

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Химический факультет  
Кафедра коллоидной химии

УТВЕРЖДЕНО  
учебно-методической комиссией  
кафедры коллоидной химии

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ  
К ПРАКТИКУМУ ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Составитель доцент Е.А.Амелина  
Под редакцией доц. Л.И.Лопатиной

Методические разработки предназначены в помощь студентам факультета почвоведения и геологического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова при выполнении общего практикума по коллоидной химии на химическом факультете.

Лабораторные работы в общем практикуме по коллоидной химии разделены на четыре темы с теоретическими введениями к каждой теме. Теоретические введения написаны доцентом Е.А.Аmeliной.

В постановке лабораторных работ и составлении к ним описания принимали участие Е.А.Амелина, Н.И.Иванова, В.Д.Должикова, Н.М.Задымова, А.В.Синева, А.В.Перцов и др.

Компьютерный набор осуществлен А.М.Парфеновой, рисунки выполнены Л.И.Лопатиной.

## I. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Дисперсные, и особенно высокодисперсные или коллоидные системы обладают огромной межфазной поверхностью. Это определяет важную роль поверхностных явлений, происходящих на границе раздела фаз. Поверхностные явления связаны с избытком свободной энергии на межфазной поверхности. Эта избыточная энергия, называемая свободной поверхностной энергией  $F_s$ , обусловлена некомпенсированностью молекулярных связей ("ненасыщенностью" связей) на поверхности по сравнению с объемом, вследствие чего молекулы на поверхности обладают избыточной энергией. Мерой этого избытка является удельная свободная поверхностная энергия  $\sigma$ , т.е. избыточная свободная энергия  $F_s$ , приходящаяся на единицу поверхности раздела фаз ( $s$ ):

$$\sigma = \frac{F_s}{s} \text{ [Дж/м}^2\text{]}$$

Эту величину называют обычно поверхностным натяжением, если речь идет о поверхности раздела конденсированной фазы с газом, и межфазным натяжением в случае границ раздела двух конденсированных фаз: жидкость 1 – жидкость 2 ( $J_1 - J_2$ ); жидкость – твердое тело ( $J - T$ ) или твердое тело 1 – твердое тело 2 ( $T_1 - T_2$ ).

Поверхностное натяжение можно трактовать как работу изотермически обратимого процесса образования единицы новой поверхности, т.е. работу, которую нужно затратить на разрыв молекулярных связей при переводе молекул из объема на поверхность. Эти "разорванные" связи на поверхности оказываются ненасыщенными и создают энергетическое поле поверхностных сил, мерой интенсивности которого является поверхностное натяжение.

Избыток свободной энергии системы в целом равен:  $F_s = \sigma s$ .

В силу высокоразвитой поверхности раздела фаз дисперсные системы обладают огромным запасом поверхностной энергии  $F_s$  по сравнению с макрогетерогенными (при одинаковых объемах фаз и поверхностном натяжении в тех и других); с этим избытком непосредственно связаны все специфические

свойства дисперсных систем.

Поверхностное натяжение  $\sigma$  является энергетической характеристикой границы раздела фаз. Его величина непосредственно связана с энергией взаимодействия молекул в объеме конденсированной фазы, мерой которой является работа или энергия когезии  $W_K$ . Работа когезии – это работа, которую необходимо совершить в изотермически обратимом процессе для разделения столбика единичного сечения конденсированной фазы на две части (рис. I-1).

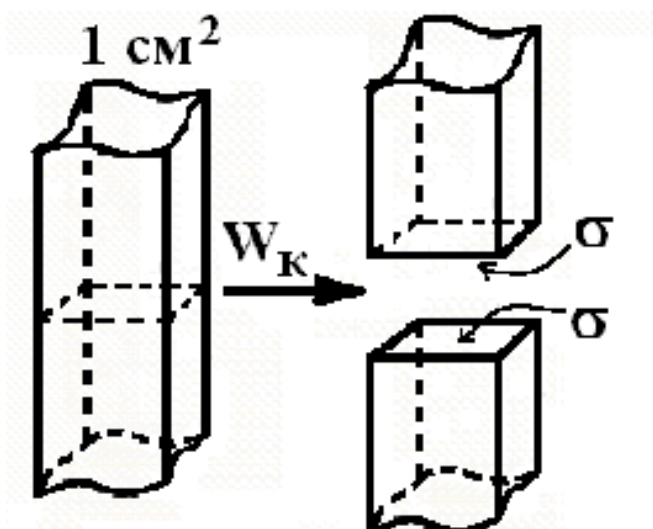


Рис. I-1.

Поскольку при этом образуются две новые поверхности единичной площади, работа когезии  $W_K$  равна удвоенному значению поверхностного натяжения:

$$W_K = 2\sigma$$

Следовательно, величина  $\sigma$ , как и величина  $W_K$ , определяется энергией связи  $U_{11}$  между молекулами (атомами, ионами) в объеме конденсированной фазы, которая в свою очередь зависит

от типа связей (молекулярные, ионные, ковалентные, металлические, дисперсионные и т.д.), т.е.  $\sigma = f(U_{11})$ .

На границе раздела двух конденсированных фаз происходит частичное насыщение нескомпенсированных поверхностных сил за счет взаимодействия молекул разных фаз.

Мерой межфазного взаимодействия является величина работы адгезии  $W_A$ , которая определяется как работа изотермического разделения столбика единичного сечения, состоящего из двух конденсированных фаз, вдоль межфазной поверхности (рис. I-2).

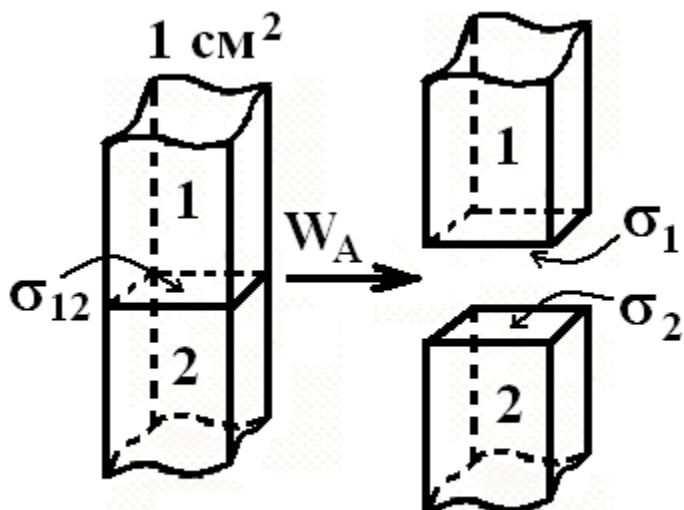


Рис. I-2.

В этом случае работа затрачивается на образование двух поверхностей с энергиями  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , при этом исчезает исходная поверхность с энергией  $\sigma_{12}$ , так что

$$W_A = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}$$

Величина  $W_A$  характеризует родственность контактирующих фаз, т.е. степень насыщения

нескомпенсированных поверхностных сил на границе раздела фаз 1 и 2, и определяется энергией взаимодействия разнородных молекул  $U_{12}$ :  $W_A = f(U_{12})$ .

Величина  $\sigma_{12}$  характеризует интенсивность нескомпенсированных взаимодействий – энергию "остаточных" поверхностных сил.

Наличие избыточной энергии на границе раздела фаз – поверхностной энергии  $F_s$  – обуславливает самопроизвольное протекание процессов, которые приводят к ее снижению, т.е.

$$\Delta F_s = \sigma \Delta s + s \Delta \sigma < 0$$

Такие процессы могут быть связаны как с сокращением поверхности без изменения поверхностного натяжения ( $\Delta s < 0$  при  $\sigma = const$ ), так и с уменьшением поверхностного натяжения  $\sigma$  ( $\Delta \sigma < 0$  при  $s = const$ ).

Примером первого случая является стремление свободных капель жидкости приобрести сферическую форму, а капля на твердой поверхности – определенную кривизну; приобретение кристаллами при их росте определенной огранки, отвечающей условию минимума свободной поверхностной энергии (условие Гиббса):

$$\delta F_s = \delta \sum_i \sigma_i s_i = 0$$

Согласно этому условию более развитыми по площади являются грани с

меньшим поверхностным натяжением.

Примером самопроизвольного процесса, связанного с уменьшением поверхностного натяжения (без изменения площади поверхности), является адсорбция.

## I.1. Адсорбция

Адсорбцией называют самопроизвольное концентрирование вещества на поверхности раздела фаз (в поверхностном слое). Количественной мерой адсорбции данного компонента служит избыток его массы в поверхностном слое в расчете на единицу площади поверхности раздела фаз,  $\Gamma$  (моль/м<sup>2</sup>). При адсорбции на твердой поверхности из газовой или жидкой фазы часто в качестве меры адсорбции используют количество вещества в расчете на единицу массы адсорбента (моль/г или г/г).

Гиббсом было дано строгое термодинамическое соотношение, описывающее все случаи адсорбции. Для двухкомпонентной системы, близкой к идеальной (в объеме фаз), при постоянной температуре уравнение Гиббса имеет вид:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}. \quad (1)$$

Величина  $d\sigma/dc$  характеризует способность компонента изменять поверхностное натяжение. Вещества, введение которых в систему приводит к снижению поверхностного натяжения ( $d\sigma/dc < 0$ ), называют поверхностно-активными (ПАВ); вещества, вызывающие повышение поверхностного натяжения ( $d\sigma/dc > 0$ ), называют поверхностно-инактивными.

Для ПАВ адсорбция положительна ( $\Gamma > 0$ ), т.е. их концентрация в поверхностном слое выше объемной; для поверхностно-инактивных – адсорбция отрицательна ( $\Gamma < 0$ ), их концентрация в поверхностном слое ниже, чем в объеме.

Зависимости  $\sigma(c)$  и  $\Gamma(c)$  (при  $T = const$ ) называются изотермами поверхностного натяжения и адсорбции соответственно.

Изотерма адсорбции  $\Gamma(c)$  может быть рассчитана по уравнению Гиббса, если известна зависимость  $\sigma(c)$ .

Для ряда водорастворимых ПАВ (карбоновые кислоты) Б.Шишковским было дано эмпирическое уравнение изотермы поверхностного натяжения:

$$\sigma(c) = \sigma_0 - b \ln(Ac + 1), \quad (2)$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение чистого растворителя,  $b$  – постоянная для гомологического ряда, константа  $A$  увеличивается в 3÷3,5 раза при переходе к каждому последующему гомологу.

Изотермы  $\sigma(c)$  могут быть достаточно просто получены из измерений поверхностного и межфазного натяжения на легкоподвижных границах раздела фаз: Ж – Г и Ж<sub>1</sub> – Ж<sub>2</sub>. Для границ раздела Т – Ж и Т – Г нет надежных методов подобных измерений. Для таких границ  $\Gamma(c)$  находят иным способом.

Для описания адсорбции на твердой поверхности из газовой фазы И.Ленгмюром было предложено уравнение, выведенное из молекулярно-кинетических соображений и устанавливающее связь адсорбции  $\Gamma$  с концентрацией  $c$  в явном виде:

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{Ac}{Ac+1} = \Gamma_m \frac{c}{c+\alpha}, \quad (3)$$

где  $\Gamma_m$  – максимальное значение адсорбции, соответствующее плотной упаковке

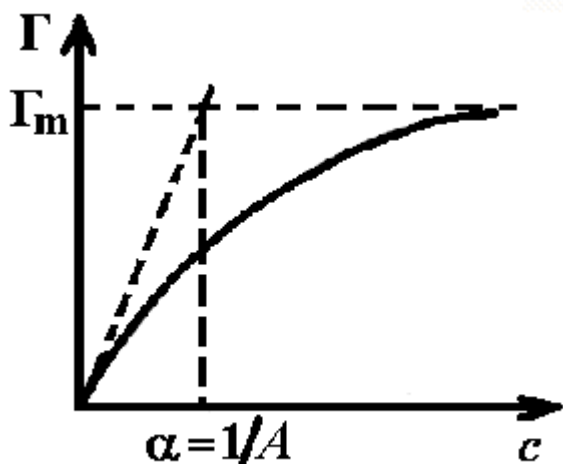


Рис. I-3.

адсорбированных молекул в монослое;  $1/\alpha = A$  – адсорбционная активность, равная отношению констант скоростей адсорбции  $k_a$  и десорбции  $k_d$ . Адсорбционная активность определяет крутизну изотермы  $\Gamma(c)$  (рис. I-3).

Значения  $\Gamma_m$  позволяют определить размеры асимметричных молекул ПАВ –

площадь поперечного сечения  $s_1$  и осевую длину  $\delta$ :

$$s_1 = \frac{1}{\Gamma_m N_A} \quad (4)$$

и

$$\delta = \frac{\Gamma_m M}{\rho} \quad (5)$$

( $N_A$  - число Авогадро,  $M$  и  $\rho$  - молекулярная масса и плотность ПАВ соответственно).

Уравнение Ленгмюра применимо для описания адсорбции из раствора как на твердой, так и на жидкой поверхности. Основанием для этого является полная аналогия этого уравнения с уравнением, полученным комбинированием уравнения Гиббса с продифференцированным уравнением Шишковского:

$$\Gamma = \frac{b}{RT} \cdot \frac{Ac}{Ac+1}$$

Отсюда следует расшифровка констант в уравнении Шишковского:

$$b = RT\Gamma_m \quad \text{и} \quad A = k_a/k_d.$$

Уравнение Ленгмюра может быть преобразовано в уравнение прямой:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{c}{\Gamma_m} + \frac{1}{A\Gamma_m} \quad (6)$$

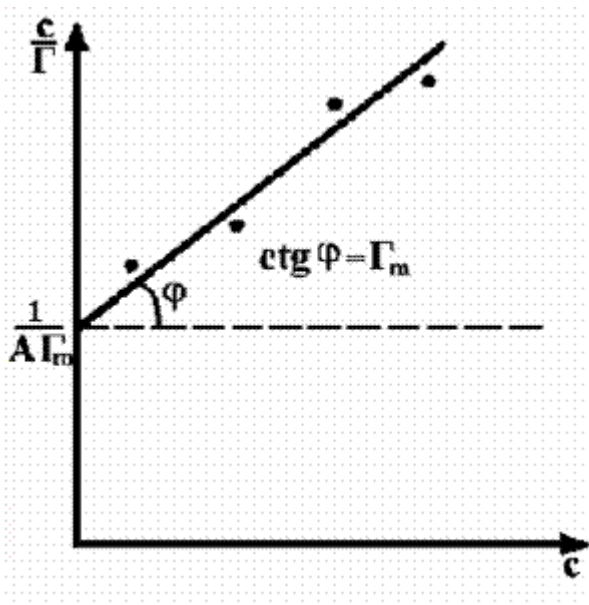


Рис. I-4.

Котангенс угла наклона прямой  $c/\Gamma - c$  (с учетом размерности величин) равен  $\Gamma_m$ , отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, равен  $1/(A \cdot \Gamma_m)$  (рис. I-4). Это позволяет на основании измерений поверхностного натяжения водных растворов ПАВ рассчитать по уравнению Гиббса изотерму адсорбции  $\Gamma(c)$  на границе раствор-воздух, а используя уравнение Ленгмюра, определить значения  $\Gamma_m$ ,  $s_1$  и  $\delta$ .



Адсорбция ПАВ из раствора на твердом адсорбенте в расчете на единицу его массы ( $\Gamma^*$ , моль/г) может быть найдена по разности концентраций до и после адсорбции как:

$$\Gamma^* = \frac{(c_0 - c_{\text{равн}})V}{m}, \quad (7)$$

где  $c_0$  и  $c_{\text{равн}}$  - исходная и равновесная (после установления адсорбционного равновесия) концентрации ПАВ в объеме раствора,  $V$  - объем раствора,  $m$  - навеска адсорбента.

По уравнению (6) можно графическим способом найти значение предельной адсорбции  $\Gamma_m^*$  на поверхности твердого адсорбента. Используя ранее рассчитанные значения площади поперечного сечения  $s_1$  молекул ПАВ или значения предельной адсорбции  $\Gamma_m$  на границе раствор – воздух, можно определить величину удельной поверхности адсорбента ( $S_{\text{уд}}$ , м<sup>2</sup>/г) как

$$S_{\text{уд}} = \Gamma_m^* \cdot N_A \cdot s_1 = \Gamma_m^* / \Gamma_m. \quad (8)$$

Удельная поверхность является важной характеристикой твердых адсорбентов, во многом определяющей масштабы адсорбционных и обменных процессов, протекающих в природных дисперсных системах - почвах, грунтах, горных породах.

### **Работа 1. Адсорбция из растворов**

Цель работы: на основе измерения поверхностного натяжения растворов ПАВ и полученной зависимости  $\sigma(c)$  рассчитать:

- изотерму адсорбции ПАВ на границе раствор – воздух;
- изотерму адсорбции на границе твердый адсорбент – раствор;
- размеры молекул ПАВ;
- удельную поверхность адсорбента.

Порядок выполнения работы:

1. Тщательно вымыть полученную у лаборанта стеклянную посуду хромовой смесью, ополоснуть водопроводной, а затем несколько раз дистиллированной водой, поскольку точность измерений поверхностного натяжения сильно зависит

от присутствия поверхностно-активных загрязнений.

2. Приготовить в 6 колбах по 30 мл растворов №№ 6÷11 по приводимой ниже таблице разбавлений.

№№ растворов	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Объем исходного раствора ПАВ, мл	1	1,3	1,8	2,5	3,5	5	7,5	10	15	20	30
Объем воды, мл	29	28,7	28,2	27,5	26,5	25	22,5	20	15	10	-

3. Взвесить 6 навесок активированного угля. Величина навески для исследуемых ПАВ указана в Приложении.

4. Навески поместить в колбы с растворами ПАВ, установить колбы в аппарат для встряхивания, перемешать 10 минут и оставить до начала измерения не менее, чем на 1,5 часа для достижения равновесного значения адсорбции. В течение этого времени периодически (раз в 20 - 30 мин.) взбалтывать содержимое колб.

5. В 11-ти колбах приготовить по 30 мл растворов №№ 1÷11.

6. Измерить поверхностное натяжение растворов №№ 1÷11 (как описано ниже). Данные занести в табл.1 (см. ниже).

7. По истечении 1,5 часов после добавления угля в растворы ПАВ отфильтровать раствор от угля и измерить поверхностное натяжение фильтратов. Данные занести в табл.1 (см. ниже).

Измерение поверхностного натяжения растворов ПАВ проводится методом максимального давления пузырька воздуха. Этот метод основан на измерении максимального значения капиллярного давления  $P_{\sigma} = 2\sigma/r$ , возникающего при образовании на срезе капилляра пузырька воздуха сферической формы. По мере увеличения объема пузырька радиус его кривизны  $r$  сначала уменьшается, достигая своего минимального значения, равного радиусу капилляра  $r_0$ , затем увеличивается. Соответственно этому, капиллярное давление сначала растет, а после достижения своего максимального значения при  $r_{\min} = r_0$  уменьшается.

Метод чаще всего используется как относительный, и поверхностное натяжение исследуемой жидкости определяется из отношения значений максимальных давлений пузырька в исследуемой  $P$  и в эталонной жидкости  $P_3$ :

$$\sigma = \sigma_3 P/P_3, \quad (9)$$

где  $\sigma_3$  - поверхностное натяжение эталонной жидкости.

Принципиальная схема прибора для измерения поверхностного натяжения с помощью датчика измерения максимального давления МП-1 показана на рис. I-5.

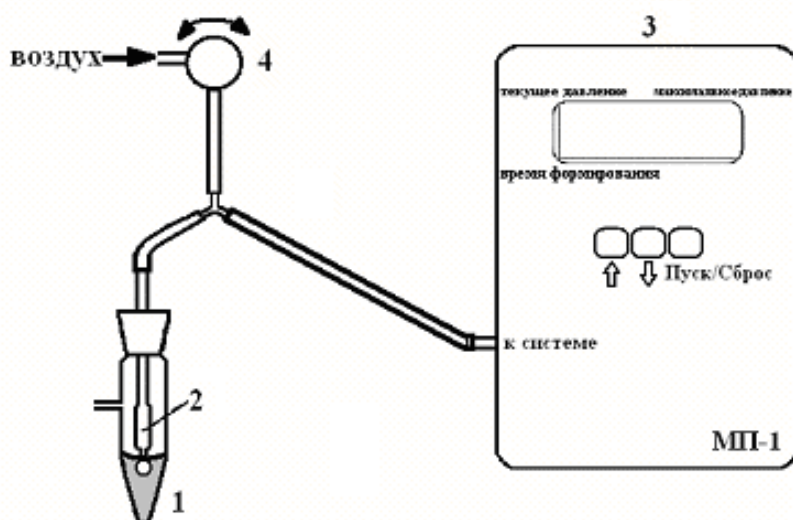


Рис. I-5.

