

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

---

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Омский государственный технический университет»

# **КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

## **МИЦЕЛЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ**

Методические указания  
для выполнения лабораторных работ

Омск  
Издательство ОмГТУ  
2014

Составитель: *Е. Г. Шубенкова*

В методических указаниях описаны закономерности процессов мицеллообразования в коллоидных растворах, рассмотрены структуры мицелл в неорганических растворах и растворах поверхностно-активных веществ.

Предназначены для выполнения лабораторных работ и домашних заданий студентами очной и заочной форм обучения по дисциплине «Коллоидная химия», по направлениям 241000.62, 240100.62, 240700.62, в соответствии с рабочими программами дисциплины.

*Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Омского государственного технического университета*

© ОмГТУ, 2014

### ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Коллоидная химия – химия реальных тел. Вся природа – гидросфера и атмосфера, земная кора, ее недра, организмы растений и животных – сложная совокупность грубодисперсных и коллоиднодисперсных систем (золей). Диспергирование – это дробление одного вещества в другом, в результате получается дисперсная система, состоящая из частиц этого вещества, распределенных в однородной среде другого вещества, т. е. гетерогенная система.

Существует несколько различных классификаций дисперсных систем: по размеру частиц, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, по характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы с молекулами дисперсионной среды, по термодинамической и кинетической устойчивости.

Под коллоидной системой понимают такие дисперсные системы, кинетической единицей которых являются не ион и не молекула, а крупные агрегаты, состоящие из большого (до сотни и тысячи) числа молекул. Крупные частицы – агрегаты – называют дисперсной фазой, а среду, в которой они находятся, – дисперсионной средой.

Нет коллоидных веществ, существует лишь коллоидное состояние, возможное для любого вещества: все зависит от условий его получения. Коллоидный раствор, в отличие от истинного, гомогенного раствора, называют *золей*. Дисперсионная среда и дисперсная фаза по агрегатному состоянию могут быть и жидкими, и газообразными, и твердыми. Размер коллоидных частиц от 1 до 100 нм ( $10^{-7}$ – $10^{-5}$  см) в поперечнике, т. е. это ультрамикрогетерогенные системы. Важнейшей отличительной особенностью коллоидного состояния вещества является большая площадь поверхности раздела фаз. Из-за этого частицы дисперсной фазы и дисперсионной среды сильно взаимодействуют. Это приводит к тому, что частицы дисперсионной фазы окружаются молекулами и ионами дисперсионной среды (растворителя) или же приобретают довольно значительный заряд.

По интенсивности взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой коллоидные системы разделяют на *лиофобные* и *лиофильные*. В лиофильных растворах взаимодействие частиц дисперсной фазы с молекулами дисперсионной среды сильнее, чем в лиофобных. К лиофильным коллоидным системам относятся растворы высокомолекулярных соединений, принадлежащих к другому уровню организации вещества – уровню макромолекул. Таким образом, между лиофильными и лиофобными коллоидными системами имеются не менее принципиальные различия и с точки зрения теории строения вещества.

Помимо этих основных признаков коллоидной системе присущи и такие особенности, как рассеяние (опалесценция) падающего на них света, малая скорость диффузии, малая величина осмотического давления, неспособность проходить через полупроницаемую перегородку, движение коллоидных частиц в постоянном электрическом поле (электрофорез).

Основу дисперсной фазы составляет нерастворимый агрегат, состоящий из сотен и тысяч молекул нерастворимого в воде вещества и стабилизатора. Объединение агрегата и стабилизатора получило название *мицеллы*. *Мицелла* – это структурная единица коллоидного раствора. Необходимо помнить, что *мицелла* – электронейтральная частица.

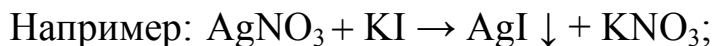
Рассмотрим строение мицеллы на примере получения золя иодида серебра в ходе реакции обмена. Исходные растворы должны быть сильно разбавленными, чтобы иодид серебра не выпадал в осадок, а образовывался в виде золя. *Золи* – типичные коллоидные системы, которые наиболее ярко проявляют свойства, присущие веществу в коллоидном состоянии. По размеру частиц и по ряду свойств золи занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами – *суспензиями*. В отличие от истинных растворов золи в строгом смысле слова не растворы, так как они являются гетерогенными системами, обладающими межфазной поверхностью.

В реакциях, протекающих с получением и растворением осадков, одной из промежуточных стадий являются образование и разрушение коллоидных частиц.

## Механизм образования коллоидной частицы

*Мицелла* – это структурная коллоидная единица. Необходимые условия образования мицеллы:

а) образование в результате реакции труднорастворимого вещества,  $m$  молекул которого образуют *агрегат* коллоидной частицы.



агрегат

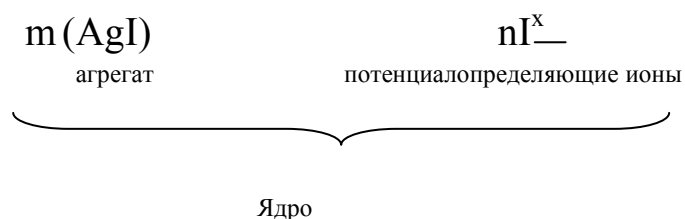
б) наличие стабилизатора – электролита, предоставляющего ионы, адсорбируемые поверхностью труднорастворимого соединения.

Согласно правилу Панетта – Фаянса *лучше всего адсорбируется тот ион, который входит в состав кристаллической решетки адсорбента*. Адсорбируемые ионы, достраивающие кристаллическую решетку труднорастворимого соединения, называют *потенциалопределяющими ионами коллоидной частицы*, поскольку заряд частицы по знаку совпадает с зарядом этих ионов. Адсорбция потенциалопределяющих ионов происходит самопроизвольно, сопровождаясь уменьшением свободной энергии поверхности агрегата ( $\Delta G_s$ ).

Стабилизатором, как правило, является исходное вещество, взятое в избытке. Если в рассматриваемой реакции в избытке берется соль  $\text{AgNO}_3$ , то она будет стабилизатором, тогда адсорбируемым ионом будет ион  $\text{Ag}^+$ .



При избытке соли KI стабилизатор KI предоставляет иодид-ионы, избирательно адсорбируемые поверхностью AgI:



Агрегат с потенциалопределяющими ионами образуют *ядро мицеллы* (см. рисунок).

