1 или 2.2). Для точного проведения дифференцирования $d(\sigma_{ЖГ} \cos \theta)/dc$, полученную зависимость необходимо аппроксимировать математической функцией.

Для описания зависимости $\sigma_{ТЖ}$ от концентрации ПАВ можно использовать уравнение Шишковского:

$$\sigma_{ТЖ}(c) = \sigma_{0ТЖ} - b_{ТЖ} \ln(A_{ТЖ}c + 1). \quad (3.6)$$

Подставляя соотношение (3.6) в уравнение Юнга, получаем:

$$\sigma_{ЖГ} \cos \theta = \sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ} = \sigma_{ТГ} - \sigma_{0ТЖ} + b_{ТЖ} \ln(A_{ТЖ}c + 1). \quad (3.7)$$

Для чистой воды ($c = 0$) из уравнения (3.7) следует: $\sigma_{0ЖГ} \cos \theta_0 = \sigma_{ТГ} - \sigma_{0ТЖ}$. Подстановка в уравнение (3.7) дает:

$$\sigma_{ЖГ} \cos \theta = \sigma_{0ЖГ} \cos \theta_0 + b_{ТЖ} \ln(A_{ТЖ}c + 1). \quad (3.8)$$

Дальнейшую обработку экспериментальных данных выполнить с помощью программы *Microsoft Excel*.

Создать таблицу (в виде столбцов), в которую занести следующие экспериментальные данные: c ; $\sigma_{ЖГ}$; $\cos \theta$; $\sigma_{ЖГ} \cos \theta$; а также значения $\sigma_{ЖГ} \cos \theta$, рассчитанные по уравнению (3.8). В качестве первого приближения для расчётов можно использовать значения констант b и A , полученные для границы раздела жидкость – газ. Необходимые для расчета значения констант $b_{ТЖ}$ и $A_{ТЖ}$ должны находиться в отдельных фиксированных ячейках вне таблицы. Еще одна колонка таблицы – квадраты разности между экспериментальным и расчетным значениями величин $\sigma_{ЖГ} \cos \theta$. В отдельной ячейке определить сумму квадратов разности между расчетными и экспериментальными величинами $\sum [(\sigma_{ЖГ} \cos \theta)_{экс} - (\sigma_{ЖГ} \cos \theta)_{рас}]^2$. Затем открыть окно опции «Поиск решения» программы *Excel*. Задать минимальное значение целевой ячейки $\sum [(\sigma_{ЖГ} \cos \theta)_{экс} - (\sigma_{ЖГ} \cos \theta)_{рас}]^2$ при изменении ячеек, соответствующих величинам $b_{ТЖ}$ и $A_{ТЖ}$. После выполнения программы по поиску решения в соответствующих ячейках появятся значения $b_{ТЖ}$ и $A_{ТЖ}$,

соответствующие минимальному различию расчетных и экспериментальных данных. На одном графике в виде отдельных точек нанести экспериментальные значения $(\sigma_{жг} \cos \theta) = f(c)$ и в виде линии полученную расчетную зависимость $(\sigma_{жг} \cos \theta)_{рас} = f(c)$.

При удовлетворительном совпадении экспериментальных точек и расчетной кривой, полученные величины $b_{ТЖ}$ и $A_{ТЖ}$ использовать для расчета зависимости адсорбции на границе раздела твёрдое тело – жидкость ($\Gamma_{ТЖ}$) от концентрации ПАВ по уравнению (3.4). С этой целью найти производную $\frac{d\sigma_{жг} \cos \theta}{dc}$ из уравнения Шишковского (3.8) и подставить её значение

$$\frac{d\sigma_{жг} \cos \theta}{dc} = \frac{A_{ТЖ} b_{ТЖ}}{1 + A_{ТЖ} c} \text{ в уравнение (3.4). Построить зависимость } \Gamma_{ТЖ}(c).$$

3. Рассчитать следующие параметры адсорбционного слоя ПАВ на границе водный раствор ПАВ - твёрдое тело: максимальную адсорбцию $\Gamma_{m_{ТЖ}}$, площадь, приходящуюся на молекулу ПАВ в насыщенном адсорбционном слое $s_{0_{ТЖ}} = 1/N_A \Gamma_{m_{ТЖ}}$. Значение $\Gamma_{m_{ТЖ}}$ найти двумя способами:

1 – из соотношения $\Gamma_{m_{ТЖ}} = b / RT$;

2. – из зависимости $\Gamma_{ТЖ}(c)$, которую надо представить в виде графика $c / \Gamma_{ТЖ} = f(c)$, соответствующего линейной форме уравнения Ленгмюра:

$$\frac{c}{\Gamma_{ТЖ}} = \frac{c}{\Gamma_{m_{ТЖ}}} + \frac{1}{A_{ТЖ} \Gamma_{m_{ТЖ}}} \text{ и рассчитать значение предельной адсорбции } \Gamma_{m_{ТЖ}}.$$

4. Сопоставить величины b , A , Γ_m , s_0 для границы раздела жидкость – газ и твердое тело – жидкость.

РАЗДЕЛ 4.

ЭФФЕКТ РЕБИНДЕРА.

Эффектом Ребиндера называют облегчение деформации и разрушения твердых тел в результате совместного действия приложенных напряжений и жидкой среды, родственной твердому телу. При этом взаимодействие твердого

тела со средой имеет обратимый характер и приводит к понижению удельной свободной поверхностной энергии твердого тела.

Следует выделить следующие особенности, характерные для эффекта Ребиндера и отличающие его, например, от коррозионной деградации материалов:

1) изменение механических свойств твёрдых тел сразу же после установления контакта со средой;

2) малые количества активной среды;

3) совместное действие среды и механических напряжений (приложенных извне или остаточных);

4) обратимость эффекта: после удаления среды механические свойства исходного материала полностью восстанавливаются.

Эффект Ребиндера наблюдается в твердых телах разнообразной природы (металлы, ионные и ковалентные кристаллы, стекла, полимеры, горные породы) и может проявляться в различных формах: пластифицирование, адсорбционное понижение прочности, квазисамопроизвольное диспергирование.

Возможность, форма и интенсивность протекания процессов адсорбционного воздействия среды на механические свойства твердых тел определяются рядом факторов, которые можно разделить на три группы.

1) **Химическая природа среды и твердого тела**, т.е. характер сил взаимодействия между молекулами (атомами) в объемах конденсированных фаз и на межфазной поверхности.

2) **Реальная (дефектная) структура твердого тела**, определяемая количеством и характером дефектов (плотность дислокаций, наличие и размеры зародышевых микротрещин, пор, размеры зерен, энергетический спектр межзеренных границ и т.п.).

3) **Условия проведения деформирования и разрушения твердого тела** (температура, скорость деформирования, способ приложения и величина внешних механических воздействий, количество активного компонента, продолжительность его контакта с твердым телом).

Лабораторные работы к разделу 4.

Работа 4.1. Адсорбционное понижение прочности дисперсных пористых материалов.

Цель работы: изучение влияния различных жидких сред на прочность катализаторов (сорбентов).

Работу выполняют в одном из двух вариантов (по указанию преподавателя): 1) исследуют влияние химической природы жидкостей на прочность образцов; 2) исследуют влияние концентрации полярного компонента (от 0 до 100 масс.%) в бинарной смеси на прочность образцов. Для каждой жидкости берут 10 образцов катализатора.

Порядок выполнения работы.

1. В соответствии с количеством исследованных жидких сред, берут несколько чашек Петри. В каждую чашку помещают бумажный фильтр и хорошо смачивают его исследуемой жидкостью.

2. Пинцетом вынимают 10 образцов из эксикатора, где они хранятся во избежание адсорбции паров воды. Измеряют диаметр образцов d . В дальнейшем **именно эти образцы используют для пропитки водой.**

3. На смоченную фильтровальную бумагу пинцетом устанавливают вертикально (на основании цилиндра) по 10 образцов в каждую чашку. Чашки закрывают, и образцы выдерживают в таком положении не менее 10 минут. По истечении этого времени чашки открывают, и образцы пинцетом переворачивают, ставя их вертикально на другое основание цилиндра, закрывают чашки и выдерживают образцы ещё 10 минут. Затем медленно заливают в чашки соответствующие жидкости таким образом, чтобы все образцы были ею покрыты, и выдерживают ещё не менее 10 минут. Указанный способ пропитки обеспечивает равномерное поступление жидкости в поры образцов и исключает возможность защемления в них пузырьков воздуха и создания дополнительных напряжений внутри образцов.

4. Время, в течение которого происходит пропитка образцов, используется для измерений прочности 10 сухих гранул, которые предварительно следует перенести из эксикатора в отдельный бюкс.

5. По истечении времени, необходимого для пропитки, измеряют прочность пропитанных гранул.

Механические испытания проводят на приборе МП-2С конструкции Института физической химии РАН.

Прибор МП-2С позволяет фиксировать усилие, возникающее при раздавливании образца между плоскими рабочими поверхностями при движении нижней с постоянной скоростью.

Измерение прочности производится в следующем порядке.

1. Включить питание прибора и установить стрелку динамометра на нулевое деление.

2. Взять пинцетом образец и поставить его точно в середину подъемного столика (нижняя рабочая поверхность).

3. Включить тумблер «вверх-вниз» в положение «вверх» и следить за показаниями прибора.

8. В момент разрушения образца выключить тумблер «сеть» и записать показания индикатора в таблицу.

9. После окончания работы выключить прибор.

Обработка полученных результатов.

1. Рассчитать среднее значение площади поперечного сечения образцов ($\bar{s} = \pi \bar{d}^2 / 4$).

2. Рассчитать средние значения усилия и напряжения разрушения для каждой жидкости и занести в таблицу. Рассчитать среднюю квадратичную ошибку.

3. Найти относительное понижение прочности под действием каждой из исследованных сред $\left[\frac{((\bar{P}_c)_0 - \bar{P}_c)}{(\bar{P}_c)_0} \right] \cdot 100\%$ ($(\bar{P}_c)_0$ и \bar{P}_c – соответственно средняя

прочность образцов на воздухе и в присутствии среды). Результаты записать в таблицу.

4. Если работа проводилась с бинарными смесями, построить график зависимости относительного понижения прочности от концентрации раствора.

Таблица. 4.1

Среда	Усилие разрушения $F, Н$	Среднее значение $\bar{F}, Н$	Среднее значение прочности $\bar{P}_c = \frac{\bar{F}}{S}, Н/м^2$	Относительное понижение прочности $[(\bar{P}_c)_0 - \bar{P}_c] / (P_c)_0 \cdot 100\%, \%$

Работа 4.2. Влияние химической природы среды и концентрации адсорбционно-активного компонента на прочность гидрофильного полимера.

Цель работы: изучение влияния жидких сред различной полярности на прочность гидрофильных полимеров (целлофан, фильтровальная бумага).

Работу выполняют в одном из четырех вариантов (по указанию преподавателя):

- 1) изучение влияния алифатических спиртов на прочность гидрофильных полимеров;
- 2) изучение влияния концентрации растворов пропилового спирта в ксилоле на прочность гидрофильных полимеров;
- 3) изучение влияния насыщенных водных растворов солей на прочность гидрофильных полимеров;
- 4) изучение влияния водных растворов соли различных концентраций на прочность гидрофильных полимеров.

Прочность тел с полярным типом связей снижается тем сильнее, чем выше концентрация полярных молекул в окружающей среде. При этом существенную роль играет не только общее количество полярного компонента в системе, но и концентрация подвижных молекул этого компонента, не

связанных в сольватные, адсорбционные и другие комплексы. В особенности это относится к водным растворам электролитов, в которых вода находится главным образом в составе гидратов, и концентрация «свободных» молекул воды сильно различается в зависимости от природы электролита, концентрации раствора, температуры и т.д. Мерой подвижности воды может служить ее коэффициент активности $f = a/c$, где a – активность воды, c – её концентрация.

Объектами исследования могут служить гидрофильные полимеры, такие как целлофан или фильтровальная бумага. Прочность, как фильтровальной бумаги, так и целлофана обусловлена главным образом многочисленными водородными связями между макромолекулами целлюлозы, а полярный характер этих связей делает их подверженными адсорбционным эффектам под действием подвижных полярных молекул.

Порядок выполнения работы.

1. Образцы фильтровальной бумаги или целлофана (полоски шириной 10 мм и длиной 6 – 8 см) нарезают с помощью резака.

2. Измеряют прочность 10 образцов на воздухе и 10 образцов в присутствии каждой среды (см. различные варианты выполнения работы). Для варианта 4 водные растворы соли различных концентраций готовят из заранее приготовленного насыщенного раствора данной соли (по указанию преподавателя). Объемные соотношения воды и насыщенного раствора соли составляют 1:9, 2:8,...9:1.

Измерение прочности на разрывной машине «РМ-50».

Испытуемый образец деформируется с постоянной скоростью, и усилие, развиваемое при деформации, измеряется силоизмерителем. Напряжение растяжения определяется как усилие растяжения, приведенное к исходному сечению образца, а относительная деформация – как абсолютная деформация, приведенная к исходной длине образца. Зависимость напряжения растяжения от относительной деформации выражается графически в виде кривой растяжения. По кривой растяжения определяют прочность при растяжении,

относительную деформацию при разрыве, предел текучести, модуль упругости при растяжении и другие характеристики материала.

Порядок работы на разрывной машине «РМ-50».

1. Включить в сеть прибор и компьютер. Запустить программу «*Stretch test*». С помощью стрелки \downarrow и клавиши **СТОП** сместить нижний зажим до отметки 70–80 мм по шкале прибора. Открыть опцию «дополнительные функции» и в окне «позиция пластины» установить показание для нижнего зажима (в мм), соответствующее его реальному положению по шкале на приборе. Установить ограничения перемещения нижнего зажима в пределах 61 и 150 мм. С помощью стрелки \uparrow переместить нижний зажим в верхнее положение до остановки.

2. На столе с использованием специального ложеента закрепить образец в зажимах. Вставить зажимы в прибор. При необходимости, действуя кнопками \uparrow , \downarrow и **СТОП**, добиться натяжения образца. Обнулить показания нагрузки клавишей **→00**.

3. При испытаниях в присутствии среды на образец, закрепленный в зажимах и установленный в прибор, нанести стеклянной палочкой каплю жидкости, следя за тем, чтобы она пропитала все поперечное сечение образца. При работе с насыщенными растворами LiCl и CaCl₂ между нанесением жидкости и началом нагружения нужно подождать около 10 секунд.

4. Запустить кнопкой **СТАРТ** программу измерения. В появившемся окне задать скорость перемещения зажима 10 мм/с и размер образца (ширина – 10 мм, длина 50 мм; толщина - для фильтровальной бумаги 200 мкм; для целлофана 40 мкм). Дважды нажать **ОК**; при этом начинается растяжение образца и на экране компьютера появится кривая растяжения. Максимальное значение на кривой соответствует прочности образца. Соответствующее значение появляется и в таблице под графиком.

5. Когда образец разорвется, зажим остановится. Записать значение прочности образца при растяжении в таблицу.

6. Повторить испытания с исходными сухими образцами и с образцами, смоченными соответствующей жидкостью.

Обработка результатов измерений.

1. Рассчитать средние значения напряжения разрушения и занести в таблицу 4.2.

2. Найти относительное понижение прочности под действием каждой из исследованных сред $\left[\frac{((\bar{P}_c)_0 - \bar{P}_c)}{(P_c)_0} \right] \cdot 100\%$, где $(\bar{P}_c)_0$ и \bar{P}_c – соответственно средняя прочность образцов на воздухе и в присутствии среды. Результаты записать в таблицу 4.2.

Таблица. 4.2.

Среда	Напряжение разрушения P_c , Н/м ²	Среднее значение напряжения разрушения \bar{P} , Н/м ²	Относительное понижение прочности $\left[\frac{((\bar{P}_c)_0 - \bar{P}_c)}{(P_c)_0} \right] \cdot 100\%$, %

3. В зависимости от выполненного варианта работы, изображают графически зависимость прочности \bar{P}_c :

1) от числа углеродных атомов в молекуле спирта;

2) от концентрации спирта в неполярном растворителе, в мол. %:
 $c = 100n_1 / (n_1 + n_2)$; $n_1 = V_i \rho_i / M_i$, где n_1 и n_2 - соответственно количество молей спирта и неполярного растворителя в растворе, V_i – объем i-ого компонента в растворе; ρ_i и M_i – соответственно плотность и молярная масса данного компонента смеси;

3) от коэффициента активности воды, выраженного в шкале мольных долей;

4) от концентрации воды в масс. %: $c = (100 \cdot V_w \rho_w + c_w V_s \rho_s) / (V_w \rho_w + V_s \rho_s)$

где V_w, ρ_w , V_s и ρ_s – соответственно объемы и плотности воды и насыщенного раствора соли, c_w – концентрация воды в насыщенном растворе, масс.% (Табл. 5 Приложения).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Поверхностное натяжение этилового спирта при различных температурах.

t, °C	σ , мДж/м ²
18	22,22
19	22,14
20	22,06
21	21,99
22	21,92
23	21,85
24	21,79
25	21,73
26	21,67
27	21,62
28	21,56

Таблица 2. Плотности ρ (при 20⁰C) и коэффициенты объемного расширения α различных жидкостей.

Вещество	ρ , г/см ³	α , град ⁻¹	Вещество	ρ , г/см ³	α , град ⁻¹
Этанол	0,789	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Гептан	0,684	$8,3 \cdot 10^{-4}$
Пропанол	0,804	$8,3 \cdot 10^{-4}$	Октан	0,702	$8,3 \cdot 10^{-4}$
Этилацетат	0,901	$1,3 \cdot 10^{-3}$	о-Ксилол	0,880	$9,5 \cdot 10^{-4}$
Амилацетат	0,979	$1,3 \cdot 10^{-3}$	м-Ксилол	0,864	$9,7 \cdot 10^{-4}$
Метилпропионат	0,815	$1,2 \cdot 10^{-3}$	п-Ксилол	0,861	$9,5 \cdot 10^{-4}$

Таблица 3. Поверхностное натяжение воды при различных температурах.

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
15	73,49
16	73,34
17	73,19
18	73,05
19	72,90
20	72,75
21	72,59
22	72,44
23	72,28
24	72,18
25	71,97

Таблица 4. Константы ПАВ и навески угля.

ПАВ	СПИРТЫ			
	Пропиловый	Бутиловый	Амиловый	Гексиловый
Молекулярная масса, г	60	76	88	102
Плотность, г/см ³	0,80	0,81	0,81	0,82
Навеска угля, г	4	2	1	0,2

Таблица 5. Константы насыщенных водных растворов электролитов.

Растворенное вещество	Концентрация воды, вес. %	Активность воды, м. доли	Плотность, г/см ³
Хлористый магний	64,3	0,330	1,34
Сернокислый магний	72,8	0,903	1,43
Хлористый кальций	54,9	0,287	1,44
Хлористый литий	54,2	0,110	1,27
Хлористый натрий	73,5	0,753	1,20
Бромистый натрий	51,4	0,620	1,41
Йодистый натрий	35,2	0,446	1,80
Хлористый калий	73,5	0,843	1,16
Бромистый калий	59,4	0,808	1,37
Йодистый калий	40,1	0,686	1,73
Углекислый калий	47,2	0,428	1,56
Хлористый цезий	34,3	0,658	1,79

ЧАСТЬ II. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.

Теоретические введения к разделам 5-7 написаны доц. Н.И. Ивановой, к разделу 8 – доц. Л.И. Лопатиной.

В постановке практических работ и составлении к ним описания принимали участие: доц. Н.И. Иванова, доц. Л.И. Лопатина, научн. сотр. Ф.А. Куликов-Костюшко, проф. А.В. Перцов, вед. научн. сотр. П.В. Проценко, научн. сотр. В.А. Тимошенко.

Под общей редакцией Н.И. Ивановой.

РАЗДЕЛ 5.

ОБРАЗОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕУСТОЙЧИВЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.

