

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 15.02.2022 10:57:39
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a504260b9e3f1c1eabb175e9430d444851da56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение
высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)**

Кафедра товароведения и экспертизы товаров

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
_____ О.Г. Локтионова
« ____ » _____ 2021 г.

ДИСПЕРСНЫЕ ПИЩЕВЫЕ СИСТЕМЫ

**Методические указания по выполнению практических работ
для студентов направления 19.03.03 «Продукты питания животного
происхождения», 19.03.02 «Продукты питания из растительного
сырья»**

Курск 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| Введение | 4 |
| Перечень тем лабораторных занятий, их объем | 5 |
| Правила оформления работ | 7 |
| Работа №1 Исследование свойств дисперсных систем | 8 |
| Работа №2 Получение золя гидроксида железа и определение порога его коагуляции. | 12 |
| Работа №3 Влияние рН на вязкость растворов высокомолекулярных соединений (ВМС). | 18 |
| Работа №4 Получение ксерогеля кремниевой кислоты. | 25 |
| Работа №5 Периодические реакции в студне кремниевой кислоты. | 27 |
| Работа №6 Гетерополярная адсорбция коллоидных систем. | 30 |
| Работа №7 Получение золь и определение знака заряда частиц методом капиллярного анализа | 33 |
| Работа №8 Определение изоэлектрической точки золя методом электрофореза. | 36 |
| Работа №9 Пены | 44 |
| Список рекомендательной литературы | 46 |

ВВЕДЕНИЕ

Пищевые дисперсные системы (дисперсии) представляют собой гетерогенные системы из двух или более не смешивающихся фаз с развитой поверхностью раздела между ними. Одна из фаз образует непрерывную дисперсионную среду, по объёму которой распределена дисперсная фаза в виде мелких твёрдых частиц, капель или пузырьков. Дисперсная система — это система, образования из двух или более фаз (тел), которые совершенно или практически не смешиваются и не реагируют друг с другом химически. Первое из веществ (дисперсная фаза) мелко распределено во втором (дисперсионная среда). Если фаз несколько, их можно отделить друг от друга физическим способом (центрифугировать, сепарировать и т. д.).

В пищевой промышленности чаще всего встречаются эмульсии, состоящие из воды и масла: прямые, с каплями неполярной жидкости в молярной среде (типа «масло в воде»-М/В), и обратные, или инертные (типа «вода в масле» -В/М). Типичный пример прямой пищевой эмульсии — майонез, обратной — маргарин. Изменение состава эмульсии, либо внешнее воздействие могут привести к превращению прямой эмульсии в обратную или наоборот.

При подготовке к занятиям студенты должны изучить соответствующий теоретический материал по учебной литературе, конспекту лекций, ознакомиться с содержанием лабораторной работы.

В методических указаниях все лабораторные работы содержат цель ее выполнения, краткие теоретические сведения, рекомендуемые для изучения литературные источники, задания для выполнения работы в учебной аудитории и дома. Результаты выполнения заданий студентами оцениваются в конце лабораторной работы, что учитывается в балльно - рейтинговой оценке знаний студента.

Оценка преподавателем лабораторной работы студента осуществляется комплексно: по результатам выполненного задания, устному сообщению и качеству оформления работы, что может быть учтено в рейтинговой оценке знаний студента.

ПЕРЕЧЕНЬ ТЕМ ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ, ИХ ОБЪЕМ

| Наименование работ | Объем в часах | | |
|---|---------------|---------|---|
| | очная | заочная | Сокращенная (по индивидуальному плану) |
| Работа №1 Исследование свойств дисперсных систем. (занятие проводится в интерактивной форме). | 4 | 2 | |
| Работа №2 Получение золя гидроксида железа и определение порога его коагуляции. | 6 | 2 | |
| Работа №3 Влияние рН на вязкость растворов высокомолекулярный соединений (ВМС) | 6 | | |
| Работа №4 Получение ксерогеля кремниевой кислоты (занятие проводится в интерактивной форме). | 6 | 2 | |
| Работа №5 Периодические реакции в студне кремниевой кислоты. | 8 | | |
| Работа №6 Гетерополярная адсорбция коллоидных систем. | 6 | | |
| Работа №7 Получение золь и определение знака заряда частиц методом капиллярного анализа. | 6 | | |

| | | | |
|--|----|--|--|
| Работа №8 Определение изоэлектрической точки золя методом электрофореза. | 6 | | |
| Работа №9 Пены | 6 | | |
| Итого, часов | 54 | | |

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ РАБОТ

1. Отчеты по каждой теме лабораторного занятия оформляются в отдельной тетради.

2. Перед оформлением каждой работы студент должен четко написать ее название, цель выполнения, краткие ответы на вопросы для подготовки, объекты и результаты исследования. Если предусмотрено оформление работ в виде таблиц, то необходимо все результаты занести в таблицу в тетради. После каждого задания должно быть сделано заключение с обобщением, систематизацией или обоснованием результатов исследований.

3. Каждую выполненную работу студент защищает в течение учебного семестра. Выполнение и успешная защита лабораторных работ являются допуском к сдаче теоретического курса на зачете.

РАБОТА № 1

Исследование свойств дисперсных систем.

Цель работы: изучение основных свойств дисперсных систем. Занятия проводятся в малых группах.

Материальное обеспечение

Получение гидрозолей:

- золь гидроксида железа(III): 85 мл дистиллированной воды, 15 мл 2% раствора FeCl_3 ;

- золь гидроксида алюминия: 10 мл 20% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, дистиллированная вода, 5 капель 30% раствора AlCl_3 ;

- гидрозоль сульфата бария: 0,1Н BaCl_2 , 0,1Н H_2SO_4 , цитрат натрия;

- гидрозоль сульфида мышьяка: 50 мл дистиллированной воды, 150 мл насыщенного водного раствора мышьяковистой кислоты (3 г оксида мышьяка, 500 мл дистиллированной воды)

Исследование оптических свойств: стаканчик или плоскодонная колба, 1,0-1,5 см золя.

Исследование влияния температуры на агрегативную устойчивость дисперсных систем: стаканчик, плитка для нагревания.

Изучение явления диализа: целлофановая пленка, золь, стеклянные палочки, стаканчик емкостью 50-100 мл, дистиллированная вода, (5-10 мл) диализата.

Вопросы для подготовки

1. Свойства дисперсных систем.
2. Классификация дисперсных систем.
3. Золи. Их назначение и свойства.

Краткие теоретические сведения

Золи, а также их производные являются разновидностью одного и того же типа дисперсных систем – Т/Ж, которые

различаются размерами и концентрацией дисперсной фазы. Наряду с общими свойствами эти системы имеют специфические, присущие только им свойства.

Золи (от нем. sol – коллоидный раствор) – это высокодисперсные коллоидные системы; размер частиц дисперсной фазы в золях составляет 10^{-9} - 10^{-7} м (1-100 нм). Золи с водной дисперсионной средой называют *гидрозолями*, с органической – *органозолями*. Гидрозодем, например, является водопроводная вода, содержащая примеси в коллоидном состоянии.

Вследствие малого размера частицы дисперсной фазы золя находятся в постоянном тепловом движении, что способствует седиментационной устойчивости таких систем – распределение частиц по объему системы остается постоянным во времени.

Несмотря на высокие значения $G_{пов}$, золи могут быть агрегативно устойчивыми и не коагулировать сколь угодно долго. В этом случае их устойчивость к коагуляции обеспечивается образованием на частицах сольватных, адсорбционных или двойных электрических слоев, способствующих снижению межфазового натяжения и созданию потенциального барьера.

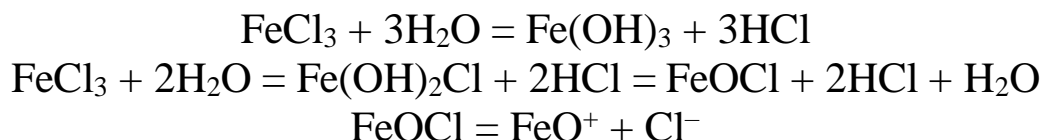
Агрегативная устойчивость зелей, равно как и любых других лиофобных дисперсных систем, повышается в присутствии стабилизатора. Например, при добавлении к золю высокомолекулярного вещества его макромолекулы адсорбируются на поверхности коллоидных частиц, образуя 3-мерную защитную оболочку. При этом важно правильно подобрать концентрацию вводимого стабилизатора. При его недостатке возможно образование флокул, в которых частицы связаны друг с другом мостиками из полимерных молекул. Такой процесс называют *флокуляцией* (от лат. floculi – клочья, хлопья), а вещества, его вызывающие – *флокулянтами*. Поэтому для количественной оценки защитного действия определяют минимальную массу ВМС, достаточную для предотвращения коагуляции частиц в 10 см³ золя. Название этой величины зависит от вида защищаемого от коагуляции золя. Например, в случае золя гидроксида железа это «железное число», золя гидроксида золота – «золотое число».