Другие ионы стабилизатора (*противоионы*) образуют около твердой поверхности два слоя: *адсорбционный* (неподвижный), прочно связанный с ядром, и *диффузный* (подвижный), расположенный на определенном расстоянии от ядра в дисперсионной среде. Ядро совместно с адсорбционным слоем противоионов называется *коллоидной частицей (гранулой)*.

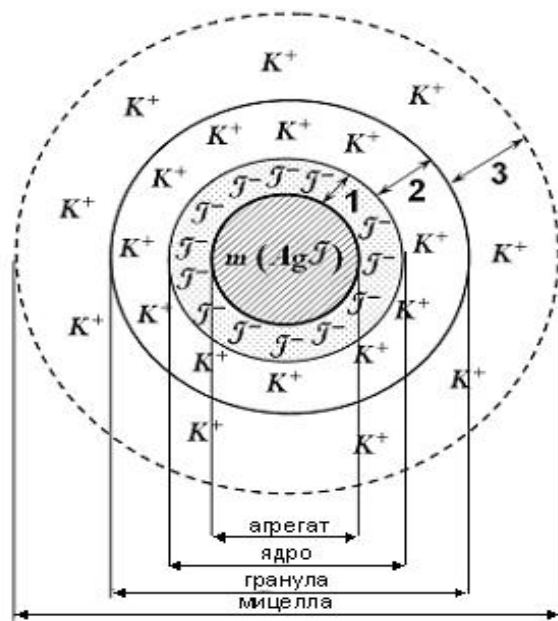


Схема строения коллоидной мицеллы:

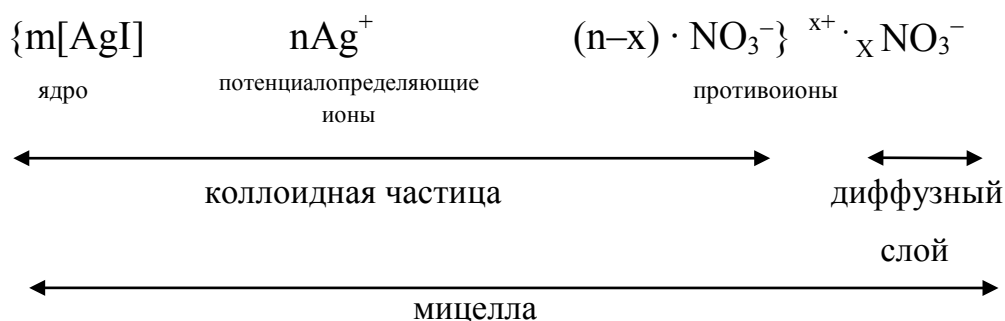
1 – адсорбционный слой потенциалопределяющих ионов;

2 – адсорбционный слой противоионов; 3 – диффузный слой противоионов

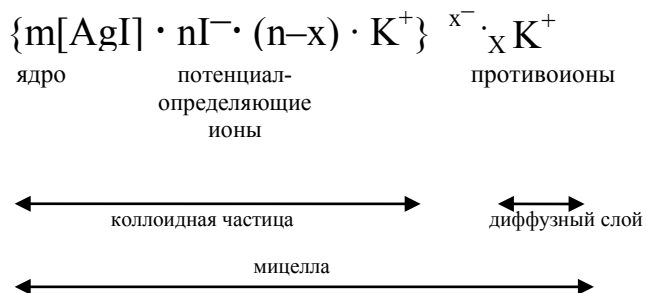
Мицелла в целом электронейтральна, заряжена только коллоидная частица, ее заряд обуславливают потенциалопределяющие ионы.

Строение мицеллы удобно представлять в виде формулы. Для золя AgI формула мицеллы пишется следующим образом:

– если стабилизатор  $\text{AgNO}_3$ :



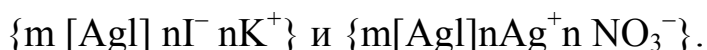
– если стабилизатор KI



где  $m$  – число молекул AgI, входящих в агрегат;  $n$  – число потенциалопределяющих ионов  $\text{I}^-$ .

Общее число противоионов  $\text{K}^+$  также равно  $n$ , но часть из них ( $n - x$ ) входит в адсорбционный слой и прочно связана с ядром мицеллы, другая часть  $x$  – противоионы диффузного слоя.

Величины  $m$ ,  $n$ ,  $x$  в зависимости от условий могут изменяться, но, как правило,  $m > n$ . В изоэлектрическом состоянии формулы рассмотренных мицелл записывают следующим образом:



Количества потенциалопределяющих ионов и противоионов должны соответствовать их стехиометрии в молекуле стабилизатора. Поскольку поверхностная энергия на ядре коллоидной частицы больше поверхностной энергии на слое потенциалопределяющих ионов, то противоионов адсорбируется на  $x$  меньше. Ядро вместе с адсорбционным слоем (слоем потенциалопределяющих ионов и частью противоионов) составляет гранулу. *Коллоидная частица (гранула), окруженная противоионами электролита, называется мицеллой.* Коллоидная частица, как правило, имеет заряд, знак и величина которого определяются электрокинетическим потенциалом  $\xi$  (дзета-потенциал), возникающим на границе между адсорбционным и диффузным слоями.

### Устойчивость коллоидных растворов

Как упоминалось выше, золи являются гетерогенными системами, обладающими межфазной поверхностью.

Уменьшение поверхностной энергии в коллоидных системах идёт за счёт укрупнения, агрегирования частиц. Различают кинетическую и агрегативную устойчивость коллоидных систем. *Кинетическая устойчивость* связана со способностью частиц дисперсной фазы к самопроиз-

вольному тепловому движению в растворе, которое известно под названием броуновского движения. Такое хаотичное движение частиц препятствует их соединению. Обычно коллоидные растворы кинетически устойчивы, разрушение их наступает только после того, как нарушается агрегативная устойчивость раствора.

*Агрегативная устойчивость* обусловлена тем, что на поверхности коллоидных частиц имеет место адсорбция ионов (молекул) из окружающей среды.