Дисперсные системы (ДС), состоящие, как минимум, из двух фаз, занимают промежуточное положение между макросистемами и молекулярными растворами. В соответствии с этим для получения ДС используются два принципиально различных пути: измельчение (диспергирование) одной из макрофаз, при котором резко повышается степень дисперсности, или конденсация молекул или ионов из макроскопической системы, приводящая к возникновению частиц новой фазы. Первый путь называется диспергационным, второй – конденсационным.

Диспергирование твердых тел приводит к образованию порошков (если измельчение проводится на воздухе) или суспензий – при измельчении в жидкой фазе, не вступающей в реакцию с диспергируемым материалом.

Диспергационными методами, в большинстве случаев, не удастся достичь высокой степени дисперсности.

Конденсационными способами могут быть получены системы любой степени дисперсности, в том числе, с размерами частиц $10^{-9} - 10^{-7}$ м. В этом случае частицы новой фазы образуются в результате ассоциации атомов, молекул или ионов в той или иной среде (жидкой или газообразной). Обычно этот процесс протекает в условиях пересыщения. Различают получение дисперсных систем при физической и химической конденсации.

При физической конденсации пересыщение достигается изменением таких параметров системы как температура, давление, растворимость при замене растворителя.

Для получения золь широко используется метод замены растворителя, который заключается в том, что раствор вещества, образующего дисперсную фазу, постепенно, при перемешивании приливают к жидкости, в которой это вещество практически нерастворимо. Возникающее пересыщение приводит к образованию частиц новой фазы.

При химической конденсации пересыщение достигается в процессе химической реакции, при условии, что вновь образующееся соединение плохо растворимо в дисперсионной среде.

Гомогенное образование зародышей новой фазы

Образование новой фазы конденсационным методом, в общем случае, включает возникновение небольших кластеров, которые, при условии пересыщения, увеличиваются в размерах, образуя зародыши, способные к дальнейшему росту. Если этот процесс протекает в отсутствие посторонних центров, на которых может происходить зарождение новой фазы, то такой процесс называют гомогенным зарождением новой фазы (гомогенная нуклеация).

Изменение свободной энергии ΔG образования сферического зародыша радиуса r включает две составляющие. Первая - связана с работой, затрачиваемой на образование новой поверхности зародыш – окружающая среда, – эта величина положительна и увеличивает свободную энергию системы: $\Delta G_s = 4\pi r^2 \sigma$. Вторая - ΔG_v , определяется разностью химических потенциалов новой (μ_n) и старой ($\mu_{ст}$) фаз $\mu_n - \mu_{ст} = -\Delta\mu$, т.е. характеризует меру отклонения системы от положения равновесия. Таким образом изменение свободной энергии при гомогенном образовании зародыша новой фазы ΔG будет равно:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3}{3V_m} \Delta\mu \quad (5.1)$$

Из уравнения (5.1) следует, что при $r = r_c$ ΔG будет иметь максимальное положительное значение. Частицу, радиус которой равен r_c , называют *критическим зародышем* новой фазы.

Радиус критического зародыша, как легко показать из уравнения (5.1), равен:

$$r_c = \frac{2\sigma V_m}{|\Delta\mu|}. \quad (5.2)$$

Из уравнений (5.1) и (5.2) следует, что изменение свободной энергии или работа образования критического зародыша будет равна:

$$\Delta G_{\max} = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3(\Delta\mu)^2}. \quad (5.3)$$

Рассматривая возникновение критических зародышей как флуктуационный процесс, Фольмер получил следующее выражение для скорости их образования J :

$$J = J_0 \exp(-\Delta G_{\max} / kT), \quad (5.4)$$

где J – определяется числом зародышей, образующихся в единицу времени, в единице объема; J_0 – предэкспоненциальный множитель, зависящий от вида конкретного фазового перехода; k – постоянная Больцмана. Теоретическая оценка величины J_0 показывает, что для различных систем значение J_0 может изменяться в широких пределах от 10^{30} до $10^{45} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$.

Лабораторные работы.

Работа 5.1. Гомогенное образование зародышей новой фазы при кристаллизации из расплава.

Цель работы: изучение процесса гомогенного образования зародышей новой фазы при кристаллизации олова из расплава; определение свободной энергии образования критического зародыша ΔG_{\max} , радиуса критического зародыша r_c и удельной свободной поверхностной энергии.

Процесс гомогенного образования зародышей новой фазы при кристаллизации из расплава удобно изучать в системах, представляющих дисперсию исследуемого вещества в дисперсионной среде. В этих условиях при температурах, ниже температуры плавления исследуемого вещества, образование зародышей в каждой капле расплава происходит независимо, а возникновение зародыша приводит к кристаллизации только одной капли. Это

позволяет наблюдать процесс независимого возникновения большого числа зародышей и с высокой точностью определять среднюю частоту образования зародышей новой фазы: $J = 1/(v\Delta t)$, где v – средний объем капли, Δt – время затвердевания. Вместе с тем сводится к минимуму влияние посторонних примесей на образование зародышей новой фазы (т.е. сводится к минимуму вероятность гетерогенной нуклеации).

Известно, что процессы плавления и затвердевания сопровождаются выделением или поглощением тепла. В данной работе используется термический метод регистрации тепловых эффектов при плавлении и затвердевании олова. Метод основан на измерении разности температур между исследуемым образцом и эталоном. В качестве эталона используется суспензия карбонильного железа в силиконовом масле. В исследуемом интервале температур карбонильное железо не меняет агрегатного состояния. Напротив, при плавлении и затвердевании суспензии олова происходит поглощение и выделение тепла, соответственно. Это приводит к возникновению разности температур ΔT между эталоном и исследуемой системой. Таким образом, на зависимости температуры T от времени t в исследуемом диапазоне температур (рис. 5.1) будут наблюдаться пики, соответствующие плавлению и кристаллизации частиц олова. По полученным данным можно определить величину переохлаждения ΔT^* , т.е. разность между температурами плавления $T_{пл}$ и затвердевания T_k частиц олова. Процесс кристаллизации частиц олова протекает за время Δt , которое находят как разность времён, t_n и t_k , соответствующих началу и пику затвердевания (рис. 5.1).

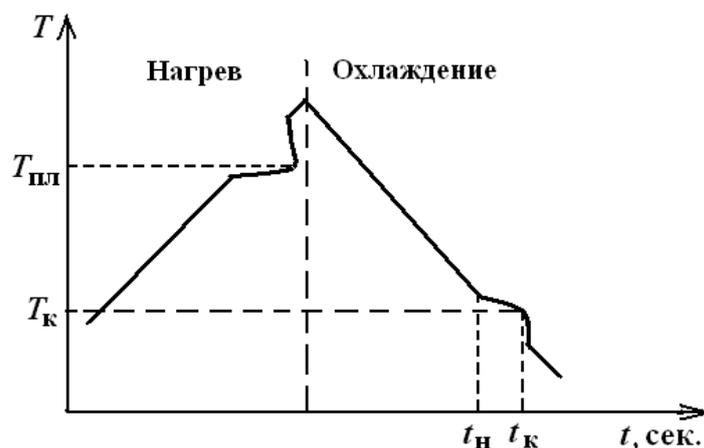


Рис. 5.1. Зависимость, иллюстрирующая тепловые эффекты в суспензии олова в силиконовом масле при нагревании и охлаждении.

Средняя частота образования зародышей новой фазы при этом будет равна $J = 1/(v\Delta t)$, где v – объем капли, Δt – время затвердевания. Предполагается, что дисперсия олова в силиконовом масле близка к монодисперсной. Зная величину J_0 и используя уравнение (5.4) определяют свободную энергию Гиббса образования критического зародыша ΔG_{\max} по уравнению:

$$\Delta G_{\max} = kT(\ln J_0 - \ln J). \quad (5.5)$$

Теоретическая оценка величины J_0 для фазового перехода расплав–кристалл дает значение близкое к $10^{45} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Изменение химического потенциала при кристаллизации из расплава можно выразить через разность температур плавления и кристаллизации: $\Delta\mu = L\Delta T^* / T_{\text{пл}}$, где $\Delta T^* = T_{\text{пл}} - T_{\text{к}}$, L – теплота плавления. С учетом выражения для $\Delta\mu$, свободная энергия Гиббса образования критического зародыша ΔG_{\max} будет равна:

$$\Delta G_{\max} = \frac{16}{3} \pi \sigma^3 \left(\frac{V_m T_{\text{пл}}}{L \Delta T^*} \right). \quad (5.6)$$

Экспериментально определяют разность температур ΔT^* между плавлением и затвердеванием капелек олова. Рассчитывают значение свободной энергии Гиббса образования критического зародыша ΔG_{\max} по уравнению (5.5), величину удельной свободной межфазной энергии и радиус

критического зародыша новой фазы определяют, используя следующие соотношения:

$$\sigma = \left(\frac{3\Delta G_{\max} (\Delta T^* L)^2}{16\pi(T_{\text{пл}} V_m)^2} \right)^{1/3}; \quad (5.7)$$

$$r_c = \frac{2\sigma V_m T_{\text{пл}}}{L\Delta T^*}. \quad (5.8)$$

Порядок выполнения работы:

1. В 2-х. металлических пробирках готовят суспензии олова и карбонильного железа в силиконовом масле с концентрацией дисперсной фазы по указанию преподавателя.

2. Помещают пробирки в муфельную печь.

3. Тщательно перемешивают обе суспензии до сметанообразной консистенции.

4. В каждую пробирку погружают термопары. Термопары должны быть погружены на 1/4 – 1/3 своей длины.

5. Помещают третью термопару в муфельную печь.

Работа выполняется в автоматическом режиме на приборе МПР51 «Овен». С помощью специальной программы обеспечивается температурный режим процесса: быстрый нагрев в области температур до 150⁰С; медленный нагрев до температуры плавления T_{пл} и охлаждения до 50⁰С.

Результаты эксперимента (время и соответствующие ему температуры образца, эталона и печи) фиксируются с помощью компьютерной программы «*mpr51 reporter*».

6. Включают тумблер на приборе МПР51 «Овен». На дисплее загорится «*время*» 0:00; «*параметр*» – температура (кнопкой можно посмотреть температуру на всех 3-х. термопарах); «*шаг*» 01 – нагрев; «*влажность*» – номер выполняемой программы «01».

7. Включают воздушное охлаждение.

8. Нажимают «*Пуск*» в окне программы «*mpr51 reporter*» и «*Пуск*» на панели прибора.

9. После окончания эксперимента выключают прибор и воздушное охлаждение.

Обработка полученных результатов.

1. По полученной экспериментальной зависимости температуры от времени $T(t)$ найти температуры плавления и затвердевания олова. Рассчитать величину переохлаждения $\Delta T^* = T_{пл} - T_k$.

2. Из графика $T(t)$, рис 5.1, определить время затвердевания $\Delta t = t_k - t_{пл}$. Рассчитать частоту образования зародышей новой фазы J по формуле $J = 1/(v\Delta t)$. Радиус частиц олова принять равным 10 мкм.

3. По уравнениям (5.5), (5.7), (5.8) рассчитать свободную энергию Гиббса образования критического зародыша ΔG_{max} удельную избыточную свободную энергию на границе раздела кристаллический зародыш–расплав олова и радиус критического зародыша. Теплота плавления олова $L = 7,0$ кДж/моль, молярный объем олова в кристаллическом состоянии $V_m^H = 16,3 \cdot 10^{-6}$ м³/моль.

Работа 5.2. Гомогенное образование зародышей новой фазы при кристаллизации из раствора.

Цель работы: изучение процесса гомогенного образования зародышей новой фазы при кристаллизации BaSO₄ из раствора; определение свободной энергии образования критического зародыша ΔG_{max} , радиуса критического зародыша и удельной свободной поверхностной энергии.

В случае образования новой фазы при кристаллизации из пересыщенного раствора уравнение (5.4) может быть представлено в виде:

$$J = J_0 \exp(-\Delta G_{max} / kT) = J_0 \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3kT(RT \ln S)^2}\right), \quad (5.9)$$

где S – пересыщение, равное отношению концентрации пересыщенного раствора c к концентрации насыщенного раствора c_0 при данной температуре. Время от создания пересыщения до начала видимого образования зародыша новой фазы называется индукционным периодом τ . Если принять, что индукционный период обратно пропорционален величине J , то уравнение (5.9) можно представить в линейном виде:

$$\ln \tau = A + \frac{16\pi\sigma^3 M^2 N_A}{3(RT)^3 \rho^2 (\ln(c/c_0))^2} = A + \frac{K_0}{(\ln(c/c_0))^2}, \quad (5.10)$$

где A – постоянная величина, M – молекулярная масса. N_A – число Авогадро, ρ – плотность вновь образующейся фазы. По наклону зависимости $\ln \tau$ от $1/(\ln(c/c_0))^2$ определяют величину K_0 и рассчитывают величину удельной свободной поверхностной энергии между зародышем и раствором по уравнению:

$$\sigma = \left[\frac{K_0 3(RT)^3 \rho^2}{16\pi M^2 N_A} \right]^{1/3}. \quad (5.11)$$

Для определения индукционного периода используют различные методы: оптические, кондуктометрические и др. В данной работе используется оптический метод, основанный на измерении светопропускания в процессе образования высокодисперсного золя. В общем случае зависимость светопропускания от времени кристаллизации имеет вид, представленный на рис. 5.2.

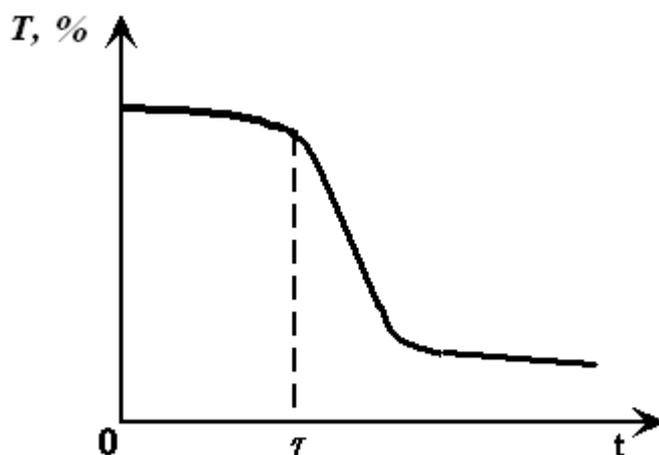


Рис. 5.2. Изменение светопропускания раствора в зависимости от времени.

Период индукции τ соответствует окончанию первого участка кривой, на котором светопропускание слабо изменяется во времени, и началу резкого уменьшения светопропускания вследствие кристаллизации.

Порядок выполнения работы:

1. Готовят гидрозоль BaSO_4 : к 3 мл раствора K_2SO_4 при перемешивании приливают 3 мл водного раствора BaCl_2 (концентрации указываются в рабочем задании).

2. Используя спектрофотометр Jenway устанавливают значение длины волны равное 400 нм и измеряют зависимость светопропускания $T(\%)$ от времени.

3. Аналогичные измерения проводят для нескольких гидрозоль BaSO_4 , полученных при различных пересыщениях.

Обработка полученных результатов.

1. Для исследованных золь построить зависимости $T(t)$ и определить периоды индукции τ .

2. Рассчитать значения пересыщений, при которых были получены золи BaSO_4 (при 20°C растворимость BaSO_4 равна $2,47 \cdot 10^{-4}$ г в 100 мл воды). Построить зависимость $\ln \tau$ от $1/(\ln S)^2$ и определить величину K_0 .

3. По уравнению (5.11) рассчитать величину удельной свободной поверхностной энергии на границе раздела твердая частица – раствор (при 20°C плотность $\text{BaSO}_4 = 4,5 \text{ г/см}^3$).

4. Рассчитать свободную энергию образования критического зародыша ΔG_{\max} и радиус критического зародыша r_c при разных пересыщениях по уравнениям:

$$\Delta G_{\max} = \frac{16\pi\sigma^3 M^2}{3(RT)^2 \rho^2 (\ln S)^2};$$
$$r_c = \frac{2\sigma M}{\rho RT (\ln S)}.$$

5. Проанализировать влияние пересыщения на значения ΔG_{\max} и r_c .

Порядок работы на спектрофотометре Jenway 6310:

1. Включают спектрофотометр и прогревают в течение 30 мин. (выключатель находится на задней панели прибора).

2. Выбирают фотометрический режим измерений на дисплее прибора

«PHOTOMETRICS» кнопкой  или  и переводят прибор в этот режим

кнопкой .

3. Устанавливают длину волны 400 нм кнопками  или  в зависимости от указанной на дисплее прибора.

4. Наливают в одну кювету дистиллированную воду, во вторую – исследуемый золь.

5. Помещают в кюветодержатель кювету с дистиллированной водой и

закрывают крышку кюветного отделения. Нажимают кнопку  для калибровки прибора.

6. Ставят в кюветодержатель кювету с исследуемым золем, закрывают крышку кюветного отделения. Значения оптической плотности («Abs») и коэффициента светопропускания ($T, \%$), изменяющиеся во времени, записывают в таблицу.

Таблица 1.

Величина пересыщения	Время, сек.	Оптическая плотность, A	Коэффициент светопропускания, T, %

РАЗДЕЛ 6.

ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ.

Одной из важных характеристик дисперсных систем (ДС) является дисперсность, определяемая отношением площади межфазной поверхности к объему дисперсной фазы. Дисперсность D характеризует степень раздробленности вещества дисперсной фазы. $D=k/d$, где d – размер частицы, k – коэффициент формы частицы

В свободнодисперсных системах с размером частиц $r > 1 \cdot 10^{-6}$ м под влиянием гравитационного поля наблюдается оседание или всплытие частиц, в зависимости от соотношения плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды. Это явление называется седиментацией (или обратной седиментацией, соответственно). При оседании на индивидуальную сферическую частицу влияет сила тяжести f_g , которая с учетом силы Архимеда равна:

$$f_g = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g, \quad (6.1)$$

где ρ и ρ_0 – плотности частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды, соответственно, g – ускорение свободного падения. Движению частицы в среде препятствует сила вязкого сопротивления f_η :

$$f_\eta = 6 \pi r \eta v \quad (6.2),$$

где v - скорость движения частицы, η - вязкость дисперсионной среды.

В начале, когда $f_g > f_\eta$, частица движется ускоренно, по мере увеличения скорости движения f_η возрастает. В определенный момент времени силы уравниваются $f_g = f_\eta$, и движение становится равномерным. Из равенства сил следует, что скорость осаждения частицы будет равна:

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}, \quad (6.3)$$

а радиус частицы:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2(\rho - \rho_0)g}}. \quad (6.4)$$

Уравнения (6.3) и (6.4) составляют теоретическую основу метода седиментационного анализа, позволяющего определить размер и распределение по размерам частиц дисперсной фазы.

Лабораторная работа 6. Определение размера частиц и распределения частиц по размерам методом седиментационного анализа

Цель работы: изучение кинетики седиментации методом непрерывного накопления осадка, определение размеров частиц, построение интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам.

Определение размеров частиц дисперсной фазы методом седиментационного анализа используется для *агрегативно* устойчивых систем и требует соблюдения следующих условий:

- отсутствие химического взаимодействия между твердыми частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды;
- хорошее смачивание поверхности частиц дисперсионной средой
- размер частиц для систем с водной дисперсионной средой должен лежать в интервале $1 \div 100$ мкм;
- предполагается, что форма частиц близка к сферической;
- концентрация частиц дисперсной фазы не должна превышать 0,5 – 1% по массе, чтобы на оседание отдельной частицы не влияли соседние частицы.

Порядок выполнения работы (с использованием торсионных весов ВТ-500):

1. В стеклянный цилиндр с миллиметровыми делениями наливают дистиллированную воду (или другую жидкость) до уровня, на 1–2 см ниже края цилиндра.

