

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 03.02.2021 15:24:33
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



ОБРАЗОВАНИЕ, УСТОЙЧИВОСТЬ И СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Методические указания к лабораторным работам
по дисциплине «Коллоидная химия» для студентов
направления 18.04.01 (240100.62) и 04.03.01 (020100.62)
и специальности 04.05.01 (020201.65)

Курск 2015

УДК 541.18 (076.5)

Составитель: Г.В.Бурых

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент С.Д.Пожидаева

Образование, устойчивость и свойства дисперсных систем: методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Коллоидная химия»/Юго-зап.гос.ун-т; сост. Г.В.Бурых. Курск, 2015. 16 с.: табл.2, рис 1. Библиогр.: с.16

Содержат теоретические сведения и практические рекомендации к выполнению лабораторных работ по курсу «Коллоидная химия», рассматриваются работы по получению и изучению свойств дисперсных систем различными методами

Методические указания предназначены для использования в текущем контроле лабораторных работ для студентов направления 18.04.01 (240100.62);04.03.01 (020100.62) и специальности 04.05.01 (020201.65)

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60x84 1/16.
Усл.печ.л. . Уч.-изд.л. . Тираж 30 экз. Заказ . Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет
305040 Курск, ул.50 лет Октября, 94.

Содержание

Введение	4
Лабораторная работа	6
Получение лиофобных дисперсных систем	
Лабораторная работа	9
Определение порогов коагуляции и знака заряда частиц золя визуальным методом	
Лабораторная работа	11
Определение порогов коагуляции с помощью фотоэлектроколориметра	
Контрольные вопросы	15
Библиографический список	16

Введение

Синтез дисперсных систем (суспензий, зольей, в том числе аэрозольей, эмульсий) осуществляют методами диспергирования и конденсации. Диспергирование твердых и жидких веществ в выбранных средах проводят в шаровых и коллоидных мельницах, мельницах вибропомола, ультразвуковых установках и др. Эффект диспергирования усиливается при введении в среду ПАВ (эффект Ребиндера). Конденсационные методы основаны на физической или химической конденсации атомов или молекул с последующим образованием новой фазы в виде дисперсных частиц, распределенных в объеме среды (газообразной, жидкой или твердой).

При конденсации необходимо перенасыщение, так как возникающие зародыши имеют большее равновесное давление пара (для жидкости) или большую растворимость (для твердых частиц) благодаря большой кривизне поверхности (малому радиусу частиц).

Методом физической конденсации получают золи, думы, дисперсные металлы. При химической конденсации частицы новой фазы образуются в результате протекания в системе химической реакции с образованием малорастворимых соединений.

Укрупнение частиц дисперсной фазы при потере агрегативной устойчивости достигается в результате изотермической перегонки (растворение мелких и рост крупных частиц) или за счет слипания (слияния) частиц – коагуляции. Наиболее распространен процесс коагуляции. В зависимости от природы системы и концентрации дисперсной фазы этот процесс может заканчиваться или осаждением частиц, или структурообразованием.

Лиофобные дисперсные системы характеризуются кинетической агрегативной устойчивостью, определяемой скоростью процесса коагуляции.

Коагуляция лиофобных дисперсных систем может происходить в результате различных внешних воздействий, например при механическом воздействии (ультразвука), действии электрического поля, при нагревании или замораживании системы. Коагуляция лиофобных зольей может быть вызвана также их сильным разбавлением или концентрированием. Наиболее часто коагуляция дисперсных систем происходит при добавлении электролитов. Различают два типа элек-

тролитной коагуляции коллоидных систем: медленная и быстрая коагуляции.

Порог быстрой коагуляции определяет количество электролита, необходимое для коагуляции единица объема коллоидной системы при полном исчезновении потенциального барьера ΔE . При сохранении небольшого потенциального барьера в системе протекает медленная коагуляция.

При электролитной коагуляции агрегация наступает при введении определенного для данной системы количества электролита, соответствующего порогу коагуляции (формула 1):

$$C_k = C_{эл} V_{эл} / V_з \quad (1)$$

где C_k - порог коагуляции;

$C_{эл}$ - концентрация введенного электролита, моль/л;

$V_{эл}$ - пороговый объем электролита, мл;

$V_з$ - объем золя, мл.