Основная часть измерительной ячейки (1) – капилляр (2), срез которого касается поверхности исследуемой жидкости, налитой в пробирку с боковым отводком. Внутри капилляр при соединении его с источником сжатого воздуха создается избыточное по отношению к пространству над жидкостью давление. Максимальное давление, при котором из капилляра в жидкость выдавливается пузырёк воздуха, измеряется с помощью микропроцессорного блока МП-1 (3).

Порядок измерений:

1. Включить в сеть адаптер измерительного блока. Перед началом работы необходимо прогреть прибор в течение 10 мин.
2. В пробирку с боковым отводком (1) (рис. I-5) налить **эталонную жидкость – дистиллированную воду**. Пробирку плотно закрыть резиновой пробкой с капилляром (2). **При этом срез капилляра должен только коснуться поверхности жидкости.**
3. Подсоединить капилляр к системе подачи воздуха.

4. Провести калибровку нуля на приборе нажатием кнопки «**Пуск/Сброс**». При этом время формирования пузырька воздуха должно быть не менее 5 секунд (на приборе это отвечает значению 20). В противном случае с помощью микрокрана (4) (рис. I-5) добиться требуемого времени формирования пузырька и повторно нажать кнопку «**Пуск/Сброс**».
5. Перейти в режим измерения и регистрации максимального давления (на шкале прибора появляется буква *R*).
6. Записать не менее 10 значений максимального давления и усреднить результаты измерений. Данные занести в табл.1.
7. Аналогичным образом провести измерения для всех исследуемых растворов, начиная с раствора с наименьшей концентрации. Перед каждым последующим измерением проверять время формирования пузырька воздуха и нажимать кнопку «**Пуск/Сброс**» для калибровки нуля.

Обработка результатов измерений возможна двумя способами:

**1-ый способ.**

Графическое дифференцирование.

1. Рассчитать значения поверхностного натяжения на границе раствор ПАВ – воздух по формуле (9). Значения поверхностного натяжения эталонной жидкости приведены в Приложении.
2. Построить в крупном масштабе изотерму поверхностного натяжения  $\sigma(c)$ .
3. Рассчитать адсорбцию  $\Gamma$  на границе раствор – воздух при разных концентрациях ПАВ. Для этого удобно воспользоваться графическим методом. К кривой  $\sigma(c)$  в разных точках провести 6-8 касательных и продолжить их до пересечения с осью ординат (рис. I-6).

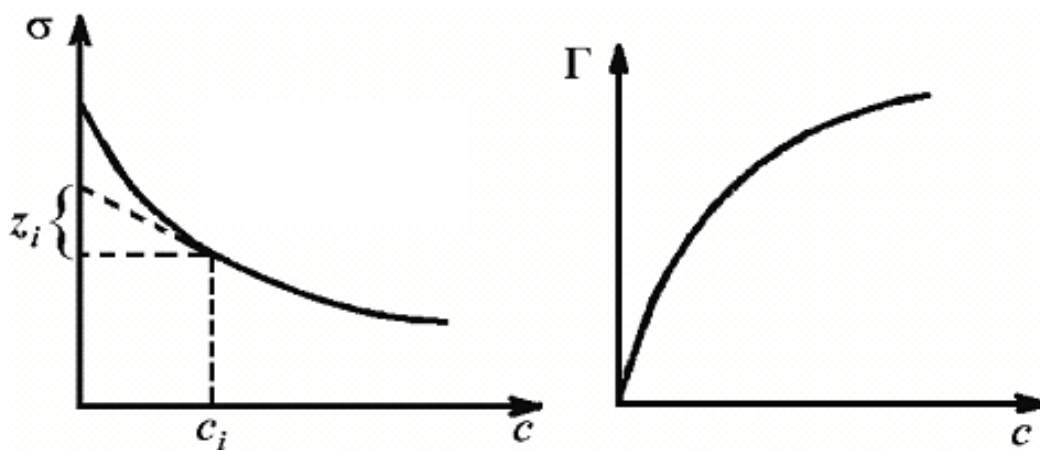


Рис. I-6.

Через точки, к которым построены касательные, провести прямые параллельно оси абсцисс также до пересечения с осью ординат. Адсорбцию рассчитать по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = \frac{c}{RT} \cdot \left(-\frac{d\sigma}{dc}\right) = \frac{z}{RT}$$

где  $z = c(-d\sigma/dc)$ .

Значения  $\Gamma$  занести в табл. 1.

Таблица 1

Данные для построения изотерм поверхностного натяжения и адсорбции на границе раствор ПАВ – воздух

№№ р-ра	c, моль/л	Показания прибора	σ, мДж/м <sup>2</sup>	z, мДж/м <sup>2</sup>	Γ, моль/м <sup>2</sup>	c / Γ, м <sup>2</sup> /л

4. Построить изотерму адсорбции  $\Gamma(c)$ .

5. По уравнению (6) рассчитать предельную адсорбцию  $\Gamma_m$ . Для этого рассчитать значения  $c / \Gamma$  и внести в табл.1. Построить график зависимости  $c / \Gamma$  от  $c$  (рис. I-4).

4). Котангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс определяет  $\Gamma_m$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $1/\Gamma_m$ , откуда можно найти значение

адсорбционной активности  $A$ .

7. Используя формулы (4) и (5), рассчитать значения  $s_1$  и  $\delta$ .

8. Определить равновесную концентрацию  $c_{\text{равн}}$ , установившуюся после адсорбции ПАВ на угле, по измеренным значениям поверхностного натяжения фильтратов, используя в качестве градуировочной кривой изотерму  $\sigma(c)$  для растворов ПАВ, полученную в первой части работы. Данные записать в табл.2.

9. Рассчитать значения адсорбции  $\Gamma^*$  на твердом адсорбенте по формуле (7) и занести в табл. 2.

Таблица 2

Данные для построения изотермы адсорбции ПАВ  
на границе раствор – твердый адсорбент

№№ р-ра	$c_0$ , моль/л	Показания прибора,	$\sigma$ фильтрата, мДж/м <sup>2</sup>	$c_{\text{равн}}$ , моль/л	$\Gamma^*$ , моль/г	$c_{\text{равн}} / \Gamma^*$ , м <sup>2</sup> /л

10. Построить зависимость  $c_{\text{равн}} / \Gamma^*(c_{\text{равн}})$  и способом, описанным выше, определить предельную адсорбцию ПАВ на угле  $\Gamma_m^*$ .

11. По формуле (8) рассчитать удельную поверхность ( $S_{\text{уд}}$ ) активированного угля.

12. Результаты представить в виде графиков:  $\sigma(c)$ ,  $\Gamma(c)$ ,  $c / \Gamma(c)$ ,  $\Gamma^*(c_{\text{равн}})$ ,  $c_{\text{равн}} / \Gamma^*(c_{\text{равн}})$  и записать значения параметров молекул ПАВ ( $s_1$  и  $\delta$ ) и удельной поверхности адсорбента ( $S_{\text{уд}}$ ).

## 2-ой способ.

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

1. В программе *Microsoft Excel* создать таблицу.

№ р-ра	$c$ , моль/л	$\ln c$	$\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup>	$\sigma_p$ , Дж/м <sup>2</sup>	$(\sigma - \sigma_p)^2$ , (Дж/м <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	$-d\sigma_p/dc$ , Дж·л/м <sup>2</sup> ·моль	$\Gamma$ , моль/м <sup>2</sup>	$c/\Gamma$ , м <sup>2</sup> /л
вода	0	–						
1								
...								
11								
Целевая ячейка $\Sigma(\sigma - \sigma_p)^2$								

2. Для исследованного ПАВ построить изотерму поверхностного натяжения  $\sigma(\ln c)$ .

3. Известно, что уравнение Шишковского (2) для области больших концентраций записывается в виде:

$$\sigma = \sigma_0 - b \ln(Ac) = \sigma_0 - b \ln A - b \ln c = C_1 - b \ln c, \quad (10)$$

где  $C_1 = \sigma_0 - b \ln A$ ;  $A$  и  $b$  – константы уравнения Шишковского. Для оценки  $A$  и  $b$  в области высоких концентраций выбрать 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.

Значение  $A$  рассчитывается из соотношения:

$$A = \exp\left(\frac{\sigma_0 - C_1}{b}\right). \quad (11)$$

Таким образом **примерные** значения констант  $b$  и  $A$  в уравнении Шишковского находят из линейного участка изотермы  $\sigma(\text{In}c)$  в области больших концентраций по уравнениям (10) и (11), соответственно. Найденные примерные значения  $b$  и  $A$  занести в две отдельные ячейки (ячейки с варьируемыми параметрами).

4. Точные значения констант  $b$  и  $A$  рассчитываем следующим образом:

а) На основе полученных примерных значений  $b$  и  $A$  рассчитать по уравнению Шишковского (2) значения поверхностного натяжения  $\sigma_p$  всех исследованных растворов ПАВ.

б) Рассчитать квадраты разности экспериментальных и рассчитанных по уравнению Шишковского значений поверхностного натяжения  $(\sigma - \sigma_p)^2$ , занести их в таблицу в соответствующий столбец.

в) Найти сумму значений этих квадратов  $\sum_c (\sigma - \sigma_p)^2$  для всех исследованных концентраций. Эта сумма находится в соответствующей ячейке под данным столбцом.

г) В режиме «сервис» («данные») воспользоваться опцией «поиск решения». В качестве *целевой* выбрать ячейку  $\sum_c (\sigma - \sigma_p)^2$ . 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» найти оптимальные значения констант  $b$  и  $A$ . Таким образом методом наименьших квадратов получают точные значения констант  $b$  и  $A$  уравнения Шишковского.

5. Построить на одном графике изотермы  $\sigma(c)$  и  $\sigma_p(c)$  для водных растворов исследованного ПАВ на границе с воздухом. Экспериментальные данные обозначить точками, а расчетные – сплошными линиями.

6. Сопоставить экспериментальные и расчетные данные.



7. По уравнению Гиббса (1) рассчитать адсорбцию ( $\Gamma$ ) ПАВ на границе раствор – воздух при различных концентрациях. Для этого с помощью дифференцирования уравнения Шишковского находят производную  $-d\sigma_p/dc$ :

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

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

8. Для оценки предельной адсорбции  $\Gamma_m$  построить график  $c/\Gamma(c)$ , соответствующий линейной форме уравнения Ленгмюра:

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

9. Найти *линию тренда (линейную)*, то есть линейное уравнение, хорошо описывающее данную функцию. Значение предельной адсорбции  $\Gamma_m$  рассчитать как обратную величину численного коэффициента при  $c$ .

10. Рассчитать параметры молекулы ПАВ  $s_1$  и  $\delta$  по уравнениям (4) и (5), соответственно.

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

№ р-ра	$c$ , моль/л	$\sigma_y$ , Дж/м <sup>2</sup>	$c_{равн}$ , моль/л	$\Gamma^*$ , моль/г	$c_{равн}/\Gamma^*$ , г/л
6					
...					
11					

1. Рассчитать значения поверхностного натяжения  $\sigma_y$  отфильтрованных от угля растворов ПАВ (растворы №№ 6-11).

2. Поскольку после установления адсорбционного равновесия концентрация ПАВ в фильтрате оказывается меньше исходной концентрации раствора ПАВ, найти значения  $c_{\text{равн}}$  можно по рассчитанным значениям поверхностного натяжения отфильтрованных растворов  $\sigma_y$ , используя построенную изотерму  $\sigma(c)$  для границы с воздухом в качестве градуировочной кривой. Значения  $c_{\text{равн}}$  занести в таблицу.
3. Для каждой равновесной концентрации  $c_{\text{равн}}$  рассчитать адсорбцию на угле  $\Gamma^*$  по формуле (7).
4. Построить график  $c_{\text{равн}}/\Gamma^*$  от  $c_{\text{равн}}$ , найти *линию тренда (линейную)*. Значение предельной адсорбции ПАВ на угле  $\Gamma_m^*$  рассчитать как обратную величину численного коэффициента при  $c$ .
5. Определить удельную поверхность активированного угля  $S_{\text{уд}}$  по формуле (8).

## I.2. Смачивание твердых тел

Явление смачивания наблюдается при контакте жидкости с поверхностью твердого тела на воздухе или в среде другой жидкости; в последнем случае говорят об избирательном смачивании. Смачивание – весьма распространенное в природе и технике явление, имеющее важное значение для природных дисперсных систем (почв, грунтов, горных пород). Образующаяся при контакте трех фаз (Ж – Т – Г) система самопроизвольно стремится прийти в такое состояние, чтобы ее свободная поверхностная энергия отвечала минимальному значению.

$$F_s = \sum_i \sigma_i s_i = \min$$

В результате капля жидкости приобретает форму усеченной сферы с определенной для данных условий кривизной поверхности (рис. I-7).

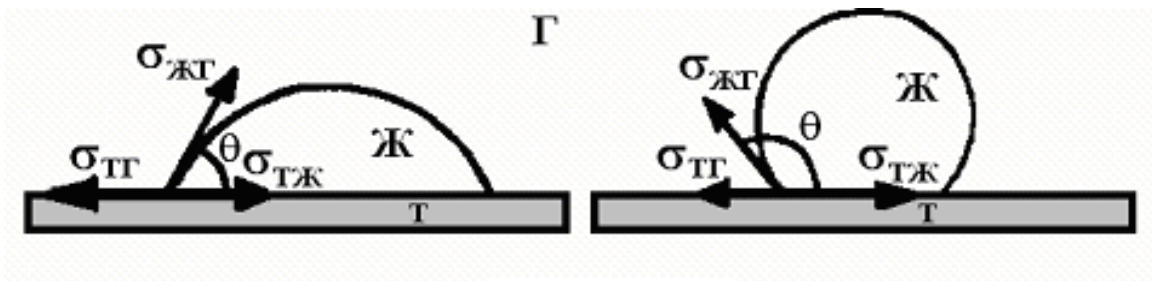


Рис. I-7.

Характеристикой (мерой) смачивания является краевой угол  $\theta$  между касательными, проведенными из точки 3-х фазного контакта, к поверхностям раздела Ж – Г и Т – Ж (угол отсчитывается в сторону жидкости). Краевой угол  $\theta$ , соответствующий равновесию системы, зависит от величин поверхностного натяжения на 3-х границах раздела фаз:  $\sigma_{ТГ}$ ,  $\sigma_{ТЖ}$ ,  $\sigma_{ЖГ}$ . Рассматривая поверхностное натяжение как силу, действующую по касательной к поверхности, для условия равновесия можно записать:

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos\theta,$$

или

$$\cos\theta = (\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}) / \sigma_{ЖГ}. \quad (12)$$

Уравнение (12) называется уравнением Юнга.

В зависимости от значений угла  $\theta$  различают следующие случаи:

- 1) острый краевой угол ( $\theta < 90^\circ$  и  $\cos\theta > 0$ ) соответствует смачиванию поверхности жидкостью;
- 2) тупой краевой угол ( $\theta > 90^\circ$  и  $\cos\theta < 0$ ) – несмачиванию;
- 3) равновесный краевой угол не устанавливается, и капля растекается в тонкую пленку – полному смачиванию или растеканию.

Как следует из уравнения Юнга, краевой угол  $\theta$  зависит от величин поверхностного натяжения твердого тела ( $\sigma_{ТГ}$ ) и жидкости ( $\sigma_{ЖГ}$ ), а также межфазного натяжения ( $\sigma_{ТЖ}$ ). Величины  $\sigma_{ТГ}$  и  $\sigma_{ЖГ}$  характеризуют молекулярное взаимодействие внутри фаз (когезию); величина  $\sigma_{ТЖ}$  зависит от межфазного взаимодействия, мерой которого является работа адгезии

$$W_A = \sigma_{ТГ} + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТЖ}.$$

Подстановка этого выражения в уравнение Юнга с учетом того, что  $2\sigma_{\text{ЖГ}} = W_{\text{К}}$ , дает:

$$\cos\theta = (W_{\text{К}} - \sigma_{\text{ЖГ}}) / \sigma_{\text{ЖГ}} = (2W_{\text{А}} - W_{\text{К}}) / W_{\text{К}}$$

и соответственно:

$$W_{\text{А}} = \sigma_{\text{ЖГ}}(1 + \cos\theta). \quad (13)$$

Это позволяет рассчитать энергию (работу) адгезии  $W_{\text{А}}$  жидкости к твердому телу на основании измерений  $\sigma_{\text{ЖГ}}$  и краевого угла  $\theta$ .

Отсюда следует, что термодинамическое условие смачивания или несмачивания жидкостью твердой поверхности определяется соотношением молекулярных взаимодействий внутри жидкой фазы и взаимодействий между жидкостью и твердым телом.

Несмачиванию отвечает условие:  $W_{\text{А}} < 1/2 W_{\text{К}}$ , смачиванию –  $1/2 W_{\text{К}} < W_{\text{А}} < W_{\text{К}}$ ; растеканию жидкости по твердому телу –  $W_{\text{А}} > W_{\text{К}}$ ; разность  $W_{\text{А}} - W_{\text{К}} = W_{\text{Р}}$  может рассматриваться как работа растекания.

Соответственно, хорошее смачивание и растекание возможны, когда энергия молекулярных взаимодействий между жидкостью и твердым телом оказывается соизмеримой с энергией взаимодействий внутри жидкости.

Поскольку работа адгезии отражает степень компенсации ненасыщенных молекулярных сил жидкости и твердого тела при их соприкосновении, величина  $\cos\theta$  отражают степень родственности ("фильности") поверхности твердого тела и жидкости. Поверхности, хорошо смачиваемые водой, называют гидрофильными, несмачиваемые – гидрофобными.

Изменить характер смачивания – гидрофобизовать или гидрофилизовать поверхность – можно путем ее модифицирования с помощью ПАВ при их адсорбции из растворов, подбирая ПАВ в соответствии с природой поверхности раздела фаз (правило уравнивания полярностей). Смачивание гидрофобной поверхности водой можно осуществить путем введения ПАВ в воду.

## **Работа 2. Влияние адсорбционных слоев ПАВ на смачивание твердых тел**

Цель работы: изучение влияния адсорбционных слоев ПАВ на смачивание твердых поверхностей методом измерения краевых углов.

При измерениях краевого угла смачивания большое значение имеет чистота пластинок, шприцов и посуды, так как случайные загрязнения могут существенно изменить величину угла  $\theta$ . Поэтому пластинки необходимо брать только пинцетом за ребро или угол; использовать разные шприцы для воды и растворов ПАВ; при смене раствора шприц хорошо промывать; лабораторная посуда и шприцы должны быть тщательно вымыты (посуда должна быть высушена, если используются растворы с органическими растворителями).

### **Влияние адсорбционных слоев ПАВ на смачивание гидрофильной поверхности (гидрофобизация твердой поверхности).**

В работе используются алюминиевые пластинки, предварительно прокипяченные в воде для гидроксирования их поверхности.

#### Порядок выполнения работы:

1. Выровнять алюминиевые пластинки, используя ручной пресс.
2. На каждую пластинку нанести каплю дистиллированной воды, используя для этого шприц, предназначенный для воды. Отобрать 6-8 пластинок, на которых капля воды растекается. После этого тщательно высушить поверхность пластинок, используя фильтровальную бумагу.
3. Тщательно вымыть и высушить посуду.
4. Приготовить серию растворов стеариновой кислоты в гептане по таблице разбавлений:

№ бюкса	V р-ра стеариновой кислоты	V гептана, мл
1	5 мл 0,1% р-ра	0
2	2 мл р-ра №1	8
3	0,5 мл р-ра №2	9,5

4	2 мл р-ра №3	2
5	2 мл р-ра №4	2
6	2 мл р-ра №5	2

5. В каждый раствор поместить по одной из отобранных пластинок.
6. Выдержать пластинки в растворах ПАВ 15-20 мин. для установления адсорбционного равновесия. По истечении указанного времени пластинки вынуть из раствора и высушить. Чтобы при этих операциях не повредить образовавшийся адсорбционный слой, необходимо взять пластинку только пинцетом за ребро или угол и положить наклонно на стеклянную палочку, подложив под нее фильтровальную бумагу.
7. Сушить пластинки под лампой в течение 15-20 мин.
8. Измерить краевые углы смачивания водой поверхности высушенных пластинок. Данные записать в таблицу 1 (см. ниже).