При разрушении защитных поверхностных слоев и снятии потенциального барьера золи, как и все лиофобные дисперсные системы, становятся агрегативно неустойчивыми и коагулируют.

Задания

Задание 1. Получить гидрозоли.

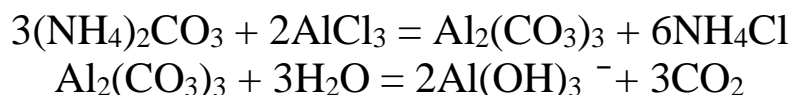
Золь гидроксида железа(III). Золь получают гидролизом хлорида железа (III). При гидролизе протекают следующие реакции:



Методика получения: к 85 мл нагретой до кипения дистиллированной воды

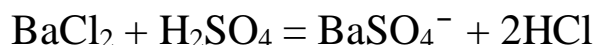
добавить по каплям 15 мл 2% раствора FeCl_3 . После нескольких минут кипения получается золь красно-коричневого цвета.

Золь гидроксида алюминия. Золь получают гидролизом карбоната алюминия. При этом протекают следующие реакции:



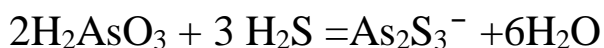
Методика получения: 10 мл 20% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору добавляют при взбалтывании 5 капель 30% раствора AlCl_3 . Образуется белый опалесцирующий золь.

Гидрозоль сульфата бария. Золь сернокислого бария образуется в результате реакции двойного обмена между хлоридом бария и серной кислотой:



Методика получения: к водному раствору 0,1N BaCl_2 добавляется небольшой избыток 0,1N H_2SO_4 в присутствии цитрат натрия.

Гидрозоль сульфида мышьяка. Золь может быть получен по реакции двойного обмена:



Методика получения: в колбу емкостью 300 мл наливают 50 мл дистиллированной воды. Пропускают через нее медленный ток сероводорода и одновременно приливают по каплям 150 мл охлажденного насыщенного водного раствора мышьяковистой кислоты (раствор мышьяковистой кислоты получается путем растворения 3 г оксида мышьяка в 500 мл дистиллированной воды при продолжительном кипячении). Образуется желтый опалесцирующий коллоидный раствор сульфида мышьяка. Избыток H_2S удаляют пропусканием через золь тока водорода.

Задание 2. Исследовать оптические свойства.

В стаканчик или плоскодонную колбу наливают небольшое количество золя, чтобы толщина слоя составила 1,0-1,5 см и освещают снизу пучком света, проходящими через отверстие в диафрагме. Возникающий конус Тиндаля рассматривают в боковом свете. Для сравнения изучают таким же образом какой-либо истинный раствор. Объясняют наблюдаемое.

Задание 3. Исследовать влияние температуры на агрегативную устойчивость дисперсных систем.

Стаканчик с небольшим количеством золя нагревают, постепенно доводя до кипения. Отмечают изменения в системе, происходящие по мере нагревания. Результаты наблюдения записывают и объясняют, делают выводы о влиянии температурного фактора на агрегативную устойчивость золя.

Таблица 1- Влияние температуры на агрегативную устойчивость дисперсных систем.

| № п/п | Наименование золя | Температура, °С | Изменение золя |
|-------|-----------------------------|-----------------|----------------|
| 1 | Золь гидроксида железа(III) | | |
| 2 | Золь гидроксида алюминия | | |
| 3 | Гидрозоль сульфата бария | | |
| 4 | Гидрозоль сульфида мышьяка | | |

Задание 4. Изучить явления диализа.

Целлофановую пленку (полупроницаемая мембрана) сворачивают в виде мешочка, наливают туда немного золя и края мешочка зажимают между двумя стеклянными палочками. Мешочек с золем помещают в стаканчик емкостью 50-100 мл, наполненный дистиллированной водой. При подготовке и проведении опыта необходимо следить, чтобы золь не переливался через края мешочка в воду, что контролируется отсутствием окрашивания или помутнения воды (если в золе нет окрашенных ионов). Через 3-4 часа выполняют качественное определение в диализате ионов электролитов, содержащихся в коллоидном растворе. Для проведения реакции в небольшую порцию (5-10 мл) диализата добавляют несколько капель соответствующего электролита и записывают уравнение реакции.

Вопросы для контроля знаний

1. Свойства дисперсных систем.
2. Классификация дисперсных систем.
3. Как влияет температура на состояние золя?
4. Диализ – это?

РАБОТА № 2

Получение золя гидроксида железа и определение порога его коагуляции.

Цель работы: Получение золя гидроксида железа и определение порога его коагуляции. Занятия проводятся в малых группах.

Материальное обеспечение

Хлорид калия KCl , сульфат калия K_2SO_4 , гексацианоферрат калия $K_3[Fe(CN)_6]$.

Вопросы для подготовки

1. Общая характеристика коллоидных растворов.
2. Методы получения коллоидных растворов

Краткие теоретические сведения

Коллоидные растворы – это гетерогенные системы, состоящие из двух и более фаз. Одна фаза – растворитель (дисперсионная среда), например, вода, другая – состоит из отдельных мельчайших частиц (размером 1–100 микрон), равномерно распределенных в растворителе, это дисперсная фаза.

Отличие истинных растворов от коллоидных в том, что это гомогенные системы, где размеры частиц растворенного вещества (молекул, ионов) порядка 1 микрона. В грубодисперсных системах (суспензии, эмульсии) размеры частиц более 100 микрон (1 микрон = 10^{-6} м = 1000 нм).

Коллоидные растворы называют *золями*. Застывший золь, превратившийся целиком в студнеобразную массу, называют *гелем*. Коллоидная система называется лиофобной, если частица не склонна к взаимодействию с растворителем, а в лиофильных золях проявляется химическое взаимодействие коллоидных частиц с окружающим растворителем. В случае, когда растворителем является вода, коллоидные растворы называют гидрозолями и различают гидрофильные и гидрофобные золи.

Ядро (агрегат с потенциалопределяющими ионами) и адсорбционный слой называют собственно коллоидной частицей (гранулой), она имеет положительный или отрицательный заряд, а ядро с ДЭС называется *мицеллой*, которая электронейтральна.

Устойчивость коллоидных систем определяется способностью дисперсной фазы сохранять исходную степень дисперсности частиц и их равномерное распределение в дисперсионной среде. *Коагуляция* – укрупнение частиц коллоидного раствора и их оседание под действием силы тяжести. Наблюдать этот процесс можно по увеличению мутности, изменению цвета раствора. Разрушение коллоидной системы может произойти в результате воздействия низких и высоких температур, присутствия других веществ, при встряхивании, «старении», изменении концентрации дисперсионной фазы. Наибольший практический интерес представляет коагуляция при добавлении электролитов.

При добавлении электролитов к лиофобному золю происходит уменьшение толщины ДЭС и снижение ζ -потенциала, существующего на границе подвижного и неподвижного слоев ионов коллоидных частиц. В результате уменьшается связь

коллоидной частицы с дисперсионной средой, и наступает коагуляция.

Все электролиты, взятые в достаточной концентрации, способны коагулировать лиофобные золи.

Коагулирующее действие оказывают те ионы электролита, знак электрического заряда которых противоположен знаку заряда коллоидных частиц. Эти ионы называются *ионами - коагулянтами*, а электролит, в состав которого они входят, – *электролитом-коагулятором*. Минимальная концентрация электролита-коагулятора, вызывающая явную коагуляцию, называется *порогом коагуляции* и рассчитывается:

$$C_{пор} = \frac{1000 \cdot V_э \cdot C}{(V + V_э)} \text{ [моль/дм}^3\text{]}, \quad (1)$$

где V – объем золя, мл;

$V_э$ – объем раствора электролита, достаточный для коагуляции, мл;

C – концентрация электролита, моль/дм³.