По концентрационному механизму (для сильно заряженных частиц) порог коагуляции C_k в соответствии с правилом Дерягина – Ландау (обоснование эмпирического правила Шульце – Гарди) обратно пропорционален заряду z противоионов в шестой степени, т.е.

$$C_k = \text{const} / z^6 \quad (2)$$

При нейтрализационной коагуляции (при малых потенциалах поверхности φ_0 частиц) показатель степени при z (формула 2) уменьшается до двух (правило Эйлера – Корфа).

Присутствие в системе при образовании коллоидных частиц защитных коллоидов не изменяет принципиального хода синтеза. Однако в этом случае защитные коллоиды позволяют получать системы гораздо более высокой концентрации. Происходит это потому, что адсорбирующиеся на коллоидных частицах защитные коллоиды гидрофильны и защищают частицы от действия чужеродных ионов. При достаточной концентрации защитных коллоидов дисперсная фаза не выпадает в осадок даже в изоэлектрической точке. В качестве защитных коллоидов можно применять желатин, растворимые смолы, растительные камеди, продукты деструкции белковых веществ и т. д.

Лабораторная работа

Получение лиофобных дисперсных систем

Цель работы: изучение различных методов получения дисперсных систем

Оборудование и реактивы: конические колбы; химические стаканы, бюретки, пипетки, кювета с плоскопараллельными стенками и проекционный фонарь для наблюдения конуса Тиндаля.

Исходные растворы для получения коллоидных систем

Перед проведением работы студенту необходимо выяснить у преподавателя, какие именно золи он будет получать. После синтеза каждого гидрозоля студент должен установить, дает ли гидрозоль конус Тиндаля. Конус Тиндаля определяют по появлению опалесценции при пропускании сквозь кювету с плоскопараллельными стенками, содержащую исследуемый золь, светового луча проекционного фонаря

В отчете о работе приводят краткое описание способа получения золя, записывают химическую реакцию, а также формулу мицеллы, отмечают цвет золя и наблюдаемые свойства свежеприготовленных зольей.

Химическая конденсация

Реакции восстановления

1. Золь металлического серебра. Соль серебра восстанавливают танином в щелочной среде до металла. Для этого 2 мл 1,7%-ного раствора нитрата серебра разбавляют до 100 мл водой, вводят 1 мл 0,1%-ного раствора танина, а затем 3-4 капли 1%-ного раствора карбоната калия. Получается красно-коричневый отрицательный золь металлического серебра. При меньшем количестве танина золь окрашен в оранжево-желтый цвет.

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

2. Золь диоксида марганца. Соль марганца восстанавливают гипосульфитом. Для этого 5 мл 1,5%-ного раствора перманганата калия разбавляют водой до 100 мл и нагревают до кипения. В течение примерно 15 мин вводят небольшими порциями (приблизительно по 0,5 мл) 5 мл концентрированного раствора аммиака. Образуется красно-коричневый золь диоксида марганца.

3. Золь диоксида марганца. Соль марганца восстанавливают гипосульфитом. Для этого 5 мл 1,5%-ного раствора перманганата калия разбавляют водой до 50 мл. В разбавленный раствор вводят по каплям 1,5-2 мл 1%-ного раствора гипосульфита.

Образуется вишнево-красный золь диоксида марганца.

Реакции обмена

4. Золь берлинской лазури. 0,1 мл насыщенного на холоду раствора хлорида железа (III) разводят до 100 мл воды. В разбавленный раствор вводят при взбалтывании 1 каплю 20%-ного раствора гексацианоферрата калия. Образуется золь берлинской лазури синего цвета.

5. Золь берлинской лазури. 0,5 мл 20%-ного раствора гексацианоферрата калия разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору добавляют при взбалтывании каплю насыщенного раствора хлорида железа. Образуется прозрачный, синего цвета золь берлинской лазури. От двух капель раствора хлорида железа золь еще больше синее.

6. Золь гексациано-(II) феррата меди (II) (железистосинеродистой меди). 0,5 мл 20%-ного раствора гексацианоферрата калия разбавляют до 100 мл водой. В разбавленный раствор прибавляют 3-4 капли 10%-ного раствора сульфата меди при взбалтывании. Образуется красно-бурый золь $Cu_2 [Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O$.

7. Золь гексациано-(II) феррата серебра. 2 мл 20%-ного раствора гексацианоферрата калия разбавляют водой до 20 мл. К этому раствору добавляют каплями, при взбалтывании, 1 мл 1,7%-ного раствора нитрата серебра. Образуется опалесцирующий, с зеленоватой окраской, золь гексациано-(II) феррата серебра.