**Измерение краевых углов смачивания с помощью компьютерного анализа видеозображения капли.**

Описание установки. Установка представляет собой горизонтальный микроскоп 1, оснащенный видеокамерой 2, соединенной с компьютером 3 (рис. I-8).

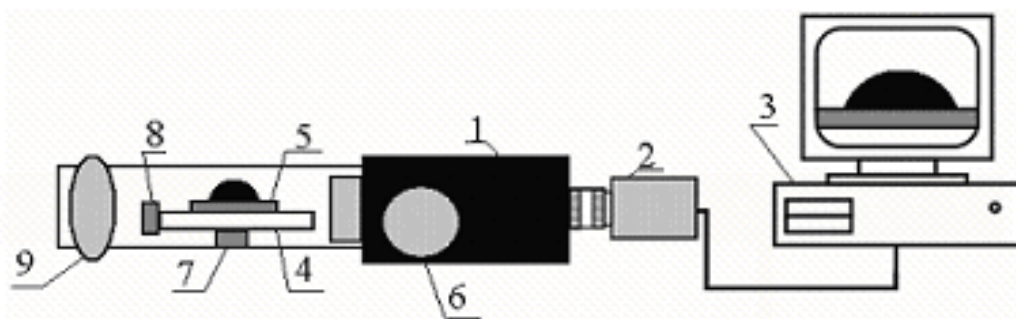


Рис. I-8.

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).

Порядок измерений:

1. Исследуемую пластину поместить на держатель 4.
2. Включить компьютер, запустить программу *iuVCR* (ярлык на рабочем столе), затем клавишу **Просмотр**. При помощи винтов 6 и 7 вводят изображение пластины в поле захвата видеоизображения.
3. На конце иглы шприца сформировать каплю исследуемой жидкости и касаясь ею поверхности пластины, поместить каплю на пластинку ближе к краю, обращенному к объективу. Объем капли не должен превышать 2 мкл, чтобы ее изображение целиком помещалось на экране.
4. Отрегулировать освещение капли с помощью зеркала 9. Вращая винты 6, 7 и 8, добиться наиболее резкого изображения капли и поверхности пластины на экране.
5. Сфотографировать каплю, для чего нажать на клавишу **СНИМОК** и записать файл с видеоизображением капли (с расширением «.bmp») в соответствующую папку.
6. Повторить методику получения видеоизображения капли для всех исследуемых систем и выключить программу *iuVCR*.
7. Для измерения краевых углов используют сохраненные видеоизображения.
8. Запустить программу «*Promer*» (ярлык находится на рабочем столе).
9. Нажать на клавишу **Открыть bmp** (в верхней части окна программы) и открыть созданный ранее файл.
10. Нажать клавишу **Краевые углы** и открыть новое окно.
11. В нижней части нового окна нажать клавишу **Базовая точка**. Подвести курсор к точке, соответствующей контакту трех фаз: твердое тело–жидкость–газ, и нажатием левой клавиши мыши зафиксировать базовую точку – вершину краевого угла. На экране появляется желтая точка.
12. Нажать клавишу **Базовая линия**. На экране от базовой точки провести желтый луч, совпадающий с поверхностью жидкость/твердое тело. Луч проводят при

нажатой левой клавише мыши, а фиксируют его положение вторичным нажатием клавиши.

13. Нажать кнопку Верхняя касательная. При нажатой левой клавише мыши провести касательную к поверхности жидкость/газ из базовой точки. Зафиксировать положение линии вторичным нажатием клавиши.

14. В поле желтого цвета внизу окна появляется значение краевого угла, которое занести в рабочую тетрадь.

15. Измерения провести с обеих сторон капли ( $\theta_{\text{лев}}$  и  $\theta_{\text{прав}}$ ). При ошибке в нанесении базовой точки, проведении базовой линии или касательной нажать на клавишу Полный сброс и повторить процедуру измерения краевых углов.

16. После проведения анализа одного видеоизображения, закрыть рабочее окно и перейти из режима измерения краевых углов в основное окно программы. Повторяют процедуру измерения краевых углов для остальных файлов, содержащих видеоизображения капель.

17. После обработки всех сохраненных изображений капель выйти из программы «*Promer*».

### **Влияние адсорбционных слоев на смачивание гидрофобной поверхности (гидрофилизация твердой поверхности).**

Работа выполняется на образцах полимера (политетрафторэтилена).

1. Тщательно вымыть стеклянную посуду.

2. Приготовить серию растворов ПАВ (органический спирт по указанию преподавателя) по таблице разбавлений в работе 2.

3. На поверхность полимерной пластинки нанести каплю дистиллированной воды, используя шприц для воды, и измерить краевой угол, описанным выше способом. Полученное значение при  $c_{\text{ПАВ}} = 0$  занести в табл.1.

4. Измерить краевые углы смачивания поверхности полимера каплями приготовленных растворов ПАВ. Необходимо наносить капли шприцом для растворов ПАВ и начинать с раствора с наименьшей концентрацией. Перед нанесением капли раствора ПАВ большей концентрации необходимо промыть шприц этим раствором. Прежде, чем начинать измерения, необходимо выждать



примерно 2 мин. после нанесения капли раствора для установления адсорбционного равновесия. Данные измерений занести в табл. 1.

#### Обработка полученных результатов

1. Рассчитать среднее значение краевого угла  $\theta_{\text{ср}}$  для каждой концентрации. Первым в таблицу записать значение краевого угла воды на исходной поверхности пластинок, что соответствует нулевой концентрации ПАВ ( $c_{\text{ПАВ}} = 0$ ).
2. По полученным данным построить изотерму смачивания, откладывая по оси абсцисс концентрацию ПАВ ( $c_{\text{ПАВ}}$ ), а по оси ординат – значение  $\cos \theta_{\text{ср}}$ . Изотерма должна начинаться из точки, соответствующей  $\cos \theta$  для воды на исходных (не обработанных) пластинках, т.е. при  $c_{\text{ПАВ}} = 0$ .
3. По уравнению (13) рассчитать значения работы адгезии  $W_A$ . Данные занести в таблицу 1.

Таблица 1.

Данные для построения изотерм смачивания твердой поверхности

$c_{\text{ПАВ}}$	$\theta_{\text{лев}}$	$\theta_{\text{прав}}$	$\theta_{\text{ср}}$	$\cos \theta_{\text{ср}}$	$W_A$
0					

4. Объяснить полученные результаты.

## II. ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

При контакте твердой поверхности с раствором электролита на границе раздела фаз возникает разность потенциалов: поверхность приобретает заряд, а в растворе у поверхности концентрируются заряды (ионы) противоположного знака. Такое пространственное разделение зарядов вблизи поверхности приводит к образованию двойного электрического слоя (ДЭС).

Основные причины возникновения ДЭС могут быть разные, в том числе:

- 1) адсорбция ионов на исходно незаряженной поверхности за счет специфических взаимодействий, например ионов, способных достраивать кристаллическую решетку твердой фазы или изоморфных им;
- 2) диссоциация молекул твердой фазы, расположенных на поверхности, например, диссоциация поликремневых и алюмополикремневых кислот, образующихся за счет поверхностной гидратации силикатов и алюмосиликатов при контакте с водой;
- 3) переход ионов из одной фазы в другую при установлении электрохимического равновесия, например, зарядение пластинки серебра в **разбавленном** растворе  $\text{AgNO}_3$  за счет перехода ионов  $\text{Ag}^+$  из металла в раствор;
- 4) поляризация поверхности за счет внешнего источника тока, например, поверхностей металлов и электропроводящих полимеров.

Первые два случая характерны для природных дисперсных систем.

ДЭС состоит из слоя потенциалоопределяющих ионов, закрепленных на поверхности и сообщающих ей потенциал  $\varphi_0$ , и противоионов, расположенных в жидкой среде вокруг заряженной поверхности. При этом часть противоионов находится максимально близко к поверхности, образуя плотную часть ДЭС – плотный слой, а остальные распределены диффузно и образуют диффузный слой (диффузную часть ДЭС) (рис. II-1).



Рис. II-1.

Образование плотного слоя связано с наличием кулоновских и адсорбционных сил, действующих между потенциалопределяющими ионами и противоионами на расстоянии порядка удвоенного радиуса иона. Образование диффузного ("размытого") слоя противоионов обусловлено тем, что наряду с кулоновским взаимодействием, стремящимся приблизить противоионы к поверхности, существует тепловое движение, стремящееся распределить ионы в растворе равномерно. Концентрация противоионов вблизи поверхности оказывается повышенной и постепенно спадает по мере удаления от нее, в результате чего образуется диффузный слой противоионов толщиной  $\delta$ . По Гуи и Чепмену, концентрация ионов в ДЭС подчиняется закону Больцмана:

$$n_i(x) = n_{i0} \exp(-W_i/kT),$$

где  $W_i$  - работа электрических сил, пропорциональная величине заряда иона  $z_i e$  ( $e$  - заряд электрона,  $z_i$  - количество зарядов),  $kT$  - энергия теплового движения,  $n_{i0}$  - количество ионов в объеме раствора. В результате в ДЭС происходит падение потенциала от значения  $\varphi = \varphi_0$  (на поверхности) до  $\varphi = 0$  в объеме раствора (рис. II-2).

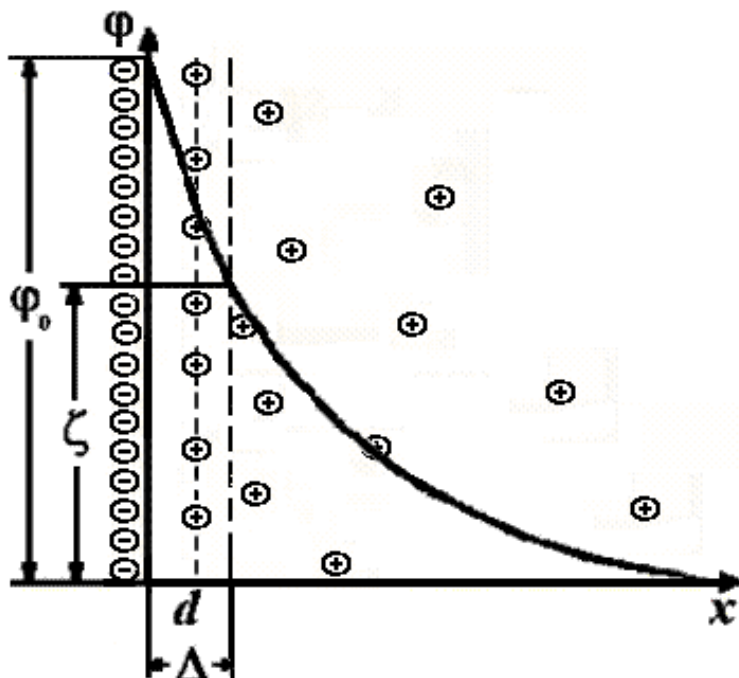


Рис. П-2.

В плотной части двойного слоя толщиной  $d$  (рис. П-2) происходит линейное падение потенциала (как в плоском конденсаторе), а в диффузном слое – зависимость  $\varphi(x)$  имеет экспоненциальный характер. Резкость спада потенциала  $\varphi(x)$  и, соответственно, толщина диффузного слоя  $\delta$ , существенно зависят от

концентрации электролита в объеме  $c_0$ , температуры  $T$  и величины заряда противоиона  $ze$ . При увеличении концентрации  $c_0$  и заряда ("валентности") ионов  $z$  наблюдается более резкий спад потенциала  $\varphi(x)$ , и толщина диффузного слоя уменьшается.

Пространственное разделение зарядов на границе раздела фаз обуславливает ряд характерных свойств дисперсных систем, в частности, возникновение в них электрокинетических явлений.

Суть этих явлений состоит либо во взаимном смещении фаз, сопровождающемся переносом массы вещества, под действием внешнего электрического поля (прямые явления), либо в возникновении в системе токов и потенциалов в результате механического движения фаз относительно друг друга (обратные явления). К прямым явлениям относятся электрофорез – движение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды, и электроосмос – движение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы. К обратным явлениям относятся возникновение токов и потенциалов при седиментации частиц и при протекании дисперсионной среды через пористую перегородку.

Теория электрокинетических явлений связывает скорость взаимного смещения фаз (или величину возникающих токов и потенциалов) с

электрокинетическим, или  $\zeta$ (дзета)–потенциалом. Этот потенциал возникает на границе скольжения между тонким структурированным слоем воды  $\Delta$  (рис. П-2), существующим вокруг частиц дисперсной фазы, достаточно прочно связанным с ней силами адгезии и включающим часть противоионов, и остальным (свободным) объемом дисперсионной среды.

Скорость  $V$  смещения фаз под действием внешнего поля с напряженностью  $E$  в среде с вязкостью  $\eta$  и диэлектрической постоянной  $\epsilon$  описывается уравнением Гельмгольца-Смолуховского:

$$V = \frac{\epsilon \epsilon_0 E \zeta}{\eta}, \quad (14)$$

где  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная, равная  $8,8 \cdot 10^{-12}$  Ф/м,  $\zeta$ – электрокинетический потенциал.

Это уравнение позволяет рассчитать  $\zeta$ -потенциал на основании измерения скорости электрофореза (или электроосмоса). Заряд коллоидной частицы – независимой кинетической единицы в процессе электрофореза – одноименен по знаку и пропорционален по величине  $\zeta$ -потенциалу; как и  $\zeta$ -потенциал, он

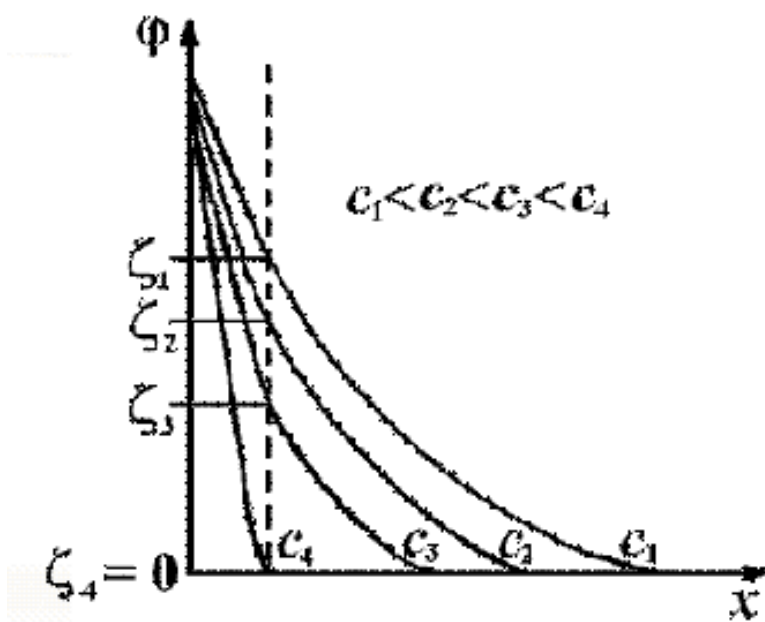


Рис. П-3.

зависит от условий получения золя и чувствителен к изменению концентрации и типу электролита. Как уже отмечалось выше, с увеличением концентрации электролита в объеме дисперсионной среды сокращается толщина диффузного слоя

противоионов, в результате уменьшается  $\zeta$ -потенциал (рис. П-3) и, соответственно, скорость электрофореза.

По своему влиянию на ДЭС все электролиты делятся на две группы:

- индифферентные (не влияющие на  $\varphi_0$ -потенциал, но изменяющие  $\zeta$ -потенциал);
- неиндифферентные (изменяющие как  $\varphi_0$ -потенциал, так и  $\zeta$ -потенциал).

Влияние индифферентных электролитов тем значительнее, чем выше заряд и больше радиус того иона электролита, который имеет такой же знак заряда, как и противоионы в ДЭС. С увеличением радиуса ионов увеличивается их адсорбционный потенциал и возрастает возможность ближе подойти к поверхности (войти в плотную часть ДЭС) при той же концентрации в объеме. При этом  $\zeta$ -потенциал уменьшается вплоть до 0. Состояние системы, при котором  $\zeta = 0$ , называется изоэлектрическим; в этом случае движение коллоидных частиц в электрическом поле прекращается, т.е. скорость электрофореза равна нулю.

При введении неиндифферентных электролитов, которые снижают  $\varphi_0$ -потенциал, и некоторых индифферентных электролитов, содержащих противоионы, способные к сильной адсорбции в плотном слое ДЭС, увеличение их концентрации может привести к перезарядке коллоидных частиц, изменению знака  $\zeta$ -потенциала и направления электрофореза на противоположное.

К таким индифферентным электролитам относятся электролиты, содержащие многовалентные неорганические и крупные органические ионы с большим адсорбционным потенциалом. По отношению к золям с отрицательно заряженными частицами это электролиты с катионами  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ; по отношению к золям с положительно заряженными частицами такую же роль выполняют электролиты с крупными многовалентными анионами. Благодаря высокому адсорбционному потенциалу такие противоионы способны войти в плотную часть ДЭС в сверхэквивалентном (по отношению к потенциалопределяющим ионам) количестве. Это приведет в соответствии с принципом электронейтральности к замене противоионов в диффузном слое на ионы другого знака. В результате происходит перестройка ДЭС (рис. П-4), при которой  $\varphi_0$ -потенциал остается постоянным, а  $\zeta$ -потенциал изменяет знак на противоположный.

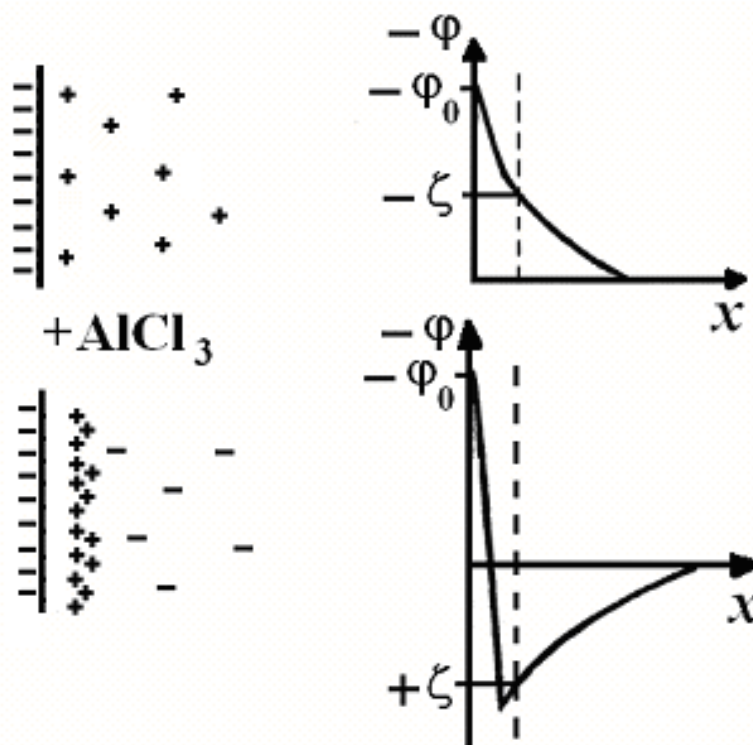


Рис. П-4.

### Работа 3. Исследование электрофореза золей

Цель работы: определение знака заряда коллоидных частиц и электрокинетического потенциала в золе.

Порядок выполнения работы:

Первая часть. Определение знака заряда коллоидных частиц золя.