Установлено, что порог коагуляции $C_{пор}$ обратно пропорционален шестой степени электрического заряда (валентности) ионов-коагуляторов:

$$C_{пор} = \frac{k \cdot T}{Z^6}, \quad (2)$$

где T – температура системы, К;

k – коэффициент, зависящий от физических свойств фаз системы;

Z – заряд иона-коагулятора.

Это уравнение хорошо согласуется с правилом *Шульце – Гарди*: чем выше заряд коагулирующего иона, тем сильнее коагулирующее действие.

Ионы одной валентности вызывают различный коагулирующий эффект по отношению к данному золю. Например, в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ коагулирующее действие иона уменьшается.

На величине порога коагуляции отражается также и природа иона, сопутствующего коагулирующему действию. При коагуляции золя смесью двух электролитов возможны три случая. У электролитов со сходными свойствами наблюдается аддитивное действие, когда результат зависит от суммы протекающих независимо процессов коагуляции. В том случае, если действие одного иона усиливает действие другого, для коагуляции системы их требуется меньше, чем это нужно по правилу аддитивности, говорят о явлении синергизма. Антагонизм электролитов наблюдается, если для коагуляции требуется больше ионов, чем по правилу аддитивности. Это происходит при конкурентной адсорбции ионов на поверхности коллоидов. При смешивании двух коллоидных растворов с частицами противоположного заряда наступает их взаимная коагуляция.

Задания

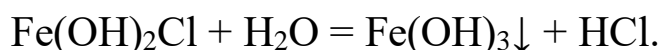
Задание 1. Получить золь гидроксида железа (III).

В конической колбе нагреть до кипения 150 мл дистиллированной воды. Медленно прилить 30 мл 2 %-го раствора хлорида железа (III) и кипятить еще 2–3 мин. Наблюдается образование красно-коричневого золя гидроксида железа.

Образование гидрозоль происходит вследствие ступенчатого гидролиза FeCl_3 . Хлорид железа (III) реагирует с водой по уравнению:



С повышением температуры увеличивается степень гидролиза и образуются частицы труднорастворимого гидроксида железа (III):



Мицелла образуется за счет адсорбции на частицах $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m$ ионов Fe^{+3} либо FeO^+ , а противоионами служат Cl^- .

Написать схему мицеллы гидроксида железа (III).

Задание 2. Определить порога коагуляции золя гидроксида железа (III).

В работе используется приготовленный золь и растворы солей: KCl ($C = 2 \text{ M}$), K_2SO_4 ($C = 0,05 \text{ M}$), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($C = 0,005 \text{ M}$).

Подготовить 3 серии пробирок по 4 пробирки в каждой. Во все пробирки с помощью мерной пипетки (бюретки) поместить по 5 мл золя. В соответствии с таблицей 2 налить в каждую пробирку необходимое количество электролита, встряхнуть смесь. Для каждого электролита получается 4 раствора, где концентрация золя одинакова, а концентрация электролита в каждой следующей пробирке больше, чем в предыдущей, в 2 раза. В штативе поставить пробирки с одним и тем же электролитом в ряд от меньшей концентрации к большей.

Таблица 2 – Результаты исследований

| Номер пробирки | Объем воды, мл | Объем электролита, мл | Помутнение через 30 мин | | |
|----------------|----------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| | | | KCl | K ₂ SO ₄ | K ₃ [Fe(CN) ₆] |
| 1 | 4,5 | 0,5 | | | |
| 2 | 4 | 1 | | | |
| 3 | 3 | 2 | | | |
| 4 | 1 | 4 | | | |

Через 30 мин отметить, в каких пробирках произошла явная коагуляция (помутнение), в таблице поставить «+». Отметить минимальную концентрацию, необходимую для коагуляции.

Чтобы более точно определить порог коагуляции, для каждой соли проводится вторая серия опытов в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3 – Количество раствора электролита для проведения исследований

| Номера пробирок | Объем (мл) раствора электролита |
|-----------------|---------------------------------|
|-----------------|---------------------------------|

| | |
|-------------------------------------|------------------------|
| с коагуляцией в первой серии опытов | во второй серии опытов |
| 1, 2, 3, 4 | 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 |
| 2, 3, 4 | 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 |
| 3, 4 | 1,2; 1,4; 1,6; 1,8 |
| 4 | 2,4; 2,8; 3,2; 3,6 |
| Ни в одной | 4,2; 4,4; 4,6; 4,8 |

Концентрации солей здесь подбираются в интервале между той, которая соответствует пробирке, где произошла коагуляция, и ближайшей к ней, где нет помутнения. В тщательно вымытые пробирки налить 5 мл золя и добавить соответствующее таблице 3 количество электролита. Через 30 мин отметить коагуляцию. Результаты занести в таблицу.

Таблица 4 – Результаты исследований

| Электролит | Объем электролита, мл | Объем воды, мл | Помутнение через 30 мин |
|---------------------------------------|-----------------------|----------------|-------------------------|
| KCl | | | |
| K ₂ SO ₄ | | | |
| K ₃ [Fe(CN) ₆] | | | |

Вычислить значения порогов коагуляции и коагулирующую способность для каждого электролита, полученные данные занести в таблицу 5.

Вычислить порог коагуляции (моль/л) по формуле:

$$C_{\text{пор}} = C \cdot V \cdot 1000 / W, \quad (3)$$

где C – концентрация электролита, моль/л;

V – наименьший объем электролита, достаточный для коагуляции, мл;

W – объем золя, мл.

Таблица 5 – Результаты исследований

| Электролит | Коагулирующий | Порог | Коагулирующая |
|------------|---------------|-------|---------------|
|------------|---------------|-------|---------------|

| т | ион | коагуляции ($C_{\text{пор}}$) | способность ($P=1/ C_{\text{пор}}$) |
|--|-----|------------------------------------|--|
| KCl | | | |
| K ₂ SO ₄ | | | |
| K ₃ [Fe(CN) ₆]] | | | |

В выводе указать коагулирующие ионы и соблюдение правила Шульце – Гарди.

Вопросы для контроля знаний

1. Коллоидные растворы – это?
2. Мицеллой – это?
3. Коагуляция – это?
4. Как определить порог коагуляции?

РАБОТА № 3

Влияние рН на вязкость растворов высокомолекулярный соединений (ВМС).

Цель работы: Изучить влияние рН на вязкость растворов ВМС. Занятия проводятся в малых группах.

Материальное обеспечение

Раствор желатина 1 % , 1Н СН₃СООН 0,1 Н СН₃СООНa, вискозиметр, пробирки – 12 штук, 5 пипеток на 10 мл.

Вопросы для подготовки

1. ВМС. Их классификация.
2. Свойства растворов ВМС.
3. Вязкость растворов ВМС.

Краткие теоретические сведения

Под *вязкостью* понимают способность создавать сопротивление перемещению одного слоя жидкости относительно другого, которое возникает вследствие межмолекулярных сил. По II закону Ньютона:

$$F = \eta S \frac{dV}{dX}, \quad (4)$$

где F – сила внутреннего трения;

S – площадь слоя, к которому приложена сила;

dV/dX – градиент скорости;

η – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом вязкости или вязкостью, зависимый от природы жидкости.

Таким образом, сила внутреннего трения F , равная по величине, но обратная по направлению приложенной извне силе, пропорциональна площади слоя S , к которому приложена эта сила, и градиенту скорости движения dV/dX между слоями.

Вязкость жидкостей и растворов биоорганических соединений измеряют в пределах ламинарного (последовательного) потока. Если при изменении скорости течения в пределах ламинарности вязкость жидкости остается постоянной, то такая жидкость называется *ньютоновской*. Если же вязкость при этом изменяется и скорость течения жидкости не пропорциональна приложенной силе, жидкость называется *неньютоновской*. Чистые жидкости и разбавленные коллоидные растворы, в которых частицы имеют сферическую форму, характеризуются ньютоновской (нормальной) вязкостью, а растворы с палочковидными и нитевидными частицами в большинстве случаев даже в пределах ламинарного потока характеризуются неньютоновской вязкостью.

Ламинарное течение жидкостей по трубкам описывается уравнением Пуазейля:

$$V = \frac{\pi r^4 p \tau}{8 \eta l}, \quad (5)$$

где V – объем жидкости, вытекающей за время τ ;
 r – радиус трубки;
 l – длина трубки;
 p – разность давлений на концах трубки;
 η – вязкость жидкости.

Законам Ньютона и Пуазейля подчиняются жидкости, которые не имеют достаточно жесткой внутренней структуры (бесструктурные) системы. Истинные растворы низкомолекулярных соединений и разбавленные растворы ВМС (растворы белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов и т. д.), индивидуальные жидкости (вода, спирт и др.) относятся к ним. Достаточно точно описывается этими законами вязкость биологических жидкостей (ликворы, лимфы и плазмы крови).