8. Золь иодида серебра. 10 капель 1,7%-ного раствора нитрата серебра разбавляют водой до 100 мл и добавляют по каплям, при

взбалтывании, 1 мл 1,7%-ного раствора иодида калия. Образуется голубоватый опалесцирующий золь иодида серебра.

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

Реакции гидролиза

10. Золь гидроксида железа (III). К 100 мл кипящей воды прибавляют 3-4 капли насыщенного раствора хлорида железа (III). При этом энергично протекает гидролиз хлорида железа (III) и появляющиеся молекулы гидроксида железа (III) конденсируются в коллоидные частицы. Образуется золь гидроксида железа(III) вишнево-красного цвета.

Физическая конденсация (замена растворителя)

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

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

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

14. Золь парафина. К 50 мл воды добавляют (из капельницы) при взбалтывании 1 мл насыщенного (без нагревания) раствора парафина в этиловом спирте. Наблюдают за протекающими в системе изменениями.

Лабораторная работа

Определение порогов коагуляции и знака заряда частиц золя визуальным методом

Цель работы: изучение различных методов определения порога коагуляции дисперсных систем

Оборудование и реактивы: конические колбы; химические стаканы, бюретки, пипетки, пробирки.

Исходные растворы для получения коллоидных систем, растворы электролитов заданной концентрации

Работа проводится с приготовленным предварительно золем и пятью растворами электролитов, содержащих анионы и катионы разной валентности, как, например, нитрат калия (KNO_3), нитрат бария ($Ba(NO_3)_2$), нитрат алюминия ($Al(NO_3)_3$), сульфат калия (K_2SO_4), цитрат калия ($K_3(COO)_3C_3H_4OH$).

В ряд чистых и сухих пробирок наливают по 1 см^3 коллоидного раствора; в одну из них добавляют 1 см^3 дистиллированной воды – эта пробирка будет служить эталоном для сравнения.

В чистую пробирку наливают 2 см^3 раствора одного из электролитов; отбирают из нее пипеткой 1 см^3 и приливают его в первую пробирку с золем; после перемешивания через определенное одинаковое время сравнивают с эталоном. Результат наблюдения записывают в таблицу 1 следующими условными обозначениями:

Отсутствие коагуляции	-
Слабое помутнение (изменение цвета)	+
Сильное помутнение	++
Выпадения осадка	+++

Таблица 1- Экспериментальные данные определения порогов коагуляции

№ пробирки	Электролит 1		Электролит 2		Электролит n	
	с, кмоль/м ³	эффект коагуляции	с, кмоль/м ³	эффект коагуляции	с, кмоль/м ³	эффект коагуляции

Затем, к оставшемуся в пробирке 1 см^3 раствора электролита добавляют из бюретки 1 см^3 воды (т.е. разбавляют раствор вдвое), после перемешивания отбирают пипеткой 1 см^3 полученного раствора, приливают его в следующую пробирку с золев и сравнивают полученную систему с эталоном. Результат наблюдения каждый раз записывают в таблицу 1.

Разбавление раствора электролита продолжают до тех пор, пока не будет обнаружен переход от устойчивого состояния к коагуляции.

Порог коагуляции находят для всех пяти электролитов.

При определении коагулирующей концентрации электролита $c_{кр}$ нужно учитывать разбавление раствора электролита золев: концентрация его в смеси с золев вдвое меньше концентрации в добавляемом растворе.

Следует иметь в виду, что, если электролит содержит многовалентный ион, может произойти перезарядка поверхности частиц; в этом случае нужно определить не один, а три порога коагуляции.

Сравнив найденные значения порогов коагуляции различных электролитов, определяют

- знак иона- коагулятора
- знак заряда коллоидных частиц исследуемого золя.

Затем по экспериментальным данным

- находят отношение порогов коагуляции для трех электролитов, содержащих ионы-коагуляторы разных валентностей (например KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ для отрицательно заряженного золя), для чего найденные значения порогов коагуляции делят на наименьшее его значение – в приведенном примере на $c_{кр\text{Al}(\text{NO}_3)_3}$.

Полученные результаты сравнивают с вычисленными теоретически по Дерягину:

$$c_{кр}^I : c_{кр}^{II} : c_{кр}^{III} = 729 : 11 : 1. \quad (3)$$

Лабораторная работа

Определение порогов коагуляции с помощью фотоэлектроколориметра

Цель работы: изучение определения порогов коагуляции коллоидных систем фотометрическим методом

Оборудование и реактивы: конические колбы; химические стаканы, бюретки, пипетки, фотоэлектроколориметр, кюветы соответствующего размера.