1. Приготовить в двух чашках Петри два золя **AgI**, используя конденсационный метод получения дисперсных систем:

**1-й золь** приготовить путем добавления по каплям из бюретки 9 мл 0,01 н раствора **KI** к 10 мл 0,01 н раствора **AgNO<sub>3</sub>**;

**2-й золь** – прибавлением по каплям из бюретки 9 мл раствора **AgNO<sub>3</sub>** к 10 мл раствора **KI**.

2. Определить знак заряда коллоидных частиц в обоих золях, опуская в чашки Петри с золями металлические электроды и пропуская постоянный ток. У электрода, имеющего знак, обратный знаку заряда коллоидных частиц, наблюдается помутнение золя, вызванное концентрированием частиц и их коагуляцией.

3. Объяснить полученные результаты.

Вторая часть. Определение электрокинетического потенциала проводится на приборе Рабиновича-Фодиман (рис. II-5).

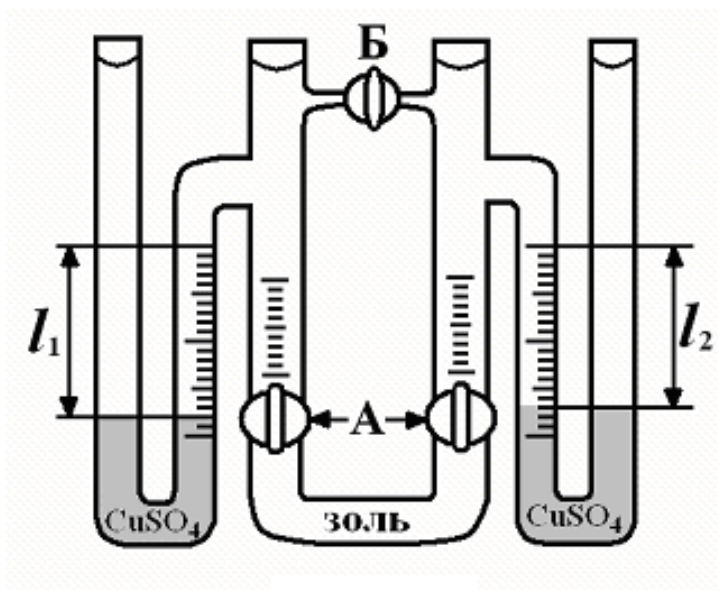


Рис. II-5.

1. Получить у лаборанта исследуемый золь (по указанию преподавателя) и боковую жидкость.
2. Прибор для электрофореза тщательно и многократно промыть дистиллированной водой. При промывке прибора надо очень осторожно с ним обращаться и следить за тем, чтобы не выпали краны. Если краны плохо смазаны, то их надо смазать так, чтобы смазка не соприкасалась с золем и не могла вызвать его коагуляцию.
3. Заполнить исследуемым золем нижнюю часть прибора между кранами *A* (краны *A* тоже должны быть заполнены) (рис. II-5). Проверить, чтобы не было пузырей воздуха, в противном случае избавиться от них.
4. Закрывать краны, избыток золя вылить и хорошо отмыть прибор дистиллированной водой от следов золя.
5. При открытом кране *Б* (рис. II-5) заполнить прибор боковой жидкостью так, чтобы кран *Б* был заполнен; кран закрыть и закрепить прибор в штативе.
6. В нижнюю часть боковых трубок пипеткой с длинным оттянутым кончиком очень медленно и осторожно, чтобы не вызвать перемешивания жидкостей,



ввести небольшое количество 10%-го раствора  $\text{CuSO}_4$  так, чтобы уровень его доходил до нижних делений миллиметровой шкалы на боковой трубке. При этом граница раздела между раствором сернокислой меди и боковой жидкостью должна быть резкой.

7. В раствор сернокислой меди опустить медные электроды и на короткое время открыть верхний соединительный кран, чтобы сравнить уровни жидкости в обоих коленах прибора.

8. Определить расстояние  $L$  между границами раствора сернокислой меди в правой и левой боковых трубках (по всей длине прибора). Расстояние между двумя верхними нулевыми делениями, нанесенными на боковых трубках, составляет  $l = 48,5$  см. Чтобы получить всю длину, 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  $L = l + l_1 + l_2$ .

9. Электроды соединить с источником постоянного тока с напряжением 220 вольт.

10. Медленно открыть оба нижних крана **A** прибора.

11. Включить источник тока и наблюдать за передвижением границ золя. Когда уровень золя в одном колене дойдет до нулевого деления шкалы, включить секундомер.

12. Отмечать время, в течение которого граница золя проходит каждые 5 мм шкалы. Во время опыта необходимо следить за постоянством напряжения по вольтметру, включенному параллельно с электродами.

13. Результаты записать в таблицу по следующей форме:

Время $t, \text{с}$	Расстояние, пройденное золем $\Delta l, \text{м}$	Напря- жение $V, \text{В}$	Длина $L, \text{м}$	Напряженность электрического поля $E, \text{В/м}$	Электро- форетич. скорость $U, \text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	Электро- кинетич. потенциал $\zeta, \text{В}$

Обработка полученных результатов:

1. Вычислить и внести в таблицу следующие величины:

1) напряженность электрического поля  $E$ :  $E=V/L$ ;

2) электрофоретическую скорость  $U$ :  $U = \Delta l / (t \cdot E)$ ;

3) величину электрокинетического потенциала  $\zeta$ :

$$\zeta = U \cdot \eta / (\epsilon \cdot \epsilon_0)$$

где  $\epsilon$  - диэлектрическая постоянная воды, равная 81 ;

$\epsilon_0$  - диэлектрическая постоянная вакуума, равная  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м;

$\eta$  - вязкость воды при температуре опыта в Па·с взять из таблицы в Приложении (при 20°C  $\eta = 1$  мПа·с).

### III. УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Под устойчивостью дисперсных систем понимают их способность сохранять неизменным исходный размер частиц и равномерное распределение частиц по объему дисперсионной среды.

Термодинамически устойчивыми являются коллоидные системы, которые могут возникать путем самопроизвольного диспергирования одной макрофазы в среде другой (лиофильные коллоидные системы). Для таких систем избыточная свободная энергия  $F_s$ , связанная с возникновением поверхности раздела  $s$ , компенсируется выигрышем энергии за счет увеличения энтропии системы  $\Delta S > 0$  при включении частиц в броуновское движение:  $F_s \ll T\Delta S$ .

Лиофильные коллоидные системы возникают в условиях сильного межфазного взаимодействия, когда межфазное натяжение  $\sigma_{12}$  оказывается ниже критического значения  $\sigma_c \approx 0,01 \div 0,1$  мДж/м<sup>2</sup>.

Лиофобные системы из-за сравнительно больших значений межфазного натяжения  $\sigma_{12}$  термодинамически не устойчивы, для них  $F_s \gg T\Delta S$ . Поэтому в лиофобных системах могут самопроизвольно протекать процессы, ведущие к уменьшению свободной поверхностной энергии ( $\Delta F_s = \Delta\sigma_{12} \cdot s + \Delta s \cdot \sigma_{12} < 0$ ) и, в конечном итоге, к разрушению дисперсной системы. Устойчивость лиофобных дисперсных систем характеризует их способность сопротивляться протеканию процессов, ведущих к изменению дисперсности и распределения частиц в объеме дисперсионной среды.

#### III.1. Агрегативная и седиментационная устойчивость дисперсных систем

Для лиофобных систем различают седиментационную и агрегативную устойчивость. Седиментационная устойчивость – это устойчивость системы против снижения потенциальной энергии частиц дисперсной фазы при их оседании под действием силы тяжести. Условием седиментационной устойчивости свобододисперсных систем является достаточно малый размер

частиц, такой, чтобы действие силы тяжести не могло преодолеть стремления частиц к равномерному распределению по всему объему в результате диффузии.

При уравнивании процессов диффузии и седиментации в дисперсной системе устанавливается определенное распределение частиц по высоте, соответствующее седиментационно-диффузионному равновесию.

Исследование оседания частиц в седиментационно неустойчивых дисперсных системах лежит в основе их дисперсионного анализа – определения размера частиц дисперсной фазы и ее фракционного состава (См. задачу по седиментационному анализу).

Агрегативная устойчивость – это способность противостоять процессам, ведущим к уменьшению свободной поверхностной энергии. К таким процессам относятся: коагуляция (сцепление частиц с образованием агрегатов), коалесценция (слияние капель), изотермическая перегонка (перенос вещества от мелких частиц к более крупным при постоянной температуре).

При коагуляции уменьшение свободной поверхностной энергии достигается в результате частичного взаимного насыщения поверхностных сил – нескомпенсированных молекулярных сил на границе раздела фаз, что эквивалентно локальному снижению в зоне соприкосновения (контакта) частиц межфазного натяжения ( $\Delta F_s = \Delta \sigma_{12} \cdot s < 0$ ). При коалесценции и изотермической перегонке снижение поверхностной энергии системы связано с уменьшением площади поверхности раздела фаз, т.е.  $\Delta F_s = \Delta s \cdot \sigma_{12} < 0$ .

Термодинамически неустойчивые лиофобные дисперсные системы могут достаточно долго сохранять без изменения исходную дисперсность, т.е. оставаться агрегативно устойчивыми. Это обеспечивается действием различных факторов стабилизации, которые затрудняют протекание процессов, приводящих к разрушению систем.

К основным факторам стабилизации относятся:

- 1) электростатическое отталкивание диффузных частей двойных электрических слоев;
- 2) "лиофилизация" поверхности за счет адсорбции ПАВ;

3) образование на поверхности гидрофильных частиц структурированных слоев воды с измененными свойствами по сравнению с объемной жидкостью – повышенной вязкостью;

4) структурно-механический барьер (по Ребиндеру).

Агрегативная устойчивость непосредственно влияет и на седиментационную устойчивость: нарушение агрегативной устойчивости, приводящее к укрупнению частиц, вызывает снижение и нарушение седиментационной устойчивости. Просматривается определенная корреляция устойчивости с разностью полярностей между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой.

Чем меньше разность полярностей – степень нескомпенсированности молекулярных сил на межфазной границе – тем более устойчивой будет дисперсная система; с увеличением разности полярностей устойчивость снижается.

Так, в системах с неполярной дисперсионной средой, агрегативно устойчивыми являются суспензии гидрофобных (неполярных) порошков – сажи, твердых парафинов, многих полимеров. При седиментации каждая частица в таких суспензиях оседает отдельно, образуя плотный осадок. Наоборот, гидрофильные порошки оксидов алюминия, кремния, железа, карбоната кальция и т.п. в неполярной жидкости образуют агрегативно неустойчивые суспензии. При этом частицы коагулируют, образуя агрегаты, и оседание дисперсной фазы происходит значительно быстрее. При этом образуются рыхлые (структурированные) осадки.

С другой стороны, в водной среде неполярные порошки коагулируют, а гидрофильные дают агрегативно устойчивые суспензии. В этом последнем случае устойчивость обусловлена действием таких факторов стабилизации, как ионно-электростатическая и структурная составляющие расклинивающего давления. Основным принцип стабилизации лиофобных дисперсных систем сводится к обеспечению действия какого-либо фактора стабилизации. В случае неполярных порошков в воде и полярных (гидрофильных) в органических жидкостях это

может быть достигнуто путем лиофилизации поверхности частиц при введении в дисперсионную среду соответствующих ПАВ (с учетом правила уравнивания полярностей). Наиболее надежная стабилизация обеспечивается при использовании таких ПАВ, которые способны создавать структурно-механический барьер.

#### **Работа 4. Изучение агрегативной устойчивости суспензий**

Цель работы: изучение способности суспензий гидрофильных порошков к коагуляции на основе определения объема осадков.

Порядок выполнения работы:

1. В три пробирки с делениями налить по 10 мл:
  - органической жидкости (гептана);
  - воды;
  - раствора ПАВ в органической жидкости (раствор олеиновой кислоты в гептане).
2. Взять три навески по 2 г гидрофильного порошка (по указанию преподавателя) и насыпать их в пробирки с жидкостями.
3. Пробирки с суспензиями одновременно энергично встряхнуть и поставить в держатель для оседания частиц суспензий. Обратит внимание на скорость оседания в каждой суспензии (качественно).
4. По окончании оседания отметить и записать объемы образовавшихся осадков.
5. Объяснить полученные результаты.

#### **Работа 5. Седиментационный анализ суспензий**

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

При седиментации (оседании) частиц в поле силы тяжести их движение осуществляется под действием силы  $F_g$ , равной весу частиц в данной среде. Для сферических частиц радиусом  $r$ :

$$F_g = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g$$

( $g$  — ускорение свободного падения;  $\rho$  и  $\rho_0$  — плотности вещества частицы и дисперсионной среды соответственно). Движению частиц в вязкой среде противодействует возникающая сила вязкого сопротивления  $F_\eta$ , определяемая законом Стокса:

$$F_\eta = B \cdot v = 6\pi \cdot r \cdot \eta v,$$

где  $B = 6\pi \cdot r \cdot \eta$  — коэффициент вязкого сопротивления;  $\eta$  — вязкость дисперсионной среды;  $v$  — скорость движения частицы.

Ускоренное движение частиц под действием силы тяжести происходит до тех пор, пока сила  $F_g$  не уравновесится силой вязкого сопротивления  $F_\eta$ , после чего движение становится равномерным и осуществляется с постоянной скоростью:

$$v = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}{6\pi \cdot r \cdot \eta} = \frac{2r^2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}{9\eta}$$

Отсюда размер частиц можно рассчитать по формуле:

$$r = K \sqrt{v}, \quad (15)$$

где  $K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}$  — постоянная для данной системы и условий опыта.

Как видно из полученного соотношения, скорость оседания (седиментации) частицы пропорциональна квадрату ее радиуса. Поэтому по скорости седиментации частиц с известной плотностью можно определить их размер (для монодисперсных систем) или, если система полидисперсна, распределение частиц по размерам.

Если частицы имеют несферическую форму, то указанным способом вычисляется некоторый эквивалентный радиус, соответствующий радиусу сферических частиц, оседающих с такой же скоростью.

Проведение седиментационного анализа возможно только в условиях,

исключающих агрегирование частиц, т.е. для агрегативно устойчивых систем. Во избежание влияния соседних частиц на оседание каждой отдельной частицы дисперсная система должна быть достаточно разбавленной (с концентрацией дисперсной фазы не выше 0,5-1%).

Уравнение (15) применимо для водных суспензий с частицами размером от 1 до 100 мкм. Частицы размером более 100 мкм значительную часть пути движутся с такой скоростью, при которой происходит турбулентное движение жидкости, обтекающей частицу, и уравнение Стокса становится неприменимым. Частицы размером менее 0,1 мкм оседают крайне медленно (сутки и более) и могут образовывать седиментационно-устойчивые системы, в которых диффузия уравнивает седиментацию или превалирует над ней.

Пределы значений радиусов частиц, которые можно определить седиментационным анализом, можно расширить, применяя в качестве дисперсионной среды жидкость с большими значениями плотности и вязкости, а также используя центробежное поле (в центрифугах и ультрацентрифугах).

Дисперсные системы, в которых все частицы дисперсной фазы имеют одинаковые размеры, называют монодисперсными; системы, состоящие из частиц различных размеров – полидисперсными.

При седиментационном анализе используется не непосредственное наблюдение за скоростью оседания отдельных частиц, а измерение суммарного параметра, прямо зависящего от размера частиц – веса  $P$  осадка, который накапливается на чашечке прибора при оседании из столба жидкости высотой  $H$ . Седиментация частиц монодисперсной системы происходит с одной и той же скоростью. Поэтому, если первоначально частицы были равномерно распределены в системе, вес накапливающегося осадка будет увеличиваться прямо пропорционально времени оседания, т.е. скорость накопления осадка  $dP/dt$  будет постоянна. График зависимости веса осадка  $P$  от времени оседания  $t$  представляет собой прямую линию (рис. III-1), наклон которой к оси абсцисс характеризует скорость накопления осадка  $dP/dt$ . Для монодисперсной системы  $dP/dt = const$  в интервале времени от 0 до  $t_{max}$  – времени полного оседания всех



частиц, т.е. времени, за которое частицы, находящиеся в верхней части суспензии, успеют пройти все расстояние  $H$  до дна чашечки.

Начиная с  $t_{\max}$ . оседание частиц и накопление осадка прекращается, т.е.  $dP/dt = 0$ , и на графике накопления осадка  $P(t)$  появляется излом.

В случае монодисперсной системы скорость оседания частиц выразится как  $dH/dt = H/t_{\max}$ , и радиус можно определить по формуле

$$r = K\sqrt{H/t_{\max}}.$$

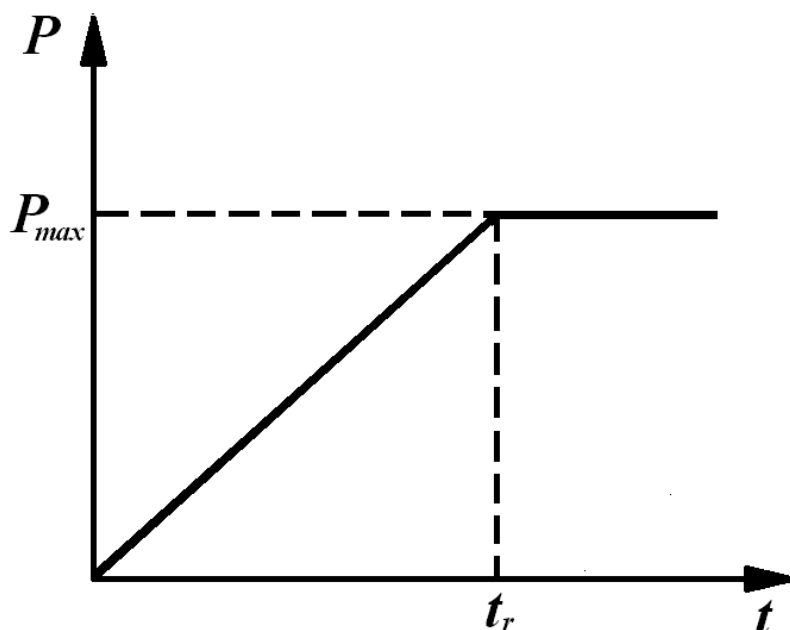


Рис. III-1.

В полидисперсной системе содержатся частицы различных размеров; значения  $r$  распределены в некотором интервале от  $r_{\min}$  до  $r_{\max}$ . Такая система может быть охарактеризована функцией распределения массы частиц по размерам  $f(r)$ ; седиментационный анализ позволяет получить эту функцию путем графической обработки кривой седиментации, или кривой накопления осадка – зависимости веса осадка от времени оседания  $P(t)$  (рис. III-2).

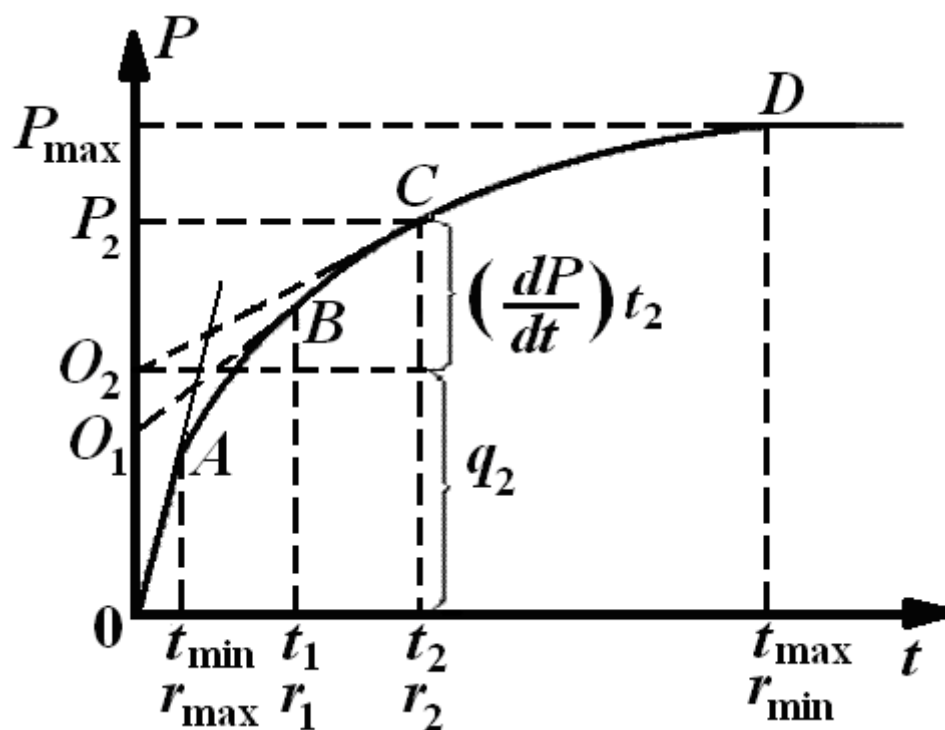


Рис. III-2.