2. Цилиндр устанавливают с правой стороны от торсионных весов и погружают в воду металлическую чашечку, подвешивая ее на крючок коромысла (1) (рис. 6.1). Цилиндр располагается таким образом, чтобы чашечка не касалась его стенок. Расстояние от поверхности жидкости до чашечки должно составлять 15–20 см, а от чашечки до дна цилиндра – 2–3 см.

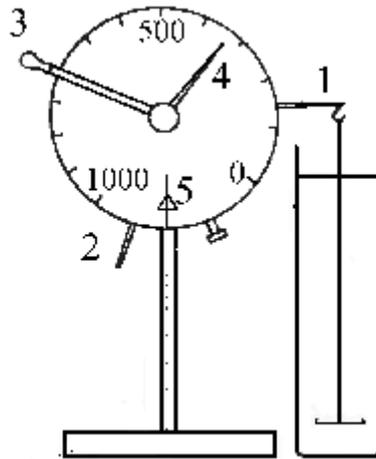


Рис. 6.1. Схема торсионных весов.

3. Измеряют вес чашки. С этой целью арретир весов 2 переводят в правое положение «Открыто» и приводят весы к равновесию, перемещая рукоятку 3 указателя 4 против часовой стрелки до тех пор, пока указатель равновесия 5 не совместится с вертикальной линией равновесия, нанесенной на шкалу весов. Записывают показания весов в мг. в таблицу 1.

4. По шкале цилиндра определяют высоту столба жидкости H (см) над чашечкой.

5. Арретируют весы («Закрыто»), вынимают чашечку, измеряют объем воды, налитой в цилиндр, и снова заполняют ею цилиндр.

6. По указанию преподавателя берут навеску порошка для приготовления 0,5% суспензии и вносят ее в цилиндр с дистиллированной водой.

7. Приготовленную суспензию тщательно перемешивают с помощью дисковой мешалки, медленно перемещая ее вверх и вниз, добиваясь равномерного распределения частиц суспензии по всему объему.

8. Вынимают мешалку, быстро устанавливают цилиндр справа от весов и опускают чашечку в суспензию. Одновременно с погружением чашечки освобождают арретир весов, включают секундомер и начинают измерения веса оседающих частиц. В начальный период времени вес чашечки меняется быстро, поэтому измерение веса проводят через каждые 15 сек. С уменьшением скорости оседания измерения проводят через промежутки времени, в течение

которых масса осадка изменяется не менее чем на 10 мг. Эксперимент заканчивают, когда вес осадка в течение 15 мин. изменяется не более чем на 1–2 мг.

9. По окончании измерений арретируют весы, моют чашечку и цилиндр.

Порядок выполнения работы (с использованием седиментометра СВ-1) :

Перед началом работы необходимо ознакомиться с приводимым ниже описанием седиментометра СВ-1 (рис.6.2) и выполнить необходимые подготовительные операции.

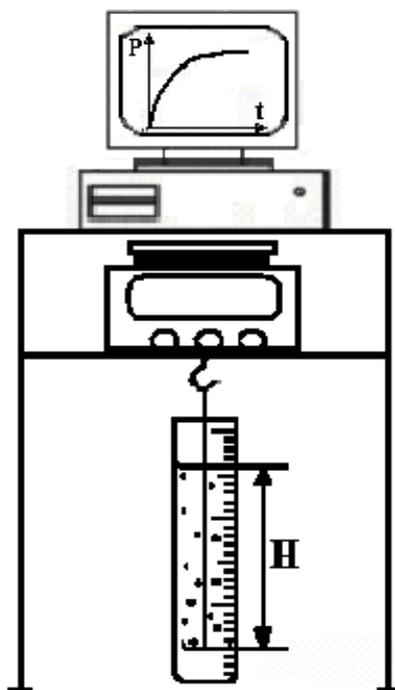


Рис. 6.2. Седиментометр СВ-1

1. Включают весы (кнопка **On/Off**). Весы должны быть включены за 20 минут до начала измерений. Включают нетбук и заходят в систему как пользователь CommonUser.

2. Запускают программу «Седиментация» с помощью ярлыка на рабочем столе.

3. По указанию преподавателя получают порошок и жидкую фазу для проведения седиментационного анализа.

4. В стеклянный цилиндр с миллиметровыми делениями наливают жидкость до уровня на 1-2 см ниже края цилиндра, погружают в цилиндр чашечку, устанавливают цилиндр под весами, удерживая чашечку за петлю на конце нити, и подвешивают нить на крючок весов. Необходимо следить за тем, чтобы на чашечке не было пузырьков воздуха. Цилиндр располагают таким образом, чтобы чашечка не касалась его стенок. Расстояние от чашечки до дна цилиндра должно составлять 2–3 см.

5. После того как показания массы на дисплее весов перестанут изменяться, весы обнуляют нажатием на кнопку **Zero/Tare**, на весах должно отобразиться числовое значение (0.0000).

6. По шкале цилиндра определяют высоту столба жидкости H (см) над чашечкой.

7. Заносят в программу исходные данные (вкладка **Данные**). В поле «**Данные студента**» выбирают номер группы и факультет, записывают через запятую фамилии и инициалы исполнителей, в поле «**Экспериментальные данные**» вносят температуру окружающей среды, названия жидкой и твердой фаз, плотность твердой и жидкой фаз, вязкость жидкой фазы и высоту столба жидкости над дном чашечки. Переходят на вкладку **График** и наводят курсор на кнопку **Старт** (не нажимая ее!).

8. Снимают чашечку с крючка, достают цилиндр из под весов, извлекают чашечку, измеряют объем жидкости, налитой в цилиндр, и снова заполняют ею цилиндр.

9. По указанию преподавателя берут навеску порошка для приготовления 0,5% суспензии и вносят ее в цилиндр с жидкостью.

10. Приготовленную в цилиндре суспензию тщательно перемешивают с помощью специальной дисковой мешалки. Перемещая диск вверх и вниз в течение 2-3 мин, добиваясь равномерного распределения частиц суспензии по всему объему.

11. Вынув мешалку, быстро погружают в суспензию чашечку, удерживая её за петлю, ставят цилиндр под весы и подвешивают чашечку к крючку.

12. Сразу после подвешивания чашечки нажимают кнопку **Старт** на вкладке **График** (если поля «**Данные студента**» и «**Экспериментальные данные**» во вкладке **Данные** не были заполнены, то появится соответствующее сообщение, и запись данных производиться не будет). На экране появляется график зависимости веса осадка от времени седиментации, который строится в режиме реального времени.

13. После того, как вес чашечки перестанет меняться со временем, необходимо завершить эксперимент и сохранить полученные данные. Для этого нажимают кнопку **Стоп** на вкладке **График**. При этом запись данных будет остановлена и появится кнопка **Просмотр и печать**.

14. При нажатии на кнопку **Просмотр и печать** открывается окно **Просмотр результатов**. В этом окне слева находится поле «Список файлов», в котором отображаются названия файлов данных. При наведении курсора на файл данных в списке справа отображается график зависимости веса осадка от времени, соответствующий выбранному файлу данных.

15. Для того чтобы распечатать полученные данные и график нажимают кнопку **Печать**, после чего появится возможность предварительного просмотра распечатываемой страницы. Данные распечатываются с логарифмическим шагом по времени, график строят по тем же данным. При нажатии кнопки  (Ctrl-P) сокращенные данные и график распечатываются на принтере в практикуме (перед нажатием кнопки  убедиться в том, что компьютер и принтер включены). Распечатку подшивают к рабочему журналу и представляют преподавателю.

16. Снимают чашечку с крючка, достают цилиндр из-под весов, сливают суспензию, промывают цилиндр и чашечку, заливают в цилиндр дистиллированную воду, погружают в нее чашечку и подвешивают к весам.

17. Выключают компьютер, весы не выключают.

Обработка полученных результатов.

1. По полученным данным построить зависимость веса осадка P (разность между весом чашечки с осадком и без него) от времени оседания t – кривую

седиментации или кривую накопления осадка. Пример такой зависимости приведен на рис.6.3. В начале оседания частиц полидисперсной суспензии зависимость $P(t)$ линейна, а скорость накопления осадка постоянна, $dP/dt = const$, до тех пор, пока не выпадут частицы самого большого размера. Далее скорость накопления осадка будет уменьшаться до тех пор, пока не выпадут частицы самого маленького размера. Вес осадка при этом оказывается постоянной величиной ($dP/dt = 0$), а зависимость $P(t)$, соответствующая этому участку, выходит на прямую, параллельную оси абсцисс.

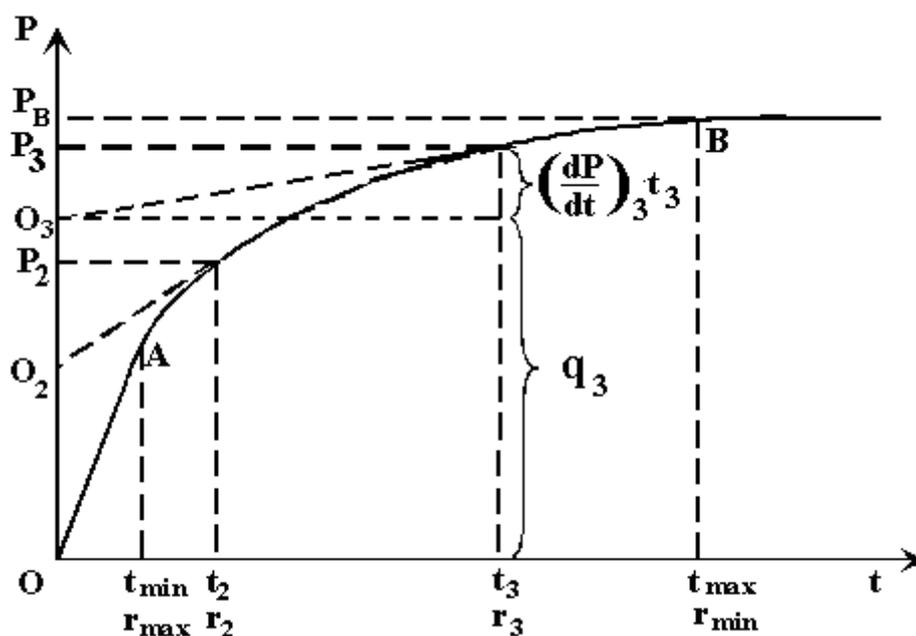


Рис. 6.3. Седиментационная кривая.

2. Из полученной зависимости определить время t_{min} , соответствующее полному выпадению частиц самого большого радиуса r_{max} по отклонению зависимости $P(t)$ от линейности (рис.6.3).

3. Определить максимальное время t_{max} , соответствующее полному выпадению частиц минимального размера r_{min} , проводя касательную к кривой накопления так, чтобы она совпала с горизонтальным линейным участком. Абсцисса точки отрыва этой касательной от кривой накопления осадка (точка B

рис. 6.3) соответствует t_{\max} , а ордината – весу всех частиц, выпавших на чашечку P_B .

Накопление осадка в процессе оседания описывается уравнением Сведберга–Свен–Одена:

$$P_i = q_i + (dP/dt)_i t_i, \quad (6.5)$$

где P_i – общий вес осадка, соответствующий времени t_i , q_i – вес частиц, полностью осевших к данному времени t_i , т.е. частиц, имеющих радиус больший, чем r_i ; $(dP/dt)_i t_i$ – вес частиц, радиус которых равен и меньше, чем r_i , и которые определяют скорость $(dP/dt)_i$ оседания в данный момент времени t_i . Скорость оседания частиц радиуса r_i , равна $v_i = H/t_i$ и с учетом уравнения (6.4) r_i рассчитывается как:

$$r_i = \sqrt{\frac{9\eta H}{2(\rho - \rho_0)gt_i}} = K \sqrt{\frac{H}{t_i}}, \quad (6.6)$$

где η – вязкость дисперсионной среды (для воды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с).

4. Рассчитать фракционный состав суспензии по кривой накопления графическим методом, используя уравнения (6.5) и (6.6). С этой целью на кривой накопления выбрать 8–10 точек с наибольшей кривизной и определить значения t_i , q_i и P_i , соответствующие этим точкам: q_i находят как отрезок, отсекаемый на оси ординат касательной, проведенной к зависимости $P(t)$ в точке с координатами (t_i, P_i) . Данные занести в таблицу 1.

5. С помощью уравнения (6.6) рассчитать радиусы частиц, соответствующих времени выпадения t_i , и также занести в таблицу 1. Радиусы частиц можно рассчитать также с помощью номограммы (выдается лаборантом).

Таблица 1. Экспериментальные данные, полученные из анализа кривой накопления.

t_i	r_i	P_i	q_i
t_{\min}	r_{\max}		

t_3	r_3	P_3	OO_3
t_{\max}	r_{\min}	P_B	

6. Построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц по размерам (примеры кривых приведены на рис.6.4).

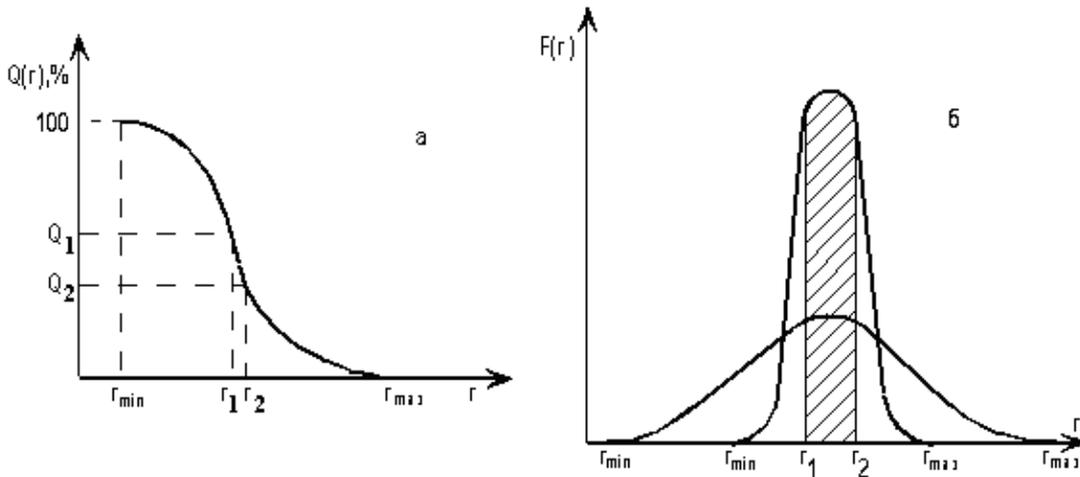


Рис. 6.4. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения частиц по размерам.

Для построения интегральной кривой распределения частиц по размерам необходимо определить относительное содержание частиц с радиусом большим r_i , как $(OO_i / OP_B) 100\%$. Данные занести в таблицу 2. Затем на оси абсцисс отложить значения радиусов в интервале $r_{\min} - r_{\max}$, на оси ординат – процентное содержание частиц. Пример такой зависимости приведен на рис. 6.4 а. С помощью интегральной функции распределения можно определить процентное содержание частиц с радиусом, большим r_i , а также процентное содержание частиц в любом заданном интервале радиусов от r_1 до r_2 как разность $Q_2 - Q_1$.

Таблица 2. Данные для построения интегральной кривой распределения частиц по размерам.

	r	$Q_i = (OO_i / OP_B)100\%$
t_{\min}	r_{\max}	0%
t_2	r_2	$Q_2 = (OO_2 / OP_B)100\%$
.....
t_{\max}	r_{\min}	100%

7. Построить дифференциальную кривую распределения частиц по размерам на основе построенной ранее интегральной кривой распределения. По интегральной кривой найти значения $(-\Delta Q / \Delta r) > 0$ для различных интервалов радиусов. Если содержание фракции от r_1 до r_2 , в которой средний радиус частиц $\bar{r} = (r_1 + r_2) / 2$, равно $(-\Delta Q)$, то доля этой фракции $F(\bar{r}) = -\Delta Q / (r_1 - r_2)$. Данные занести в таблицу 3 и построить зависимость $|\Delta Q / \Delta r| = f(\bar{r})$.

Таблица 3. Данные для построения дифференциальной кривой распределения частиц по размерам.

r	Δr	\bar{r}	$ \Delta Q $	$ \Delta Q / \Delta r $
r_{\max}				0
r_2	$r_3 - r_2$	$(r_2 + r_3) / 2$	$Q_3 - Q_2$	$\Delta Q / (r_1 - r_2)$
r_3				
...
r_{\min}				0

Пример такой зависимости представлен на рис. 6.4 б. Дифференциальная функция распределения $F(r) = -dQ(r) / dr$ дает более наглядное представление о фракционном составе суспензии.

Положение максимума на дифференциальной кривой соответствует среднему радиусу фракции, массовая доля которой максимальна. Чем уже

интервал средних радиусов, соответствующих максимуму на дифференциальной кривой, и чем выше абсолютная величина максимума, тем ближе система к монодисперсной. Наоборот, чем шире дифференциальная кривая распределения частиц по размерам, тем более полидисперсна данная суспензия. В полидисперсной системе возможно наличие нескольких максимумов. Площадь, ограниченная дифференциальной кривой и осью абсцисс, дает общую массу частиц всех размеров (100%).

РАЗДЕЛ 7.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.

При падении луча света на дисперсную систему, в зависимости от размера частиц, могут наблюдаться следующие явления: преломление; отражение; рассеяние и поглощение света частицами дисперсной фазы. На одном из этих явлений – рассеянии света – основаны методы определения величины, формы и концентрации частиц дисперсной фазы, размер которых меньше длины волны падающего света. Теория статического светорассеяния для частиц, не проводящих электрический ток, была разработана Рэлеем. Релей получил уравнение, связывающее общий световой поток R , рассеянный единицей объема дисперсной системы за единицу времени, с интенсивностью падающего света I_0 :

$$R = 24\pi^3 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right) \frac{vV^2}{\lambda^4} I_0 = \tau I_0, \quad (7.1)$$

где n и n_0 – показатели преломления частиц и среды, v – число частиц дисперсной фазы в 1 см^3 , V – объем одной частицы; λ – длина волны падающего света. Величина $\tau = 24\pi^3 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right) \frac{vV^2}{\lambda^4}$ характеризует способность системы рассеивать свет и называется мутностью дисперсной системы.

Уравнение (7.1) является основой методов нефелометрии и турбидиметрии, позволяющих определять размер частиц дисперсной фазы.

Нефелометрический метод основан на измерении интенсивности света, рассеянного дисперсной системой под определённым углом. Уравнение (7.1), представленное в виде:

$$R = kvV^2I_0 = kcVI_0, \quad (7.2)$$

где $k = 24\pi^3 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right) \frac{1}{\lambda^4}$, $c = vV$ – объемная концентрация дисперсной фазы

(суммарный объем частиц дисперсной фазы в единице объема дисперсионной среды), позволяет определить:

– концентрацию c частиц дисперсной фазы при постоянном объеме V :

$$R_1 / R_2 = c_1 / c_2.$$

– число частиц дисперсной фазы v при известном размере частиц r :

$$v = c / V = \frac{c}{(4/3)\pi r^3};$$

– объем частиц, а, следовательно, их радиус при постоянной концентрации c :

$$R_1 / R_2 = V_1 / V_2 = r_1^3 / r_2^3.$$

Турбидиметрический метод заключается в измерении интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему. Уменьшение интенсивности света dI при прохождении через дисперсную систему может вызываться как поглощением, так и рассеянием света. Если дисперсионная среда и дисперсная фаза для света данной длины волны являются прозрачными, т.е. не происходит поглощения, то dI будет связано только с его рассеянием, т.е. рассеянный свет можно считать условно поглощенным. Уменьшение интенсивности прошедшего света будет пропорционально интенсивности падающего света и толщине слоя dx , через который проходит свет: $dI(x) = -I_0\tau dx$. Интегрирование этого выражения приводит к уравнению аналогичному закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$I = I_0 e^{-\tau x}. \quad (7.3)$$

Величину $\lg I_0 / I = 0,43\tau x = A$ называют оптической плотностью. Измерение оптической плотности дисперсной системы позволяет рассчитать мутность системы.