Для сохранения агрегативной устойчивости коллоидных систем вводят третий компонент – стабилизатор. Вещество, адсорбирующееся на ядрах частиц и повышающее устойчивость коллоидных растворов, называется стабилизатором. В качестве стабилизатора могут быть использованы растворимые в дисперсионной среде электролиты, поверхностно-активные вещества (спирты, мыла, моющие вещества и т. п.), высокомолекулярные соединения. При ионном стабилизаторе вокруг ядер мицелл возникают двойные электрические слои, препятствующие объединению частиц. При молекулярном стабилизаторе на адсорбированных молекулах за счет межмолекулярных сил взаимодействия возникают сольватные оболочки (слои) из молекул дисперсионной среды, мешающие объединению частиц.

### **Разрушение коллоидных растворов. Коагуляция**

Коллоидные системы обладают различной устойчивостью, одни из них существуют доли минуты, другие сохраняют устойчивость годами. По самой своей природе коллоидные системы агрегативно неустойчивы. Потеря агрегативной устойчивости выражается в укрупнении частиц путем *коагуляции*, т. е. слипания их между собой с образованием крупных агрегатов. Далеко зашедшая коагуляция приводит к потере кинетической устойчивости, т. е. к неспособности укрупнившихся коллоидных частиц равномерно распределяться по всему объему: эти частицы либо будут всплывать, либо оседать (седиментация). Внешне явление коагуляции выражается в том, что гидрозоль мутнеет, появляются видимые невооруженным глазом хлопья, постепенно система начинает расслаиваться на два слоя: жидкость и рыхлый осадок.



Снижение устойчивости коллоидных систем вызывают введением электролитов, которые изменяют структуру диффузного слоя ионов. При этом коагулирующим действием в электролите обладают только те ионы (коагуляторы), которые несут заряд, противоположный по знаку заряду коллоидной частицы. Коагулирующее действие иона коагулятора тем больше, чем больше его заряд.

Коагуляция – самопроизвольный процесс, возникающий из-за стремления системы перейти в состояние с более низкой поверхностной энергией (чем крупнее частицы, тем меньше площадь поверхности и ниже поверхностная энергия). Процесс седиментации скоагулированного вещества также протекает самопроизвольно. Коагуляция может быть обусловлена различными причинами, но наиболее эффективно действие электролитов. Минимальная концентрация (ммоль/л) электролита в растворе, вызывающая коагуляцию, называется *порогом коагуляции золь*. Коагуляция также возникает при смешении двух золь с различными знаками зарядов частиц. Это явление называется *взаимной коагуляцией*.

Порог коагуляции зависит как от природы электролита, так и от валентности коагулирующего иона. Порог коагуляции  $\gamma$  вычисляется по формуле

$$\gamma = \frac{C_{эл} V_{эл}}{V_{золь}},$$

где  $V_{золь}$  – объем золь, взятого для коагуляции;  $C_{эл}$  – молярная концентрация раствора электролита;  $V_{эл}$  – объем электролита, пошедшего на коагуляцию золь.

Порог коагуляции зависит от заряда коагулирующего иона: чем выше заряд иона коагулятора, тем меньшее количество электролита требуется для наступления видимой коагуляции. Эта зависимость была определена экспериментально и известна в научном мире как *правило Шульце – Гарди*:

$$\gamma^I : \gamma^{II} : \gamma^{III} = 730 : 11 : 1.$$

Согласно правилу Шульце – Гарди пороги коагуляции одно-, двух- и трехзарядных ионов относятся как 730:11:1.

## Оптические свойства коллоидных систем

Свет, проходя через дисперсную систему, может поглощаться, отражаться или рассеиваться частицами. В коллоидных системах, где размеры частиц (1–100 нм) меньше длины полуволны видимого света, наблюдается не отражение света от поверхности частиц, а дифракция – лучи света как бы огибают коллоидные частицы, рассеиваясь во всех направлениях. За счет такого рассеивания направление луча в системе будет заметным в виде светящейся полосы, а если на пути луча до вхождения его в коллоидную систему поставить линзу, то можно сбоку наблюдать образование конуса (конус Тиндаля). Он обусловлен рассеянием света частицами дисперсной фазы коллоидного раствора. Благодаря явлению Тиндаля коллоидные растворы можно отличить от истинных, которые являются оптически «пустыми».

Явление светорассеяния называют *опалесценцией*. Это наиболее общее и характерное свойство коллоидных систем. В истинных системах и чистых жидкостях светорассеяние выражено слабо. Интенсивность светорассеяния зависит от размера частиц дисперсной фазы, их концентрации, длины волны падающего света и дисперсионной среды.

## Методы получения коллоидных растворов

Так как коллоидные системы занимают промежуточное положение между грубодисперсными и истинными растворами, получать их можно методами конденсации либо диспергирования.

*Дисперсионные методы* основаны на дроблении (диспергировании) крупных частиц вещества до коллоидных размеров. Методы диспергирования осуществляются путем механического, электрического, ультразвукового и других видов дробления веществ до размеров коллоидных частиц. Все эти методы требуют затраты энергии извне.

*Конденсационные методы* основаны на агрегации молекул или ионов в более крупные частицы. Агрегацию частиц можно осуществлять различными способами.

Конденсационные методы делят на физические и химические. Общим для них является процесс возникновения новой фазы путем соединения молекул, ионов, атомов.

К физическим относят метод непосредственной конденсации молекул испаряющегося вещества и метод замены растворителя. При методе замены растворителя растворитель, в котором вещество растворяется, образуя

истинный раствор, заменяется дисперсионной средой, в которой это вещество нерастворимо.

К химическим относят методы получения труднорастворимых веществ при различных химических реакциях (гидролиз, окисление, двойной обмен и т. д.).

Особое место при получении коллоидных систем занимает метод пептизации: переход свежеприготовленного осадка (коллоидной степени дисперсности) в раствор. В этом случае не происходит изменения степени дисперсности частиц осадка, а только их разъединение.

Важные условия для получения коллоидных систем:

- 1) дисперсная фаза не должна взаимодействовать с дисперсионной средой;
- 2) должна быть достигнута определенная степень дисперсности;
- 3) концентрации растворов должны быть минимальными;
- 4) наличие веществ-стабилизаторов, обуславливающих устойчивость систем.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

### ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

**Цель работы:** ознакомиться с методами получения коллоидных растворов, изучить их свойства.

#### Вопросы перед началом работы

1. Понятие дисперсной системы. Назовите особенности коллоидного состояния.
2. Классификация дисперсных систем.
3. Способы получения дисперсных систем.
4. Какова роль стабилизатора?
5. Каково строение мицеллы?
6. В чем сущность получения золей методом пептизации?
7. Что такое коагуляция? Какие факторы вызывают коагуляцию?
8. Коагуляция электролитами. Правило Шульце – Гарди.
9. Почему канифоль в спирте образует истинный раствор, а в воде – коллоидный?

## ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

### 1. Получение коллоидных растворов методом физической конденсации (метод замены растворителя)

#### *Опыт 1. Получение золя серы*

К 50 мл воды добавляют при взбалтывании 1 мл насыщенного (без нагревания) раствора серы в ацетоне или этиловом спирте. Так как сера в воде нерастворима, то при этом образуются мельчайшие ее коллоидные частицы, взвешенные в воде. Наблюдается явление опалесценции.

Как построены мицеллы в этом золе неизвестно. Роль стабилизирующего вещества, по-видимому, играют продукты окисления спирта и примеси, имеющиеся в сере. Золи серы, полученные по этому методу, являются типичными лиофобными золями и легко коагулируют при добавлении электролита. Частицы золя серы заряжены отрицательно.

#### *Опыт 2. Получение золя канифоли*

Наливают в пробирку 10 мл дистиллированной воды и добавляют в нее несколько капель 5%-ного спиртового раствора канифоли. Образуется белый опалесцирующий золь канифоли.

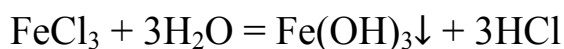
### 2. Получение коллоидных растворов методом химической конденсации

#### *Опыт 1. Получение золя диоксида марганца в реакции восстановления*

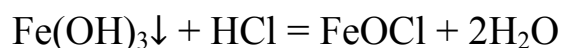
5 мл 1,5%-ного раствора  $\text{KMnO}_4$  разбавляют водой до 50 мл. В разбавленный раствор вводят по каплям 1,5–2 мл 1%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Образуется вишнево-красный золь диоксида марганца.

#### *Опыт 2. Получение золя гидроксида железа (III) в реакции гидролиза*

Реакция получения  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  идет по схеме



Поверхностные молекулы агрегата  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  вступают в реакцию с  $\text{HCl}$ :



Молекулы  $\text{FeOCl}$ , подвергаясь диссоциации, образуют ионы  $\text{FeO}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Данное обстоятельство необходимо учесть при составлении формулы мицеллы. Для получения золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  к 50 мл кипящей воды по каплям добавляют 5–10 мл 2%-ного раствора  $\text{FeCl}_3$ . Золь имеет интенсивный красно-коричневый цвет.

**Задание.** Напишите уравнение реакции гидролиза хлорида железа и формулу строения мицеллы золя.

*Опыт 3. Получение золь берлинской лазури в реакции двойного обмена*

1. К 20 мл 0,1%-ного раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  при энергичном взбалтывании прибавляют 5–6 капель 2%-ного раствора  $\text{FeCl}_3$ . Получают золь, окрашенный в темно-синий цвет.

2. К 20 мл 2%-ного  $\text{FeCl}_3$  при энергичном взбалтывании прибавляют 5–6 капель 0,1%-ного раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Получают золь, окрашенный в зеленый цвет.

Чем отличаются полученные золи? Ответ обоснуйте.

### 3. Получение коллоидных растворов методом диспергирования (пептизации)

*Опыт 1. Получение золь берлинской лазури*

В пробирку к 5 мл 2%-ного раствора  $\text{FeCl}_3$  прибавляют 1 мл насыщенного раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Осадок отфильтровывают и промывают дистиллированной водой. При обработке осадка на фильтре 3 мл 0,1н раствора щавелевой кислоты (пептизатор) фильтруется золь берлинской лазури, окрашенный в синий цвет. Анион  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  сильно адсорбируется на частицах осадка, сообщая им заряд и агрегативную устойчивость.

**Задание.** Напишите формулу мицеллы.

*Опыт 2. Получение золя гидроксида железа (III)*

Прибегают к методу пептизации. Берут 25 мл двухпроцентного раствора хлорида железа и прибавляют раствор аммиака по каплям до полного выпадения осадка гидроксида железа (III). Полученный осадок промывают декантацией дистиллированной водой, для чего его взбалтывают с большим количеством воды, а после отстаивания прозрачную жидкость над осадком сливают. О конце отмывания судят по отсутствию запаха аммиака. Промытый осадок разливают поровну в две колбы. В одну в качестве пептизатора прибавляют 0,6–0,8 мл 0,1%-ного раствора  $\text{HCl}$ , а другую оставляют для сравнения. Осадок с пептизатором взбалтывают и ос-

торожно подогревают. При наступлении пептизации получается красно-коричневый золь гидроксида железа (III).

**Задание.** Напишите уравнения происходящих реакций и формулу строения мицеллы.

#### **4. Получение лиофильных (гидрофильных) зелей, золя крахмала**

Леофильные золи получают путем растворения высокомолекулярных веществ (ВМС) в соответствующем растворителе: белков – в воде, каучука – в бензоле, целлюлозы – в эфире и т. д.

Леофильные золи по сравнению с леофобными обладают значительно большей устойчивостью, поэтому они могут быть получены в сравнительно высоких концентрациях и обладают большой вязкостью и осмотическим давлением. Повышение концентрации леофильных зелей приводит к их застудневанию – переходу в гели.

Навеску 0,5 г крахмала тщательно растирают в фарфоровой ступке, переносят в фарфоровую чашечку и перемешивают с 10 мл дистиллированной воды, после чего добавляют еще 90 мл воды. Затем при постоянном помешивании в воде доводят полученную смесь крахмала до кипения. После нескольких вскипаний получается 0,5%-ный опалесцирующий золь крахмала.

#### **5. Изучения влияния концентрации реагирующих веществ на получение коллоидных растворов**

Размеры частиц при реакциях двойного обмена, в результате которого получают нерастворимые продукты, зависят от концентрации реагирующих веществ. При очень высоких и очень низких концентрациях получают высокодисперсные (коллоидные) системы.

В первом случае это объясняется возникновением одновременно очень большого количества центров кристаллизации (зародышевых центров), что связано с расходом всего реагирующего вещества. Возможность дальнейшего роста частиц этим ограничивается.

Во втором – весь возможный избыток вещества расходуется на возникновение сравнительно немногочисленных центров кристаллизации и дальнейший рост частиц тем самым исчерпывается.

При средних концентрациях реагирующих веществ получают грубодисперсные частицы, выпадающие в осадок.

*Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на свойства коллоидных растворов*

1. В стакан на 100 мл наливают 5 мл 0,005 Н раствора  $\text{FeCl}_3$  и добавляют 5 мл 0,005 Н раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Разбавляют полученный раствор 50 мл дистиллированной воды. Получается прозрачный золь берлинской лазури.

2. Выполняют те же действия, что и в п. 1, но берут растворы концентрацией 0,1 Н. Из мутного раствора выпадает осадок берлинской лазури.

3. В стакан на 100 мл наливают 5 мл насыщенного раствора  $\text{FeCl}_3$  и 10 мл насыщенного раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Образуется студнеобразный осадок. Часть полученного осадка переносят в стакан со 100 мл дистиллированной воды и размешивают. Получается устойчивый золь берлинской лазури.

## **6. Изучение влияния способа получения золя на знак коллоидной частицы**

*Опыт № 1. Получение золя иодида серебра с положительно заряженными частицами*

Берут 10 мл 0,002%-ного раствора нитрата серебра и добавляют по каплям 1 мл 0,01%-ного раствора иодида калия. Образуется золь иодида серебра с положительно заряженными частицами.

*Опыт № 2. Получение золя иодида серебра с отрицательно заряженными частицами*

В пробирку помещают 10 мл 0,002%-ного раствора иодида калия и добавляют по каплям 1 мл 0,01%-ного раствора нитрата серебра. Образуется золь с отрицательно заряженными частицами.

**Задание.** Напишите уравнение реакции получения иодида серебра и строение мицеллы в обоих случаях. Пробирки с полученным золем оставьте для следующего опыта.

## 7. Исследование коагуляции золей

### *Опыт № 1. Коагуляция золей электролитами*

Берут любой из полученных выше растворов, раствор фосфата натрия  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и раствор хлорида натрия  $\text{NaCl}$ .

Коллоидный раствор помещают в две пробирки. В первую пробирку добавляют 5–6 капель раствора фосфата натрия  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , а в другую – такое же количество хлорида натрия  $\text{NaCl}$ .

**Задание.** В какой из пробирок наблюдается выпадение осадка? Дайте определение процессу коагуляции. В каком случае коагуляция происходит? Объясните причину. Какие ионы могут вызвать коагуляцию?

### *Опыт № 2. Взаимная коагуляция золей иодида серебра с положительным и отрицательным зарядом коллоидных частиц*

Используя золи иодида серебра из предыдущего опыта, наливают в первую пробирку 5 мл отрицательно заряженного золя иодида серебра.

Что при этом наблюдается? Объясните происходящее явление.

## 8. Изучение оптических свойств коллоидных растворов.

### Эффект Тиндаля

#### *Опыт № 1. Изучение оптических свойств коллоидных растворов*

Берут пробирки с коллоидным раствором, полученным в одном из опытов, и раствором хлорида натрия, который является истинным. Вставляют в держатель прибора для наблюдения эффекта Тиндаля.

В каком из растворов виден след проходящего пучка света? О чем свидетельствует этот эффект?

В отчете по работе необходимо указать способ получения золя, привести реакцию получения труднорастворимого соединения и формулу мицеллы, учитывая знак заряда коллоидной частицы.

### ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ РАБОТЫ

1. Какие системы называются дисперсными?
2. Какие методы получения коллоидных растворов вы знаете?
3. Какие свойства коллоидных систем вам известны?

4. К водному раствору  $\text{NiCl}_2$  медленно прилили избыток водного раствора  $\text{H}_2\text{S}$ . Образовался коллоидный раствор. Составьте схему строения мицеллы, укажите заряд коллоидной частицы (гранулы) и ионы, которые при добавлении в раствор могут вызвать коагуляцию.



ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ  
ПО ТЕМЕ «СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛЫ»

1. К водному раствору  $\text{NiCl}_2$  медленно прилили избыток водного раствора  $\text{K}_2\text{S}$ . Образовался коллоидный раствор. Составьте схему строения мицеллы, укажите заряд гранулы и ионы, которые при добавлении в раствор могут вызывать коагуляцию.

2. К водному раствору  $\text{BaCl}_2$  медленно прилили избыток водного раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Образовался коллоидный раствор. Составьте схему строения мицеллы, укажите заряд гранулы и ионы, которые при добавлении в раствор могут вызвать коагуляцию.

3. Золь сульфата бария был получен смешиванием равных объемов растворов  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Напишите формулу мицеллы золя, если в электрическом поле гранула перемещается к аноду (+).

4. К водному раствору  $\text{KI}$  медленно прилили избыток водного раствора  $\text{AgNO}_3$ . Образовался коллоидный раствор. Составьте схему строения мицеллы, укажите заряд гранулы и ионы, которые при добавлении в раствор могут вызвать коагуляцию.

5. Золь сульфата бария был получен смешиванием равных объемов растворов  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Напишите формулу мицеллы золя, если в электрическом поле гранула перемещается к катоду (–).

6. Напишите формулу мицеллы золя, полученного при смешивании  $60 \text{ см}^3$  раствора нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  с молярной концентрацией  $0,05 \text{ моль/дм}^3$  и  $30 \text{ см}^3$  раствора иодида калия  $\text{KI}$  с молярной концентрацией  $0,01 \text{ моль/дм}^3$ .

7. К водному раствору  $\text{KCl}$  медленно прилили избыток водного раствора  $\text{AgNO}_3$ . Образовался коллоидный раствор. Составьте схему строения мицеллы, укажите заряд гранулы и ионы, которые при добавлении в раствор могут вызвать коагуляцию.

8. К водному раствору  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  медленно прилили раствор соляной кислоты. Образовался коллоидный раствор. Составьте схему строения мицеллы, укажите заряд гранулы и ионы, которые при добавлении в раствор могут вызвать коагуляцию.

9. К водному раствору  $\text{NaOH}$  медленно прилили раствор  $\text{FeCl}_3$ , образовался коллоидный раствор. Составьте схему строения мицеллы золя, напишите химическую формулу гидрозоля.

10. Напишите химическую формулу коллоидного раствора оксида олова (IV), где стабилизатором является раствор  $\text{SnCl}_4$ .

11. Какой из растворов солей обладает повышенными коагулирующими свойствами:  $\text{HCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ? Почему?

12. Напишите химическую формулу золя кремниевой кислоты, имея в виду, что он был получен при сливании растворов  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{HCl}$ . Какой из электролитов был в избытке, если противоионы в электрическом поле движутся к катоду?