Системы, которые имеют внутреннюю структуру (концентрированные растворы ВМС, цельная кровь, цитоплазма клеток и др.), не подчиняются законам Ньютона и Пуазейля.

Существует около 15 разных способов определения вязкости. Совокупность методов измерения вязкости называется *вискозиметрией*, а приборы, предназначенные для измерения вязкости, – *вискозиметрами*.

Вытекание жидкости в капиллярных вискозиметрах подчиняется закону Пуазейля. Определяя время вытекания через капилляр вискозиметра раствора и чистого растворителя, можно найти удельную вязкость $\eta_{уд}$, которая представляет собой относительный прирост вязкости растворителя при внесении в него растворенных веществ:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{отн} - 1 = -\frac{t - t_0}{t_0}, \quad (6)$$

где η_0 – вязкость растворителя;
 η – вязкость раствора;
 t_0 – время истечения растворителя;
 t – время истечения раствора.

Удельная вязкость является функцией двух переменных: эффективного размера (молекулярной массы) молекулы и концентрации. Это говорит о возможности определения молекулярной массы растворенного вещества при помощи вязкости. Необходимо найти такой параметр вязкости, который бы не зависел от концентрации раствора. Им является приведенная вязкость – отношение удельной вязкости к концентрации:

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C}, \quad (7)$$

Экспериментальные данные свидетельствуют об увеличении $\eta_{пр}$ с повышением концентрации. При этом только в сравнительно узком концентрационном интервале наблюдается прямолинейная зависимость (рисунок 1).

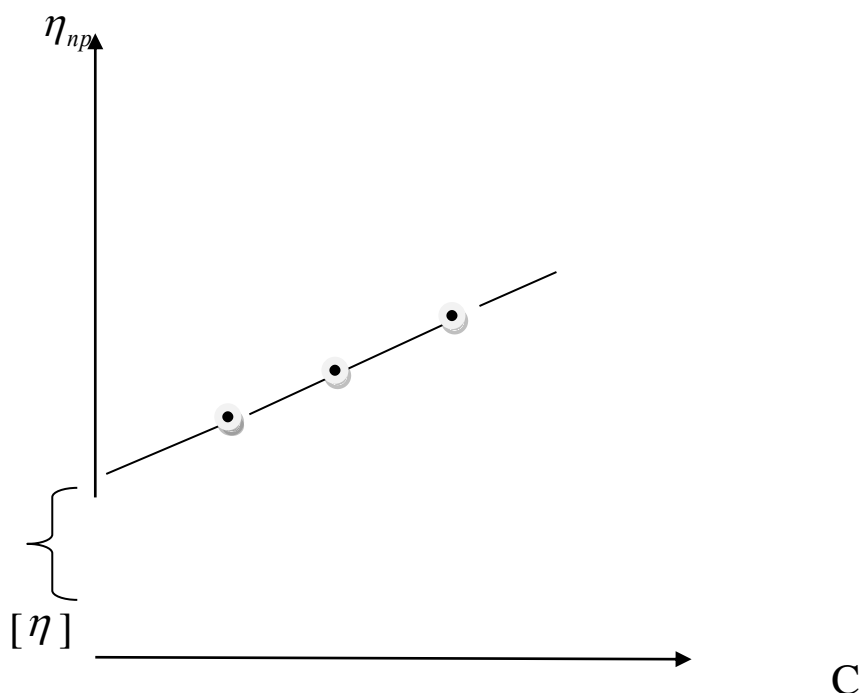


Рисунок 1- Зависимость вязкости от концентрации раствора

Графическая экстраполяция величины приведенной вязкости к нулевой концентрации дает величину характеристической вязкости:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{C}, \quad (8)$$

Характеристическая вязкость представляет собой вязкость при бесконечно большом разбавлении раствора. В этом случае исключается взаимодействие между молекулами. Таким образом, характеристическая вязкость является величиной, которая не зависит от концентрации растворенного вещества, но в то же время связана с некоторыми параметрами (молекулярной массой, формой молекулы и др.)

Связь характеристической вязкости с молекулярной массой выражается уравнением Марка – Хаувинка:

$$\eta = k \cdot M^{\alpha}, \quad (9)$$

где k – константа, характерная для данного гомологического ряда макромолекул;

α – величина, характеризующая степень свертывания макромолекул в растворе.

Для жестких макромолекул, имеющих форму палочек, $\alpha = 1$.

Для гибких макромолекул, имеющих форму, близкую к сферической, $\alpha = 0,5$.

Производя вискозиметрические измерения, можно по уравнению Марка – Хаувинка вычислить молекулярную массу ВМС и оценить форму макромолекул. На вязкость ВМС растворов оказывают влияние многие факторы, в том числе концентрация растворов, температура, время, способ приготовления растворов, рН среды.

Задания

Задание 1. Приготовить буферные растворы.

Приготовить буферные растворы, взяв 0,1 Н CH_3COOH и 0,1 Н CH_3COONa в количествах, указанных в таблице 2 (мл).

Таблица 6- Количество CH_3COOH и CH_3COONa для приготовления буферных растворов

| № пробирки | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 0,1 н CH_3COOH | 9 | 7 | 5 | 3 | 1 |
| 0,1 н CH_3COONa | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 |
| pH смеси | 3,8 | 4,4 | 4,7 | 5,1 | 5,7 |

Приготовить исследуемые растворы, смешав 5 мл 1 %-го раствора желатина и 5 мл соответствующего буферного раствора.

Раствор с $\text{pH} = 7$ приготовить из 5 мл 1 %-го раствора желатина и 5 мл дистиллированной воды.

Определить вязкость шести приготовленных растворов с помощью капиллярного вискозиметра (рисунок 2).

Для этого необходимо:

а) налить в резервуар А дистиллированной воды (16–18 мл);
 б) с помощью резиновой трубки, надетой на конец Б, набрать воду выше метки *a*;

в) определить время истечения воды от метки *a* до метки *б* 3–4 раза и взять среднее значение;

г) то же сделать для приготовленных растворов желатина.

При работе недопустимо вспенивание жидкости, наличие пузырьков жидкости в капилляре.

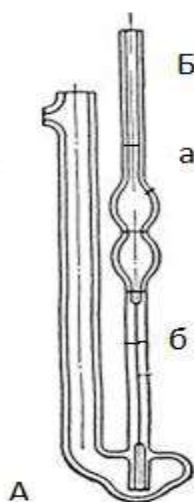


Рисунок 2- Схема капиллярного вискозиметра

Задание 2. Рассчитать вязкость растворов.

Вязкость растворов рассчитывается по формуле:

$$\eta = \eta_0 \cdot \frac{d\tau}{d_0\tau_0}, \quad (10)$$

где η_0 – вязкость воды;

d_0 – плотность воды;

τ_0 – время истечения воды;

d – плотность раствора;

τ – время истечения раствора.

Результаты записать в таблицу.

Таблица 7 – Результаты определения вязкости растворов

| № пробирки | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Раствор желатина + буферный раствор | | | | | |
| Раствор желатина + дистиллированная вода | | | | | |

Начертить график $\eta = f(\text{pH})$. По минимальному значению вязкости определить изоэлектрическую точку (ИЭТ) желатина. Сформулировать общий вывод к работе.

Вопросы для контроля знаний

1. Дайте понятие высокомолекулярным соединениям.
2. Классификация ВМС.
3. Назовите свойства растворов ВМС?
4. Вязкость – это?
5. Как определить вязкость раствора ВМС.

РАБОТА № 4

Получение ксерогеля кремниевой кислоты.

Цель работы: Получить ксерогель кремниевой кислоты и исследовать его состояние при различной влажности. Занятия проводятся в малых группах.

Материальное обеспечение

Жидкое стекло, уксусная кислота, 1 Н, вазелин, 5 небольших эксикаторов, стеклянные пластинки 2×4 см, химический стакан на 150 мл, стеклянная палочка лезвие.

Вопросы для подготовки

1. Общая характеристика гелей.
2. Свойства гелей.

Краткие теоретические сведения

Гели - высокодисперсные системы в связнодисперсном состоянии. Это - двухфазные системы, состоящие из каркаса частиц с захваченной внутрь дисперсионной средой, и образующие коагуляционную структуру.