Закономерности уравнения Рэлея выполняются для дисперсных систем, в которых размер частиц лежит в интервале значений $\lambda/30 - \lambda/20$. С увеличением размера частиц от $\lambda/10$ до $\lambda/3$, показатель степени x при λ становится меньше, чем 4. Для описания таких систем Геллером были предложены эмпирические уравнения, связывающие мутность и оптическую плотность с длиной волны падающего света:

$$\tau = k\lambda^{-x}, \quad (7.4)$$

$$A = k_1\lambda^{-x}, \quad (7.5)$$

где k и k_1 – константы, не зависящие от длины волны. Значение x определяется как тангенс угла наклона прямых на графиках зависимостей $\lg \tau(\lg \lambda)$ или $\lg A(\lg \lambda)$. Показатель степени x в уравнениях (7.4) и (7.5) зависит от соотношения показателей преломления частиц дисперсной фазы n , дисперсионной среды n_0 и размера частиц дисперсной фазы. Для определения радиуса частиц исследуемого золя обычно используют градуировочные кривые $x(r)$, полученные для бесцветных золь с известным размером частиц.

Лабораторная работа 7. Определение среднего размера частиц в бесцветном золе методом спектра мутности.

Цель работы: определение среднего размера частиц бесцветного золя.

Порядок выполнения работы.

1. Готовят золь по указанию преподавателя. Методика приготовления золя указана в Приложении.

2. Измеряют оптическую плотность, и светопропускание приготовленной дисперсной системы при различных длинах волн в видимой части спектра. Светопропускание исследуемого золя при длине волны 400 нм должно составлять 60–70% по сравнению с дистиллированной водой. Если светопропускание больше, то следует взять более концентрированный золь,

если меньше, то золь необходимо разбавить. Для измерения оптической плотности используют фотоколориметр «Экотест 2020» или спектрофотометр *Jenway 6310*.

Таблица 1. Экспериментальные результаты.

Золь ____

Длина волны λ , нм	$\lg \lambda$	Оптическая плотность A	$\lg A$

Обработка экспериментальных результатов.

1. Построить график $\lg A(\lg \lambda)$, и по углу наклона полученной прямой определить x (см. уравнение 7.5), затем, используя рис. 7.1, – средний размер частиц золя.

2. Исходя из концентраций реагентов, взятых для приготовления золя, рассчитать величину пересыщения, при которой был получен данный золь.

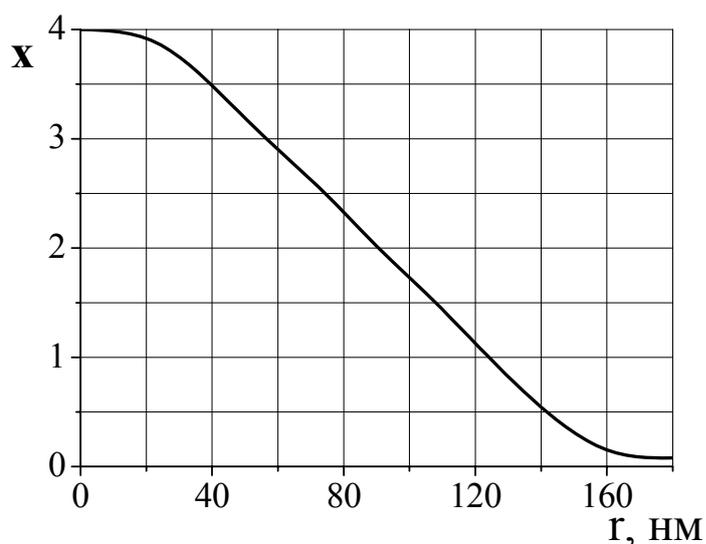


Рис. 7.1. Зависимость показателя степени x от радиуса частиц золя при сильном отличии показателей преломления частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Порядок работы с фотоколориметром «Экотест 2020»:

Измерения проводят в режиме автоматического подбора длин волн.

1. Включают прибор, нажав на кнопку **«ВКЛ»**.

2. После того, как на экране появится надпись **«Источник xxx нм»** (где xxx – длина волны первого из установленных источников), выбирают пункт **«Автоподбор»**, нажимая кнопки **«←»** и **«→»**.

3. Устанавливают в кюветное отделение кювету с раствором сравнения (фоновым), закрывают её крышкой и нажимают клавишу **«ВВОД»**. На экране прибора появляется надпись **«Измерить фон?»**. Нажимают ещё раз клавишу **«ВВОД»** для подтверждения. Затем на экране появится надпись **«Измерение...»**. После окончания измерения (не более 90 сек.) на экране появится надпись **«Фон измерен»**.

4. Извлекают кювету с раствором сравнения из кюветного блока.

5. Устанавливают в кюветное отделение кювету с исследуемым золем. Закрывают кювету крышкой и снова нажимают клавишу **«ВВОД»**. На экране прибора появляется надпись **«Изм. образец?»**. Нажимают еще раз клавишу **«ВВОД»** для подтверждения. На экране появляется надпись **«Измерение»**. После окончания измерения (не более 90 сек.) на экране появляется значение пропускания и оптической плотности измеряемого раствора при одной из длин волн. Результат будет представлен в следующем виде: **« $T = xx.xx\%$. $A = x.xxx$ »**, где *xx.xx* и *x.xxx* – значения величин пропускания и оптической плотности соответственно.

6. Определяют значения оптической плотности данного зольа во всем исследованном диапазоне длин волн, используя кнопки **«←»** и **«→»**.

Полученные данные заносят в таблицу 1.

Порядок работы на спектрофотометре Jenway 6310:

1. Включают спектрофотометр и прогревают в течение 30 мин. (выключатель находится на задней панели прибора).

2. Выбирают фотометрический режим измерений на дисплее прибора «PHOTOMETRICS» кнопкой  или  и переводят прибор в этот режим кнопкой .

3. Устанавливают длину волны 400 нм кнопками  или  в зависимости от указанной на дисплее прибора.

4. Наливают в одну кювету дистиллированную воду, во вторую – исследуемый золь.

5. Помещают в кюветодержатель кювету с дистиллированной водой и закрывают крышку кюветного отделения. Нажимают кнопку  для калибровки прибора.

Проводят калибровку на каждой длине волны!

6. Ставят в кюветодержатель кювету с исследуемым золем, закрывают крышку кюветного отделения. Значения оптической плотности («Abs») и коэффициента светопропускания (T , %) записывают в таблицу.

7. Аналогичным образом проводят измерения в диапазоне от 400 до 640 нм с интервалом 40 нм. Полученные данные заносят в таблицу 1.

РАЗДЕЛ 8.

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ.

При контакте твердого тела, с жидкостью, способной проводить электрический ток (как правило, это вода или водные растворы электролитов), возникает градиент химического потенциала компонентов, входящих в состав этих фаз, сопровождающийся массопереносом компонентов. Процесс массопереноса приводит к установлению электрохимического равновесия и возникновению разности потенциалов $\Delta\phi$ между фазами

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{iT} &= \bar{\mu}_{iЖ}; \\ \mu_{iT} + z_i e N_A \phi_T &= \mu_{iЖ} + z_i e N_A \phi_{Ж} \end{aligned} \quad (8.1)$$

где $\bar{\mu}_{iT}$, $\bar{\mu}_{iЖ}$ и μ_{iT} , $\mu_{iЖ}$ – соответственно электрохимические и химические потенциалы i -го компонента в твердой и жидкой фазах; e – заряд электрона; z_i –

зарядовое число иона (может быть как положительным, так и отрицательным); φ_T и φ_J – электрические потенциалы твердой и жидкой фаз, соответственно.

Твёрдая поверхность приобретает заряд, а в растворе, вблизи поверхности, образуется слой, обогащённый ионами противоположного знака. Равновесному значению разности потенциалов $\Delta\varphi$ между контактирующими фазами соответствует пространственное разделение зарядов, получившее название **двойной электрический слой (ДЭС)**.

Ионы, находящиеся на поверхности твердой фазы и сообщаемые ей заряд, называются **потенциалопределяющими**. Ионы противоположного знака, концентрирующиеся в растворе вблизи поверхности твердой фазы и компенсирующие ее заряд, называются **противоионами**. Раствор вблизи поверхности обеднен ионами того же знака, что и потенциалопределяющие ионы. Такие ионы называются **коионами**.

Пространственное разделение зарядов вблизи твёрдой поверхности обуславливает ряд явлений, получивших название *электрокинетических явлений*. К ним относятся: *электроосмос* – перенос дисперсионной среды через пористую диафрагму, *электрофорез* – движение частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде. Эти процессы возникают в дисперсных системах под влиянием внешнего электрического поля. Обратные, по причинно-следственной связи явления: *токи* и *потенциалы течения* возникают при фильтрации воды через пористую диафрагму под действием внешнего давления (явление обратное *электроосмосу*) и *потенциал оседания* или *седиментации*, наблюдающийся при оседании частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде (явление, обратное *электрофорезу*). Основной характеристикой перечисленных явлений служит электрокинетический потенциал (или ζ - потенциал).

Теория строения ДЭС позволяет связать скорость взаимного смещения фаз и величину, возникающих при этом потенциалов или токов с ζ - потенциалом.

Отличие ζ - потенциала от потенциала твердой поверхности φ_0 обусловлено существованием неподвижного, с повышенной вязкостью слоя

дисперсионной среды (толщиной $\Delta > d$ – заштрихованная область на рис. 8.1), связанного с твердой поверхностью силами адгезии. Экспериментально определённая разность потенциалов между границей этого неподвижного слоя (**границей скольжения**) и объемом раствора называется электрокинетическим (или ζ -) потенциалом (рис. 8.1). Величина ζ - потенциала является одной из важнейших характеристик ДЭС.

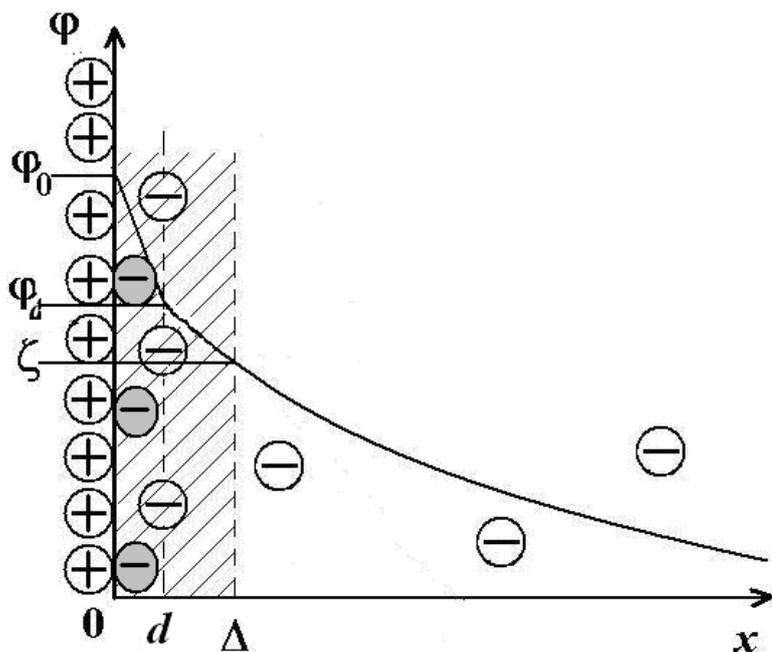


Рис. 8.1. Модель Штерна строения ДЭС и падение потенциала с расстоянием от твердой поверхности.

При электрофорезе скорость движения частиц дисперсной фазы v_0 описывается уравнением (8.2).

$$v_0 = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta E}{\eta} \quad (8.2)$$

E – напряженность внешнего электрического поля, ε – относительная диэлектрическая постоянная среды (для воды = 80,1 при 20°C); ε_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; η – вязкость дисперсионной среды (для воды примерно 10^{-3} Па·с).

Экспериментально измерив, скорость движения частиц можно рассчитать электрокинетический потенциал по уравнению

$$\zeta = \frac{\eta v_0}{\varepsilon \varepsilon_0 E} = \frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0} u, \quad (8.3)$$

где $u = v_0/E$ называется *электрофоретической подвижностью*.

Лабораторная работа 8. Исследование электрофореза гидрозолей.

Цель работы: изучение влияния электролитов на знак заряда частиц гидрозолей; определение электрокинетического потенциала методом электрофореза.

Порядок выполнения работы.

Определение знака заряда частиц гидрозолей.

1. Готовят два золя AgI из 0,01 Н водных растворов AgNO₃ и KI:

а) в чашку Петри наливают 10 мл раствора AgNO₃ (С=0,01 Н) и при перемешивании прибавляют по каплям из бюретки 9 мл раствора KI (С=0,01 Н);

б) в чашку Петри наливают 10 мл раствора KI (С=0,01 Н); и при перемешивании прибавляют по каплям из бюретки 9 мл раствора AgNO₃ (С=0,01 Н).

2. Знак заряда частиц золя определяют, помещая в чашку Петри металлические электроды и пропуская постоянный ток. У электрода, имеющего знак, обратный знаку заряда коллоидных частиц, наблюдается помутнение золя, вызванное концентрированием коллоидных частиц и их коагуляцией.

Определение электрокинетического потенциала частиц гидрозоля методом электрофореза

Измерения проводят на приборе Рабиновича–Фодиман (рис. 8.2).

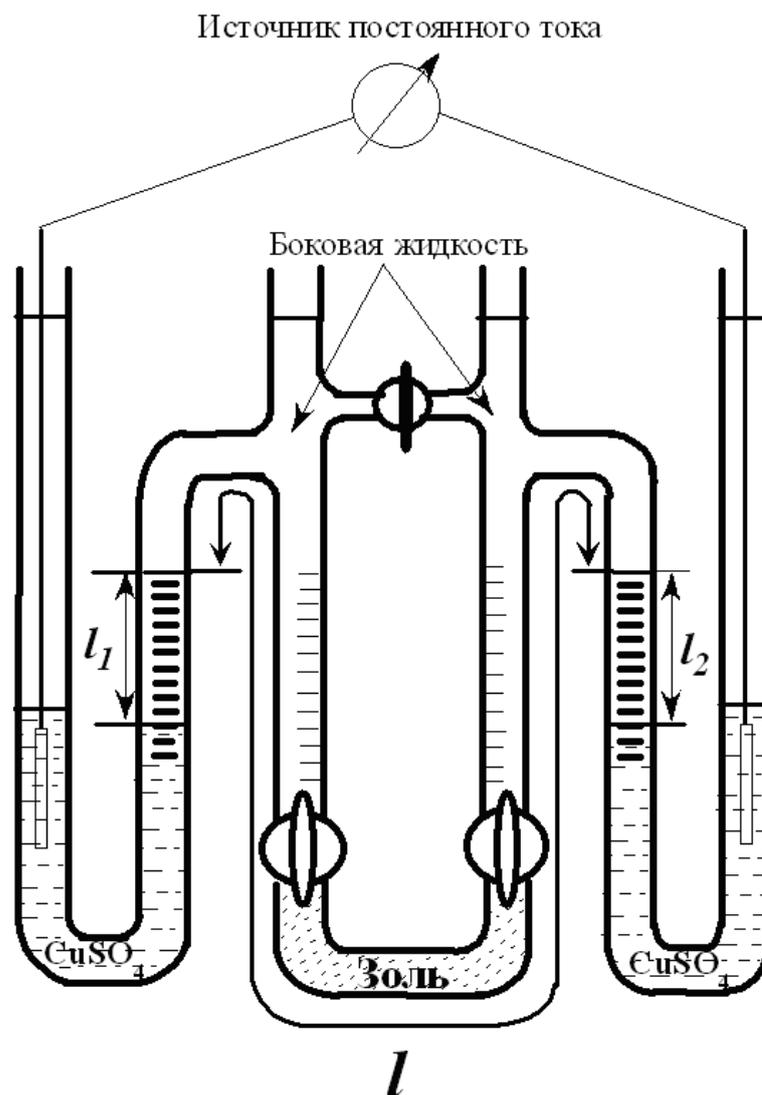


Рис. 8.2. Схема прибора для электрофореза золя.

1. Прибор тщательно и многократно промывают дистиллированной водой.

2. Исследуемый золь (по указанию преподавателя) наливают в прибор так, чтобы он заполнил без воздушных пузырей нижнюю часть прибора и оба крана (см. рис. 8.2). Затем краны закрывают, избыток золя выливают и хорошо отмывают прибор дистиллированной водой от следов золя.

3. Прибор заполняют боковой жидкостью так, чтобы был заполнен верхний кран, и закрепляют прибор в штативе. В качестве боковой жидкости используют 0,01 Н водный раствор КСl, с удельной электропроводностью близкой к электропроводности золя.

4. В нижнюю часть боковых трубок прибора (рис. 8.2) пипеткой с

длинным оттянутым кончиком очень медленно и осторожно, чтобы не вызвать перемешивание жидкостей, вводят небольшое количество 10% раствора CuSO_4 так, чтобы уровень его доходил до нижних делений миллиметровой шкалы на боковой трубке (см. рис. 8.2). При этом граница раздела между раствором CuSO_4 и боковой жидкостью должна быть резкой.

5. В раствор CuSO_4 опускают медные электроды и на короткое время открывают верхний соединительный кран, чтобы выровнять уровни жидкости в обоих коленах прибора.

6. Определяют расстояние L между границами раствора сернокислой меди в правой и левой боковых трубках (по всей длине прибора, см. рис. 8.2). Расстояние между двумя верхними нулевыми делениями, нанесенными на боковых трубках, составляет $l = 48,5\text{см}$. Чтобы получить всю длину L , необходимо по миллиметровой шкале измерить расстояние на обеих боковых трубках от верхнего нулевого деления до границы раствора сернокислой меди l_1 и l_2 и прибавить к длине l , то есть $L=l+l_1+l_2$.

7. Медленно открывают оба нижних крана прибора, электроды подключают к источнику постоянного тока с напряжением 200–220 В и записывают показания вольтметра. Наблюдают за перемещением границ золя. Когда уровень золя в одном колене дойдет до нулевого деления шкалы, включают секундомер.

8. Записывают время t , за которое граница золя проходит каждые 5 мм шкалы. Проводят не менее 5 измерений. Во время опыта необходимо фиксировать по вольтметру значение напряжения.

9. Результаты записывают в таблицу по следующей форме:

Время $t, \text{с}$	Расстояние, пройденное зодем $\Delta l, \text{м}$	Напря- жение $V, \text{В}$	Напряжен- ность $E, \text{В/м}$	Электрофорети- ческая подвижность $u,$ $\text{м}^2/(\text{с}\cdot\text{В})$	Электрокинети- ческий потенциал $\zeta, \text{В}$

10. После окончания электрофореза выливают боковую жидкость и золь, споласкивают прибор дистиллированной водой.

Обработка полученных результатов

1. Объяснить строение мицелл гидрозолей AgI.

2. Вычислить и занести в таблицу следующие величины: напряженность поля (градиент потенциала) $E = \frac{V}{L}$; электрофоретическую подвижность $u = \frac{\Delta l}{tE}$, величину электрокинетического потенциала, рассчитанную по формуле (8.3).

ЧАСТЬ III. УСТОЙЧИВОСТЬ И СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.

Теоретические введения написаны: ст.научн.сотр. Н.М. Задымовой - раздел 9; доц. Е.А. Амелиной – разделы 10 и 11; проф. З.Н. Скворцовой – раздел 12; проф. В.Г. Куличихиным - раздел 13.

В постановке практических работ принимали участие: доц. Е.А. Амелина, ст. научн. сотр. Н.М. Задымова, доц. Н.И. Иванова, доц. Л.И. Лопатина, доц. О.А. Соболева, научн. сотр. А.М. Парфёнова, проф. А.В. Перцов, вед.научн.сотр. П.В. Проценко.

Под общей редакцией Н.И. Ивановой.

РАЗДЕЛ 9.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ УСТОЙЧИВЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.