При седиментации полидисперсной системы накопление осадка на чашечке происходит в результате одновременного осаждения частиц всех размеров (первоначально равномерно распределенных по высоте  $H$ ). При этом частицы каждого размера оседают с определенной скоростью  $(dH/dt)_i$ , пропорциональной квадрату их радиуса, и могут быть охарактеризованы определенным временем их полного оседания  $t_{\max}(r)$ . В начале оседания полидисперсной системы (до тех пор, пока оседают частицы всех размеров и ни одни из них не выпали в осадок полностью), скорость накопления осадка будет постоянна, т.е.  $dP/dt = const$ , так как

$$\frac{dP}{dt} = \sum_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{dP(r_i)}{dt},$$

где  $dP(r_i)/dt = const$  – скорость накопления частиц каждого размера. Этому периоду оседания соответствует прямолинейный начальный участок (в интервале времени от 0 до  $t_{\min}$ ) седиментационной кривой полидисперсной системы (отрезок OA рис. III-2).

Прямолинейный характер зависимости  $P(t)$  сохраняется до тех пор, пока при

$t = t_{\min}$  полностью выпадут все частицы самого большого радиуса  $r_{\max}$ , имеющие наибольшую скорость оседания  $(dH/dt)_{\max}$ . Это значит, что частицы с  $r = r_{\max}$ , находившиеся в самом верхнем слое суспензии, за время  $t_{\min}$  пройдут весь путь  $H$ .

С момента времени  $t_{\min}$  скорость накопления осадка  $dP/dt$  уменьшается. Соответственно, кривая зависимости  $P(t)$  отклоняется от прямолинейного хода (точка **A**). В последующие моменты времени (при  $t > t_{\min}$ ) будет заканчиваться осаждение все более мелких частиц, и скорость накопления будет продолжать уменьшаться, пока при  $t = t_{\max}$  не выпадут полностью самые мелкие частицы с  $r = r_{\min}$ . Тогда оседание прекращается ( $dP/dt = 0$ ), а седиментационная кривая выходит на горизонтальную прямую (в точке **D**). Абсциссы конца первого прямолинейного участка (точки **A**) и начала второго (точки **D**) дают возможность определить скорость оседания самых крупных ( $r_{\max}$ ) и самых мелких ( $r_{\min}$ ) частиц, а тем самым определить и значения их радиусов с помощью уравнения (15).

Время  $t_{\min}$  определяется по графику зависимости  $P(t)$  путем проведения через начало координат касательной к седиментационной кривой. Касательная должна совпадать с начальным прямолинейным участком кривой  $P(t)$ . Абсцисса точки отрыва касательной от седиментационной кривой (точки **A**) соответствует времени  $t_{\min}$ .

Время  $t_{\max}$  определяют, проводя касательную к седиментационной кривой так, чтобы она совпадала со вторым прямолинейным (горизонтальным) участком этой кривой. Точка отрыва этой касательной (точка **D**) позволяет определить время  $t_{\max}$ . Ордината этой точки соответствует весу всех частиц, выпавших на чашечку (100%) –  $P_{\max}$ .

Накопление осадка в процессе оседания частиц описывается уравнением Сведберга-Одена:

$$P_i(t) = q_i + (dP/dt)_i \cdot t_i, \quad (16)$$

где  $P_i$  – общая масса осадка, накопившегося ко времени  $t_i$ ;  $q_i$  – масса частиц, полностью осевших к данному времени  $t_i$ ;  $(dP/dt)_i$  – скорость накопления осадка в

момент времени  $t_i$ , обусловленная неполностью выпавшими частицами, которые еще продолжают оседать (графически  $(dP/dt)_i$  отвечает тангенсу угла наклона касательной к седиментационной кривой в точке с абсциссой  $t_i$ ). Величина  $q_i$  численно равна отрезку, отсекаемому на оси ординат касательной, проведенной к седиментационной кривой в точке, соответствующей времени  $t_i$ . Например, для точки С с координатами  $t_2, P_2$  (рис. III-2) величине  $q_2$  соответствует отрезок  $0O_2$ , а величине  $(dP/dt)_2 \cdot t_2$  – отрезок  $O_2P_2$ . Уравнение Сведберга-Одена позволяет рассчитать фракционный состав дисперсной фазы графическим методом.

Результаты седиментационного анализа представляют в виде зависимостей, отражающих распределение частиц по размерам. Для характеристики

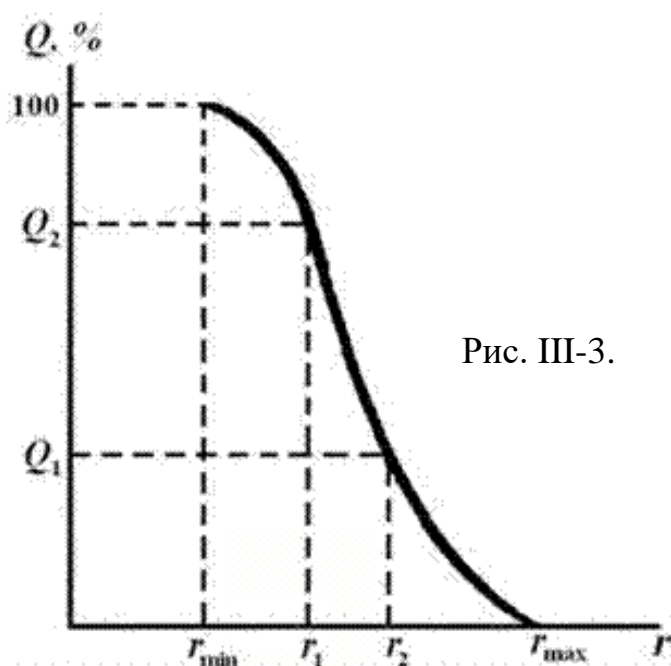


Рис. III-3.

полидисперсных систем строят обычно графики интегральной и дифференциальной функций распределения.

Кривая интегральной функции распределения (рис. III-3) отображает содержание  $Q$  (в масс.%) частиц с радиусами, большими данного  $r$ . Пользуясь интегральной кривой распределения, можно легко определить содержание в системе

определенной узкой фракции с граничными радиусами  $r_1$  и  $r_2$ . Ему соответствует разность ординат точек с абсциссами  $r_1$  и  $r_2$  (отрезок  $Q_1Q_2$ ). Интегральная кривая обычно имеет S-образную форму с характерной точкой перегиба, соответствующей размеру частиц, массовая доля которых в данной дисперсной системе максимальна.

Для построения интегральной кривой распределения на оси абсцисс откладывают значения радиусов в интервале  $r_{\min} \div r_{\max}$ , а на оси ординат относительное содержание (по массе) частиц с радиусом от  $r_{\max}$  до данного радиуса  $r$  (рис. III-3).

Для этого на кривой накопления (рис. III-2) выбирают 7-8 точек (**В**, **С** и т.д.), соответствующих наибольшей кривизне, опускают из них перпендикуляры на ось абсцисс и определяют соответствующие этим точкам значения  $t_1$ ,  $t_2$  и т.д., которые записывают в таблицу (значения  $t_{\min}$  и  $t_{\max}$  определяют, как указано выше). Рассчитывают значения  $r_{\max}$ ,  $r_1$ ,  $r_2$  и т.д. по формуле  $r_i = K\sqrt{H/t_i}$  и записывают их в табл. 1. Для расчета радиусов можно пользоваться номограммой, которая выдается лаборантом.

Таблица 1

Данные для построения интегральной кривой распределения частиц по радиусам

$t$	$r(t)$	$Q, \%$
$t_{\min}$	$r_{\max}$	<b>0</b>
$t_1$	$r_1$	$OO_1/OP_{\max} \cdot 100$
$t_2$	$r_2$	$OO_2/OP_{\max} \cdot 100$
$t_3$	$r_3$	$OO_3/OP_{\max} \cdot 100$
...	...	...
$t_{\max}$	$r_{\min}$	<b>100</b>

Проводя в этих точках касательные до пересечения с осью ординат (см. рис. III-2), графически определяют величины относительного содержания частиц с радиусами в интервале от  $r_{\max}$  до  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$  и т.д., т.е. выраженные в процентах отношения длин отрезков  $OO_1$ ,  $OO_2$  и т.д. к длине отрезка  $OP_{\max}$ .

По данным, записанным в табл.1, строят график интегральной функции распределения частиц по размерам  $Q(r)$ .

Можно рекомендовать также несколько иной способ графической обработки кривой накопления. Отрезок  $OP_{\max}$  на оси ординат разбивают на 8-10 примерно одинаковых отрезков  $OO_1$ ,  $O_1O_2$  и т.д. и через точки  $O_1$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  и т.д. проводят касательные к кривой накопления  $P(t)$ . По полученным точкам **В**, **С** и т.д. определяют соответствующие значения  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  и т.д. и рассчитывают значения

радиусов  $r_1, r_2, r_3$  и т.д.

График дифференциальной функции распределения  $f(r) = dQ(r)/dr$  дает более наглядное представление о фракционном составе суспензии (рис. III-4).

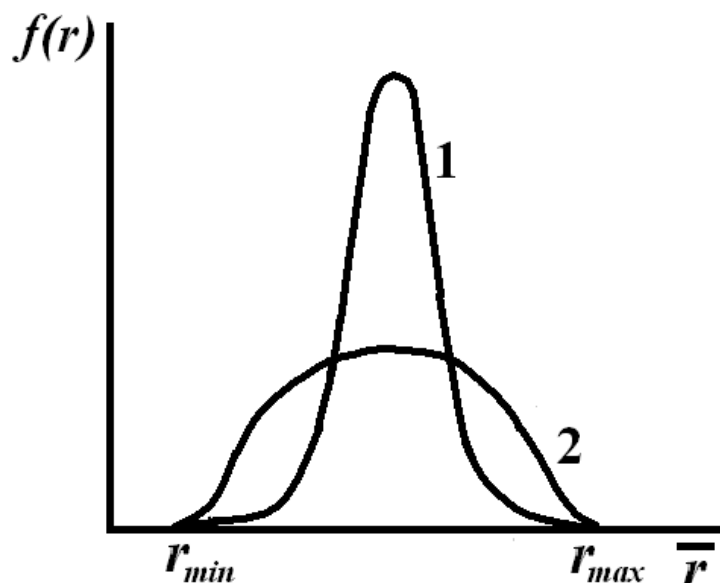


Рис. III-4.

Значение функции  $f(r)$  отвечает массовой доле достаточно узких фракций частиц, характеризующихся средним радиусом.

Так, если содержание фракции частиц с радиусами в интервале  $\Delta r$  от  $r_1$  до  $r_2$  и, соответственно, средним радиусом  $\bar{r}_{cp} = \frac{1}{2}(r_1+r_2)$ , составляет  $\Delta Q$ , то доля этой фракции будет:

$$f(r) = \Delta Q / \Delta r = \Delta Q / (r_2 - r_1).$$

Чем уже интервал  $r_{min} \div r_{max}$ , и чем выше максимум на дифференциальной кривой, тем ближе система к монодисперсной (кривая 1); наоборот, чем кривая более растянута и чем ниже ее максимум, тем суспензия более полидисперсна (кривая 2).

Положение максимума на дифференциальной кривой соответствует среднему радиусу фракции, массовая доля которой в данной суспензии максимальна. Площадь, ограниченная дифференциальной кривой и осью абсцисс, дает общую массу частиц всех размеров (100%).

Для построения дифференциальной кривой распределения используется построенная ранее интегральная кривая, по которой и находят значения  $\Delta Q / \Delta r$  для различных интервалов радиусов. Полученные данные заносят в табл. 2.

Данные для построения дифференциальной кривой распределения частиц по радиусам

$r$	$\Delta r$	$r_{\text{cp}}$	$\Delta Q$	$f(r) = \Delta Q / \Delta r$
$r_{\text{max}}$				0
$r_1$	$r_{\text{max}} - r_1$	$(r_{\text{max}} + r_1) / 2$	$\Delta Q_1$	$\Delta Q_1 / (r_{\text{max}} - r_1)$
$r_2$	$r_1 - r_2$	$(r_1 + r_2) / 2$	$\Delta Q_2$	$\Delta Q_2 / (r_1 - r_2)$
...	...	...	...	...
$r_{\text{min}}$				0

На графике откладывают значения  $f(r) = \Delta Q / \Delta r$  в зависимости от среднего радиуса  $r_{\text{cp}}$ . Кривая этой зависимости должна начинаться в точке  $(r_{\text{min}}, 0)$  и заканчиваться в точке  $(r_{\text{max}}, 0)$ .

Седиментационный анализ проводят с помощью торсионных весов ВТ-500 или на седиментометре СВ-1 (по указанию преподавателя).

Порядок выполнения работы с использованием торсионных весов ВТ-500:

1. В стеклянный цилиндр с миллиметровыми делениями налить дистиллированную воду до уровня на 1–2 см ниже края цилиндра.

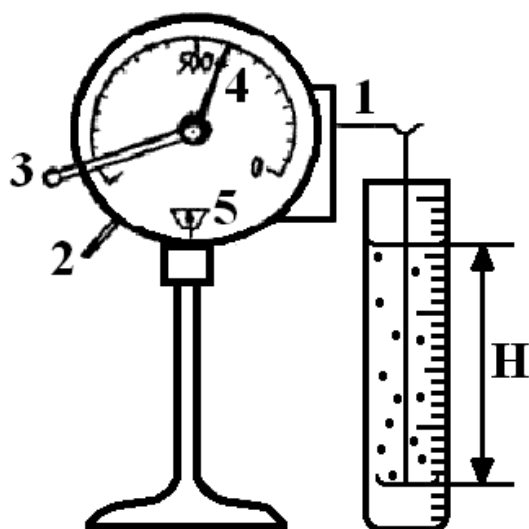


Рис. III-5.

2. Установить цилиндр с правой стороны от торсионных весов и погрузить в воду металлическую чашечку, подвешивая ее на крючок коромысла (1) (рис. III-5). 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.

3. Измерить вес чашки. С этой целью арретир весов 2 перевести в правое положение «Открыто» и уравновесить весы, 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. Записать показания весов в мг. в табл. 3.

4. По шкале цилиндра определить высоту столба жидкости **H** (см) над чашечкой.
5. Арретировать весы («**Закрыто**»), вынуть чашечку, измерить объем воды, налитой в цилиндр, и снова заполнить цилиндр.
6. Рассчитать и взвесить необходимое количество гидрофильного порошка (по указанию преподавателя) для приготовления 0,5% суспензии, внести ее в цилиндр с дистиллированной водой.
7. Приготовленную суспензию тщательно перемешать с помощью дисковой мешалки, медленно перемещая ее вверх и вниз в течение 2-3 мин., добиваясь равномерного распределения частиц суспензии по всему объему.
8. Вынуть мешалку, быстро поставить цилиндр справа от весов и опустить чашечку в суспензию. Одновременно с погружением чашечки освободить арретир весов, включить секундомер и измерять вес оседающих частиц. В начальный период времени вес чашечки меняется быстро, и измерение веса проводить через каждые 15 сек. С уменьшением скорости оседания измерять вес через промежутки времени, в течение которых масса осадка изменяется не менее, чем на 10 мг. Эксперимент закончить, когда вес осадка за 15 мин. изменяется не более, чем на 1–2 мг.
9. По окончании измерений арретировать весы, вымыть чашечку и цилиндр.

Порядок выполнения работы на седиментометре СВ-1 (рис. III-6):

1. Включить весы (кнопка **On/Off**). Весы должны быть включены за 20 минут до начала измерений.
2. Включить нетбук и зайти в систему как пользователь CommonUser.
3. Запустить программу «Седиментация» с помощью ярлыка на рабочем столе.
4. Получить порошок и жидкость (по указанию преподавателя) для проведения седиментационного анализа.
5. В стеклянный цилиндр с миллиметровыми делениями налить жидкую фазу до уровня на 1-2 см ниже края цилиндра (измерив объем необходимой для этого жидкости), погрузить в цилиндр чашечку, установить цилиндр под весами,



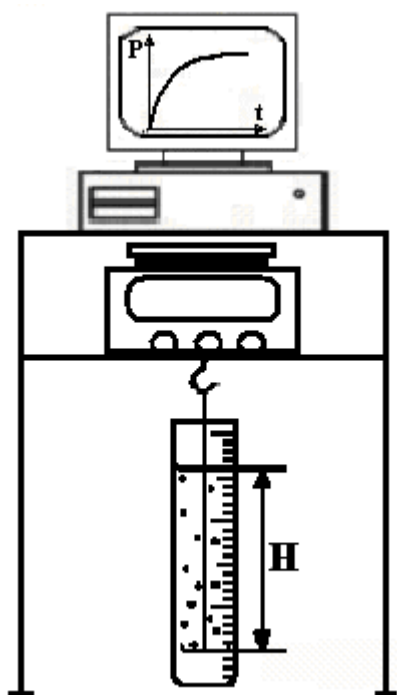


Рис. III-6.

удерживая чашечку за петлю на конце нити, и подвесить нить на крючок весов. Необходимо следить за тем, чтобы на чашечке не было пузырьков воздуха, и цилиндр должен располагаться таким образом, чтобы чашечка не касалась его стенок. Расстояние от чашечки до дна цилиндра должно быть примерно 2–3 см.

6. После того как показания массы на дисплее весов перестанут изменяться, весы обнулить нажатием на кнопку «Zero/Tare».

7. Измерить высоту столба жидкости  $H$  (см) над чашечкой.

8. Занести в программу исходные данные (вкладка «Данные»). В поле «Данные студента» выбрать номер группы и факультет, записать через запятую фамилии и инициалы исполнителей, в поле «Экспериментальные данные» внести температуру окружающей среды, названия жидкой и твердой фаз, плотность твердой и жидкой фаз, вязкость жидкой фазы и высоту столба жидкости над дном чашечки. Перейти на вкладку «График» и навести курсор на кнопку «Старт» (не нажимая ее!).

9. Снять чашечку с крючка, достать цилиндр из-под весов, извлечь чашечку.

10. Непосредственно в цилиндре приготовить 0,5% суспензию исследуемого порошка; необходимую для этого навеску порошка рассчитать и взвесить.

11. Суспензию в цилиндре тщательно перемешать с помощью специальной дисковой мешалки. Перемещая диск вверх и вниз в течение 2-3 мин, добиться равномерного распределения частиц суспензии по всему объему жидкости.



12. Вынув мешалку, быстро погрузить в суспензию чашечку, удерживая её за петлю, поставить цилиндр под весы и подвесить чашечку на крючок.

13. Сразу после подвешивания чашечки нажать 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 появится график зависимости веса осадка от времени седиментации, который строится в режиме реального времени.

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

15. 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.

16. Для того, чтобы распечатать полученные данные и график, необходимо нажать кнопку «Печать», после чего появится возможность предварительного просмотра распечатываемой страницы. Данные распечатываются с логарифмическим шагом по времени, график строится 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*). Распечатка подшивается к рабочему журналу и представляется преподавателю.

17. Снять чашечку с крючка, достать цилиндр из-под весов, слить суспензию, промыть цилиндр и чашечку, залить в цилиндр дистиллированную воду, погрузить в нее чашечку и подвесить к весам.

18. Выключить компьютер, весы не выключать.

#### Обработка полученных результатов.

1. Построить зависимость веса осадка  $P$  (разность между весом чашечки с осадком и без него) от времени оседания  $t$  – кривую седиментации или кривую накопления осадка (аналогичную рис. III-2) (в случае выполнения работы с торсионными весами).