Гели обладают свойствами как твердых тел, так и жидкостей. Как твердым телам, им присущи механические свойства: упругость, прочность, эластичность, способность сохранять форму.

Вещества, способные образовывать макромолекулярную структуру гелей, называются гелеобразователями. К ним относятся как неорганические (диоксид кремния, оксид алюминия), так и органические вещества и их смеси (поливиниловый спирт, полиакриламид, желатина, агар-агар, пектиновые вещества и др.). В качестве низкомолекулярной дисперсионной среды — наполнителя геля — выступают вода, низшие моно- и олигоспирты, углеводороды. Гели с водной дисперсионной средой называются гидрогелями, со спиртовой — алкогелями, с углеводородной — органогелями (общее название «лиогеги»).

Гели образуются при коагуляции и последующей коалесценции золь, понижении температуры, концентрировании мицеллярных растворов мыл или выделении новой дисперсной фазы из пересыщенных растворов.

Удалением из лиогелей жидкой среды можно получить тонкопористые тела (аэрогели или ксерогели), в которых дисперсная фаза превращается в прочные адгезионные или фазовые (когезионные) пористые структуры. Таковы алюмогель и силикагель, получаемые высушиванием гидрогелей гидроксида алюминия и кремниевых кислот.

Гели термодинамически неустойчивы: вследствие синерезиса дисперсная система самопроизвольно разрушается с выделением жидкой концентрированной фазы в результате самопроизвольного уплотнения структурной сетки. При удалении низкомолекулярного растворителя (высушивании) гели, обычно, необратимо разрушаются.

Задания

Задание 1. Получить кремниевую кислоту в коллоидной форме.

Стенки химического стакана емкостью 150 мл смазывают вазелином, а затем наливают в него 50 мл жидкого стекла состава $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,5$. К раствору жидкого стекла быстро приливают при энергичном помешивании палочкой 50 мл 1 Н раствора уксусной кислоты. Через несколько секунд раствор застудневает. Полученный студень вынимают из стакана и помещают на стеклянную пластинку. Лезвием из массы студня аккуратно вырезают кубики ребром 1–1,5 см, а затем по два кладут на небольшие стеклянные пластинки размером 2×4 см.

Готовят 5–6 одинаковых эксикаторов с серной кислотой различной концентрации. Для этого в каждый эксикатор наливают по 0,5 л следующих растворов: в первый – концентрированную серную кислоту, во второй – серную кислоту, разбавленную водой в соотношении кислота к воде 3 : 1 (по объему), в третий – разбавленную в соотношении 1 : 1, в четвертый – в соотношении 1 : 3, в пятый – воду.

Ранее вырезанные кубики студня помещают в эксикаторы на 7–10 дней. После этого их анализируют.

Кубики, которые находились в эксикаторе с водой, остаются без изменения. В остальных эксикаторах наблюдаются различные стадии обезвоживания студня кремнекислоты, что хорошо заметно по изменению их мутности. Частично обезвоженный силикагель

становится прозрачным, а потом полностью обезвоженный – молочно-белым и очень хрупким. Подобные гели получили название *хрупких*.

Процесс обезвоживания хрупких лиогелей является необратимым. Получаемые после сушки ксерогели при повторном оводнении не могут быть возвращены в первоначальное состояние. Они ведут себя как пористые тела, которые можно пропитать любой смачивающей их поверхность жидкостью.

Подтвердить, что ксерогель ведет себя как пористое твердое тело, пропитывая его: а) водой; б) спиртом; в) растворами солей.

Описать характер смачивания.

Сформулировать общий вывод к работе.

Вопросы для контроля знаний

1. Гели – это?
2. Свойства гелей.
3. Как виды гелей Вы знаете?
4. Синерезис – это?

РАБОТА № 5

Периодические реакции в студне кремниевой кислоты.

Цель работы: изучить периодические реакции в студне кремниевой кислоты. Занятия проводятся в малых группах.

Материальное обеспечение

Бихромат калия, жидкое стекло, сульфат меди, уксусная кислота 1 Н, мерный цилиндр, технические весы с разновесом, 3 колбы на 500 мл, 2 цилиндра на 100 мл.

Вопросы для подготовки

1. Общая характеристика студней.
2. Классификация студней.
3. Свойства студней.

Краткие теоретические сведения

Студни - структурированные гомогенные системы, состоящие из макромолекул, равномерно распределенных в объеме растворителя. В системах, содержащих ВМС, происходит структурообразование, при этом образуются структурированные системы, называемые студнями.

Студни обладают свойствами как твердых тел, так и жидкостей. Как твердым телам, им присущи механические свойства: упругость, прочность, эластичность, способность сохранять форму.

В отличие от гелей, большинство студней не тиксотропны. Т.к. в студнях пространственная сетка образована химическими или водородными связями, то, если связи будут разорваны в результате механического действия, то они не восстановятся из-за изменения состава вследствие взаимодействия с растворителем в местах разрыва. Тиксотропия может наблюдаться только у студней с малой прочностью связей между макромолекулами.

В студнях содержится большое количество воды, поэтому они проявляют некоторые свойства жидкостей. Для студней характерен синерезис. Жидкость, заполняющую сетку студня, называют интермицеллярной, она делится на свободную (механически включенную в каркас студня, не входящую в сольватную оболочку) и связанную. Чем больше гидрофильных групп в макромолекуле, тем больше связанной воды в студне.

Таблица 8 - Факторы, влияющие на процесс студнеобразования.

| | |
|-----------------------------|---|
| Концентрация ВМС в растворе | Возрастает частота столкновений между макромолекулами, увеличивается число связей в единице объема |
| Форма и размер молекул ВМС | Гибкость полимерных цепей обеспечивает большее число конформаций. Чем более распрямлена молекула, тем легче доступ к её частям, могущим вступить во взаимодействие F для студнеобразования необходимы условия, при которых макромолекула не свертывается в клубок. |
| Температура | Повышение её (если не образуются |

| | |
|---|---|
| | необратимые химические изменения) обычно препятствует застудневанию из-за возрастания интенсивности теплового движения сегментов и уменьшения числа и длительности существования связей между молекулами. Переход раствора в студень происходит непрерывно, т.е. постоянной температуры перехода нет (как при плавлении-кристаллизации) |
| Время | Время способствует застудневанию, но необходимо выполнение и других условий. |
| Присутствие индифферентных электролитов | Ионы электролитов, увеличивающие набухание, замедляют застудневание и наоборот. На набухание и на застудневание в основном влияют анионы. |
| pH среды | Влияние pH особенно заметно, если ВМС – амфотерное (белок). Застудневание лучше всего при значении pH, отвечающем изоэлектрической точке, т.к. по всей длине молекулярной цепи расположено одинаковое число противоположно заряженных ионизированных групп, способствующих возникновению связей между макромолекулами. С изменением pH макромолекулы приобретают одноименные заряды, что препятствует образованию связей. |

Задания

Задания 1. Инициирование периодических реакций в студне кремниевой кислоты.

Перед проведением опыта готовят следующие растворы. Жидкое стекло состава $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1,0 : 3,5$ по весу разбавляют дистиллированной водой до плотности 1,06. В 300 мл 1 Н уксусной кислоты растворяют 0,58 г бихромата калия. Приготавливают также 0,5 Н раствор сульфата меди (12,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 200 мл раствора). В два цилиндра наливают по 50 мл жидкого стекла, а

затем добавляют в них по 50 мл раствора уксусной кислоты, содержащего бихромат калия. После застудневания кремниевой кислоты поверх студня наливают 0,5 Н раствора сульфата меди толщиной около 2 см. Оба цилиндра оставляют в покое. Через несколько суток наблюдают отложение колец хромата меди.

Сформулировать общий вывод к работе.

Вопросы для контроля знаний

1. Студни – это?
2. Свойства студней.
3. Назовите факторы, влияющие на процесс студнеобразования?

РАБОТА № 6

Гетерополярная адсорбция коллоидных систем.

Цель работы: изучить гетерополярную адсорбцию коллоидных систем. Занятия проводятся в малых группах.

Материальное обеспечение

Эозин, 0,2 %, метиленовая синь, 0,1%, NaOH, 0,1 Н, HCl, 0,1 Н, оксид алюминия Al_2O_3 или оксид цинка ZnO, 4 стеклянные пробирки, 2 воронки с фильтрами, силикагель (порошковидный).

Вопросы для подготовки

1. Поверхностные явления.
2. Адсорбция.
3. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса.