Исходные растворы для получения коллоидных систем, растворы электролитов заданной концентрации

Изменение дисперсности (размеров частиц) в результате коагуляции можно обнаружить по изменению оптических свойств системы, в частности по изменению интенсивности светорассеяния (опалесценции). С увеличением размеров частиц увеличивается интенсивность рассеянного света; когда размеры частиц становятся соизмеримыми с длиной волны падающего света, интенсивность светорассеяния начинает уменьшаться.

Одновременно со светорассеянием происходит поглощение световых лучей дисперсной системой. По закону Ламберта-Бера (4,5)

$$I = I_0 e^{-rl} \quad (4)$$

или

$$\ln \frac{I_0}{I} = rl = D \quad (5)$$

где I – интенсивность проходящего света;

I_0 – интенсивность падающего света;

e – основание натуральных логарифмов;

R – константа светорассеяния и светопоглощения;

l – толщина слоя раствора;

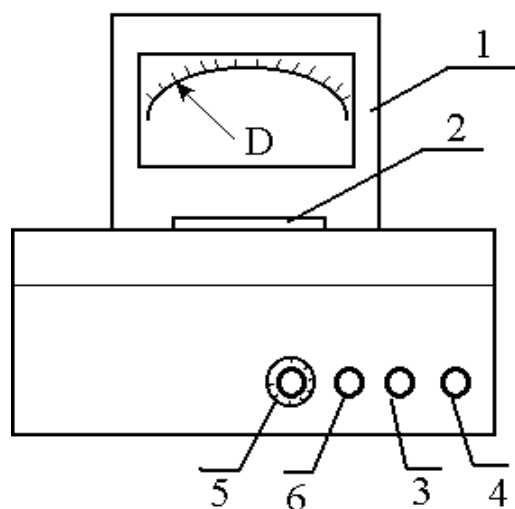
D – оптическая плотность.

Для исключения (или уменьшения) эффекта поглощения света пользуются светофильтрами, задерживающими те лучи, которые поглощаются окрашенным золев.

Для определения оптической плотности (D) применяется фотоэлектроколориметр КФО. В основу измерения оптической плотности на этом приборе положен принцип уравнивания интенсивностей двух световых пучков с помощью переменной щелевой диафрагмы.

***Порядок работы на колориметре фотоэлектрическом
однолучевом (КФО)***

Внешний вид, используемого в работе КФО, представлена на рисунке 1.



- 1 - измерительная шкала; 2 - крышка кюветного отделения;
3 - ручка «установка нуля»; 4 - ручка «установка-100»;
5 - ручка выбора поглотителя; 6 – ручка перемещения кювет

Рисунок 1 - Внешний вид колориметра фотоэлектрического однолучевого

Колориметр предназначен для измерения в отдельных участках диапазона длин волн 315-980 нм, выделяемых светофильтрами, коэффициентов пропускания, оптической плотности жидких растворов и твердых тел, а также для определения концентрации веществ в растворах методом построения графиков. КФО позволяет определять коэффициенты пропускания рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов. Нормальные условия работы $20 \pm 5^\circ\text{C}$.

Принцип измерения коэффициентов пропускания состоит в том, что на фотоприемник направляются поочередно световые потоки, прошедшие через растворитель и раствор и определяется соотноше-

ние этих потоков.

К работе с прибором допускаются лица, усвоившие необходимый инструктаж. Порядок работы на фотоколориметре заключается в следующем:

1. Включить прибор в сеть.
2. Измерения на приборе начинать не менее чем через 15 минут после включения прибора. В течение этого времени устанавливается стабильный режим работы источника излучения и блока питания.
3. При открытой крышке кюветного отделения рукояткой УСТАНОВКА 0 установить нуль по шкале микроамперметра.
4. При закрытой крышке кюветного отделения с помощью ручки УСТАНОВКА 100 и установить отсчет 100 по шкале измерительного прибора.

Примечание: в случае измерения растворов отсчет 100 выставьте кюветой с растворителем.

5. В кюветное отделение установите измеряемый образец, закройте крышку и снимите отсчет по шкале измерительного прибора.

6. Рабочие поверхности кювет должны перед каждым измерением тщательно протираться. При установке кювет в кюветодержатели нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхностей. Наличие загрязнения на рабочей поверхности приводит к получению неверных результатов.

7. При замене в процессе работы одного поглотителя на другой, измерения проводить не ранее чем через 1 мин после смены поглотителя.