2. Из полученной зависимости определить время  $t_{min}$ , соответствующее полному выпадению частиц самого большого радиуса  $r_{max}$ , по отклонению зависимости  $P(t)$  от линейности (точка **A** рис. III-2).
3. Определить максимальное время  $t_{max}$ , соответствующее полному выпадению частиц минимального размера  $r_{min}$  (точка **D** рис. III-2), как описано выше.
4. Для построения интегральной кривой распределения частиц по размерам в соответствии с выше приведенным описанием на кривой накопления определить значение  $P_{max}$  и  $t_i, q_i$  для 8–10 точек с наибольшей кривизной. Данные занести в табл. 3.
5. С помощью уравнения (15) рассчитать радиусы частиц, соответствующих времени выпадения  $t_i$ , и также занести в табл. 3.

Таблица 3

Экспериментальные данные, полученные из анализа кривой накопления

$t$	$q$	$r(t)$	$Q, \%$
$t_{min}$	<b>0</b>	$r_{max}$	<b>0</b>
$t_1$	$q_1$	$r_1$	$q_1/P_{max} \cdot 100$
$t_2$	$q_2$	$r_2$	$q_2/P_{max} \cdot 100$
$t_3$	$q_3$	$r_3$	$q_3/P_{max} \cdot 100$
...	...	...	...
$t_{max}$	$P_{max}$	$r_{min}$	<b>100</b>

6. На основании данных табл. 3 построить интегральную кривую распределения частиц по размерам
7. На основе полученной интегральной кривой получить, как описано выше, данные для построения дифференциальной кривой распределения частиц по размерам и занести в табл. 2. Построить дифференциальную кривую распределения частиц по размерам  $f(r)=\Delta Q/\Delta r(r_{cp})$ .

### III.2. Коагуляция зелей электролитами

Устойчивость зелей, стабилизированных за счет электростатического отталкивания диффузных частей двойных электрических слоев, оказывается весьма чувствительна к добавкам электролитов.

По мере увеличения концентрации электролита заметная коагуляция проявляется только выше некоторой критической концентрации  $C_k$ , называемой порогом коагуляции. Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующей способностью  $\gamma = 1/C_k$ . При концентрации электролита выше порога коагуляции (при  $C > C_k$ ) скорость коагуляции  $dn_\Sigma/dt$  (изменение числа

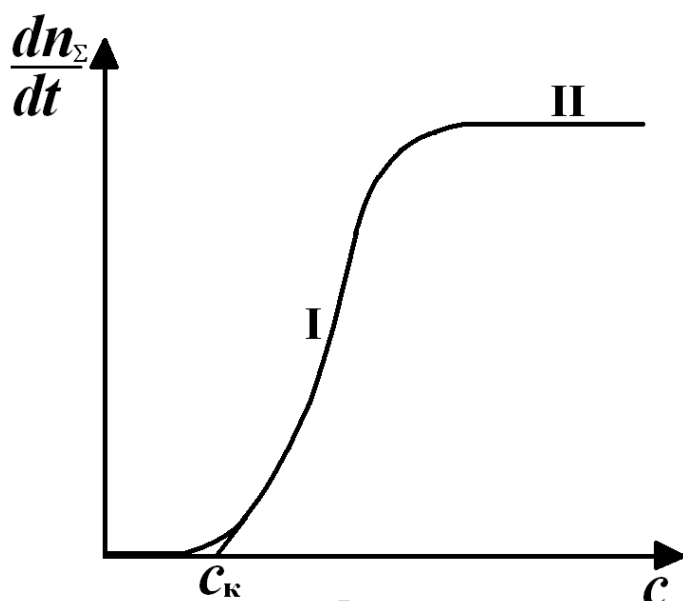


Рис. III-7.

частиц в единицу времени) сначала нарастает (участок I рис. III-7, область "медленной коагуляции"), потом перестает зависеть от концентрации электролита (участок II, область "быстрой коагуляции"). Области быстрой коагуляции соответствует полная дестабилизация дисперсной системы.

Существуют эмпирические правила, связывающие явление коагуляции с природой коагулирующих ионов и электроповерхностными свойствами зелей ( $\zeta$ -потенциалом). Согласно правилу Шульце-Гарди, коагулирующее действие электролитов определяется величиной заряда  $Z$  (валентностью) противоионов: отношение порогов коагуляции одно-, двух- и трехвалентных ионов приблизительно равно 1:0,016:0,0014; соответственно их коагулирующие способности  $\gamma$  относятся как 1:64:729, т.е. коагулирующая способность возрастает приблизительно пропорционально шестой степени заряда ионов ( $Z^6$ ).

Заметная коагуляция начинается, когда под воздействием электролита  $\zeta$ -потенциал снижается до некоторого критического значения ( $\zeta_{кр}$ ), составляющего

примерно 30 мВ. Это значение достигается при концентрации электролита, соответствующей порогу коагуляции. При вхождении в область быстрой коагуляции  $\zeta$ -потенциал падает до весьма малых значений.

Ионы одинакового заряда, но с разным радиусом, расположенные последовательно по мере увеличения их коагулирующей способности, образуют лиотропные ряды.

Электролиты, содержащие крупные поливалентные катионы ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  и т.п.) или анионы, способные перезарядить коллоидные частицы и сменить знак  $\zeta$ -потенциала, по мере их добавления к золю могут вызвать сначала коагуляцию, затем пептизацию (самопроизвольное диспергирование коагулята), а при дальнейшем увеличении концентрации – повторную коагуляцию. В этом случае наблюдаются так называемые "неправильные ряды" – чередование зон

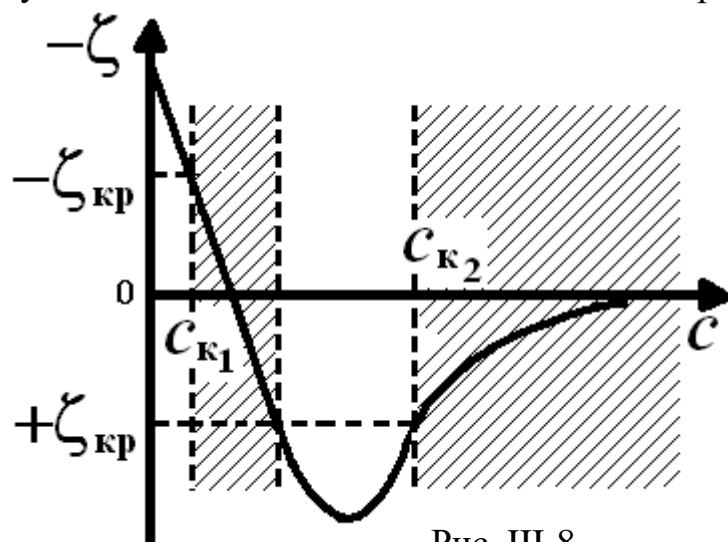


Рис. III-8.

устойчивости и коагуляции: золь проходит две зоны устойчивости и две зоны коагуляции. Этим двум зонам соответствуют два различных порога коагуляции ( $c_{к1}$  и  $c_{к2}$ ) и одинаковые по величине, но противоположные по знаку критические значения  $\zeta$ -потенциала ( $\zeta_{кр}$ ) (рис. III-8).

Области концентраций, для которых  $\zeta$ -потенциал имеет значения (по абсолютной величине) больше критического  $|\zeta| > |\zeta_{кр}|$ , отвечают зонам устойчивости, а области, где  $|\zeta| < |\zeta_{кр}|$  – зонам коагуляции.

### III.3. Основы теории ДЛФО

Современная теория коагулирующего действия электролитов разработана Б.В.Дерягиным совместно с Л.Д.Ландау и несколько позже независимо в работах голландских ученых Фервея и Овербека (теория ДЛФО). В основе ее лежит рассмотрение коагуляции как результата совместного действия двух

противоположных факторов: молекулярного притяжения частиц дисперсной фазы и электростатического отталкивания диффузных слоев противоионов, окружающих коллоидные частицы.

Энергия взаимодействия частиц  $U_{\Sigma}$  определяется суммой двух величин:

$$U_{\Sigma} = U_{mol} + U_{el},$$

где  $U_{mol}$  – энергия молекулярного притяжения ( $U_{mol} < 0$ ), а  $U_{el}$  – энергия электростатического отталкивания ( $U_{el} > 0$ ).

Эти составляющие энергии взаимодействия по-разному зависят от расстояния  $h$  между частицами:  $U_{mol} \sim -1/h^2$ ,  $U_{el} \sim e^{-\alpha h}$ , где  $\alpha$  – величина, обратная толщине диффузного слоя противоионов  $\delta$  ( $\alpha = 1/\delta$ ) и зависит от концентрации электролита в объеме  $C_0$  как  $\delta \sim \sqrt{1/C_0}$ .

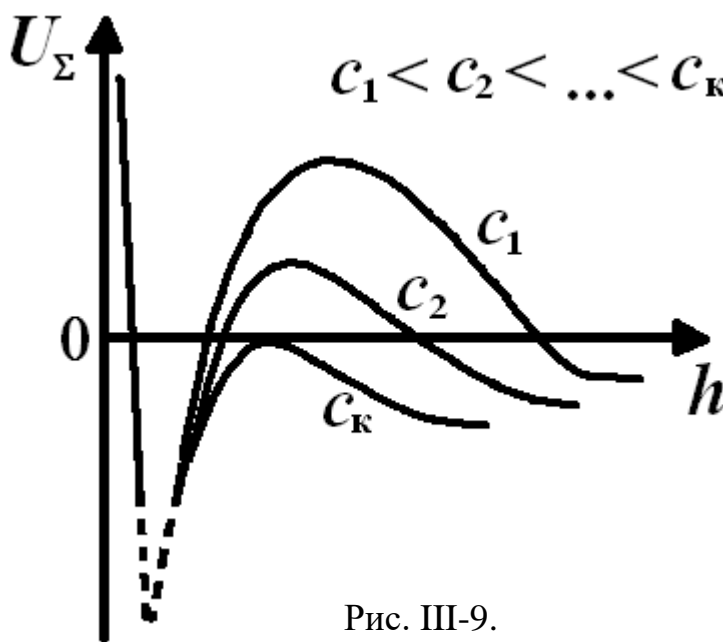


Рис. III-9.

В результате неодинаковой зависимости  $U_{mol}$  и  $U_{el}$  от расстояния  $h$  на кривой зависимости суммарной энергии взаимодействия  $U_{\Sigma}$  от  $h$  обнаруживаются два минимума и максимум (рис. III-9). На малых и больших расстояниях силы притяжения преобладают над силами отталкивания, что отвечает первичному

(ближнему) и вторичному (дальнему) минимумам, соответственно. На средних расстояниях, когда достаточно сильно перекрываются диффузные слои, преобладающими оказываются электростатические силы отталкивания. Это обуславливает появление потенциального барьера (максимума на кривой), который препятствует сближению частиц и обеспечивает устойчивость золя к коагуляции. Высота и положение максимума зависят от концентрации электролита  $C_0$  в объеме, поскольку от этого зависит толщина и заряд диффузного

слоя: с увеличением концентрации максимум снижается и сдвигается в сторону меньших значений  $h$ . При некоторой критической концентрации электролита  $C_k$  барьер исчезает, что соответствует полной дестабилизации золя, его коагуляции (рис. III-9).

В случае сильно заряженных зольей, для которых  $\varphi_0 > 4kT(Ze)$  ( $Z$  – величина заряда противоиона,  $e$  – заряд электрона), теория ДЛФО устанавливает связь между  $C_k$  и  $Z$  в виде  $C_k \sim 1/Z^6$ , т.е. обосновывает эмпирическое правило Шульце-Гарди. Для слабо заряженных зольей ( $\varphi_0 < 4kT(Ze)$ ) устанавливается связь между критическим значением потенциала поверхности  $\varphi_{0к}$ , при котором исчезает энергетический барьер, и толщиной диффузных слоев  $\delta$  в виде

$$\varphi_{0к} = \sqrt{K \frac{A^*}{\varepsilon \varepsilon_0 \delta_k}}$$

где  $A^*$  – константа Гамакера,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $K$  – безразмерная константа. При малых значениях  $\varphi_0$  и невысоких концентрациях электролита, когда диффузный слой сильно размыт, величины  $\varphi_0$  и  $\zeta$ -потенциалов близки, т.е.  $\varphi_0 \approx \zeta$ . Тогда критический  $\zeta$ -потенциал также можно выразить как:

$$\zeta_{кр} = \sqrt{K \frac{A^*}{\varepsilon \varepsilon_0 \delta_{кр}}}$$

и записать критерий коагуляции в виде  $\zeta_{кр}^2 \delta_{кр} = const.$

Этим теоретически обосновывается  $\zeta_{кр}$  и эмпирическое правило, установленное Эйлерсом и Корфом, согласно которому коагуляция и устойчивость зольей зависят от соотношения произведения  $\zeta^2 \delta$  и некоторой критической величины  $B$ , определяемой из опыта: при  $\zeta^2 \delta < B$  система коагулирует, при  $\zeta^2 \delta > B$  – устойчива.

## Работа 6. Исследование зон коагуляции и стабилизации золей электролитами

Цель работы: исследование влияния на устойчивость лиофобного золя добавок электролита с многовалентным противоионом, способным вызвать перезарядку частиц золя.

Определение перехода золя от устойчивости к коагуляции (и наоборот) основывается на изучении его оптических свойств в зависимости от концентрации

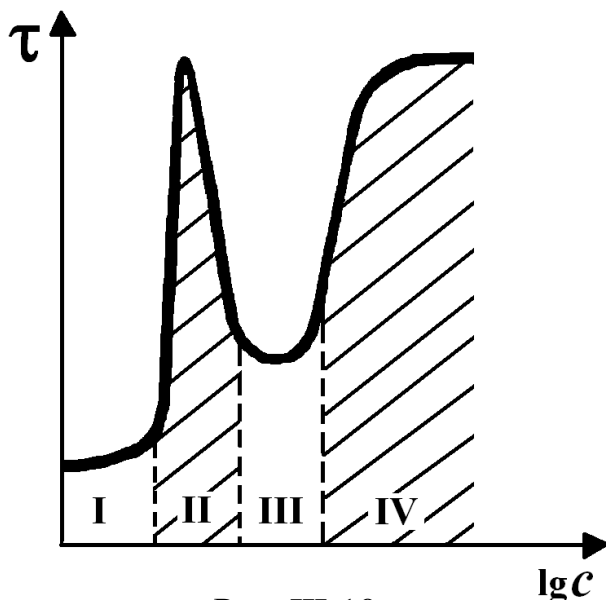


Рис. III-10.

добавленного электролита.

Скоагулированный золь обладает бóльшим светорассеянием (мутностью), чем устойчивый. Зависимость мутности ( $\tau$ ) золя от концентрации электролита (рис. III-10) позволяет определить зоны устойчивости и коагуляции (I и III - зоны устойчивости; II и IV - зоны коагуляции).

В данной работе исследуются зоны коагуляции (неправильные ряды) на

примере коагуляции золя  $\text{AgI}$  раствором  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

### Порядок выполнения работы:

1. Тщательно вымыть лабораторную посуду сначала хромовой смесью, затем водопроводной и дистиллированной водой.
2. В мерном стакане объемом 500 мл приготовить золь  $\text{AgI}$ . Для этого в стакан налить 200 мл раствора  $\text{KI}$ , и, тщательно перемешивая стеклянной палочкой, постепенно добавить 200 мл раствора  $\text{AgNO}_3$ .
3. Приготовленный золь разлить по 20 мл в 17 колбочек объемом 25 мл.
4. В каждую колбу с золем в соответствии с табл. 1 добавить необходимое количество воды и раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Общий объем системы в каждой колбе равен 21 мл.



Таблица 1

№№ колб	Объем и концентрация раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$		Объем $\text{H}_2\text{O}$ , мл	Концентрация $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в золе, моль/л	$\tau$
	V, мл	C, моль/л			
1	0,0	0	1,0	0	
2	0,1	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,9	$1 \cdot 10^{-6}$	
3	0,2	-''-	0,8	$2 \cdot 10^{-6}$	
4	0,3	-''-	0,7	$3 \cdot 10^{-6}$	
5	0,5	-''-	0,5	$5 \cdot 10^{-6}$	
6	0,8	-''-	0,2	$8 \cdot 10^{-6}$	
7	1,0	-''-	0,0	$1 \cdot 10^{-5}$	
8	0,2	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,8	$2 \cdot 10^{-5}$	
9	0,3	-''-	0,7	$3 \cdot 10^{-5}$	
10	0,5	-''-	0,5	$5 \cdot 10^{-5}$	
11	0,8	-''-	0,2	$8 \cdot 10^{-5}$	
12	1,0	-''-	0,0	$1 \cdot 10^{-4}$	
13	0,2	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,8	$2 \cdot 10^{-4}$	
14	0,3	-''-	0,7	$3 \cdot 10^{-4}$	
15	0,5	-''-	0,5	$5 \cdot 10^{-4}$	
16	0,8	-''-	0,2	$8 \cdot 10^{-4}$	
17	1,0	-''-	0,0	$1 \cdot 10^{-3}$	

5. Провести измерения мутности системы на турбидиметре HI 93703.

Порядок измерений:

- а. Включить прибор кнопкой «ON/OFF». После тестирования прибор готов к измерениям, при этом на ЖК экране отображается «----».
- б. Тщательно вымыть кювету для измерений и протереть специальной салфеткой с внешней стороны. *Брать кювету необходимо только с помощью специальной салфетки.*
- в. Заполнить кювету исследуемой системой до риски. При необходимости удалить пузырьки воздуха и закрыть крышкой.
- г. Поставить кювету в кюветное отделение таким образом, чтобы метка на крышке кюветы попала в прорезь на приборе. Метка должна быть направлена к ЖК экрану.

д. Нажать кнопку «READ/↑ ». На экране появится моргающая надпись «SIP» («Sampling in Progress») и примерно через 25 сек. величина мутности в единицах FTU (FTU - единица мутности по формазину (эталон), которая фактически соответствует концентрации формазиновой суспензии, выраженной в мг/л).

6. Провести измерения мутности для всех приготовленных систем. Полученные результаты занести в табл. 1.

Обработка полученных результатов:

1. Построить график зависимости  $\tau$  от логарифма концентрации коагулирующего иона  $Al^{3+}$ . Отметить на полученной зависимости  $\tau(\ln C)$  зоны устойчивости и коагуляции.

2. Объяснить полученные результаты.

### **Работа 7. Исследование влияния электролитов на процесс нестационарной фильтрации глинистых суспензий**

Цель работы: изучить изменение фильтрационных характеристик водных дисперсий бентонитовой глины в результате их коагуляции под действием электролитов.

Процесс фильтрации суспензий с отделением чистой дисперсионной среды широко распространен в природе и технике. Различают стационарную и нестационарную фильтрацию. Стационарной является фильтрация через уже сформировавшийся осадок с постоянной высотой  $h$ , происходящая при постоянном градиенте давления в слое  $\Delta p/h$  ( $\Delta p$  - перепад гидростатического давления) с постоянной объемной скоростью  $dV/dt$ , где  $V$  — объем фильтрата, накапливающийся за время  $t$ .

Скорость стационарной фильтрации подчиняется уравнению:

$$dV/dt = Ks_0 \frac{\Delta p}{h} \cdot \frac{1}{\eta},$$

где  $K$  – коэффициент проницаемости осадка, который сложным образом зависит от формы и размера частиц дисперсной фазы, пористости осадка, формы и размера пор;  $s_0$  – площадь фильтра;  $\eta$  – вязкость жидкости. Интегрирование этого

уравнения дает простейший закон стационарной фильтрации:

$$V = K_0 t,$$

где

$$K_0 = K \cdot s_0 \frac{\Delta p}{h} \cdot \frac{1}{\eta}.$$

Этот закон графически выражается в координатах  $V-t$  прямыми, проходящими через начало координат.

Фильтрация дисперсионной среды из суспензии при непрерывно накапливаемом осадке является нестационарной. Скорость фильтрации непрерывно убывает со временем по мере накопления осадка. При фильтрации седиментационно устойчивой суспензии ее концентрация  $C$  остается постоянной во время фильтрации, а масса дисперсной фазы  $m$  в фильтрующем слое осадка пропорциональна объему отфильтрованной жидкости  $m = CV$ . Тогда толщина слоя осадка  $h = \alpha m = \alpha CV$ , где  $\alpha$  - коэффициент рыхлости осадка.