Краткие теоретические сведения

Адсорбция – самопроизвольное концентрирование веществ по поверхности раздела фаз.

Адсорбция широко используется при очистке, сушке, разделении и концентрировании жидких и газовых сред. С помощью адсорбции производят очистку и осветление воды, которая в дальнейшем используется для питья.

Восприятие человеком запаха и вкуса зависит от адсорбции молекул соответствующих веществ в носовой полости.

На явлении адсорбции основана очистка воздуха в противогазах.

Фаза, на поверхности которой происходит адсорбция, называют *адсорбентом*.

Адсорбируемое вещество имеет два названия: если адсорбируемое вещество находится в объеме раствора – это *адсорбтив*, на поверхности адсорбента (в адсорбированном состоянии) – *адсорбат*.

Величину адсорбции обычно выражают двумя способами.

Абсолютная адсорбция A_i – количество вещества в поверхностном слое, приходящееся на единицу площади поверхности или единицу массы адсорбента

$$A_i = \frac{n_i^s}{S} = \frac{n_i^s}{m} \text{ моль/м}^2 \text{ или моль/г,} \quad (11)$$

где n_i^s – количество i -го компонента в поверхностном слое (адсорбата);

S – площадь поверхностного слоя;

m – масса адсорбента.

Избыточная, или гиббсовская, адсорбция Γ_i – избыток i -го компонента в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объеме фазы, приходящийся на единицу площади поверхности

$$\Gamma_i = \frac{(c_i^s - c_i^v) V_s}{S} = \frac{n_i^s - n_i^v}{S} \text{ моль/ м}^2, \quad (12)$$

где c_i^s, c_i^v – молярная концентрация i -го компонента в поверхностном слое и объеме фазы соответственно;

V_s – объем поверхностного слоя;

n_i^v – количество i -го компонента в объеме фазы.

Если концентрация адсорбируемого вещества на поверхности значительно превышает его концентрацию в объеме, можно принять, что $\Gamma = A$.

Процесс, обратный адсорбции (переход вещества из поверхностного слоя в объем фазы), называется *десорбцией*.

В зависимости от природы адсорбционных сил различают *физическую* и *химическую (хемосорбцию) адсорбцию*.

При физической адсорбции взаимодействие адсорбента и адсорбата осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей, а при хемосорбции – за счет образования химических связей.

Задания

Задание 1. Избирательная адсорбция в растворах эозина и метиленовой сини.

В две стеклянные пробирки вносят примерно по 0,5 г силикагеля, а в две другие – по 0,5 г оксида алюминия (или оксида цинка). В одну из пробирок с силикагелем приливают небольшое количество раствора эозина, а в другую – раствора метиленовой сини. Аналогичным образом поступают и с пробирками, содержащими оксид металла: в одну из них наливают раствор эозина, а в другую – раствор метиленовой сини. После непродолжительного встряхивания сравнивают цвета адсорбентов во всех четырех пробирках.

Силикагель, к которому был прибавлен раствор метиленовой сини, окрасился в _____ цвет. Приобрел _____ окраску и оксид металла, к которой был прибавлен раствор эозина. В оставшихся двух пробирках адсорбенты не изменили своей первоначальной окраски.

В данном опыте имеет место избирательная адсорбция; кремниевая кислота хорошо адсорбирует основной краситель – метиленовую синь и не адсорбирует кислотный – эозин. На

оксиде металла, наоборот, хорошо адсорбируется кислотный краситель – эозин, и практически не адсорбируется метиленовая синь (основной краситель).

Таким образом, в данном случае адсорбция вещества зависит от знака заряда поверхности адсорбента и адсорбтива: *при одноименных зарядах адсорбция не наблюдается, при разноименных – адсорбция происходит.*

Окрашенные адсорбенты переносят на фильтры воронок и промывают дистиллированной водой. Окраска их в результате промывки не изменяется. Затем силикагель промывают небольшим количеством раствора 0,1 Н NaOH, а оксид металла – раствором соляной кислоты той же концентрации.

При промывании адсорбентов водой десорбции красящих веществ не наблюдается. При промывании адсорбентов растворами NaOH и HCl происходит отделение красящих веществ от адсорбента: основной краситель – метиленовая синь – вытесняется более сильным основанием, а кислотный краситель – эозин – более сильной кислотой.

Сформулировать общий вывод к работе.

Вопросы для контроля знаний

1. Адсорбция – это?
2. Виды адсорбции.
3. Гетерополярная адсорбция коллоидных систем.

РАБОТА № 7

Получение золь и определение знака заряда частиц методом капиллярного анализа

Цель работы: Изучить различные методы получения коллоидных растворов и определить заряд их гранул. Занятия проводятся в малых группах.

Материальное обеспечение

1 % спиртовой раствор канифоли (парафина), 2 %-й раствор FeCl_3 , 0,005 Н раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 1,5 %-й раствор KMnO_4 , 1 % раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, дистиллированная вода.

Вопросы для подготовки

1. Общая характеристика золей.
2. Классификация золей.
3. Устойчивость золей.

Краткие теоретические сведения

Золи – это системы, относящиеся к коллоидным растворам. Коллоидные растворы представляют собой многокомпонентные диспергированные системы. В них различают *дисперсную фазу* – твердые частицы размером от 10^{-9} до 10^{-7} м и *дисперсионную среду* – растворитель. Коллоидные растворы называют ультрамикроретерогенными системами, частицы которых из-за малого размера не видны в оптический микроскоп. Размер коллоидных частиц меньше или соизмерим с длиной волны видимого света, и поэтому эти частицы обладают способностью светорассеяния. Эта способность позволяет наблюдать коллоидные частицы в специальных ультрамикроскопах при боковом освещении.

Дисперсные системы в зависимости от размеров частиц можно разделить следующим образом:

Золи получают различными методами. Практически используются две группы методов: конденсации и диспергирования.

Методы конденсации основаны на переходе частиц молекулярных и ионных размеров к коллоидным частицам.

Физическая конденсация может быть проведена при пропускании паров вещества в холодный растворитель (так можно получить водный золь ртути) или при замене растворителя.

Химическая конденсация основана на переводе растворенных веществ в нерастворимое состояние при помощи различных химических реакций (гидролиза, обмена, восстановления и т.д.).

Методы диспергирования основаны на механическом дроблении вещества и химическом диспергировании – пептизации.

Пептизация – перевод в коллоидный раствор свежеполученных осадков.

Задания

Задания 1. Получить золь методом замены растворителя.

К 1 мл 1 %-го спиртового раствора канифоли в колбе на 25 мл добавить при встряхивании 10 мл воды.

Задания 2. Получить золь гидроксида железа методом гидролиза.

Нагреть до кипения 50 мл воды и добавить 10 мл 2 %-го раствора FeCl_3 , кипятить еще 5–7 мин. Мицелла образуется за счет адсорбции ионов FeO^+ на поверхности $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Противоионами служат ионы Cl^- .

Задания 3. Получить золь оксида марганца (IV). Перманганат калия восстанавливается тиосульфатом до оксида марганца (IV):



К 1 мл 1,5 %-го раствора KMnO_4 в пробирке добавить 10 мл воды и по каплям ввести 0,5 мл 1 %-го раствора тиосульфата натрия. Потенциалопределяющие ионы MnO_4^- , противоионы K^+ .

Задания 4. Определение знака заряда частиц.

В окрашенных золях знак заряда можно определить методом капиллярного анализа. Этот метод основан на том, что отрицательно заряженная по отношению к воде фильтровальная бумага адсорбирует положительные частицы и не адсорбирует отрицательные.

На листок фильтра нанести каплю исследуемого раствора золя. После всасывания капли золь с положительно заряженными частицами адсорбируется на бумаге и дает окрашенное в центре и бесцветное по краям пятно: золь с отрицательно заряженными

частицами не адсорбируется бумагой, а образует равномерно окрашенное пятно. Все полученные данные представить в таблице № опыта.

Таблица 9 – Результаты опыта

| № опыта | Название золя | Реакция получения | Формулы мицеллы | Знак заряда гранулы |
|---------|---------------|-------------------|-----------------|---------------------|
| | | | | |

Сформулировать вывод с классификацией исследуемых золь по заряду частиц.

Вопросы для контроля знаний

1. Общая характеристика золь.
2. Какие свойства золь Вы знаете?
3. Какие методы получения золь Вы знаете?

РАБОТА № 8

Определение изоэлектрической точки золь методом электрофореза.

Цель работы: определить изоэлектрическую точку гидрозоля методом электрофореза. Занятия проводятся в малых группах.