8. Не рекомендуется выключать прибор при непродолжительных перерывах в работе.

Порядок проведения работы

Работа заключается в определении порогов коагуляции трех электролитов, содержащих одно-, двух- и трехвалентные ионы-коагуляторы; например, для отрицательно заряженного золя: KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; для положительно заряженного золя: KNO_3 , K_2SO_4 , $\text{K}_3(\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}$.

Для каждого электролита готовят 10 проб: в 10 колб наливают по 10см³ золя. Добавляют в каждую колбу электролит, постепенно увеличивая его концентрацию. Общий объем раствора должен быть одинаковым во всех пробах (15-20см³); до постоянного объема в раствор доливают дистиллированную воду. Пример приготовления растворов приведен в таблице 2.

Таблица 2-Экспериментальные данные определения порогов коагуляции

Электролит: ; исходная концентрация:

№ пробы	Компоненты смеси				с, моль/м ³	D
	золь	вода	электролит	Общий объем		
1	10	5	0	15		
2	10	4	1	15		
3	10	3,5	1,5	15		
4	10	и т. д.	и т. д.	15		
5	10			15		
6	10			15		
7	10			15		
8	10			15		
9	10			15		
10	10			15		

Чтобы получить сравнимые результаты $c_{кр}$, электролит следует добавлять в золь перед изменением оптической плотности за одно и тоже время для всех опытов (например, за 1 мин, за 5 мин, и.т.д.) нельзя наливать его сразу во все пробы.

Определяют оптическую плотность растворов последовательно в каждой порции золя (левую кювету сравнения, заполненную дистиллированной водой, не менять в течение всего опыта).

По экспериментальным данным для всех электролитов строят:

- зависимость оптической плотности от концентрации электролита в золе;

- по излому зависимости определяют порог коагуляции $c_{кр}$.

По полученным экспериментальным порогам коагуляции проверяют, выполняется ли правило значности: $c_{кр} = \text{const}/z^6$, т.е. соблюдается ли отношение:

$$c_{кр}^I : c_{кр}^{II} : c_{кр}^{III} = 729 : 11 : 1$$

Контрольные вопросы

1. Назовите виды устойчивости дисперсных систем в соответствии с классификацией Пескова. В чем заключается различие между лиофильными и лиофобными коллоидными системами?
2. Чем обусловлена агрегативная неустойчивость лиофобных дисперсных систем? Какие процессы самопроизвольно происходят в этих системах?
3. Какими методами получают лиофобные дисперсные системы? Приведите примеры.
4. На что затрачивается работа при дроблении и измельчении материалов? Каким образом можно уменьшить работу измельчения и повысить дисперсность измельчаемого материала?
5. Чем отличаются процессы гомогенной и гетерогенной конденсации и каковы причины возникновения метастабильного состояния в пересыщенных системах?
6. Чем определяется критический радиус зародыша новой фазы? Как можно регулировать размеры частиц лиофобных дисперсных систем, получаемых методом конденсации?
7. Какой процесс называется коагуляцией? Чем завершается процесс коагуляции? Какими способами можно вызвать коагуляцию лиофобной коллоидной системы?
8. Что называется быстрой и медленной коагуляцией? Какая взаимосвязь между скоростью коагуляции и видом потенциальной кривой взаимодействия частиц?
9. Какие параметры дисперсной системы влияют на скорость коагуляции частиц в соответствии с теорией Смолуховского? Чем отличаются константы скорости быстрой и медленной коагуляции?
10. Каково различие между нейтрализационной и концентрационной коагуляцией лиофобных зольей электролитами? Как влияет заряд коагулирующего иона на порог быстрой коагуляции?
11. Действием каких факторов обеспечивается агрегативная устойчивость лиофобных дисперсных систем? Какие вещества используют в качестве стабилизаторов этих систем?

Библиографический список

1. Щукин Е. Д. Коллоидная химия: учебник / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. - 4-е изд., испр. - М. : Высшая школа, 2006. - 444 с.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (поверхностные явления и дисперсные системы). -М.: Химия, 1989.- 487 с.
3. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии/ Под ред. Ю.Г.Фролова. -М.: МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1986. -310 с.
4. Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М. Практикум по коллоидной химии. -М.: Высшая школа, 1983. -215 с.
5. Меерсон С.И., Хавкина Б.Л. Коллоидная химия. -М.: Изд-во Моск. текстильной академии, 1981.- 112с.