Тогда

$$dV/dt = K \frac{\Delta p}{\alpha CV} \cdot \frac{s_0}{\eta} = K_m \frac{\Delta p}{CV} \cdot \frac{s_0}{\eta}. \quad (17)$$

Постоянная  $K_m = K/\alpha$  может рассматриваться как величина, характеризующая структуру сформированного осадка.

Интегрирование уравнения (17) дает:

$$V = \sqrt{2K_m \frac{\Delta p}{C} \cdot \frac{s_0}{\eta} \cdot t} \quad \text{или} \quad \lg V = a + 0,5 \cdot \lg t,$$

$$\text{где} \quad a = 0,5 \cdot \lg \left( 2K_m \frac{\Delta p}{C} \cdot \frac{s_0}{\eta} \right).$$

Вместо  $a$  часто определяют связанную с ней величину фильтрации за 24 часа через фильтр площадью  $100 \text{ см}^2$  –  $\Phi_{24}$ . Если  $t$  измеряется в часах, то  $\Phi_{24}$ ,  $K_m$  и  $a$  связаны соотношением:

$$\Phi_{24} = (48 \cdot K_m \cdot \Delta p \cdot 100 / C \eta)^{1/2} = (100/s_0)^{1/2} \cdot 24^{1/2} \cdot 10^a \approx (49/s_0^{1/2}) \cdot 10^a \quad (18)$$

Изменение структуры осадка (изменение  $K_m$ ) приводит к изменению величины  $a$ , т.е. к сдвигу графической зависимости  $\lg V(\lg t)$  при сохранении постоянства угла наклона.

Таким образом, закон нестационарной фильтрации – фильтрации через постепенно накапливающийся осадок, – выражается в координатах  $\lg V - \lg t$  рядом параллельных прямых, тангенс угла наклона которых к оси абсцисс равен 0,5.

В более сложных случаях, например, в случае суспензий глины, когда упаковка осадка меняется во время фильтрации, кинетика фильтрации описывается уравнением

$$\lg V = a + \gamma \lg t,$$

где  $\gamma$  – тангенс угла наклона прямой – уже не равен 0,5. Соответственно, выражение для  $\Phi_{24}$  будет:

$$\Phi_{24} = (100/s_0)^\gamma \cdot 24^\gamma \cdot 10^a \quad (19)$$

Агрегативно устойчивые (стабилизированные) суспензии, состоящие из полностью сольватированных (гидратированных) частиц, образуют плотно упакованные осадки. Скорость фильтрации через такие осадки весьма мала, т.е. величины  $K_m$ ,  $\Phi_{24}$  и  $a$  малы.

Агрегативно неустойчивые (дестабилизированные) лиофобные суспензии дают рыхлые структурированные осадки с большим удельным объемом, легко фильтрующиеся через себя дисперсионную среду (значения  $K_m$ ,  $\Phi_{24}$  и  $a$  велики).

Разбавленные суспензии глины в воде весьма устойчивы. Причина их устойчивости связана как с образованием гидратных оболочек, так и с наличием заряда на поверхности частиц дисперсной фазы и развитых диффузных слоев противоионов. Частицы глины в воде заряжены отрицательно. Небольшое подщелачивание дисперсионной среды еще больше повышает устойчивость вследствие усиления степени диссоциации поверхностных соединений и увеличения  $\zeta$ -потенциала.

Таким образом, правильно приготовленная (диспергированием густой пасты с последующим постепенным добавлением всего объема слабо подщелоченной дисперсионной среды) суспензия глины в воде является высокодисперсной и весьма устойчивой. Осадок такой суспензии будет обладать плотной упаковкой высокодисперсных частиц глины. Скорость фильтрации воды через такой осадок будет ничтожно мала, поэтому высокодисперсные устойчивые глинистые

суспензии применяются для кольматации (повышения водонепроницаемости) грунтов.

Напротив, если суспензия недостаточно устойчива и частицы ее коагулируют с образованием рыхлых структурированных осадков, то скорость фильтрации значительно повышается. Такое явление можно наблюдать, если к устойчивой суспензии глины добавить коагулятор – раствор  $AlCl_3$ . Ионы  $Al^{3+}$  проникают в адсорбционный слой, снижают  $\zeta$ -потенциал и уменьшают толщины диффузных слоев вокруг частиц глины, вследствие чего наступает коагуляция, ведущая к повышению скорости фильтрации.

Количественной характеристикой увеличения рыхлости осадка при коагуляции глины является отношение величин  $\Phi_{24}$  в присутствии электролита ( $\Phi_{24}^3$ ) и без него ( $\Phi_{24}^0$ ) в соответствии с равенством (18):

$$\Phi_{24}^3/\Phi_{24}^0 = (K_m^3/K_m^0)^{1/2}, \quad (20)$$

где  $K_m^3$  и  $K_m^0$  - значения постоянной  $K_m$  в присутствии электролита и без него.

#### Порядок выполнения работы:

1. Приготовить суспензию бентонитовой (монтмориллонитовой) глины в воде. Для этого взвесить 4 г бентонитовой глины, перенести ее в ступку, добавить 2 мл воды, хорошо размешать и растереть пестиком в течение 5 минут (растирание должно сопровождаться характерным потрескиванием). Затем добавлять воду порциями по 3 мл с постоянным перемешиванием до получения однородной суспензии так, чтобы в течение 20 минут довести количество добавленной воды до 46 мл.
2. Полученную 8%-ную суспензию оставить на 30 минут для самодиспергирования оставшихся комочков глины.
3. Приготовленную глинистую суспензию разделить на две равные части.
4. Исследовать процесс фильтрации на приборе, схема которого представлена на рис. III-11.

Плотно вставить резиновую пробку с воронкой Бюхнера в верхнюю часть бюретки "Б" и закрыть кран "К" и кран бюретки. Трехходовой кран "К<sub>1</sub>" повернуть в положение 1, при этом вся система (буферная емкость "Е", манометр

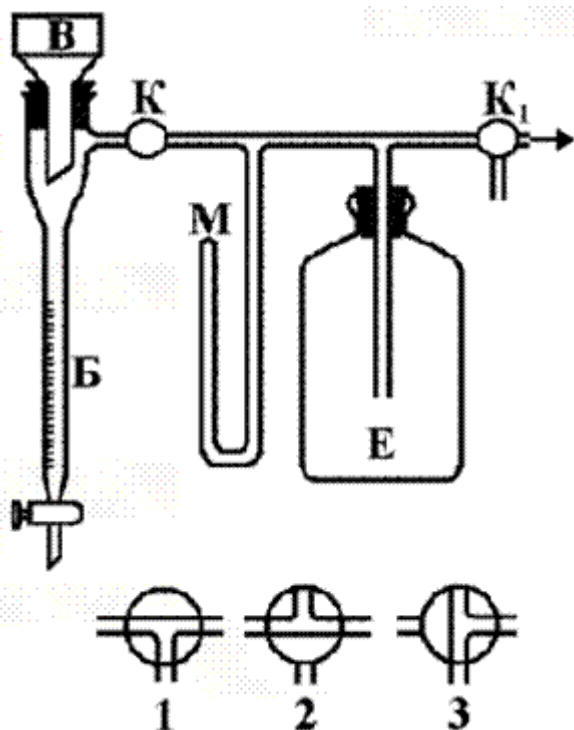


Рис. III-11.

"М" и соединительные трубки) сообщаются с атмосферой. Медленно открыть водопроводный кран у водоструйного насоса. При работающем насосе постепенно повернуть трехходовой кран на  $180^\circ$  в положение 2, тогда в системе начинает создаваться разрежение. Когда разрежение достигнет 20 кПа, трехходовой кран повернуть в положение 3, чтобы система была отключена от насоса, а насос сообщен с атмосферой. После этого водопроводный кран можно закрыть. Вырезать бумажный

фильтр точно по размеру воронки (края фильтра не должны подниматься над краем воронки), смочить его водой и, открыв кран "К", присосать фильтр к фильтрующей поверхности воронки.

После этого закрыть кран "К" и опять создать в системе разрежение 20 кПа. Затем вылить на фильтр половину приготовленной суспензии, открыть кран "К" и, включив секундомер, по делениям бюретки записать объем профильтрованной жидкости. Сначала отсчеты делать через 1 мин., затем через 2 и 5 мин. Измерения продолжать 30 мин. Данные занести в таблицу.

5. По окончании измерений снять разрежение, соединив систему с атмосферой.
6. Во вторую половину приготовленной суспензии прибавить 2 мл 0,5%-ного раствора  $AlCl_3$ .
7. Описанным выше способом провести определение кинетики фильтрации для глинистой суспензии с электролитом.

#### Обработка полученных результатов:

1. По полученным данным для каждой суспензии построить графики зависимости  $\lg V(\lg t)$ , которые имеют вид прямых.
2. Определить по графикам значения  $a$  и  $\gamma$  (тангенс угла наклона).
3. Рассчитать  $\Phi_{24}$  для суспензий без электролита ( $\Phi_{24}^0$ ) и с его добавкой ( $\Phi_{24}^3$ ). В

зависимости от значения  $\gamma$  использовать при расчете выражение (18) или (19).

4. Рассчитать отношение  $\Phi_{24}^3/\Phi_{24}^0$ , которое характеризует увеличение рыхлости осадка.

#### IV. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ (РЕОЛОГИЧЕСКИЕ) СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Нарушение агрегативной устойчивости дисперсных систем сопровождается переходом свободнодисперсной системы в связнодисперсную и в определенных условиях может приводить к развитию во всем объеме системы пространственных сеток – дисперсных структур.

В таких структурированных системах силы сцепления в контактах между частицами достаточно велики, чтобы противостоять не только тепловому движению, но и внешним воздействиям. В результате система приобретает комплекс новых структурно-механических (реологических) свойств, характеризующих ее сопротивляемость деформации и разрушению, т.е. способность служить материалом.

Структурированные дисперсные системы по своим механическим свойствам занимают как бы промежуточное положение между жидкими и твердыми телами, приближаясь к тем или другим в зависимости от степени развития и характера структурной сетки. К таким системам относятся гели, концентрированные суспензии, включая и предельно концентрированные, пасты, концентрированные эмульсии, пены, почвы, грунты. Тонкопористыми дисперсными твердыми телами являются: бетоны, керамики и металлокерамики, тонкозакристаллизованные стекла – ситаллы, материалы на основе полимеров с дисперсными наполнителями, тонковолокнистые структуры, катализаторы и сорбенты. Многие из перечисленных систем имеют большое значение в различных областях современной техники.

Одной из важнейших механических характеристик дисперсных структур и материалов на их основе является прочность  $P_c$ , Н/м<sup>2</sup>. Величина прочности

определяет способность системы сопротивляться разрушению под действием приложенных механических напряжений. Прочность, как и другие механические свойства дисперсных структур, зависит не столько от свойств самих частиц, составляющих дисперсную структуру, сколько от величины сил сцепления этих частиц – прочности контактов между ними, и степени развития структуры во всем объеме системы. В первом приближении прочность дисперсной структуры ( $P_c$ , Н/м<sup>2</sup>) пропорциональна числу контактов на единицу поверхности разрушения ( $\chi$ , 1/м<sup>2</sup>) и средней прочности индивидуальных контактов ( $p_1$ , Н), т.е.  $P_c \sim \chi \cdot p_1$ . При этом под прочностью индивидуального контакта подразумевается сила, необходимая для его разрушения (разъединения частиц).

Прочность и другие механические характеристики дисперсных структур можно варьировать в очень широких пределах, изменяя значения  $\chi$  и  $p_1$ . На этом основаны практически все методы управления структурно-механическими свойствами дисперсных систем. Число контактов  $\chi$  зависит от дисперсности частиц и плотности их упаковки в объеме системы; прочность контактов  $p_1$  зависит от типа контактов, т.е. от характера сил, обуславливающих сцепление частиц.

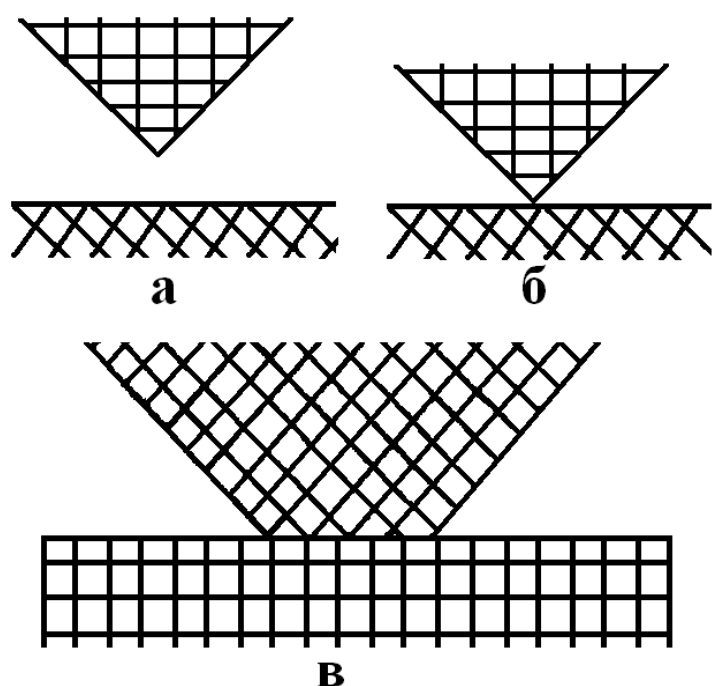


Рис. IV-1.

В зависимости от типа контактов различают и типы дисперсных структур. Все дисперсные структуры можно условно разделить на две основные группы:

- структуры с коагуляционными контактами (коагуляционные структуры);
- структуры с фазовыми контактами (кристаллизационные структуры).

В коагуляционных структурах взаимодействие частиц в контактах



ограничивается их "соприкосновением" через сохраняющиеся равновесные прослойки дисперсионной среды (рис. IV-1а) или непосредственным (точечный контакт) (рис. IV-1б).

Для таких контактов и структур в целом характерна механическая обратимость – способность к самопроизвольному восстановлению после механического разрушения (тиксотропия).

Сплошные пространственные сетки – рыхлые дисперсные коагуляционные структуры – иногда могут образовываться при весьма малых объемных концентрациях частиц дисперсной фазы ( $0,1 \div 0,01$  %). Это имеет место при достаточно высокой дисперсности, когда число частиц (свободных кинетических единиц) в единице объема системы достаточно велико, и при резкой анизотричности частиц с неравномерным распределением по поверхности коагуляционных центров.

Прочность коагуляционных контактов обусловлена поверхностными силами межмолекулярного взаимодействия (дисперсионными силами) и для сферических частиц в первом приближении может быть оценена как

$$p_1 \approx \frac{A^* r}{12 \cdot h_0^2}.$$

Здесь  $A^*$ - сложная константа Гамакера (учитывающая взаимодействия молекул разной природы),  $h_0$  - равновесный зазор между частицами,  $r$  - радиус кривизны поверхности частиц в месте их соприкосновения. При точечном контакте (рис. IV-1б) дополнительный вклад в прочность вносят единичные валентные связи.

В фазовых контактах (рис. IV-1в) сцепление частиц обусловлено близкодствующими силами когезии, реализуемыми на площади, значительно превышающей площадь элементарной ячейки (т.е. сцепление осуществляется 100 и более валентными связями). В этом случае контактная поверхность подобна участку границы зерна в поликристаллическом материале, а переход от одной частицы к другой осуществляется внутри одной фазы. Прочность таких контактов может быть оценена как

$$p_1 \approx N \cdot f,$$

где  $N$  - число когезионных связей,  $f$  - сила одной связи, и зависит от площади, на которой развит контакт и от типа валентных связей.

В отличие от коагуляционных структур, структуры с фазовыми контактами не обладают тиксотропией, т.е. разрушаются необратимо. Такие структуры возникают в процессе срастания частиц при кристаллизации (конденсации) новой фазы из пересыщенных растворов и переохлажденных расплавов. В этом случае принято говорить о кристаллизационных (конденсационных) структурах и контактах между частицами. Кристаллизационные контакты возникают между почвенными частицами в результате кристаллизации карбонатов, сульфатов и др. соединений из почвенных растворов; при "слёживании" минеральных удобрений; между частицами горных пород при застывании магматических расплавов и т.п.

Образование высокопрочных кристаллизационных дисперсных структур из пересыщенных растворов имеет место при твердении цементов и бетонов, в состав которых входят минеральные вяжущие вещества (главным образом силикаты кальция и алюминия). В основе твердения вяжущих лежит следующий механизм. Исходное вещество растворяется в воде, образуя раствор, пересыщенный по отношению к его гидрату – термодинамически более устойчивому, а потому и менее растворимому соединению. Кристаллизация гидратных новообразований в условиях пересыщения (поддерживаемого за счет растворения новых порций исходного вяжущего), сопровождается срастанием кристалликов гидрата с образованием между ними фазовых контактов. При достаточно высоком содержании твердой фазы во всем объеме системы развивается прочная кристаллизационная структура – искусственный камень.

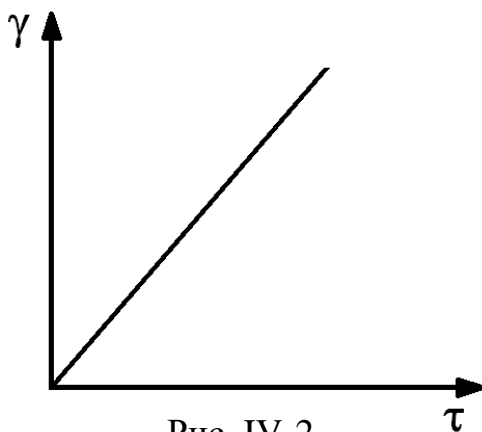
В зависимости от степени связанности частиц механические свойства дисперсных систем могут меняться в очень широких пределах. Так, если свободнодисперсные системы (например, золи) обладают свойством текучести, что характерно для жидкостей, то дисперсные структуры с фазовыми контактами могут проявлять свойства упруго-хрупких твердых тел. Системы с коагуляционной структурой в зависимости от приложенных механических

воздействий (напряжений) могут проявлять как свойства жидкостей, так и свойства твердых тел.

Наука, формулирующая правила и законы обобщенного рассмотрения механического поведения твердо- и жидкообразных физических тел, называется реологией. Она позволяет с помощью ограниченного числа параметров описать реакцию системы на механическое воздействие. В качестве таких параметров используются: напряжение сдвига ( $\tau$ , Н/м<sup>2</sup>), относительная деформация сдвига ( $\gamma$ ) и скорость развития относительной деформации ( $\dot{\gamma}$ , с<sup>-1</sup>). Связь между этими величинами и есть выражение реологического поведения системы.

Основным методом реологии является рассмотрение механических свойств на определенных реологических моделях. Различают три простейшие случая механического поведения (три простых модели): упругое, вязкое и пластическое. Комбинируя их, можно получить различные более сложные модели, описывающие реологические свойства самых разнообразных систем.

I. Упругое поведение характеризуется линейной зависимостью между  $\tau$  и  $\gamma$  и описывается законом Гука:



$$\tau = G \gamma,$$

где  $G$  – модуль сдвига. Графическое выражение закона Гука представлено на рис.IV-2.

Упругое поведение при сдвиге свойственно, прежде всего, сплошным твердым телам. Аналогично могут вести себя дисперсные структуры с фазовыми контактами, развитыми на значительной площади (горные породы, строительные материалы на основе цемента и т.п.).

II. Вязкое поведение (вязкое течение) характеризуется прямой пропорциональностью между напряжением сдвига  $\tau$  и скоростью деформации сдвига  $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$  и описывается законом Ньютона:

$$\tau = \eta \dot{\gamma},$$

где  $\eta$  – вязкость [Па·с].

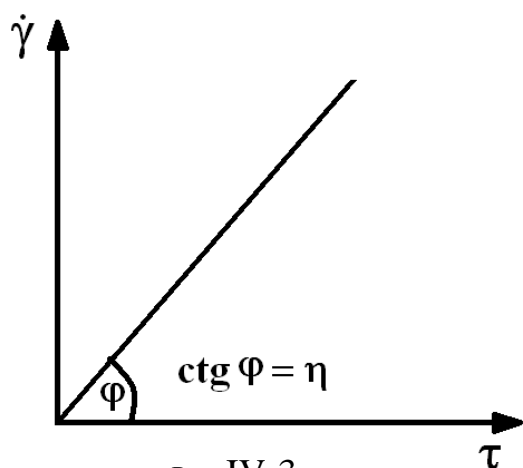


Рис. IV-3.