Материальное обеспечение

200 мл золь гидроксида железа (III), алюминия или хрома (III), 200 мл дистиллированной воды, 15 мл 2% раствора $FeCl_3$, 10 мл 20% раствора $(NH_4)_2CO_3$, 2 мл 2% раствора $CrCl_3$.

Вопросы для подготовки

1. Явление электрофореза.
2. Метод электрофореза.

Краткие теоретические сведения

Явление электрофореза заключается в том, что при наложении на кинетически устойчивую дисперсную систему электрического поля заряженные частицы дисперсных фаз с определенной скоростью перемещаются в направлении электрода, который имеет заряд, противоположный по знаку заряду частиц. Линейная скорость передвижения частиц дисперсной фазы по отношению к неподвижной дисперсионной среде называется *скоростью электрофореза* и является основной количественной характеристикой процессов электрофореза. Скорость электрофореза $U_{эф}$ численно равна пробегу частиц за единицу времени и зависит от свойств дисперсной фазы, гидродинамических характеристик дисперсионной среды и напряженности электрического поля. В теории электрофореза часто используют понятие электрофоретической подвижности, которая численно равна скорости электрофореза в поле единичной напряженности. Если H - напряженность внешнего электрического поля, то электрофоретическую подвижность $v_{эф}$ можно найти из уравнения:

$$v_{эф} = \frac{U_{эф}}{H} = \frac{U_{эф} L}{E}, \quad (13)$$

где E - разность потенциалов;

L - расстояние между электродами.

При выводе основного уравнения теории электрофореза приняты сле-

дующие допущения:

- частицы движутся в однородном электрическом поле;
- частицы дисперсных фаз имеют произвольную форму и не проводят электрический ток;
- толщина двойного электрического слоя у поверхности частиц значительно превышает их дисперсность.

Основным уравнением, описывающим закономерности электрофореза является уравнение Гельмгольца-Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon\varepsilon_0 H} \cdot U_{эф} = \frac{\eta}{\varepsilon\varepsilon_0} \cdot v_{эф}, \quad (14)$$

где η - вязкость дисперсионной среды;
 ε и ε_0 - диэлектрическая проницаемость среды и вакуума соответственно.

Из данного уравнения следует, что электрофоретическая подвижность частиц дисперсной фазы зависит от гидродинамических свойств дисперсионной среды и определяется значением электрокинетического потенциала, который непосредственно связан с плотностью зарядов на границе скольжения, обуславливающей электрокинетические свойства дисперсных систем.

Результаты экспериментальных исследований процессов электрофореза в лиофобных дисперсных системах свидетельствуют о том, что расчетные значения электрофоретической подвижности частиц в большинстве случаев превышают экспериментально измеренные. Такое несовпадение экспериментальных и расчетных скоростей электрофореза обусловлено двумя эффектами: электрофоретическим торможением, связанным с уменьшением скорости вследствие влияния обратного потока противоионов, и релаксацией, связанной с нарушением симметрии диффузного слоя при относительном движении фаз к различным электродам. Аналогичные эффекты наблюдаются при исследованиях электропроводности растворов сильных электролитов. Уравнения Гельмгольца-Смолуховского являются основой экспериментальных методов определения z-потенциала.

Для экспериментального определения электрокинетического потенциала в реальных дисперсных системах наиболее широко применяют методы, основанные на процессах электрофореза и электроосмоса.

Метод электроосмоса используется для исследования электрокинетических свойств дисперсных твердых веществ. При определении z-потенциала по

скорости электроосмоса исследуемый пористый материал в растворе электролита помещают в виде перегородки между двумя плоскими электродами, к которым приложена высокая разность потенциалов. Скорость электроосмоса определяют по скорости перемещения жидкости в капилляре, который соединяет области раствора по обе стороны диафрагмы. Далее рассчитывают z-потенциал поверхности твердого материала.

Электрофоретические методы определения z-потенциала используются

при исследовании коллоидных растворов и, в частности, растворов лиофобных зольей. Электрокинетический потенциал рассчитывают по скорости движения частиц дисперсных фаз зольей, измеренной с помощью ультрамикроскопического метода или метода подвижной границы. Наиболее точные результаты в определении z-потенциала позволяет получить микроэлектрофоретический метод, основанный на измерении скорости движения частиц дисперсных фаз в переменном электрическом поле.

Ультрамикроскопический метод определения скорости движения частиц дисперсных фаз в дисперсных системах основан на непосредственном измерении скорости конкретных частиц, находящихся в поле ультрамикроскопа. Наиболее широкое применение в практике электрофоретических исследований находит метод подвижной границы. Метод подвижной границы достаточно прост и надежен, однако его невозможно использовать для определения z-потенциала кинетически неустойчивых дисперсных систем.

Таким образом, рассмотренные свойства лиофобных дисперсных систем позволяют достаточно точно охарактеризовать их строение и поведение.

В дисперсных системах, где потенциалопределяющими являются ионы

H^+ или OH^- , возможно так называемое изоэлектрическое состояние, при котором отсутствует заряд на поверхности и электрокинетический потенциал равен нулю. Изоэлектрическому состоянию соответствует определенное значение $pH_{ИЭТ}$ среды, которое называется изоэлектрической точкой. Изоэлектрическая точка зависит от кислотно-основных свойств дисперсной фазы. Чем менее кислыми свойствами обладает вещество, тем больше значение его изоэлектрической точки.

Изоэлектрическая точка золя может быть найдена по экспериментальной

зависимости электрофоретической скорости частиц золя от рН среды. Изоэлектрической точке соответствует то значение рН, при котором электрофоретическая скорость и электрокинетический потенциал равен нулю.

Задания

Задание 1. Получить золи.

Золь гидроксида железа(III): к 85 мл нагретой до кипения дистиллированной воды добавить по каплям 15 мл 2% раствора $FeCl_3$. После нескольких минут кипения получается золь красно-коричневого цвета.

Золь гидроксида хрома (III): 10 мл 20% раствора $(NH_4)_2CO_3$ разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору добавляют при взбалтывании 2 мл 2% раствора $CrCl_3$. Образуется золь гидроксида хрома (III) зеленого цвета.

Задание 2. Определение изоэлектрической точки золя

В пронумерованные колбы наливают по 50 мл исследуемого золя и при перемешивании добавляют раствор гидроксида натрия:

Таблица 10 - Количества реагентов

| № п/п | Количества реагентов |
|-------|---|
| 1 | 50 мл золя |
| 2 | 50 мл золя + 0,8 мл 0,01М раствора NaOH |
| 3 | 50 мл золя + 7,0 мл 0,01М раствора NaOH |
| 4 | 50 мл золя + 1,0 мл 0,2 М раствора NaOH |

С помощью рН-метра фиксируют рН приготовленных растворов. Далее заполняют сосуд Кёна.

Сущность эксперимента сводится к определению скорости перемещения частиц в электрическом поле, которая определяется по скорости передвижения границы раздела золь - контактная жидкость. В качестве контактной жидкости используют или

дисперсионную среду, или раствор электролита с той же электропроводностью.

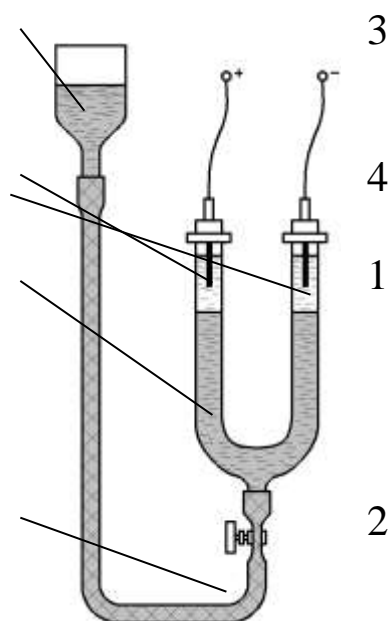


Рисунок 3 - Прибор Кёна для изучения электрофореза

Прибор для изучения электрофореза (рисунок 3), называемый сосудом Кёна, представляет собой градуированную U-образную трубку 1, соединенную через зажим или шариковое уплотнение 2 с уравнительным сосудом 3, заполненным золом. В верхнюю часть трубки помещают электроды 4, которые подключаются к источнику постоянного тока.