Термодинамически устойчивые дисперсные системы (ДС) образуются самопроизвольно при условии $\Delta G_{обр} < 0$, когда удельная свободная межфазная энергия не превышает сотых долей мДж/м². Типичными примерами таких систем являются мицеллярные растворы ПАВ, микроэмульсии и критические эмульсии.

Мицеллярные растворы ПАВ содержат наряду с индивидуальными молекулами (или ионами) агрегаты коллоидного размера, состоящие из

достаточно большого количества молекул (ионов), которые называются мицеллами. В зависимости от природы растворителя и ПАВ мицеллы могут быть прямыми и обратными. В полярных растворителях (обычно в воде) самоорганизация молекул ПАВ приводит к образованию прямых мицелл, а в неполярных растворителях – обратных (обращенных) мицелл. Прямая мицелла состоит из гидрофобного ядра, образованного углеводородными цепями молекул (ионов) ПАВ и экранированного от растворителя полярными группами дифильных веществ. В обращенной мицелле, наоборот, полярные группы формируют ядро, а углеводородные цепи молекул ПАВ находятся в неполярной фазе

С увеличением концентрации ПАВ в водном растворе при *критической концентрации мицеллообразования (ККМ)* возникают прямые мицеллы, содержащие от нескольких десятков до нескольких сотен молекул (или ионов). Способностью к мицеллообразованию, в подавляющем большинстве случаев, обладают ПАВ, содержащие от 8 до 18 атомов углерода в углеводородной цепи (*R*).

Молекулы неионогенных мицеллообразующих ПАВ (НПАВ) не диссоциируют в воде, в качестве полярных групп содержат оксиэтилированные группы, число (*k*) которых варьируется от нескольких единиц до сотен. К НПАВ относятся оксиэтилированные первичные спирты $R(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_k\text{OH}$, оксиэтилированные амины $R(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_k\text{NH}_2$, оксиэтилированные алкилфенолы $\text{RC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{H}$, оксиэтилированные эфиры жирных кислот $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{H}$ и т.д. В качестве мицеллообразующих анионоактивных ПАВ могут выступать, например, соли карбоновых кислот $\text{RCOO}^- \text{X}^+$, алкиларилсульфонаты $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{X}^+$, алкилсульфаты $\text{ROSO}_3^- \text{X}^+$, алкилсульфонаты $\text{RSO}_3^- \text{X}^+$ и т. п. (где $\text{X}^+ - \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$). К ПАВ катионного типа относятся соли первичных, вторичных и третичных алифатических или ароматических аминов, соли четвертичных аммониевых оснований, а также соли пиридиниевых оснований. При этом в качестве аниона обычно выступают Cl^- и Br^- .

Когда концентрация ПАВ в растворе (c) меньше KKM , вещество находится в мономерной форме. При $c > KKM$ образуются мицеллы, дальнейшее увеличение концентрации приводит к росту концентрации агрегированного вещества (c_{mic}), тогда как концентрация неассоциированной формы (c_1) остается практически постоянной и равной KKM .

Изменение стандартной свободной энергии Гиббса мицеллообразования (ΔG^0) в расчете на 1 моль ПАВ, находящегося в мицеллярной форме выражается следующим соотношением:

$$\Delta G^0 = RT \ln KKM = RT \ln \left(\frac{KKM_c}{k_0} \right), \quad (9.1)$$

где KKM и KKM_c – соответственно критическая концентрация мицеллообразования, выраженная в мольных долях и в моль/л; k_0 – коэффициент пересчета от мольных долей к молярной концентрации ПАВ. Поскольку концентрация ПАВ в растворе пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией растворителя, коэффициент k_0 можно считать равным молярной концентрации.

В случае ионогенных ПАВ (например, для 1–1 валентного поверхностно-активного электролита) мицелла с числом агрегации n окружена n противоионами, из которых m связано с нею (и составляет «кинетическую» мицеллу), а $(n-m)$ находится в тепловом движении в диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС).

$$\Delta G^0 \cong RT(1+\beta) \ln \left(\frac{KKM_c}{k_0} \right) \cong RT(2-\alpha) \ln \left(\frac{KKM_c}{k_0} \right), \quad (9.2)$$

где $\alpha = (n-m)/n$ – степень ионизации мицеллы, равная доле «свободных» противоионов; $\beta = m/n$ – степень связывания противоионов, равная доле противоионов, связанных с мицеллой. Очевидно, что $\alpha + \beta = 1$, и мицелла в целом электронейтральна.

Одним из основных свойств мицелл ПАВ является их способность самопроизвольно аккумулировать (солюбилизировать) мало растворимые в воде органические вещества, существенно повышая их растворимость (S ,

моль/л) в водной среде. Это явление называется солюбилизацией, растворимое липофильное вещество – солюбилизатом, а ПАВ, формирующее мицеллы, – солюбилизатором. В зависимости от природы ПАВ и солюбилизата последний может располагаться в различных частях мицеллы (в углеводородном ядре, во внешнем гидрофильном слое), либо при дифильном строении встраиваться в мицеллу, наряду с основным ПАВ. Природа солюбилизации в водных растворах ПАВ в основном имеет энтропийный характер, обусловленный гидрофобным эффектом. В ряде случаев, когда солюбилизат локализован в полярной части мицеллы вследствие специфических взаимодействий, вклад энтальпии также может быть существенным. В присутствии солюбилизата величина ККМ ПАВ может уменьшаться.

Лабораторные работы к разделу 9.

Работа 9.1. Определение ККМ в водных растворах ПАВ.

Цель работы: определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в водных растворах ПАВ.

Определение ККМ основано на фиксировании резкого изменения какого-либо физико-химического свойства раствора ПАВ. Выбор экспериментального метода зависит от природы ПАВ. Универсальными являются методы тензиометрии, осмометрии, светорассеяния, солюбилизации и т.д. Кондуктометрический метод применим только для ионогенных ПАВ. В данной работе используют методы тензиометрии, кондуктометрии, солюбилизации красителя и смачивания.

1. Метод поверхностного натяжения (тензиометрия).

Типичный вид изотермы поверхностного натяжения для водного раствора мицеллообразующего ПАВ приведен на рис. 9.1.

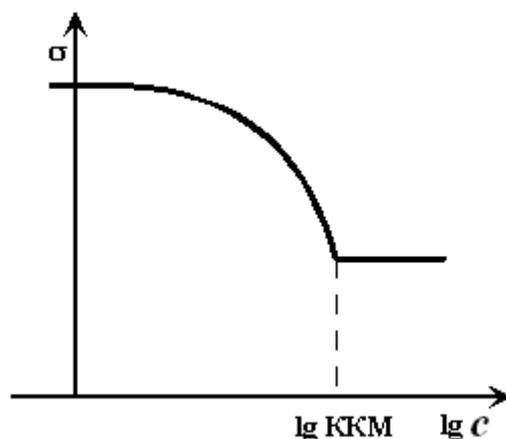


Рис. 9.1. Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации водных растворов мицеллообразующих ПАВ.

Точка излома на изотерме $\sigma(\lg c)$ соответствует ККМ. В домицеллярной области снижение поверхностного натяжения обусловлено адсорбцией молекулярно растворенного ПАВ вплоть до образования предельно насыщенного слоя в соответствии с уравнением Гиббса $d\sigma = -\Gamma d\mu$.

Выше ККМ концентрация молекулярно–растворенного ПАВ и его химический потенциал остаются практически постоянными ($d\mu = 0$). Согласно уравнению Гиббса $d\sigma = 0$, то есть $\sigma = const$. Таким образом, исследование поверхностного натяжения растворов ПАВ может служить чувствительным методом определения ККМ.

Адсорбция ПАВ из водных растворов происходит во времени. Время установления адсорбционного равновесия зависит от концентрации раствора и природы ПАВ и может изменяться от нескольких минут до нескольких часов. Поэтому для получения равновесных значений поверхностного натяжения в растворах ПАВ лучше пользоваться статическими методами измерения. Однако полустатические методы, позволяющие регулировать время формирования межфазной поверхности, также вполне пригодны для измерения поверхностного натяжения растворов ПАВ.

2. Кондуктометрический метод.

Кондуктометрический метод основан на измерении электропроводности водных растворов ПАВ в широкой области концентраций. Типичные зависимости удельной $\kappa(c)$ и эквивалентной $\lambda(\sqrt{c})$ электропроводности приведены на рис.9.4, точка излома соответствует ККМ.

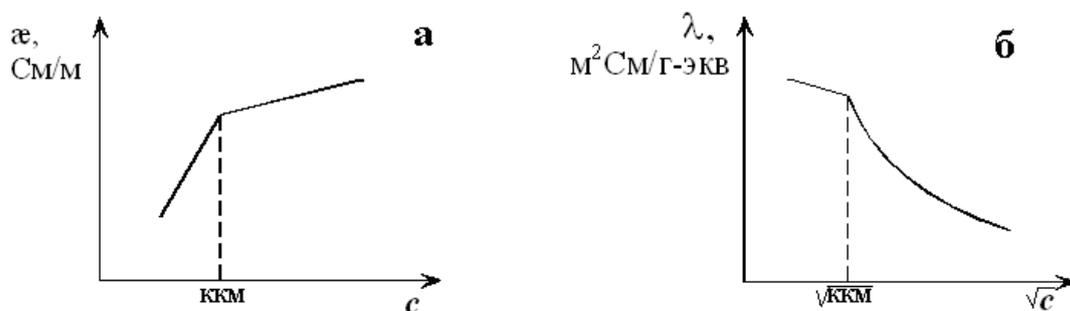


Рис. 9.2. Зависимости удельной $\kappa(c)$ (а) и эквивалентной $\lambda(\sqrt{c})$ (б) электропроводностей от концентрации для водных растворов ионогенных мицеллообразующих ПАВ.

ККМ чаще определяют по концентрационной зависимости удельной электропроводности (рис. 9.2.а). При ККМ наблюдается излом, т.е. скачкообразное уменьшение $d\kappa/dc$. Удельная электропроводность раствора зависит от числа кинетических единиц и их подвижности. При $c > \text{ККМ}$ уменьшение $d\kappa/dc$ обусловлено меньшей подвижностью мицелл (по сравнению с ионами) и высокой степенью связывания противоионов мицеллами ($\beta \sim 0,7 \div 0,8$).

В ряде случаев при слабо выраженном изломе на зависимости $\kappa(c)$ для определения ККМ используют зависимость $\lambda(\sqrt{c})$, представленную на рис. 9.4.б.

3. Метод солюбилизации красителя.

Метод определения ККМ по солюбилизации красителя основан на анализе спектров поглощения красителя в растворах ПАВ разной концентрации. Известно, что спектр поглощения некоторых красителей зависит от микроокружения молекул красителя, т.е. от полярности растворителя. Важно

правильно подобрать пару ПАВ–краситель: краситель должен концентрироваться, т.е. солубилизоваться в углеводородном ядре и не должен уменьшать ККМ данного ПАВ в водной среде. В этом случае при $c < \text{ККМ}$ краситель находится в воде, а при $c > \text{ККМ}$ наблюдается солубилизация в мицеллах ПАВ. Если краситель солубилизуется в углеводородных ядрах мицелл (неполярное микроокружение) наблюдается изменение максимума поглощения и окраски раствора.

4. Метод смачивания.

Метод основан на измерении краевых углов при смачивании водными растворами мицеллообразующих ПАВ низкоэнергетических твердых поверхностей (например, пластин гидрофобных полимеров полиэтилена или политетрафторэтилена). Типичная зависимость θ от $\ln c$ приведена на рис 9.5. При $c < \text{ККМ}$ происходит уменьшение $\sigma_{\text{ЖГ}}$ и $\sigma_{\text{ТЖ}}$ вследствие адсорбции ПАВ на соответствующих поверхностях; $\sigma_{\text{ТГ}}$ не меняется. В соответствии с уравнением Юнга $\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}}}{\sigma_{\text{ЖГ}}}$, рост концентрации ПАВ приводит к увеличению $\cos \theta$, т.е. - к уменьшению краевых углов. При $c > \text{ККМ}$ значения удельных свободных поверхностных энергий не меняются, соответственно, практически не меняются и краевые углы. ККМ определяют как точку излома на зависимости $\theta(\ln c)$.

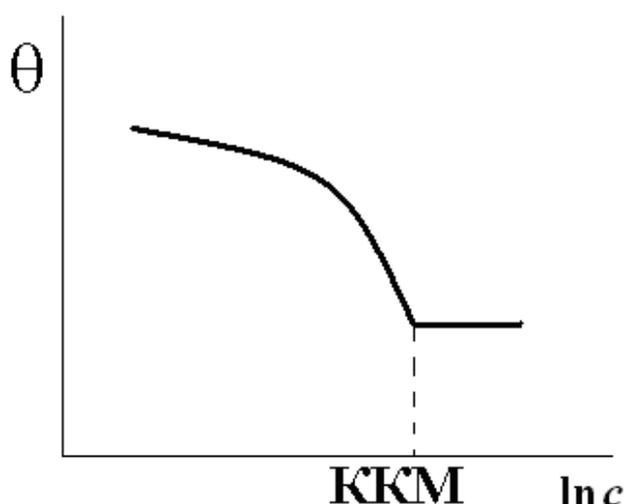


Рис. 9.3. Зависимость краевого угла смачивания (θ) от логарифма концентрации мицеллообразующего ПАВ.

Порядок выполнения работы:

1. Химическую посуду тщательно моют хромпиком, затем водопроводной и дистиллированной водой.

2. Готовят серию растворов ПАВ (по указанию преподавателя) по таблице разбавлений, выдаваемой лаборантом. Во избежание образования пены, воду в исходный раствор следует приливать по стенке сосуда и полученный раствор не взбалтывать!

3. После приготовления растворов приступают к определению ККМ двумя методами, указанными преподавателем.

4. При использовании метода тензиометрии измеряют поверхностное натяжение растворов методом максимального давления в пузырьке воздуха (см. описание метода в лабораторной работе 1.1). В качестве эталонной жидкости используют воду (значение поверхностного натяжения воды при температуре эксперимента см. в табл. 1 Приложения). Проводят измерения поверхностного натяжения водных растворов ПАВ, начиная с меньших концентраций. Время формирования пузырька должно быть не менее 3 мин. Данные занести в таблицу 1.

5. При использовании метода кондуктометрии измеряют удельную электропроводность (κ) дистиллированной воды и растворов ПАВ с помощью кондуктометра, начиная с самого разбавленного раствора. Данные занести в таблицу 1.

6. При использовании метода солюбилизации краситель (по указанию преподавателя) добавляют в приготовленные растворы ПАВ. Фиксируют визуально окраску растворов. В интервале длин волн 200–800 нм снимают спектры поглощения растворов. Занести в таблицу 1 значения оптической плотности (A) и длин волн, соответствующих максимуму поглощения.

7. При использовании метода смачивания измеряют краевые углы воды и водных растворов ПАВ на пластинах тефлона (методика измерения краевых углов описана в лабораторной работе 3.1). Перед нанесением на пластину капли раствора ПАВ шприц 3 раза промывают исследованным раствором. Измерения начинают с самых разбавленных растворов, последовательно переходя к более концентрированным.

Таблица 1. Экспериментальные результаты.

c , М	h , см	σ , мДж/м ²	α , мСм/см	λ , нм	A	θ , град.
H ₂ O						

Обработка полученных результатов

1. При использовании метода тензиометрии рассчитать поверхностное натяжение растворов и построить график зависимости $\sigma(lnc)$, по излому найти значение *ККМ* исследуемого раствора ПАВ.

2. При использовании метода кондуктометрии построить зависимость $\alpha(c)$ и по излому на кривой определить *ККМ*.

3. В случае использования метода солубилизации, по данным таблицы определить концентрацию раствора ПАВ, при которой происходит резкое изменение длины волны, соответствующей максимуму поглощения.

4. При использовании метода смачивания построить зависимость $\theta(lnc)$, по излому найти значение *ККМ*.

5. Провести сопоставление величин *ККМ*, определенных разными методами.

6. Рассчитать значения ΔG^0 мицеллообразования по уравнению (9.1) (неионогенное ПАВ) или уравнению (9.2) (ионогенное ПАВ), в последнем случае для расчетов используют значение $\beta = 0,7$.

Работа 9.2. Влияние длины углеводородной цепи поверхностно–активных веществ на ККМ

Цель работы: определение зависимости поверхностного натяжения от концентрации для водных растворов двух мицеллообразующих ПАВ одного гомологического ряда; расчет максимальной адсорбции, стандартной свободной энергии мицеллообразования (ΔG°) ПАВ и ее инкремента $\Delta G^\circ_{CH_2}$.

Порядок выполнения работы:

1. Тщательно моют 20 колб хромовой смесью и ополаскивают дистиллированной водой.

2. Для двух указанных преподавателем ПАВ, принадлежащих к одному гомологическому ряду, готовят две серии из 10 растворов разной концентрации. Объем каждого раствора – 30 мл. Приготовление растворов осуществляется путем разбавления водой исходного раствора ПАВ известной концентрации (раствор № 10) в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1. Таблица разбавлений.

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем исходного р-ра ПАВ, мл	1	2	3	4	5	7	10	15	20	30
Объем воды, мл	29	28	27	26	25	23	20	15	10	0

3. Поверхностное натяжение измеряют методом максимального давления в пузырьке так, как описано в лабораторной работе 1.1 (Часть 1). В качестве эталонной жидкости используется вода, которую наливают в измерительную ячейку и помещают в сосуд с термостатирующей жидкостью. С помощью термометра фиксируют температуру в сосуде. Значение поверхностного натяжения эталонной жидкости – воды σ_3 при температуре опыта берут из таблицы 3 Приложения.

4. Выливают эталонную жидкость. Ополоснув измерительную ячейку и капилляр самым разбавленным раствором ПАВ, заливают его в ячейку и проводят измерения. Данные записывают в таблицу 2.

5. Проводят измерения для всех исследуемых растворов ПАВ, переходя к растворам все более высоких концентраций. Данные заносят в таблицу 2.

6. Значения σ растворов ПАВ рассчитывают по формуле $\sigma = \sigma_0 \frac{h}{h_0}$ и также заносят их в таблицу 2.

Таблица 2. Экспериментальные результаты.

c, M	$\ln c [M]$	Показания манометра	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
Эталонная жидкость – вода			см. таблицу 3 Приложения
C_1			
...			
C_{10}			

Обработка результатов измерений выполняется с помощью программы Microsoft Excel.

1. На основе данных, представленных в таблице 2, для каждого исследованного ПАВ построить изотерму поверхностного натяжения $\sigma(\ln c)$ при данной температуре. По излому на изотерме, после которого σ растворов остается практически неизменным, **определить ККМ**.

2. В домицеллярной области концентраций ($c < \text{ККМ}$) выбрать линейный участок изотермы $\sigma(\ln c)$, прилежащий к ККМ (обычно – это 3–5 точек):

$$\sigma = C_1 - b \ln c,$$

где $b = -d\sigma/d\ln c$ и C_1 – числовые коэффициенты.

Для данного линейного участка найти линию тренда и значение b . По уравнению Гиббса рассчитать значение Γ_m : $\Gamma_m = b/RT$ или $\Gamma_m = b/2RT$ для неионогенных или ионогенных ПАВ, соответственно. Сопоставить результаты для обоих ПАВ.

3. Рассчитать значения ΔG^0 мицеллообразования по уравнению (9.1) (неионогенное ПАВ) или уравнению (9.2) (ионогенное ПАВ), в последнем случае для расчетов используют значение $\beta = 0,7$.