Графически (рис. IV-3) в координатах  $\dot{\gamma}$  –  $\tau$  этому отвечает прямая, проходящая через начало координат; котангенс угла ее наклона к оси абсцисс равен вязкости  $\eta$ . Системы, поведение которых подчиняется закону Ньютона, называются ньютоновскими; для них  $\eta = const$ .

Такое поведение характерно для чистых низкомолекулярных жидкостей, истинных растворов низкомолекулярных веществ, свободнодисперсных систем - разбавленных золь с изометричными частицами. В этом последнем случае вязкость дисперсной системы  $\eta$  увеличивается по сравнению с вязкостью дисперсионной среды  $\eta_0$  по закону Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0 (1 + k\phi),$$

где  $k$  – коэффициент, зависящий от формы частиц ( $k = 2,5$  для сферических частиц),  $\phi$  – объемная доля дисперсной фазы.

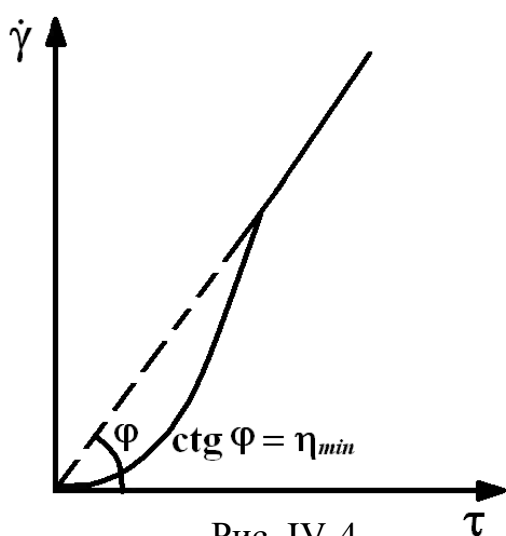


Рис. IV-4.

Если частицы дисперсной фазы анизометричны (палочки, пластинки), то течение такой системы в некотором диапазоне напряжений сдвига отклоняется от ньютоновского вследствие постепенной ориентации частиц по потоку по мере роста напряжения сдвига и уменьшения вязкого сопротивления (рис. IV-4).

Системы, в которых наблюдается зависимость вязкости от скорости течения (напряжения сдвига) называются аномальными, или неньютоновскими.

III. Пластичность (пластическое течение). Для идеализированных

пластичных тел при напряжениях сдвига, меньших предельного напряжения сдвига (предела текучести)  $\tau^*$ , течения не происходит ( $\dot{\gamma} = 0$ ). При достижении  $\tau^*$  начинается пластическое течение с заданной скоростью, для поддержания

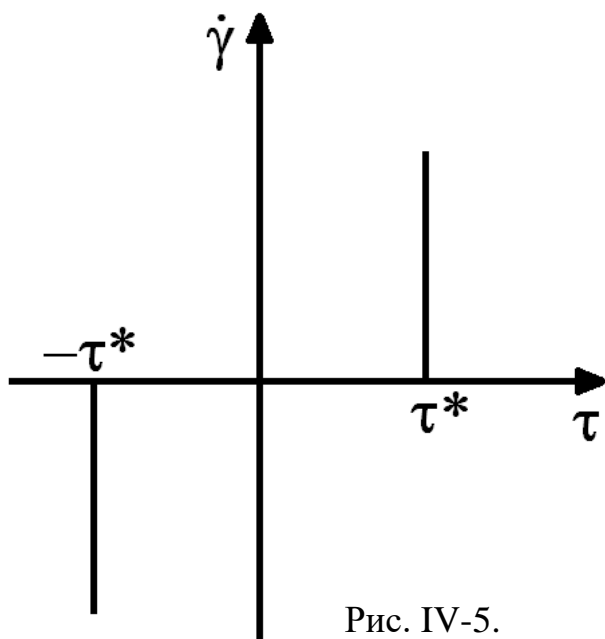


Рис. IV-5.

которого не требуется дальнейшего заметного повышения напряжения (рис. IV-5).

Пластичность типична для разнообразных структурированных дисперсных систем - порошков (включая снег, сыпучие грунты и почвы) и паст. В этом случае механизм пластического течения заключается в совокупности актов разрушения и восстановления

контактов между частицами дисперсной фазы. Пластичное тело, в отличие от жидкости, после снятия напряжения сохраняет приданную ему форму (например, сырая глина).

Большинство структурированных дисперсных систем с коагуляционными структурами имеет более сложное поведение, проявляя и пластичные, и вязкие свойства (в зависимости от приложенных напряжений). Во многих случаях поведение таких систем может быть описано уравнением Бингама:

$$\tau = \tau^* + \eta_B \dot{\gamma}$$

или

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau - \tau^*}{\eta_B},$$

где  $\eta_B$  - коэффициент пропорциональности (бингамовская вязкость).

Графически этому уравнению отвечает зависимость  $\dot{\gamma}(\tau)$ , представленная на рис. IV-6. При  $\tau < \tau^*$  - течения не происходит, т.к. коагуляционная структура способна противостоять разрушающему действию напряжений. При  $\tau > \tau^*$

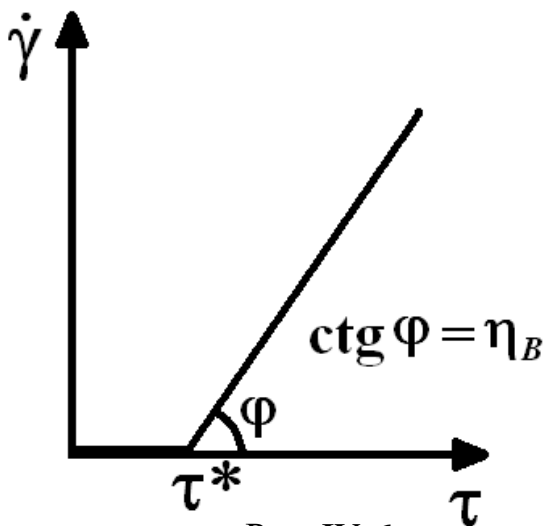


Рис. IV-6.

интенсивному разрушению структуры, может рассматриваться как характеристика ее прочности (на сдвиг).

Для реальных связнодисперсных систем с коагуляционной структурой реологические свойства могут меняться в широких пределах – от свойств, присущих твердым телам, до свойств, характерных для ньютоновских жидкостей.

Это разнообразие реологического поведения реальных дисперсных систем с коагуляционной структурой описывается (по Ребиндеру) полной реологической кривой (рис. IV-7).

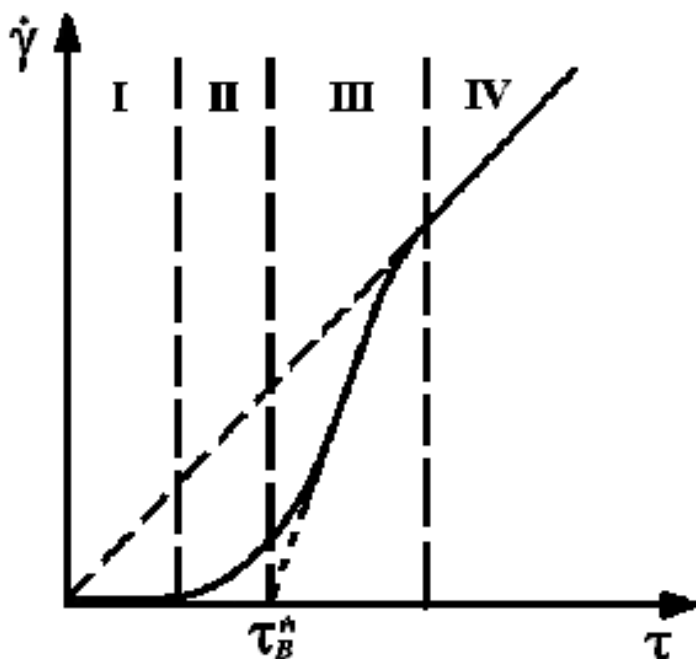


Рис. IV-7.

начинается течение, скорость которого нарастает по мере разрушения структуры и сдвига равновесия разрушение ↔ восстановление контактов в сторону разрушения. Вязкость такой системы – величина переменная (эффективная вязкость  $\eta_{\text{эф}}$ ) и уменьшается с ростом напряжения сдвига. Величина  $\tau^*$  – бингамовское напряжение сдвига, соответствующее

на участке I течение отсутствует, т.к. структура способна выдерживать напряжения без разрушения контактов.

Участок II соответствует области ползучести – вязкопластического течения в системе с "почти неразрушенной структурой", когда разрушение коагуляционных контактов компенсируется их восстановлением.

Участок III – область вязкопластического течения системы с энергично разрушаемой структурой (течение по Бингаму).

Участок IV - ньютоновское течение системы с полностью разрушенной структурой и минимальной вязкостью  $\eta_{\min}$ .

### Работа 8. Реология дисперсных систем

Цель работы: методом вискозиметрии изучить и сопоставить реологическое поведение низкомолекулярной жидкости, растворов высокомолекулярных соединений и структурированных дисперсных систем.

Изучаемыми системами являются: глицерин, водные растворы натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы разных концентраций, водная суспензия бентонитовой глины и суспензия глины с добавкой электролита  $AlCl_3$  (по выбору преподавателя).

Работа проводится на ротационных вискозиметрах *Реотест-2* или *VT550*, в которых в качестве измерительной ячейки используются два коаксиальных цилиндра, в зазор между которыми помещается исследуемая система. Прибор позволяет фиксировать усилие, которое необходимо приложить к внутреннему цилиндру для обеспечения его вращения с заданной скоростью  $\omega$  (об/мин).

Вискозиметр *Реотест-2*: в табл. 2 приведены значения скоростей вращения  $\omega$  внутреннего цилиндра и соответствующие им значения скоростей деформации сдвига  $\dot{\gamma}$  в зазоре при различном положении рукоятки переключения коробки передач (№ передачи).

Таблица 1

№- передачи	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\omega$ , об/мин	0,56	1,0	1,7	3,0	5,0	9,0	15	27	45	81	135	245
$\dot{\gamma}$ , $c^{-1}$	3,0	5,4	9,0	16,2	27,0	48,6	81	146	243	437	729	1312

Данные таблицы соответствуют нахождению переключателя мотора в

положении "а", для положения "b" значения  $\dot{\gamma}$  и  $\omega$  вдвое ниже приведенных.

Специальный переключатель позволяет в 10 раз менять чувствительность измерительной системы усилий вращения  $\alpha$ . Связь напряжения сдвига  $\tau$  с показанием измерителя усилий  $\alpha$  для переключателя чувствительности в положении I дается соотношением:  $\tau = 0,552 \alpha$  (в Н/м<sup>2</sup>); в положении II:  $\tau = 5,53 \alpha$  (Н/м<sup>2</sup>).

#### Порядок выполнения работы:

1. Снять внешний цилиндр (вниз). Убедившись в чистоте цилиндров, отвернуть от внешнего цилиндра мерную чашечку, заполнить ее глицерином доверху и снова перевернуть к цилиндру.
2. Надеть внешний цилиндр на внутренний и закрепить его.
3. Установить переключатель скорости вращения двигателя в положение "а", переключатель чувствительности динамометрического устройства в положение I, переключатель коробки передач на № 4 и включить прибор.
4. После установления стационарного значения  $\alpha$  записать это значение, а также соответствующий ему номер (№) передачи в табл. 2. При зашкаливании прибора необходимо перейти к другому диапазону чувствительности – установить переключатель чувствительности силоизмерителя в положение II.
5. Аналогичные измерения провести при других, последовательно увеличивающихся номерах передач. Результаты измерения записать в табл. 2.
6. По окончании измерений снять внешний цилиндр, отвинтить чашечку, слить глицерин в бутылку, промыть водой внешний и внутренний цилиндры, вытереть досуха и снова закрепить в приборе.
7. При необходимости провести аналогичные измерения для водных растворов натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы разных концентраций. Каждый раз после окончания измерений растворы сливать обратно в банки, тщательно мыть водой внешний и внутренний цилиндры и вытирать досуха.
8. При работе с суспензией глины в сухую чашечку внешнего цилиндра плотно уложить шпателем глинистую суспензию пастообразной консистенции таким



образом, чтобы не было пузырей воздуха. Перед измерениями глинистую суспензию следует подвергнуть механическому воздействию путем вращения цилиндра с наибольшей скоростью (передача № 12) в течение по крайней мере 2-3 мин. Затем переключить на передачу № 4 и провести измерения  $\alpha$ ; последовательно переходя ко все большим скоростям вращения. Не выключая прибор, провести измерения в обратном порядке – постепенно уменьшая скорость вращения цилиндра. Результаты записать в табл. 2.

9. Отвинтить мерную чашечку и прибавить к находящейся в ней суспензии 7 капель раствора  $AlCl_3$ , перемешать суспензию шпателем, навинтить чашечку на внешний цилиндр и провести измерения в таком же порядке, как и в предыдущем случае. Результаты измерений записать в табл. 2.

10. По окончании работы отключить прибор от сети, вымыть и вытереть досуха оба цилиндра, закрепить их в приборе.

Таблица 2

Результаты вискозиметрических измерений

№ передачи	$\alpha$	$\dot{\gamma}$ , $c^{-1}$	$\tau$ , $H/m^2$	$\eta$ , $Pa \cdot c$

Ротационный вискозиметр Вискотестер VT550:

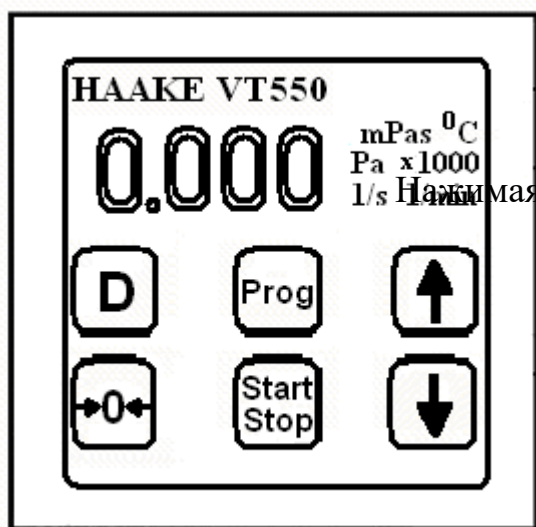


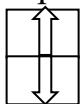
Рис. IV-8.

Управление осуществляется с помощью верхней панели управления, изображенной на рис. IV-8.

кнопку «D» (дисплей), можно выбрать отображаемый на табло параметр: вязкость, касательное напряжение, число оборотов внутреннего цилиндра, градиент скорости. Индикаторы отображаемой характеристики высветят соответствующую единицу

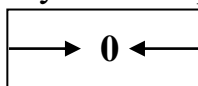
измерения: **mPas** (мПа·с) – вязкость, **Pa** (Па) – напряжение сдвига, **1/min** (1/мин) – скорость вращения внутреннего цилиндра, **1/s** (1/с) – скорость сдвига, **°C** – температура. Значок **x1000** указывает на автоматическое изменение диапазона измерения вязкости и напряжения сдвига, т.е. при 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.



- увеличение или уменьшение 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.



– коррекция нуля крутящего момента. При нажатии этой кнопки сбрасывается текущее значение крутящего момента. При включении прибора коррекция нуля производится автоматически.



– при нажатии на эту кнопку двигатель начинает вращаться 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.

#### Порядок измерений:

1. Включить питание прибора.
2. Заполнить измерительный стакан до нижней риски на внутренней стороне стакана исследуемой системой (примерно 45 мл).

3. Аккуратно опустить внутренний цилиндр в измерительный стакан. Аккуратно вставить измерительный стакан с объектом исследования в термостатирующую рубашку и с помощью гайки закрепить стакан, придерживая его.

4. Придерживая внутренний цилиндр, закрепить его на измерительном валу прибора. Исследуемая система должна заполнить зазор между внутренним цилиндром и стенкой измерительного стакана и закрыть верхнюю поверхность цилиндра слоем толщиной не более 1-2 мм. В противном случае излишки необходимо удалить.

5. 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».

6. С помощью кнопки «Prog» войти в раздел установки режима измерения «P.» и стрелками установить ручной режим «0». На табло должна загореться надпись «P.0».

7. Войдя аналогично в раздел установки скоростей сдвига «d.», установить ряд «2». На табло высвечивается «d.2».

8. Нажатием кнопок «↑» и «↓» установить начальную скорость сдвига (№ 1). При желании можно начинать измерения и с более высокой скорости, но не больше, чем № 8.

9. Включить двигатель кнопкой «Start».

10. Нажатием кнопки «D» последовательно переключать табло в режимы индикации скорости сдвига ( $v \text{ с}^{-1}$ ), 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.

11. Установить следующую ступень скорости двойным нажатием кнопки «↑». Аналогично зафиксировать значения скорости и напряжения сдвига.

12. По достижении 10 скорости сдвига и измерения соответствующих параметров вернуться на первую ступень кнопкой «↓», (кнопку «↑» не нажимать!).

13. Остановить двигатель кнопкой «*Stop*».

14. 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.

15. Для нового объекта измерения начинать с нажатия кнопки « $\rightarrow 0 \leftarrow$ » для коррекции нуля крутящего момента (в самом начале это делать необязательно, т.к. при включении коррекция производится автоматически).

#### Обработка полученных результатов:

1. Рассчитать значения напряжения сдвига для всех изученных систем (при измерении на *Реоместе-2*).

2. Построить зависимости  $\dot{\gamma}(\tau)$  для каждой системы.

3. По графикам  $\dot{\gamma}(\tau)$  определить значение вязкости  $\eta$  для глицерина и  $\eta_{эфф}$  для растворов высокомолекулярного соединения, глинистой суспензии без добавки электролита и с электролитом. Найти значения  $\eta_B$  и  $\tau_B$  для суспензий глины без добавки электролита и с электролитом.

4. Построить зависимость  $\eta_{эфф}(\tau)$  для растворов высокомолекулярного соединения, суспензий глины без добавки электролита и с электролитом.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Поверхностное натяжение воды на границе с воздухом  
при различных температурах

$T$ , °C	$\sigma$ , эрг/см <sup>2</sup> = мДж/м <sup>2</sup>	$T$ , °C	$\sigma$ , эрг/см <sup>2</sup> = мДж/м <sup>2</sup>
0	75,64	20	72,75
15	73,49	21	72,59
16	73,34	22	72,44
17	73,19	23	72,28
18	73,05	24	72,18
19	72,90	25	71,97

Таблица 2

Константы ПАВ и навески угля (к работе № I)

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

Таблица 3

Вязкость воды при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$\eta$ , пуаз	$\eta \cdot 10^3$ , Па·с
16	0,011	1,1
18	0,011	1,1
20	0,010	1.0
22	0,010	1.0
24	0,009	0.9

Таблица 4

Значения плотности ( $\rho$ ) порошков, используемых в работе 5

Вещество	$\text{SiO}_2$	$\text{CaCO}_3$	$\text{BaSO}_4$ .
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	2,7	2,8	4,5

## Оглавление

	стр.
I. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ.....	3
I.1. Адсорбция .....	6
Работа 1. Адсорбция из растворов .....	9
I.2. Смачивание твердых тел .....	18
Работа 2. Влияние адсорбционных слоев на смачивание твердых поверхностей .....	20
II. ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	25
Работа 3. Исследование электрофореза золей .....	30
III. УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ .....	33
III.1. Агрегативная и седиментационная устойчивость дисперсных систем .....	34
Работа 4. Изучение агрегативной устойчивости суспензий .....	36
Работа 5. Седиментационный анализ суспензий.....	37
III.2. Коагуляция золей электролитами .....	50
III.3. Основы теории ДЛФО .....	51
Работа 6. Исследование зон коагуляции и стабилизации золей электролитами.....	53
Работа 7. Исследование влияния электролитов на процесс нестационарной фильтрации глинистых суспензий .....	56
IV. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ (РЕОЛОГИЧЕСКИЕ) СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	61
Работа 8. Реология дисперсных систем .....	69
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	75