Ход эксперимента: подготавливают к работе прибор для изучения электрофореза. Для этого его промывают сначала водопроводной, затем дистиллированной водой. Заполнение прибора производят в следующем порядке: в уравнительный сосуд 3 наливают небольшое количество золя и, нажимая на шариковое уплотнение или осторожно отвинчивая зажим 2, заполняют соединительную трубку золом вплоть до уплотнения или зажима 2. Затем в U-образную трубку 1 наливают контактную жидкость примерно на 1/3 колена трубки. Затем в колена трубки 1 вставляют электроды 4.

Уравнительный сосуд заполняют полностью золом и, нажимая на уплотнение или открывая зажим, перепускают золь в U-образную трубку. Перепускание золя следует производить

медленно, чтобы между золем и контактной жидкостью сохранялась четкая граница. В подготовленном к работе приборе электроды должны быть погружены в контактную жидкость на 5-7 мм. Закрывают зажим 2. Отмечают положение границы раздела в обоих коленах трубки. Подключают электроды к источнику постоянного тока, соблюдая полярность, указанную на электродах, одновременно включив секундомер. Через пять минут по градуированной шкале отмечают положение границы раздела в обоих коленах U-образной трубки 1. Замеры повторяют через ту же продолжительность времени еще два раза. В течение эксперимента фиксируют напряжение E , подаваемое на электроды. В завершение опыта измеряют расстояние между электродами L .

В результате определяют среднее смещение границы a в каждом из колен

за пять минут и рассчитывают скорость электрофореза $U_{эф}$:

$$U_{эф} = \frac{a}{\tau}, \quad (15)$$

где t - время, за которое проводилось наблюдение движения границы, в данном случае $t = 300$ секунд.

По значениям напряжения E и расстояния между электродами L рассчитывают напряженность поля H (В/м):

$$H = \frac{E}{L}, \quad (16)$$

Проводят электрофорез в течение 10 минут, фиксируя изменение положения границы раздела контактная жидкость/золь каждые пять минут в обоих коленах сосуда. Затем тщательно промывают сосуд Кёна и переходят к аналогичному исследованию следующего раствора. В течение эксперимента фиксируют напряжение, подаваемое на электроды, а в завершение опыта измеряют расстояние между электродами. По среднему смещению границы рассчитывают значение z -потенциала. По определенной величине скорости электрофореза $U_{эф}$ и напряженности H с

применением уравнения Гельмгольца-Смолуховского рассчитывают значение электрокинетического потенциала или z-потенциала:

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon\varepsilon_0 H} \cdot U_{эф}, \quad (17)$$

По полученным данным строят график зависимости z-потенциала от рН среды и по нему определяют рНИЭТ.

Вопросы для контроля знаний

1. Электрофорез -это?
2. Сущность метода электрофореза.
3. Сосуд Кёна. Устройство и назначение.

РАБОТА № 9

Пены

Цель работы: получить пены и изучить их свойства.

Материальное обеспечение

мерный цилиндр с притертой пробкой на 50-100 мл; стакан на 50 мл; кольцо из медной проволоки диаметром 15–20 мм., стеарат натрия, глицерин.

Краткие теоретические сведения

Дисперсные системы, в которых дисперсная фаза – газ, а дисперсионная среда – жидкость, называются пенами. Высококонтрированные пены характеризуются тем, что объем дисперсной фазы превышает объем, доступный для свободной плотнейшей упаковки сферических частиц (74%). Условию минимума площади поверхности и поверхностной энергии при предельно стесненном объеме отвечает монодисперсная структура гексагональной симметрии. В этой полиэдрической структуре,

подобной пчелиным сотам, частицы разделены тонкими плоскопараллельными прослойками дисперсионной среды.

Устойчивость этих тонких прослоек толщиной порядка сотен ангстрем обусловлена двойным рядом ориентированных слоев эмульгатора, между которыми заключена дисперсионная среда.

Ориентированное расположение молекул ПАВ и связанных с ними сольватных оболочек сообщает твердообразные свойства системе прослоек, образующих таким образом квазикристаллический каркас, несущий ячейки, заполненные жидкостью (эмульсии) или газом (пены). Пены как по структуре, так и по многим свойствам аналогичны высококонцентрированным эмульсиям. Объем газообразной дисперсной фазы (обычно воздух) V_G значительно превышает объем V_J дисперсионной среды (обычно водный раствор пенообразователя).

Соотношение объемов фаз выражается кратностью пены:

$$\beta = (V_G + V_J) / V_J.$$

Для «влажных» пен, состоящих из сферических пузырьков газа, разделенных толстыми прослойками, $\beta < 10$; для «сухих» пен с тонкими прослойками – стенками полиэдрических закрытых, заполненных газом ячеек, β достигает 1000. Все пены со временем разрушаются. Время существования пузырька пены называется жизнью пены.

Задание 1. Получение пены.

Для проведения опыта готовят 0,5 % раствор пенообразователя – стеарата натрия, жидкого мыла. В стакан на 100 мл помещают 1 г стеарата натрия и доливают горячую воду до 50 мл. Содержимое стакана перемешивают стеклянной палочкой до получения однородного раствора и доводят холодной водой объём до 100 мл. Из приготовленного раствора в стаканах на 50 мл методом разбавления получают растворы в соответствии с табл. 11. В цилиндр емкостью 100 мл наливают по 25 мл растворов. Встряхивают цилиндры 15–20 с. После прекращения встряхивания измеряют объем образовавшейся пены и включают секундомер.

Наблюдают изменение объема пены в течение 20 мин. Затем разбавляют раствор стеарата натрия в 2, 4, 8 раз и повторяют этот опыт. 81 Обработка опытных данных Заполнить таблицу. Построить график зависимости изменения за 20 мин объема пены от концентрации пенообразователя.

Таблица 11 – Концентрация пенообразователя

| Концентрация пенообразователя | | | | | | | |
|-------------------------------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|
| C_1 | | $C_2 = C_1/2$ | | $C_3 = C_1/4$ | | $C_4 = C_1/8$ | |
| t, с | ΔV , мл | t, с | ΔV , мл | t, с | ΔV , мл | t, с | ΔV , мл |
| | | | | | | | |

Задание 2. Время жизни пленки.

Используют растворы, приготовленные в опыте 1. В исследуемый раствор погружают медное проволочное кольцо. Кольцо осторожно вынимают из жидкости и по секундомеру отмечают время с момента образования пленки до ее разрушения. Для каждого из приготовленных растворов проводят 20 - 30 отсчетов времени жизни элементарной пены и вычисляют среднюю величину.

Обработка опытных данных

Построить график зависимости устойчивости пены от концентрации.

Контрольные вопросы

1. От каких факторов зависит устойчивость пены?
2. Что называют кратностью пены?
3. Какие вещества обеспечивают прочность пены?

Рекомендуемая литература

1. Дмитриев А.Д., Амбросьева Е.Д. Биохимия. [Текст]: учебное пособие / А.Д. Дмитриев, Е.Д. Амбросьева. - Москва .2012 – 168 с. // Режим доступа - <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=270262>
2. Кукушкина, И. И. Коллоидная химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / И. И. Кукушкина, А. Ю. Митрофанов. - Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2010. - 216 с. // Режим доступа <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=270262>
3. Коллоидная химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / Н. Францева [и др.]. - Ставрополь: Параграф, 2012. - 52 с. // Режим доступа - <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=270262>
4. Шамраев, А.В. Биохимия [Электронный ресурс]: учебное пособие / А.В. Шамраев ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет». - Оренбург: ОГУ, 2014. - 186 с. // Режим доступа - <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=270262>
5. Бабак В. Г. Коллоидная химия в технологии микрокапсулирования [Текст] : в 2 ч. / В. Г. Бабак. - Свердловск : Изд-во Урал. ун-та, 1991 - .Ч. 1. - 171 с.
6. Вольхин В.В. Общая химия. Избранные главы. [Текст]: учебное пособие / В.В. Вольхин.- 2-е изд., переб. И доп.-СПб.:Лань, 2008.-384с.
7. Думанский, А. В. Коллоидная химия [Текст] : избр. тр. / Авт. вступ. ст.: Р. Э. Нейман, Ф. Д. Овчаренко. - Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 1990. - 341 с. : портр. - Б. ц.
8. Неверова О.А. Пищевая биотехнология продуктов питания из сырья растительного происхождения [Текст]: учебник / О.А. Неверова, Г.А. Гореликова, В.М. Поздняковский. – Новосиб. унив. изд., 2007.- 415.
9. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия [Текст] : учебник / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина ; Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. - 4-е изд., испр. - М. : Высшая школа, 2006. - 444 с.