4. Инкремент стандартной свободной энергии адсорбции в расчете на CH_2 -группу ($\Delta G^0_{\text{CH}_2}$) определить из соотношений:

$$\Delta G^0_{\text{CH}_2} = \Delta G^0_{n+1} - \Delta G^0_n;$$

$$\frac{\Delta G^0_n}{n} \cong \frac{\Delta G^0_{n+1}}{n+1},$$

где n – число CH_2 -групп в углеводородной цепи молекулы ПАВ. Если разница в количестве CH_2 -групп для двух исследованных ПАВ больше 1 и равна m , то значение инкремента оценить из соотношений:

$$\Delta G^0_{\text{CH}_2} \cong \frac{\Delta G^0_{n+m}}{n+m};$$

$$\Delta G^0_{\text{CH}_2} \cong \frac{\Delta G^0_{n+m} - \Delta G^0_n}{m}.$$

Составить таблицу 3.

Таблица 3.

ПАВ	Число CH_2 -групп	Γ_m , моль/м ²	ККМ, моль/л	ΔG^0 , кДж/моль	$\Delta G^0_{\text{CH}_2}$, кДж/моль
	n			ΔG^0_n	$\cong \Delta G^0_n/n$
	$n+m$			ΔG^0_{n+m}	$\cong \Delta G^0_{n+m}/(n+m)$ или $\cong (\Delta G^0_{n+m} - \Delta G^0_n)/m$

5. Проанализировать физико-химические причины влияния длины углеводородной цепи молекулы ПАВ на значения ККМ и стандартной свободной энергии мицеллообразования (ΔG^0). Сопоставить значения инкремента $\Delta G^0_{\text{CH}_2}$ для процессов адсорбции и мицеллообразования ПАВ.

РАЗДЕЛ 10.

УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.

Под устойчивостью термодинамически нестабильных дисперсных систем понимают их способность сохранять в течение определенного промежутка времени равновесное распределение частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды (седиментационная устойчивость) и распределение частиц по размерам (агрегативная устойчивость). Седиментационная устойчивость (устойчивость по отношению к разделению фаз) характеризует способность ДС сохранять неизменной во времени потенциальную энергию частиц дисперсной фазы. Агрегативная устойчивость термодинамически нестабильных ДС связана со способностью системы противостоять процессам агрегирования частиц дисперсной фазы. Устойчивость ДС характеризуется временем ее существования в практически неизменном состоянии.

Термодинамически неустойчивые дисперсные системы могут достаточно долго сохранять исходную дисперсность, т.е. оставаться агрегативно устойчивыми. Это обеспечивается действием различных факторов стабилизации (термодинамических и кинетических), которые затрудняют протекание процессов, приводящих к разрушению систем.

К основным факторам стабилизации относятся:

1. электростатическое отталкивание, возникающее при перекрывании диффузных частей ДЭС, окружающих частицы дисперсной фазы;
2. снижение межфазной энергии за счет адсорбции ПАВ;
3. упругость адсорбционных слоев ПАВ (эффекты Гиббса и Марангони–Гиббса);
4. образование на поверхности частиц дисперсной фазы структурированных слоев дисперсионной среды с измененными свойствами по сравнению с объемной жидкостью;
5. структурно–механический барьер (по Ребиндеру).

6. гидродинамическое сопротивление дисперсионной среды, находящейся в зазоре между частицами.

Агрегативная устойчивость ДС в большинстве случаев является результатом одновременного действия нескольких факторов и зависит от фазового состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды. Например, для систем с жидкой дисперсионной средой (золей и эмульсий) наиболее сильным фактором устойчивости является структурно-механический барьер, образующийся на границе раздела двух фаз.

Лабораторные работы к разделу 10.

Работа 10.1. Получение и определение типа эмульсий.

Цель работы: получение эмульсий методом диспергирования; определение типа эмульсий.

Эмульсиями называют ДС, образованные двумя жидкостями разной полярности. Различают прямые и обратные эмульсии. Прямые эмульсии состоят из капель неполярной жидкости в полярной дисперсионной среде (масло в воде, М/В), обратные эмульсии – из капель полярной жидкости в неполярной дисперсионной среде (вода в масле, В/М). Эмульсии – термодинамически неустойчивые ДС, которые могут существовать в течение определенного времени только при наличии эмульгаторов (ПАВ или тонкодисперсных порошков). Тип образующейся эмульсии определяется природой эмульгатора и соотношением объемов фаз контактирующих жидкостей. Водорастворимые ПАВ с высоким значением ГЛБ стабилизируют прямые эмульсии. ПАВ с низким значением ГЛБ (маслорастворимые) стабилизируют обратные эмульсии.

Для эмульсий важными факторами устойчивости являются также упругость адсорбционных слоев ПАВ, снижение межфазной энергии за счет адсорбции, структурно-механический барьер (по Ребиндеру) и вязкость дисперсионной среды.

Порядок выполнения работы.

1. В колбочку с притертой пробкой наливают 5 мл 3% водного раствора олеата натрия и 5 мл бензола, окрашенного красителем судан III (судан хорошо растворяется в неполярных жидкостях и нерастворим в воде). Колбу встряхивают до получения однородной эмульсии.

2. Для определения типа образующейся эмульсии помещают каплю эмульсии на предметное стекло и определяют под микроскопом по окраске, какая из жидкостей является дисперсной фазой, а какая – дисперсионной средой.

3. К остатку эмульсии в колбочке приливают несколько капель концентрированного раствора хлорида кальция, вновь энергично взбалтывают и снова определяют тип образовавшейся эмульсии под микроскопом.

4. В отчете необходимо нарисовать схемы строения полученных в обоих случаях эмульсий с указанием ориентации молекул эмульгатора на границе между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

5. Для получения высококонцентрированной эмульсии в химический стакан объемом 25 мл с помощью пипетки наливают 1 мл 10% водного раствора олеата натрия.

6. В раствор добавляют из бюретки 2–3 капли углеводорода (тетрадекана) и эмульгируют систему в течение 2–3 сек. при помощи минимиксера. Эту процедуру повторяют до тех пор, пока объем добавленного тетрадекана станет равным 1 мл.

7. Далее прибавляют углеводород уже большими порциями, примерно по 0,5 мл, каждый раз взбивая минимиксером 2–3 сек. Объем добавленного углеводорода должен быть не менее 10 мл.

8. Процесс эмульгирования заканчивают, когда после очередного диспергирования наблюдается отделение углеводородной жидкости.

9. По показаниям бюретки определяют объем добавленной углеводородной жидкости.

10. Тип полученной высококонцентрированной эмульсии устанавливают по измерению электропроводности, поскольку электропроводность эмульсий

определяется электропроводностью дисперсионной среды. С помощью кондуктометра измеряют удельную электропроводность дистиллированной воды, 10% водного раствора олеата натрия, а затем – полученной эмульсии. Электропроводность углеводорода настолько мала, что ее значение принимают равным нулю. На основании проведенных измерений удельной электропроводности делают вывод о типе полученной эмульсии.

11. Рассчитывают объемную концентрацию (в процентах) предельно концентрированной эмульсии как отношение объема углеводорода к сумме объемов углеводорода и раствора эмульгатора.

Работа 10.2. Влияние природы дисперсионной среды на агрегативную устойчивость суспензии гидрофильного порошка

Цель работы: изучить оседание (скорость и объем осадка) гидрофильного порошка в средах различной природы. Проанализировать агрегативную устойчивость суспензий.

Порядок выполнения работы.

1. В три градуированные пробирки помещают по 2 г гидрофильного порошка (CaCO_3 , SiO_2 или др., по указанию преподавателя).

2. В пробирки добавляют дисперсионную среду:

- №1 – воду,
- №2 – гептан,
- №3 – 1% раствор олеиновой кислоты в гептане.

Суммарный объем каждой суспензии должен составлять 10 мл

3. Пробирки встряхивают и оставляют для оседания.

4. Зафиксировать объемы осадков через 5 и 20 минут после начала оседания.

Оценить скорость оседания частиц. Занести данные в таблицу. На основании данных таблицы сделать вывод об агрегативной устойчивости суспензий.

Таблица. 1. Экспериментальные результаты.

Дисперсионная среда	Объем осадка через 5 мин.	Объем осадка через 20 мин.
вода		

гептан		
раствор олеиновой кислоты в гептане		

РАЗДЕЛ 11.

КОАГУЛЯЦИЯ ГИДРОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ.

Коагуляция или коалесценция в разбавленных седиментационно-устойчивых дисперсных системах зависит от частоты столкновений частиц в тепловом броуновском движении и свойств тонкой прослойки (плёнки) дисперсионной среды, остающейся между частицами дисперсной фазы. Б.В.Дерягиным для описания термодинамических свойств таких плёнок было введено понятие расклинивающего давления $\Pi(h)$. Расклинивающим давлением называют давление, которое необходимо приложить к ограничивающим плёнку поверхностям, чтобы её толщина h оставалась постоянной или могла быть изменена в обратимом изотермическом процессе. Силы, возникающие в плёнке при уменьшении её толщины, могут иметь разную физико-химическую природу. Соответственно, расклинивающее давление может быть как положительным, так и отрицательным. Положительное расклинивающее давление препятствует утоньшению плёнки (т.е. способствует устойчивости ДС), отрицательное – напротив, приводит к её утоньшению и сближению частиц дисперсной фазы, т.е. к коагуляции ДС.

Теория устойчивости ДС, развитая Б.В. Дерягиным, Л.Д. Ландау и позднее Э. Фервеем, Я. Овербеком (теория ДЛФО), рассматривает расклинивающее давление, возникающее в плёнке, как результат электростатических и молекулярных взаимодействий:

$$\Pi(h) = \Pi_{el}(h) + \Pi_{mol}(h) \quad (11.1)$$

$$\Pi(h) = 64n_0kT\gamma^2 e^{-\alpha h} - \frac{A^*}{6\pi h^3}, \quad (11.2)$$

где n_0 – объемная концентрация ионов, k – постоянная Больцмана, T – температура, $\gamma = th\left(\frac{ze\varphi_0}{4kT}\right)$, $\alpha = \sqrt{\frac{2z^2e^2n_0}{\varepsilon\varepsilon_0kT}}$, z – зарядовое число иона, e – заряд электрона, ε – диэлектрическая проницаемость среды, ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума, A^* – сложная константа Гамакера. Величина и знак расклинивающего давления, α , следовательно, и устойчивость ДС сильно зависят от концентрации электролита в дисперсной системе. Теория ДЛФО позволила определить критическую концентрацию электролита, при которой происходит коагуляция:

$$n_c = K \frac{(kT)^5 \gamma^4 (\varepsilon\varepsilon_0)^3}{(A^*)^2 z^6 e^6}, \quad (11.3)$$

где K – численный коэффициент.

В случае сильно заряженных золь, для которых $\varphi_0 > 4kT/(ze)$ и $\gamma = 1$, из соотношения (11.3) вытекает резкая зависимость n_c от валентности коагулирующего иона $n_c \propto z^{-6}$, что хорошо согласуется с эмпирическим правилом Шульце-Гарди.

Для слабо заряженных коллоидных частиц ($\varphi_0 < 4kT/(ze)$ и $\gamma = \frac{ze\varphi_0}{4kT}$) уравнение (11.3) переходит в следующее соотношение

$$n_c = K_1 \frac{(kT)\varphi_0^4 (\varepsilon\varepsilon_0)^3}{(A^*)^2 z^2 e^2}, \quad (11.4)$$

где K_1 – численный коэффициент.

При малых значениях φ_0 и невысоких концентрациях электролита, когда диффузный слой сильно размыт, величины φ_0 и ζ -потенциалов близки, т.е.

$\varphi_0 \approx \zeta$. В этом случае уравнение (11.4) можно представить в виде $\frac{\zeta_c^2 \varepsilon \varepsilon_0}{\alpha_c} \approx K_2 A^*$,

где K_2 – численный коэффициент. Полученное соотношение аналогично эмпирическому правилу, установленному Эйлерсом и Корфом: $\frac{\zeta_c^2}{\alpha_c} \approx const$.

Таким образом, теория ДЛФО позволила теоретически обосновать эмпирические закономерности коагуляции зольей под действием электролитов: правило Шульце-Гарди и критерий Эйлера-Корфа.

Лабораторные работы к Разделу 11.

Работа 11.1. Исследование коагуляции гидрозольей под действием электролитов.

Цель работы: определение порогов коагуляции гидрозоля электролитами, содержащими коагулирующие ионы различной валентности (одно-, двух- и трехвалентные), проверка применимости правила Шульце-Гарди.

Порядок выполнения работы.

1. В десять пронумерованных колбочек наливают по 10 мл гидрозоля (по указанию преподавателя).

2. Золь в первой колбочке разбавляют водой (таблица 1), закрывают колбочку пробкой и встряхивают. Полученный таким образом золь используется в дальнейшем как стандартный.

3. В колбочки с зольем с помощью пипетки приливают указанные в таблице объемы воды и раствора 1-валентного электролита с исходной концентрацией c_0 и перемешивают.

Таблица 1. Таблица разбавлений.

NN колб	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем воды, мл	10	9	8,5	8	7,5	7	6,5	6	5,5	5
Объем электролита v_3 , мл	0	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5

4. Фиксируют время добавления электролита к золю и через 20 мин. измеряют оптическую плотность (A) зольей на спектрофотометре *Jenway* или фотоколориметре «Экотест-2020» (описание работы на приборах приведены во 2-й части методических разработок, работа 7) по указанию преподавателя. Данные заносят в таблицу 2.

5. Рассчитывают концентрации электролита в золе по формуле: $c = \frac{c_0 v_э}{v_{общ}}$,

где $v_{общ}$ – общий объем системы (20 мл). Занести в таблицу 2.

Таблица 2. Экспериментальные результаты.

NN колб		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1–1 валентный электролит, $c_0 =$	c, M										
	A										
1–2 валентный электролит, $c_0 =$	c, M										
	A										
1–3 валентный электролит, $c_0 =$	c, M										
	A										

6. Используя таблицу 1, готовят золи с добавками 1-2 валентного и 1-3 валентного электролитов. Приготовление каждой следующей серии золя можно начинать через 20 мин. после приготовления предыдущей серии.

7. Аналогичным образом измеряют оптическую плотность (A) золь и рассчитывают концентрации электролита в золе. Данные заносят в табл. 2.

Обработка полученных результатов.

1. Построить зависимости оптической плотности золя от концентрации электролитов $A(c)$ по данным таблицы 2. Определить пороги коагуляции c_k , как значения концентраций, при которых начинается резкое возрастание оптической плотности золя.

2. Для определения показателя степени α функции $c_k = f(z^{-\alpha})$ построить в логарифмических координатах линейную зависимость порога коагуляции c_k от валентности z коагулирующего иона и по тангенсу угла наклона найти значение α .

3. Сопоставить полученные результаты с правилом Шульце–Гарди.

Работа 11.2. Исследование зон коагуляции и стабилизации гидрозольей

Цель работы: исследование влияния индифферентного электролита, способного вызвать перезарядку коллоидных частиц, на устойчивость гидрозоля.

Индифферентные электролиты, содержащие ионы с высоким адсорбционным потенциалом или большим зарядом, способны не только уменьшать ζ -потенциал, но и изменять его знак на противоположный. Например, для отрицательно заряженных частиц золя такими ионами являются многовалентные катионы (Al^{3+} , Fe^{3+} , Th^{4+} и др.).

Как видно из рис. 11.1, по мере возрастания концентрации электролита вначале имеет место резкое падение отрицательного значения ζ -потенциала, изменение его знака, сопровождающееся сначала повышением положительного значения ζ -потенциала, а затем его понижением вплоть до нулевого значения. Изменение знака ζ -потенциала объясняется способностью многовалентных ионов к адсорбции в сверхэквивалентном количестве, т.е. в количестве большем, чем это требуется для нейтрализации заряда поверхности частицы золя. При этом потенциал плотного слоя φ_d меняет знак (без изменения φ_0 -потенциала). Состав диффузного слоя теперь определяется знаком φ_d -потенциала.

При добавлении электролита с многовалентным катионом к золю с отрицательно заряженными частицами наблюдается чередование зон устойчивости и коагуляции (см. рис. 11.1):

I – первая зона устойчивости, коагуляция отсутствует ($\zeta < 0$, $|\zeta| > |\zeta_c|$);

II – первая зона коагуляции, которая наблюдается при $|\zeta| < |\zeta_c|$;

III – вторая зона устойчивости ($\zeta > 0$ и $\zeta > \zeta_c$);

IV – вторая зона коагуляции, связанная с уменьшением толщины диффузного слоя ($\zeta > 0$ и $\zeta < \zeta_c$).

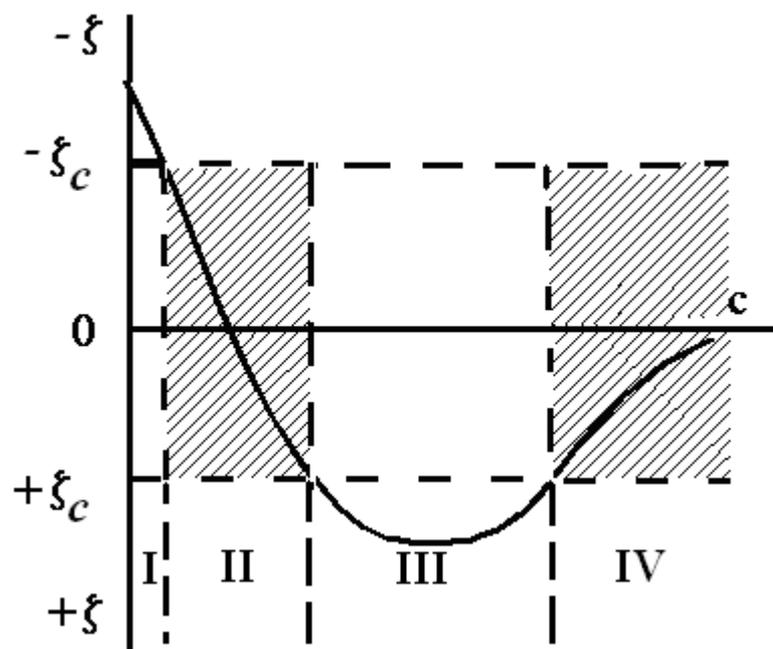


Рис.11.1. Зависимость ζ - потенциала от концентрации электролита, вызывающего перезарядку золя.

Для определения зон устойчивости и коагуляции используют оптические методы, так как скоагулированный золь обладает большей оптической плотностью (мутностью) по сравнению с устойчивым золем (см. рис. 11.2). Обозначения зон устойчивости и коагуляции на рисунках 11.1 и 11.2 совпадают.

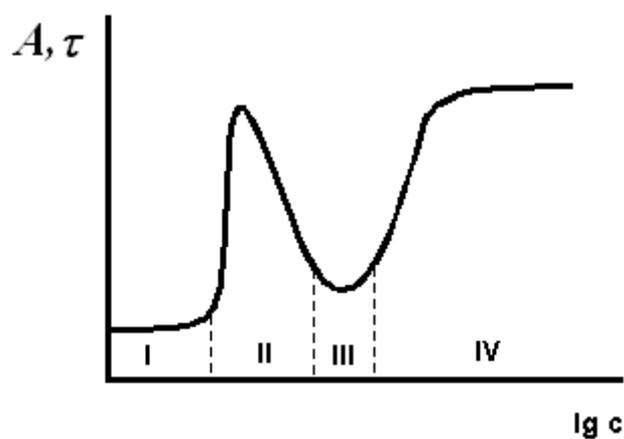


Рис.11.2. Зависимость оптической плотности A (или мутности τ) золя от концентрации электролита, вызывающего перезарядку частиц.

Аналогичная картина наблюдается для золь с положительно заряженными частицами при добавлении анионов с высоким адсорбционным потенциалом (как правило, объемных, легко поляризуемых анионов). К таким анионам относятся, например, CNS^- , Γ , NO_3^- .

Порядок выполнения работы:

1. Тщательно моют всю химическую посуду.
2. В стакане объемом 500 мл готовят золь AgI , приливая при перемешивании к 200 мл раствора AgNO_3 (концентрацией 10^{-4} М) 200 мл раствора KI (4×10^{-4} М).
3. В 17 колб на 25 мл наливают по 20 мл приготовленного золя AgI .
4. Из микробюреток в каждую колбу приливают необходимое количество воды и раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, приведенное в табл. 1

Таблица 1.

№ колб	Концентрация и объем исходного раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$		Объем воды, мл	Концентрация $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в золе		τ
	c_0 , М	V , мл		c , М	$\lg c$	
1	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0	1,0			
2	—	0,1	0,9			
3	—	0,2	0,8			
4	—	0,3	0,7			
5	—	0,5	0,5			
6	—	0,8	0,2			
7	—	1,0	—			
8	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,2	0,8			
9	—	0,3	0,7			
10	—	0,5	0,5			

11	—"	0,8	0,2			
12	—"	1,0	—			
13	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,2	0,8			
14	—"	0,3	0,7			
15	—"	0,5	0,5			
16	—"	0,8	0,2			
17	—"	1,0	—			

5. С помощью турбидиметра измеряют мутность приготовленных золей, начиная с колбы 1. Результаты заносят в таблицу.

Обработка полученных результатов.

1. Рассчитать концентрацию электролита в золе по формуле: $c = \frac{c_0 v_э}{v_{общ}}$,

где $v_{общ}$ – общий объем системы (21 мл). Занести в таблицу.

2. Построить зависимость мутности золя от логарифма концентрации электролита.

3. Оценить концентрационные интервалы электролита, соответствующие зонам устойчивости и коагуляции золя.

Работа 11.3. Влияние электролитов на устойчивость суспензии глины и кинетику нестационарной фильтрации.

Цель работы: изучение влияния электролита с многозарядным катионом на устойчивость суспензии глины и кинетику нестационарной фильтрации.

Процесс фильтрации суспензий с отделением чистой дисперсионной среды характеризуется скоростью фильтрации dV/dt , которая определяется как V – объем фильтрата, накапливающийся за время t . Различают стационарную и нестационарную фильтрацию. Стационарной является фильтрация, происходящая с постоянной объемной скоростью через слой постоянной толщины h , при постоянном градиенте давления в слое.

Фильтрация дисперсионной среды из суспензии при непрерывно накапливаемом осадке является нестационарной. Скорость фильтрации непрерывно убывает со временем по мере накопления осадка на фильтре. При фильтрации седиментационно устойчивой суспензии под действием разности давлений Δp , происходит накопление осадка, а концентрация c суспензии над осадком остается постоянной во время фильтрации. Масса дисперсной фазы m в фильтрующем слое осадка пропорциональна объему отфильтрованной жидкости $m = cV$, толщина слоя осадка $h = \alpha_0 m = \alpha_0 cV$, где α_0 – коэффициент рыхлости осадка. Скорость нестационарной фильтрации выражается соотношением:

$$\frac{dV}{dt} = k \frac{\Delta p}{\alpha_0 c V} \frac{s_0}{\eta} = k_m \frac{\Delta p}{c V} \frac{s_0}{\eta}, \quad (1)$$

где s_0 – площадь фильтра, η – вязкость дисперсионной среды, $k_m = k/\alpha_0$ – постоянная, характеризующая структуру осадка. Интегрирование уравнения (1) дает:

$$V = \left(2k_m \frac{\Delta p}{c} \frac{s_0}{\eta} t \right)^{1/2}. \quad (2)$$

Логарифмирование уравнения (2) приводит к выражению:

$$\lg V = a + 0,5 \lg t, \quad (3)$$

где

$$a = 0,5 \lg \left(2k_m \frac{\Delta p}{c} \frac{s_0}{\eta} \right). \quad (4)$$

В качестве меры фильтрации часто используют величину Φ_{24} , которая соответствует объему фильтрата, прошедшего за 24 часа через фильтр площадью 100 см^2 . С учетом (2) и (4) величина Φ_{24} выражается как

$$\Phi_{24} = \left(2k_m \frac{\Delta p}{c} \frac{100}{\eta} 24 \right)^{1/2} = \left(\frac{100}{s_0} \right)^{1/2} 24^{1/2} 10^a. \quad (5)$$

Величина a находится из экспериментально полученной линейной зависимости $\lg V$ от $\lg t$ (t – в часах) как отрезок, отсекаемый на оси ординат.

Изменение структуры осадка (изменение k_m) приводит к изменению величины a , при сохранении постоянства угла наклона прямой $\lg V(\lg t)$, равного 0,5.

В более сложных случаях, например, когда упаковка осадка меняется во время фильтрации, кинетика фильтрации описывается уравнением:

$$\lg V = a + \gamma \lg t, \quad (6)$$

где тангенс угла наклона прямой γ отличен от 0,5.

Соответственно, выражение для Φ_{24} будет:

$$\Phi_{24} = \left(2k_m \frac{\Delta p}{c} \frac{100}{\eta} 24 \right)^\gamma = \left(\frac{100}{s_0} \right)^\gamma 24^\gamma 10^a. \quad (7)$$

Агрегативно устойчивые (стабилизированные) суспензии, состоящие из полностью сольватированных (гидратированных) заряженных частиц, при фильтрации под действием разности давлений образуют плотно упакованные осадки. Скорость фильтрации через такие осадки весьма мала, то есть величины Φ_{24} , α_0 и a малы.

Агрегативно неустойчивые суспензии образуют рыхлые структурированные осадки с большим удельным объемом («фильтры»), через которые легко фильтруется дисперсионная среда (значения Φ_{24} , α_0 и a велики). Такое явление можно наблюдать, если к устойчивой суспензии глины добавить коагулятор – раствор $AlCl_3$. Ионы Al^{3+} снижают ζ - потенциал частиц глины, вследствие чего наступает коагуляция, ведущая к повышению скорости фильтрации.

Порядок выполнения работы:

1. Помещают в ступку 4 г бентонитовой глины, добавляют 2 мл воды, хорошо размешивают, растирают пестиком в течение 5 мин (растирание должно сопровождаться характерным потрескиванием).

2. Добавляют воду порциями по 3 мл с постоянным перемешиванием до получения однородной суспензии так, чтобы в течение 20 мин довести количество добавленной воды до 46 мл. Полученную суспензию оставляют на

30 мин для пептизации. Рассчитывают концентрацию дисперсной фазы в суспензии.

3. Исследование кинетики фильтрации проводят на приборе, схема которого представлена на рис. 11.3.

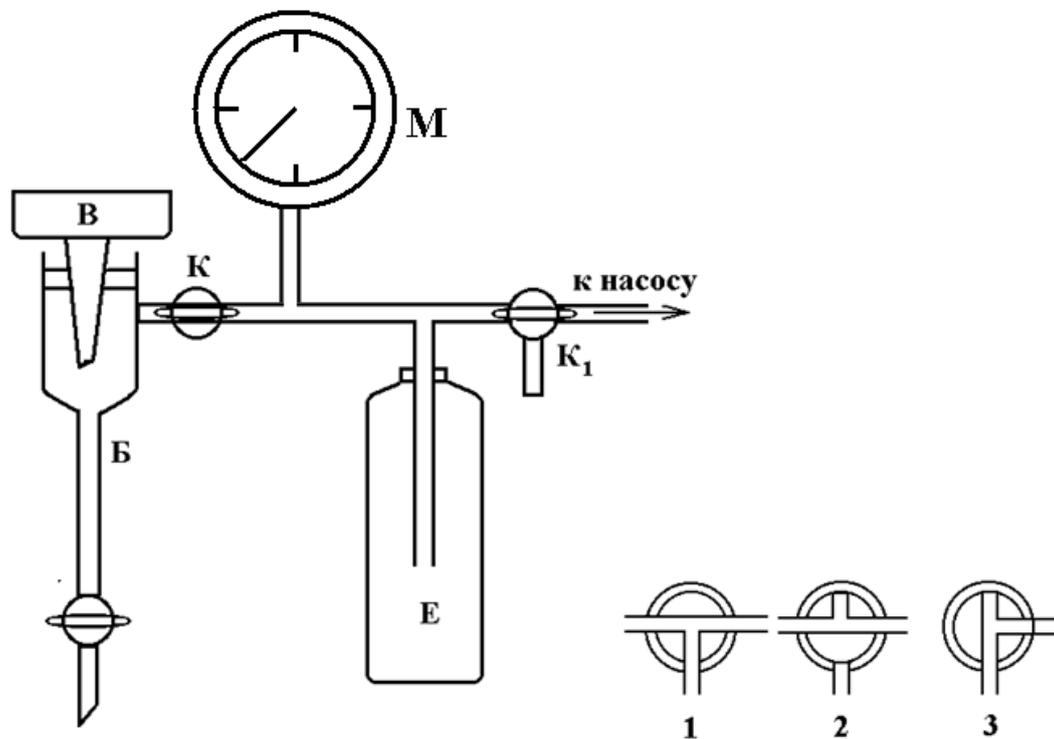


Рис. 11.3. Схема установки для изучения фильтрации.

4. Плотно вставляют резиновую пробку с воронкой Бюхнера в верхнюю часть бюретки Б и закрывают кран К бюретки. Трехходовой кран поворачивают в положение 1, т.е. соединяют систему (буферная емкость Е, манометр М и соединительные трубки) с атмосферой. Открывают водопроводный кран водоструйного насоса, медленно поворачивают трехходовой кран на 180° в положение 2, создавая разрежение. Когда разрежение достигнет примерно 0,15 атм, трехходовой кран поворачивают в положение 3, чтобы система была отключена от насоса, а насос сообщен с атмосферой. После этого водопроводный кран закрывают.

5. Вырезают бумажный фильтр точно по размеру воронки, измеряют его диаметр и рассчитывают площадь фильтра S_0 (см²). Помещают фильтр в воронку, смачивают его водой и, открыв кран К, создают разрежение,

обеспечивающее плотное прилегание фильтра к поверхности воронки. После этого закрывают кран К и опять создают в системе разрежение 0,15 атм.

6. Выливают на фильтр половину приготовленной суспензии, открывают кран К и, включив секундомер, фиксируют время фильтрации. С помощью бюретки определяют объем профильтровавшейся жидкости. В таблицу записывают время, соответствующее увеличению объема фильтрата на каждые 0,5 мл. Измерения проводят в течение 30 минут.

7. После проведения эксперимента открывают кран К на воздух, удаляют из воронки остатки суспензии, промывают водой воронку и бюретку.

8. Ко второй части суспензии прибавляют 2 мл 0,5%-ного раствора $AlCl_3$, выливают на фильтр и определяют кинетику фильтрации аналогичным способом. Данные заносят в таблицу.

Обработка полученных результатов.

1. Построить зависимости $lgV(lgt)$ для суспензий глины без добавок электролита и в присутствии $AlCl_3$. Определить значения a и γ .

2. Определить значения Φ_{24} для суспензии глины без электролита Φ_{24}^0 и с его добавкой Φ_{24}^3 . Рассчитать отношение Φ_{24}^3/Φ_{24}^0 , характеризующее увеличение рыхлости осадка при коагуляции.

РАЗДЕЛ 12.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ.

Образование пространственных структур в дисперсных системах (ДС) происходит в результате самопроизвольного (термодинамически выгодного) процесса сцепления частиц дисперсной фазы. В итоге возникает структура с определенными механическими свойствами.

Частицы сферической формы образуют структуры только в концентрированных дисперсных системах. Напротив, анизометричные частицы могут формировать рыхлые дисперсные структуры даже при малом объемном содержании дисперсной фазы (менее 0,1%), например, гидрогели пятиоксида ванадия (частицы игольчатой формы) или бентонитовых глин.

Основной механической характеристикой дисперсных структур является прочность, т.е. способность сопротивляться разрушению под действием механических нагрузок. Как и другие механические свойства дисперсных структур (упругость и пластичность), прочность зависит не столько от свойств частиц, образующих структуру, сколько от величины сил взаимодействия между частицами и количества контактов между ними.

Для широкого круга дисперсных систем прочность дисперсной структуры P_c [Па] в первом приближении равна

$$P_c \approx \chi p_1, \quad (12.1)$$

где χ [м⁻²] – число контактов на единицу площади поверхности разрушения, p_1 [Н] – средняя прочность индивидуальных контактов (сила, необходимая для его разрушения). Топология структуры и прочность индивидуального контакта p_1 в значительной степени определяются физико-химическими условиями перехода свободнодисперсной системы в связнодисперсную, что позволяет варьировать механические свойства дисперсных структур в широких пределах.

В зависимости от типа контакта, т.е. от характера сил взаимодействия между частицами, различают два типа дисперсных структур: структуры с контактами коагуляционного типа (коагуляционные) и структуры с фазовыми контактами (конденсационно-кристаллизационные).

В **коагуляционных структурах** взаимодействие частиц осуществляется через равновесные прослойки дисперсионной среды или при непосредственном соприкосновении (точечный контакт). Такие структуры механически обратимы, т.е. способны к самопроизвольному восстановлению прочности после механического разрушения (явление тиксотропии).

Прочность единичного коагуляционного контакта, обусловленная дисперсионными силами притяжения, записывается как:

$$p_1 \approx \frac{A^* r}{12h_0^2}, \quad (12.2)$$

A^* - сложная константа Гамакера, r – радиус кривизны поверхности частиц в месте контакта, h_0 – равновесный зазор между частицами. Прочность

единичного коагуляционного контакта, составляет около 10^{-7} Н, а прочность структуры будет зависеть от дисперсности и может меняться в пределах от 10^2 до 10^6 Н/м² при уменьшении размера частиц.

При снижении межфазной энергии, т.е. при адсорбции ПАВ на поверхности частиц или при замене дисперсионной среды на более родственную твердой фазе, сложная константа Гамакера A^* и, соответственно, прочность коагуляционной дисперсной структуры снижается. В высококонцентрированной системе это может приводить к пластифицированию. При значительном снижении A^* (на 2 – 3 порядка) возможна пептизация, т.е. возникновение агрегативно устойчивой ДС.

В конденсационно-кристаллизационных структурах между частицами существуют фазовые контакты, по площади (s_k) существенно превосходящие молекулярные размеры ($s_k \geq 100 b^2$). Взаимодействие в таких контактах обусловлено близкодействующими силами когезии. Прочность индивидуального фазового контакта можно оценить по формуле:

$$p_1 \approx \frac{ne^2}{b^2}, \quad (12.3)$$

где n – число валентных связей на площади s_k . Значения p_1 могут изменяться от 10^{-7} до 10^{-3} Н. Конденсационно-кристаллизационные структуры отличаются высокой прочностью, необратимым характером разрушения, отсутствием тиксотропных свойств. В зависимости от прочности индивидуального фазового контакта и дисперсности прочность структуры может изменяться от 10^4 до 10^8 Н/м².

Образование фазовых контактов в дисперсных системах связано с протеканием необратимых процессов, таких как спекание, пластическая деформация, кристаллизация. Примером образования структуры в процессе кристаллизации может служить реакция гидратации полуводного гипса. Реакция гидратации приводит к возникновению малорастворимой кристаллогидратной формы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (растворимость $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ в воде примерно 8 г/л, а $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ около 2 г/л):



Пересыщение раствора относительно $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, поддерживаемое растворением новых порций $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, приводит к возникновению и росту зародышей новой фазы. В начале формирования структуры между частицами дисперсной фазы образуются коагуляционные контакты. Возникающая структура обладает тиксотропными свойствами, пластичностью и малой прочностью. В дальнейшем при наличии пересыщения, приводящего к кристаллизации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в зонах контактов, коагуляционные контакты переходят в точечные и далее фазовые. Кристаллизация $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ будет продолжаться до тех пор, пока весь $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ не перейдет в двухводный гипс. В результате срастания отдельных частиц между собой формируется жесткий каркас кристаллизационной структуры.

Для выяснения природы контактов между частицами необходимо исследовать способность структуры восстанавливать прочность после разрушения. Для этого следует сопоставить прочность структуры, не подвергавшейся механическим воздействиям в процессе ее формирования, с прочностью структур, разрушение которых происходило на разных стадиях процесса (при различных пересыщениях). Если структуру разрушить в начале процесса (когда пересыщение сохраняется вследствие протекания реакции гидратации), то она способна восстановить практически полностью механическую прочность. Разрушение структуры на более поздних этапах (пока пересыщение частично сохраняется) приводит к неполному восстановлению прочности. При разрушении структуры после завершения реакции гидратации (в отсутствие пересыщения) частицы дисперсной фазы формируют тиксотропную коагуляционную структуру с малой прочностью.

Лабораторные работы к Разделу 12.

Работа 12.1. Изучение кристаллизационного структурообразования в дисперсных системах.

Цель работы: исследование формирования кристаллизационной структуры, возникающей при гидратации полуводного гипса: определение

времени протекания реакции гидратации $t_{\text{гидр.}}$, изучение кинетики нарастания прочности структур, формирующихся при различных условиях.

Процесс структурообразования изучают в суспензиях, содержащих полуводный гипс и "инертный" наполнитель (тонкодисперсный кварцевый песок или карбонат кальция). Это обеспечивает достаточно медленное протекание процессов гидратации и структурообразования.

Механические свойства твердеющих суспензий характеризуются величиной пластической прочности P_m , измеряемой на коническом пластометре с микроконусом при постоянной глубине погружения. Определение времени протекания реакции гидратации полуводного гипса основано на исследовании тепловыделения, поскольку реакция гидратации является экзотермической: теплота гидратации составляет 19,1 кДж/моль. С достаточной степенью точности тепловыделение фиксируется по повышению температуры ΔT твердеющей суспензии с помощью адиабатического калориметра, соединенного с компьютером.

Порядок выполнения работы:

1. Включают компьютер.
2. Готовят две порции сухой смеси состава, указанного в рабочем задании. Смеси встряхивают в течение 5 мин.
3. Первую порцию смеси помещают в фарфоровую чашку, наливают воду в количестве, указанном в рабочем задании. Сразу включают секундомер. Перемешивают до образования нерасслаивающейся и начинающей слегка загустевать суспензии. Режим перемешивания указан в рабочем задании.
4. Через определенное время половину суспензии переносят в калориметр. Запускают программу записи данных $\Delta T(t)$. Запись следует закончить (выключить компьютер) после того, как величина ΔT останется постоянной в течение 4-5 мин.
5. Вторую половину суспензии продолжают перемешивать в соответствии с рабочим заданием.

6. Для измерения прочности суспензии на коническом пластометре (рис. 12.1) ее переносят в металлическую формочку. Формочку помещают на лабораторные одночашечные весы, которые используют в качестве измерителя силы.

Работа 12.2. Влияние ПАВ на механические свойства коагуляционных структур.

Цель работы: влияние олеиновой кислоты на пластическую прочность концентрированной суспензии гидрофильного порошка в неполярной дисперсионной среде.

Для определения пластической прочности (P_M) структурированных дисперсных систем используется конический пластометр (см. работу 12.1).

Порядок выполнения работы:

1. Взвешивают требуемое количество указанного в рабочем задании порошка (m_1) и помещают его в ступку.

2. Постепенно из бюретки добавляют указанное количество минерального масла, тщательно перетирая смесь шпателем в течение не менее 5 мин.

3. Полученную пасту плотно (без пустот) помещают в металлическую форму для измерений, удаляя излишки пасты шпателем. Поверхность образца должна быть ровной.

4. Измеряют силу F , необходимую для погружения конуса на глубину $h=0,5$ см (см. работу 12.1). Измерения повторяют 10 раз. Определяют среднее значение F и заносят его в таблицу.

5. Рассчитывают средний объем одной капли олеиновой кислоты. Для этого с помощью микрошприца определяют объем, содержащий известное количество капель.

6. Переносят пасту в ступку, добавляют 1 каплю олеиновой кислоты. Тщательно перемешивают в течение 5 мин.

7. Повторяют измерение F . Среднее значение заносят в таблицу.

8. Измерения повторяют каждый раз после добавления к пасте определенного количества олеиновой кислоты (2-х, 3-х, 4-х и 6-и капель) и

тщательного перемешивания в течение 5 мин. Полученные средние значения F заносят в таблицу 1.

Обработка полученных результатов.

1. Рассчитать пластическую прочность P_m по уравнению (12.4) и занести в таблицу 1.

2. Рассчитать число молей добавленной олеиновой кислоты (плотность при 20°C $\rho=0,8906$ г/см³, молекулярная масса 282,47 г/моль)

Таблица 1.

Число капель олеиновой кислоты	Объем олеиновой кислоты, см ³	Число молей олеиновой кислоты N_2	F , г	P_m , г/см ²

3. Построить зависимость $P_m(N_2)$. По графику определить количество ПАВ (N_2^*), приводящее к наиболее резкому понижению пластической прочности суспензии по сравнению с исходным значением.

4. Рассчитать количество монослоев ПАВ (n) на поверхности частиц по уравнению: $n = \frac{s_1 N_2^* N_A}{m_1 S_{уд}}$, полагая, что в насыщенном монослое при вертикальной

ориентации молекул ПАВ площадь, приходящаяся на молекулу, составляет $s_1 \approx 0,23$ нм². Удельная поверхность порошка $S_{уд}$ указана в рабочем задании или определяется на основе седиментационного анализа.

РАЗДЕЛ 13.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.

Реология – наука о связи напряжений, деформаций и скоростей деформации в средах, как правило, проявляющих упругие и вязкие свойства.

Наиболее распространенным видом деформации в реологии является сдвиг. Реологическое поведение систем описывают с помощью кривых течения,

отражающих взаимосвязь между напряжением сдвига и скоростью деформации.

Как правило, все варианты реологического поведения реальных веществ лежат между двумя экстремальными случаями: идеализированной вязкой жидкости и идеализированного твердого (упругого) тела. Комбинация «вязкой» и «упругой» реакции системы на внешнее воздействие составляет вязкоупругое поведение, которым обладает большинство дисперсных систем

Идеализированная жидкость

Жидкость при течении оказывает сопротивление необратимому перемещению одного слоя относительно другого. При постоянной температуре сопротивление течению характеризуется отношением напряжения сдвига τ к скорости сдвига $\dot{\gamma}$, которое для идеализированной жидкости есть константа, называемая вязкостью η :

$$\eta = \tau / \dot{\gamma}. \quad (13.1)$$

Единицей измерения вязкости является Па·с (Н·с/м²).

Соотношение (13.1) является законом Ньютона, согласно которому «сила, действующая на жидкость в плоскости сдвига, пропорциональна результирующей скорости течения». Сдвиговая вязкость «ньютоновской жидкости» не зависит от напряжения сдвига и продолжительности его действия. Для идеализированной жидкости кривая течения является прямой, исходящей из начала координат, а зависимость вязкости от скорости сдвига – прямой, параллельной оси абсцисс.

Идеализированное упругое твердое тело

При приложении напряжения сдвига к упругому телу коэффициентом пропорциональности между действующим напряжением τ и возникающей деформацией γ является модуль упругости при сдвиге G :

$$\tau = G\gamma. \quad (13.2)$$

Это выражение называется законом Гука. Величина G отражает жесткость материала: чем выше модуль, тем жестче материал. Модуль упругости измеряется в Па.

Механические свойства дисперсных систем в зависимости от энергии взаимодействия между частицами дисперсной фазы могут изменяться в широких пределах. Для реальных систем взаимосвязь между приложенным напряжением, деформацией и скоростью деформации может быть описана комбинацией простейших моделей, характеризующих упругое, вязкое и пластическое поведение.

Реологическое поведение свободнодисперсных систем

Реологическое поведение индивидуальных жидкостей и свободнодисперсных систем со сферическими частицами/каплями в широкой области скоростей сдвига описывается уравнением Ньютона (13.1). В координатах $\dot{\gamma}=f(\tau)$ зависимость является прямой, исходящей из начала координат, а вязкость является постоянной величиной, но вязкость дисперсной системы повышена по сравнению с вязкостью дисперсионной среды.

Для систем, содержащих частицы анизометричной формы, вязкость зависит от скорости деформации и снижается с повышением скорости сдвига. Такие системы называют неньютоновскими жидкостями.

Реологическое поведение связнодисперсных систем

В связнодисперсных системах между частицами дисперсной фазы образуются контакты разной природы (коагуляционные или фазовые). Механические свойства связнодисперсных систем зависят от величины приложенного напряжения. Например, вязкость, как один из основных параметров, характеризующих механические свойства, может меняться на несколько порядков. Кривая течения, как правило, не проходит через начало координат, а отсекает на оси напряжений участок, называемый пределом текучести τ^* или предельным напряжением сдвига по Бингаму. При напряжениях сдвига, меньших предела текучести $\tau < \tau^*$, скорость деформации равна нулю, система «не течет», а деформируется как упругое твердое тело.

Если $\tau > \tau^*$, скорость деформации возрастает при увеличении τ и система проявляет свойства жидкости. Значения предела текучести зависят от природы контактов в дисперсной системе и могут меняться в пределах нескольких порядков величины.

Лабораторная работа к Разделу 13

Работа 13. Реологические свойства дисперсных систем и растворов высокомолекулярных соединений

Цель работы: получить зависимости напряжения сдвига от скорости стационарного течения для ньютоновской жидкости, растворов ВМС и связнодисперсной системы с коагуляционным типом контактов. Определить реологические характеристики исследуемых систем (вязкость, эффективную вязкость, предел текучести).

Работу выполняют на ротационных вискозиметрах (по указанию преподавателя). В используемых в практикуме ротационных приборах рабочий узел состоит из двух коаксиальных цилиндров, один из которых неподвижен, а второй вращается с определенной скоростью. Поперечное сечение рабочего узла схематически показано на рис. 13.1.

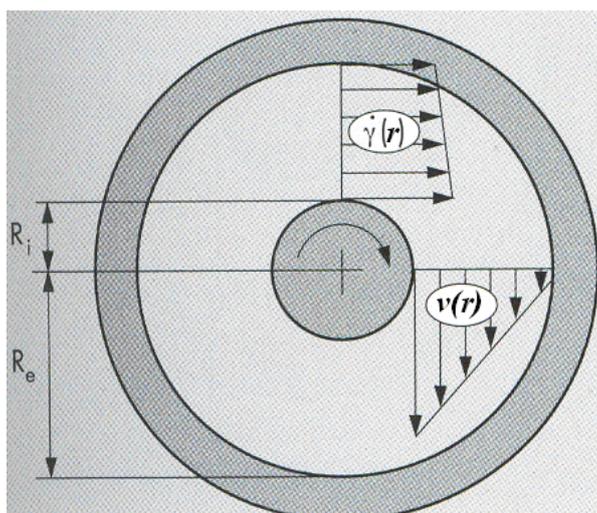


Рис.13.1. Схема рабочего узла цилиндр–цилиндр (пояснения в тексте).

В ходе эксперимента определяют зависимость напряжения сдвига τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ в зазоре между цилиндрами. Для этого необходимо измерить крутящий момент M как сопротивление испытуемой системы деформационному воздействию. Измерение момента M обычно осуществляется силоизмерителем, вмонтированным в вал либо вращающегося, либо неподвижного цилиндра. В зазоре существует распределения напряжения $\tau(r)$, линейных скоростей $v(r)$ и градиентов скорости $\dot{\gamma}(r)$. Поэтому обычно определяют максимальное напряжение, которое реализуется на поверхности вращающегося (внутреннего) цилиндра: $\tau = M / (2\pi L R_i^2)$, где L – высота внутреннего цилиндра, R_i – его радиус.

Профили линейных скоростей и напряжений сдвига в зазоре одинаковы и линейны: максимальные величины реализуются на поверхности вращающегося цилиндра и нулевые – на поверхности неподвижного цилиндра. Последнее обстоятельство чрезвычайно важно для корректного определения реологических характеристик, потому что неучитываемое проскальзывание вносит большую ошибку в измеряемые величины. Линейность профиля скоростей обеспечивает постоянство градиента скорости в зазоре: $v(r)/r = \omega = const$. На внутреннем цилиндре $\dot{\gamma}_i = [(2R_e^2)/(R_e^2 - R_i^2)]\omega$. Из измеренных значений напряжений и скоростей сдвига, рассчитывается вязкость.

Ротационный вискозиметр Реотест–2.

Ротационный вискозиметр Реотест–2 используется для определения вязкости ньютоновских жидкостей и проведения реологических исследований неньютоновских систем. Измерения проводятся в рабочем узле цилиндр–цилиндр.

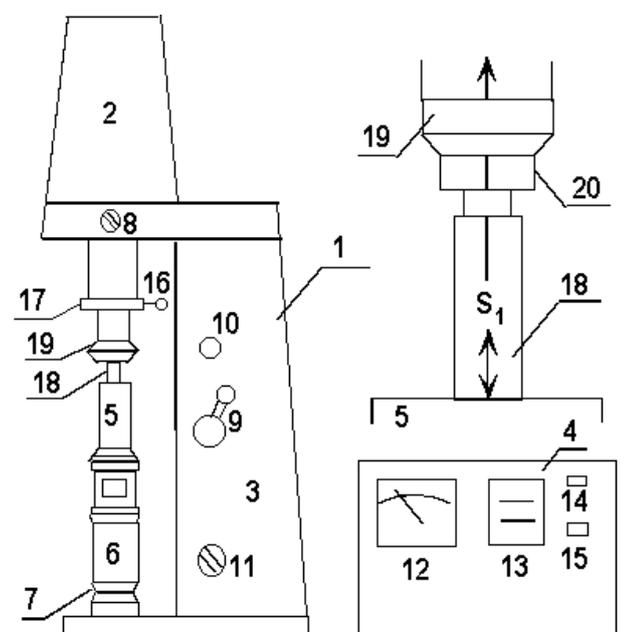


Рис. 13.2. Блок–схема вискозиметра Реотест–2.

Вискозиметр состоит из основного блока 1, включающего измерительное устройство с механико–электрическим преобразователем 2, двигателя, передающего вращение на внутренний цилиндр через коробку передач 3, и блока регистрации крутящего момента 4. Система коаксиальных цилиндров включает внутренний вращающийся измерительный цилиндр 5 и неподвижный наружный цилиндр 6 со съемной мерной чашечкой 7. Переключатель 8 позволяет в 10 раз менять чувствительность системы измерения крутящего момента, возникающего при эксперименте на внутреннем цилиндре. Рукоятка 9 обеспечивает переключение 12–ступенчатой коробки передач; номер включенной передачи фиксируется в окошке 10. Переключатель 11 изменяет диапазоны скоростей вращения двигателя. Значения скоростей вращения измерительного цилиндра ω (об/мин) при различных положениях переключателя 9 и положении «а» переключателя 11 приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения скоростей вращения измерительного цилиндра ω (об/мин) и скоростей деформации сдвига в зависимости от номера передачи.

N передачи	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ω , об/мин	0,56	1,0	1,7	3,0	5,0	9,0	15	27	45	81	135	245
$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	3,0	5,4	9,0	18,2	27	48,6	81	146	243	437	729	1312

В той же таблице приведены значения скоростей деформации $\dot{\gamma}$ в зазоре между цилиндрами для используемого в практикуме внутреннего цилиндра. Для положения «b» переключателя 11 значения $\dot{\gamma}$ и ω вдвое ниже приведенных в таблице.

Блок измерения 4 регистрирует величину крутящего момента α (индикатор 12) и реальную частоту сети n (индикатор 13). Для прецизионных измерений приведенные в таблице значения ω и $\dot{\gamma}$ умножаются на коэффициент $n/50$, в котором реальная частота сети определяется по резонирующей метке индикатора 13. На внешней панели блока измерений находятся также тумблеры (кнопки) для включения–выключения двигателя 14 и измерительного устройства 15. Напряжение сдвига τ для измерительного цилиндра в положении I переключателя 8 рассчитывается по соотношению: $\tau = 0,552\alpha$ (Па); в положении II переключателя 8: $\tau = 5,53\alpha$ (Па).

Порядок измерений:

1. При собранном рабочем узле, придерживая правой рукой наружный цилиндр 6, левой рукой поворачивают влево до упора рычаг 16 с натяжным стопорным кольцом 17 и аккуратно снимают внешний цилиндр. Внутренний цилиндр остается соединенным с валом измерителя крутящего момента. Откручивают от внешнего цилиндра мерную чашечку 7, заполняют ее доверху низкомолекулярной жидкостью и снова прикручивают к цилиндру. Вставляют внешний цилиндр в прорезь крепежного устройства и закрепляют поворотом рычага вправо до упора.

2. Установив переключатель скорости вращения двигателя 11 в положение *a*, переключатель 8 в положение I и рукоятку переключения скоростей вращения двигателя 9 на передачу 4, кнопками 14 и 15 включают прибор. После установления стационарного значения усилия вращения записывают в таблицу 2 номер (№) включенной передачи и значения α .

3. Аналогичные измерения проводят на других передачах, последовательно увеличивающих скорости вращения, переходя при

необходимости на диапазон II переключателя чувствительности силоизмерителя 8. Записывают в таблицу значения № и α .

4. Выключают прибор, отсоединяют внешний цилиндр с чашечкой, тщательно промывают и высушивают внешний и внутренний цилиндры и чашечку.

5. Аналогичные измерения проводят для растворов высокомолекулярного соединения и тиксотропной суспензии бентонитовой глины в воде. При переходе к новому объекту исследования отсоединяют внешний цилиндр с чашечкой, тщательно промывают и высушивают внешний и внутренний цилиндры и чашечку. Для каждой системы подбирают диапазон чувствительности силоизмерителя (переключатель 8). Для суспензии бентонитовой глины измерения проводят как при увеличении, так и при последующем уменьшении скорости деформации.

6. По окончании работы отключают прибор от сети, моют и протирают досуха оба цилиндра.

Ротационный вискозиметр Вискотестер VT550.

В этом приборе в качестве основного рабочего узла также использованы коаксиальные цилиндры. Управление осуществляется с помощью панели управления, изображенной на рис. 13.3.



Рис.13.3. Панель вискозиметра VT550.

Нажимая кнопку «*D*» (дисплей), можно выбрать отображаемый на табло параметр: вязкость, касательное напряжение, число оборотов внутреннего цилиндра, градиент скорости. Индикаторы отображаемой характеристики высветят соответствующую единицу измерения: мПа·с – вязкость, Па – напряжение сдвига, 1/мин – скорость вращения внутреннего цилиндра, 1/с – скорость сдвига, °С – температура. Значок $\times 1000$ указывает на автоматическое изменение диапазона измерения вязкости и напряжения сдвига, т.е. при считывании показаний следует умножить величину с табло на 1000.

Кнопка «*Prog*» служит для задания номера измерительной системы, номера ряда скоростей вращения цилиндра, выбора процедур (измерительных программ) и коррекции температуры. Однократное нажатие приводит к выводу на табло (на несколько секунд) буквы, соответствующей последнему измерительному параметру (*S* – для измерительной системы, *D* – для ряда скоростей, *P* – для номера процедуры, *o* – для коррекции температуры) и последнему значению этого параметра. При внешнем управлении («компьютерный режим») вместо номера ряда скоростей и процедур выводится буква *E* (*Extern*) и эти параметры не могут быть изменены, пока прибор контролируется компьютером.

Кнопки  (увеличения/уменьшения) параметров, вызванных кнопкой

«*Prog*». Если же кнопка «*Prog*» не была нажата, то однократное нажатие на кнопку со стрелкой приводит к выводу на табло номера используемой ступени из ряда скоростей. Повторное нажатие приведет к увеличению (уменьшению) номера ступени скорости.

 – кнопка коррекции нуля крутящего момента. При нажатии этой кнопки сбрасывается текущее значение крутящего момента. При включении прибора коррекция нуля производится автоматически.

Кнопка  – при нажатии на эту кнопку двигатель начинает вращаться с

Stop

с заданной скоростью. Вращение индицируется миганием на табло первой цифры после запятой. Повторное нажатие выключает двигатель; мигание цифры прекращается. Если на табло выбрана одна из процедур, то эта кнопка вызывает запуск/остановку этой процедуры.

Коэффициенты измерительных систем.

Геометрия измерительных систем характеризуется коэффициентами “ f ” и “ M ”. Они рассчитаны для заданной геометрии рабочего узла и служат для упрощения определения напряжения сдвига: $\tau = fM_{кр}$ и скорости сдвига: $\dot{\gamma} = Mn$. Так как вязкость $\eta = \tau/\dot{\gamma}$, то с использованием этих коэффициентов она рассчитывается как $\eta = \frac{fM_{кр}}{Mn}$.

Для рабочего узла (системы) *MV-DIN*: $f = 61,4$; $M = 1,29$.

Порядок измерений:

1. Включить питание прибора, закрепить внутренний цилиндр на измерительном валу прибора.
2. Заполнить измерительный стакан до верхней насечки исследуемой системой (примерно 45 мл).
3. Аккуратно вставить измерительный стакан с объектом исследования в термостатирующую рубашку и с помощью гайки закрепить стакан, придерживая его.
4. Задать номер измерительной системы «1»: для этого нажимают кнопку «Prog» до тех пор, пока на табло не появится символ «S.». С помощью кнопок «↑» и «↓» установить номер «1». На табло должна загореться надпись «S.1».
5. С помощью кнопки «Prog» войти в раздел установки режима измерения «P.» и стрелками установить ручной режим «0». На табло должна загореться надпись «P.0».
6. Войдя аналогично в раздел установки скоростей сдвига «d.», установить ряд «2». На табло высвечивается «d. 2».

7. Нажатием кнопок «↑» и «↓» установить начальную скорость сдвига (№ 1). При желании можно начинать измерения и с более высокой скорости, но не больше, чем № 8.

8. Включить двигатель кнопкой «Start».

9. Нажатием кнопки «D» последовательно переключать табло в режимы индикации скорости сдвига (в с^{-1}), напряжения сдвига и температуры.

**Когда крутящий момент не превышает 5% от максимального значения, погрешность измерения возрастает. Это происходит при малых скоростях для систем с небольшой вязкостью. При этом мигает индикатор «Pa».*

Записать значения скорости и напряжения сдвига.

10. Установить следующую ступень скорости двойным нажатием кнопки «↑». Аналогично зафиксировать значения скорости и напряжения сдвига.

11. По достижении 10-й скорости сдвига и измерения соответствующих параметров вернуться на первую ступень кнопкой «↓», (**кнопку «↑» не нажимать!**).

**При изучении тиксотропии суспензии глины выдержать суспензию на 10-й скорости 5 минут, затем измерять зависимость напряжения сдвига от скорости начиная с 10-й скорости и кончая первой.*

12. Остановить двигатель кнопкой «Stop».

13. Открутить цилиндр от измерительного вала и опустить его в измерительный стакан. Затем раскрутить крепежную гайку, придерживая измерительный стакан, и аккуратно достать его. Разобрать стакан, хорошо промыть и протереть все его детали, а также внутренний цилиндр.

14. Для нового объекта измерения начинать с нажатия кнопки «→0←» для коррекции нуля крутящего момента (в самом начале это делать необязательно, т.к. при включении коррекция производится автоматически).

Обработка полученных результатов

1. Занести результаты измерений в таблицу 2, записать значения скорости деформации, рассчитать напряжение сдвига.

Таблица 2. Экспериментальные результаты.

№	$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	Диапазон чувствительности	α	τ , Па	Вязкость, Па•с

2. Для низкомолекулярной жидкости построить зависимость $\tau(\dot{\gamma})$, аппроксимировать прямой линией и рассчитать величину вязкости.

3. Для раствора ВМС построить зависимость $\tau(\dot{\gamma})$, рассчитать значения эффективной вязкости (занести в таблицу 2) и построить зависимость эффективной вязкости от скорости деформации.

4. Для суспензии глины в воде построить зависимость $\tau(\dot{\gamma})$, определить предельное напряжение сдвига, рассчитать значения эффективной вязкости (занести в таблицу 2) и построить график зависимости эффективной вязкости от скорости деформации в циклах повышения и снижения скорости. Определить параметры уравнения Бингама: τ_B^* и η_B .

5. Объяснить причины аномалии вязкости.