13. Золь бромида серебра был получен путем смешивания равных объёмов 0,008 моль/л  $\text{KBr}$  и 0,003 моль/л  $\text{AgNO}_3$ . Определите знак заряда частиц золя и напишите формулу мицеллы.

14. К водному раствору 0,01 моль/л  $\text{AsCl}_3$  медленно прилили водный раствор  $\text{Na}_2\text{S}$  с молярной концентрацией 0,001 моль/л. Образовался коллоидный раствор. Напишите формулу мицеллы золя, укажите заряд гранулы.

15. Составьте схему строения мицеллы золя жидкого стекла  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в водном растворе. Какими ионами возможно осуществить явление коагуляции гидрозоль стекла?

16. Золь иодида серебра был получен при добавлении избытка  $\text{KI}$  к раствору  $\text{AgNO}_3$ . Определите заряд частиц полученного золя и напишите формулу его мицеллы.

17. Золь кремниевой кислоты был получен при взаимодействии растворов  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{HCl}$ . Напишите формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов был в избытке, если гранула в электрическом поле движется к катоду (–).

18. Золь кремниевой кислоты  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  был получен при взаимодействии растворов  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{HCl}$ . Напишите формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов был в избытке, если гранула в электрическом поле движется к аноду (+).

19. Золь иодида серебра был получен при добавлении раствора  $\text{KI}$  к избытку  $\text{AgNO}_3$ . Определите заряд частиц полученного золя и напишите формулу его мицеллы.

20. Золь бромида серебра был получен путем смешивания равных объёмов 0,001 моль/л  $\text{KBr}$  и 0,004 моль/л  $\text{AgNO}_3$ . Определите знак заряда частиц золя и напишите формулу мицеллы.

21. Напишите формулу мицеллы золя, полученного сливанием 30 см<sup>3</sup> раствора нитрата серебра AgNO<sub>3</sub> с молярной концентрацией 0,01 моль/дм<sup>3</sup> и 40 см<sup>3</sup> раствора иодида калия KI с молярной концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup>.

22. Золь сульфата бария был получен смешиванием равных объемов растворов Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Напишите формулу мицеллы золя, если в электрическом поле гранула перемещается к аноду (+).

23. К водному раствору AsCl<sub>3</sub> с молярной концентрацией 0,04 моль/л медленно прилили водный раствор Na<sub>2</sub>S с молярной концентрацией 0,001 моль/л. Образовался коллоидный раствор. Напишите формулу мицеллы золя, укажите заряд гранулы.

24. К водному раствору AsCl<sub>3</sub> с молярной концентрацией 0,005 моль/л медленно прилили водный раствор Na<sub>2</sub>S с молярной концентрацией 0,01 моль/л. Образовался коллоидный раствор. Напишите формулу мицеллы золя, укажите заряд гранулы.

## РАЗДЕЛ II

### КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

К поверхностно-активным веществам (ПАВ) относятся органические вещества, молекулы которых **дифильны**, то есть состоят из полярной группы ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COONa}$ ,  $=\text{OSO}_3\text{Na}$  и т. д.) и неполярного углеводородного радикала  $\text{R}$  (например,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$ ). ПАВ – это спирты, карбоновые кислоты и их соли, аминокислоты и их соли. Полярная группа сообщает молекуле гидрофильные свойства и определяет ее способность растворяться в воде или других полярных растворителях. Углеводородный радикал проявляет гидрофобные свойства, обеспечивая растворимость ПАВ в углеводородах (неполярных растворителях).

Поверхностно-активные вещества можно разделить на две группы:

1. Истинно растворимые в воде ПАВ. Полярные группы этих молекул недостаточно гидрофильны, а углеводородные радикалы невелики. При любой концентрации они находятся в виде молекулярного раствора.

2. Коллоидные или мылоподобные ПАВ. Их молекулы обладают полярными группами высокой гидрофильности и достаточно большими углеводородными радикалами (число атомов углерода  $n_{\text{C}} > 10$ ). Коллоидные ПАВ характеризуются небольшой истинной растворимостью ( $10^{-5}$ – $10^{-3}$  моль/л) и высокой поверхностной активностью. К коллоидным ПАВ относятся соли жирных кислот (мыла), некоторые красители, синтетические ПАВ и др.

Различают ионогенные (диссоциирующие) и неионогенные (недиссоциирующие) коллоидные ПАВ. Ионогенные ПАВ могут быть анионоактивные, например, мыла  $\text{RCOOMe} \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{Me}^+$ , катионоактивные соли аминов  $[\text{RN}^+\text{H}_3]\text{Cl}^-$  и амфотерные – алкиламинокислоты  $\text{RNH}_2\text{COOH}$ .

При концентрациях, превышающих некоторую критическую концентрацию, которая называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), растворы таких ПАВ приобретают коллоидный характер вследствие образования ассоциатов молекул (мицелл). Поэтому коллоидные растворы ПАВ называются ещё мицеллярными или ассоциативными растворами.

С  
аг

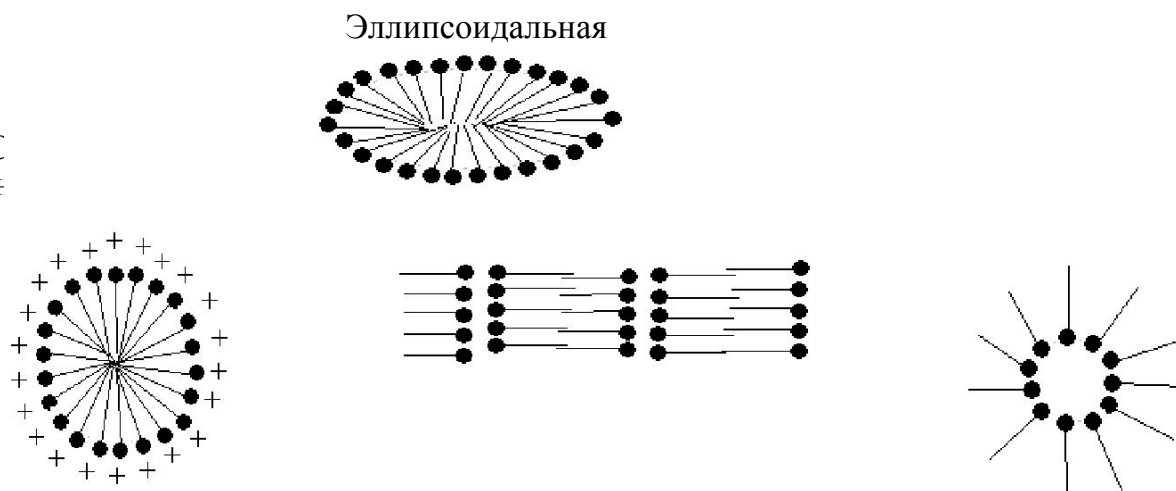


Рис. 2.1. Формы мицелл коллоидного ПАВ:

*а* – водный раствор; *б* – сферическая мицелла в неполярном растворителе

Простейшие сферические мицеллы (мицеллы Гартли – Ребиндера) – это ассоциаты, состоящие из 50–100 молекул. Диаметр мицеллы близок к удвоенной длине молекулы ( $d = 10^{-7} - 10^{-5}$  см).

С ростом концентрации ПАВ при  $C > \text{ККМ}$ , наряду с увеличением концентрации сферических мицелл, постепенно происходит и изменение их формы с увеличением числа ассоциации  $m$  (числа молекул ПАВ в мицелле) и мицеллярной массы  $M = m \times M_{\text{ПАВ}}$  ( $M_{\text{ПАВ}}$  – молекулярная масса ПАВ).

Сферические мицеллы превращаются в анизометричные мицеллы:

*сферическая* → *эллипсоидальная (дискообразная)* → *цилиндрическая*  
→ *ленточная, пластинчатая*.

Затем коллоидный раствор ПАВ превращается в гель.

Гель – это коагуляционная структура в виде объемной сетки из соединенных молекул ПАВ с характерными механическими свойствами, такими как пластичность, прочность, тиксотропия.

Системы ПАВ с упорядоченным расположением молекул называют *жидкими кристаллами*.

## Термодинамика мицеллообразования

Ориентированные определенным образом дифильные молекулы ПАВ обеспечивают минимальное поверхностное натяжение (поверхностную энергию) на границе мицелла – среда. Мицеллы ПАВ образуются **самопроизвольно**, и система остаётся термодинамически равновесной.

Различным состояниям системы отвечает термодинамическое равновесие

*молекулярный раствор ПАВ  $\leftrightarrow$  мицеллярный раствор ПАВ  $\leftrightarrow$  гель.*

В водной среде образуются прямые мицеллы. Термодинамическая устойчивость таких мицелл связана с тем, что контакт гидрофобных неполярных групп ПАВ с водой уменьшается из-за формирования углеводородного ядра, экранированного полярными группами ПАВ и их гидратными оболочками.

В случае ионогенных ПАВ вокруг мицеллы формируется двойной электрический слой и взаимодействие таких мицелл носит электростатический характер. В неполярных растворителях ориентация молекул ПАВ противоположная, как видно из рис. 2.1, б: углеводородные радикалы обращены в сторону родственной им неполярной среды.

В водной среде процесс мицеллообразования имеет энтропийную природу, то есть понижение энергии Гиббса  $\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \approx -T\Delta S_M$  связано с увеличением  $T\Delta S_M$ , тогда как  $\Delta H_M \approx 0$ . Увеличение энтропии при образовании коллоидного раствора по сравнению с истинным раствором связано с ростом энтропии молекул растворителя.

В отличие от водной среды мицеллообразование в неполярных средах имеет не энтропийную, а «силовую» природу. Энергетический выигрыш от объединения полярных групп очень велик, поэтому мицеллообразование наблюдается уже при низких концентрациях ПАВ.

Стандартная энергия Гиббса

мицеллообразования:

$$\Delta G_M = -\frac{RT}{m} \cdot \ln K_M.$$

Константа равновесия дисперсной фазы (мицелл) с молекулами ПАВ раствора является константой мицеллообразования  $K_M$ .

**Способ выражения** константы мицеллообразования зависит от типа ПАВ:

а) неионогенное ПАВ:

$$m\text{ПАВ} \leftrightarrow \text{ПАВ}_m \quad K_M = \frac{C_M}{C^m} = \frac{C_M}{KKM^m};$$

б) ионогенное ПАВ (анионактивное с числом анионов  $m$  и катионов  $n$ )

$$mR^- + nK^+ \leftrightarrow \text{ПАВ}_m^{-(m-n)} \quad K_M = \frac{C_M}{C_R^{mn} \cdot C_{K^+}} = \frac{C_M}{KKM^m \cdot C_{K^+}^n}.$$

Обозначения:  $C_M$  – концентрация мицелл;  $C = KKM$  – концентрация молекул ПАВ (а) или ПАВ-анионов (б) при мицеллообразовании;  $C_{K^+}$  – концентрация противоионов.

### Определение ККМ

Переход ПАВ в ассоциативное состояние при  $C = KKM$  резко изменяет объемные и поверхностные свойства раствора: на зависимости «свойство – концентрация ПАВ» появляется излом (рис. 2.2), например, на зависимостях поверхностного натяжения  $\sigma$ , электропроводности  $\kappa$ , мутности  $\tau$ , показателя преломления  $n$ , осмотического давления  $\pi$  и т. д. Существуют десятки методов определения ККМ, использование нескольких позволяет более надежно определить значение ККМ.

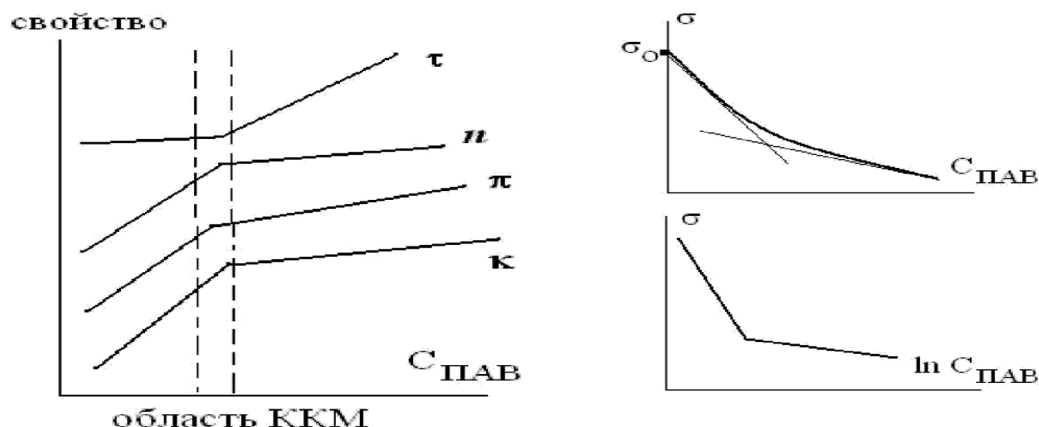


Рис. 2.2. Графическое определение ККМ

Значение ККМ зависит от температуры, природы ПАВ, наличия других веществ, особенно электролитов. Влияние этих факторов выражают формулы 2.1 и 2.2, полученные из термодинамического анализа мицеллообразования:

$$RT \ln KKM = a \pm bn, \quad (2.1)$$

где  $a$  – энергия растворения полярных групп ПАВ;  $b$  – энергия растворения, приходящаяся на одну  $\text{CH}_2$ -группу;  $n$  – число  $\text{CH}_2$ -групп. Знак «–» относится к полярному растворителю (прямым мицеллам), а знак «+» – к неполярному растворителю (обратным мицеллам).

Влияние введения электролитов в водный раствор коллоидного ПАВ описывается формулой

$$RT \ln KKM = a' - b'n - k \ln C, \quad (2.2)$$

где  $C$  – концентрация индифферентного электролита;  $a'$  и  $b'$  – постоянные, имеющие тот же физический смысл, что и в уравнении (2.1);  $k$  – константа.

Итак, коллоидные ПАВ способны образовывать при  $C > \text{ККМ}$  термодинамически устойчивые лиофильные гетерогенные дисперсные системы с уникальными свойствами, определяющими их широкое применение.

**Солюбилизация.** В присутствии мицелл ПАВ резко увеличивается растворимость тех веществ, которые в этой жидкости нерастворимы, например, растворение жиров, бензина в водном растворе мыла.

*Солюбилизация* – это специфическое свойство растворов коллоидных ПАВ, связанное с включением в состав мицелл другого компонента.

Различают *прямую* (в водных дисперсиях ПАВ) и *обратную* (в углеводородных средах) солюбилизацию. В первом случае гидрофобное ядро прямой мицеллы «растворяет» неполярные вещества, а во втором – в гидрофильном ядре мицеллы концентрируются полярные вещества. Эти вещества называются солюбилизатами, а коллоидные ПАВ – солюбилизаторами. Ионогенные ПАВ обладают большей солюбилизирующей способностью по сравнению с неионогенными.

Солюбилизацию количественно характеризует отношение

$$S = \frac{n_{\text{ПАВ}}}{n_{\text{мицПАВ}}}, \quad (2.3)$$

где  $n_{\text{ПАВ}}$  – число молей солюбилизата;  $n_{\text{мицПАВ}}$  – число молей ПАВ, находящегося в мицеллярном состоянии.



Величина  $s$  зависит от формы мицеллы, температуры и природы солюбилизатора. Так, в расчете на 1 моль олеата натрия при 6–20 °С сферические мицеллы солюбилизируют 0,5 моль октана и 1,2 моль циклогексана. Явление солюбилизации играет важную роль в биологии и технике.

Сферические бислойные мицеллы – *липосомы*, образующиеся в системе вода-фосфолипид, обеспечивают в организме транспорт веществ-солюбилизаторов. Мицеллярные растворы применяются для увеличения нефтедобычи, в эмульсионной полимеризации, для регенерации почв. Новым направлением является мицеллярный катализ (мицелла как нанореактор).

Основное использование ПАВ – производство синтетических моющих средств. Механизм моющего действия включает явление солюбилизации.

## **Лабораторная работа № 2**

### **МИЦЕЛЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ ПАВ**

#### **1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ ОЛЕАТА НАТРИЯ**

**Цель работы:** определить критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) на основании концентрационных зависимостей электропроводности, мутности и поверхностного натяжения растворов олеата натрия.

#### **ВОПРОСЫ ПЕРЕД НАЧАЛОМ РАБОТЫ**

1. Как классифицируются ПАВ? Что такое ККМ? Какое свойство раствора характеризует ККМ?
2. Как экспериментально определить ККМ? Какие свойства раствора можно использовать для экспериментального определения ККМ?
3. Какой минимальный объем исходного 0,01 М раствора мыла нужно приготовить для выполнения работы? Какие проводят разбавления?
4. В какой последовательности проводят измерения? Какие строятся графики на основании полученных данных?
5. Почему образование коллоидного раствора происходит самопроизвольно?

## ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

### 1. Приготовление растворов

Для приготовления рабочих растворов, концентрации которых указаны в табл. 2.1, используется 0,01 М раствор олеата натрия.

Необходимо:

а) рассчитать точный (минимальный) объем 0,01 М раствора, необходимый для приготовления рабочих растворов по 50 мл каждый, это значение округлить с запасом в 5–15 мл, рассчитать навеску олеата натрия;

б) приготовить исходный раствор, используя теплую дистиллированную воду или подогревая раствор в термостойкой колбе до 50–60°C на плитке.

Таблица 2.1

Данные для приготовления рабочих водных растворов  $C_{17}H_{33}COONa$

Минимальный объём исходного раствора – ..... мл Объём приготовленного исходного раствора – ..... мл Навеска вещества – ... г (молекулярная масса – .....)										
№ раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объём раствора ПАВ $V$ , мл	5	10	15						45	50
Объём воды $V_0$ , мл	45	40	35						5	0
$K_{разб}$										1
Концентрация, М										0,01

После охлаждения раствора провести разбавления согласно табл. 2.1, рассчитать константу разбавления и концентрации растворов

$$K_{разб} = \frac{V+V_0}{V}.$$

### 2. Измерение проводимости, мутности и поверхностного натяжения растворов

Опыт начинают с кондуктометрических измерений в порядке увеличения концентрации растворов. Удельную проводимость приготовленных растворов объемом 50 мл определяют с помощью кондуктометра с электродом и датчиком температуры. В заголовке табл. 2.2 указывают среднюю температуру.

После кондуктометрических измерений те же растворы используют для определения мутности и поверхностного натяжения.

**Результаты определения ККМ олеата натрия на основании  
зависимостей  $\kappa$ ,  $\tau$  и  $\sigma$  водного раствора от концентрации при температуре ...°С**

№	С, М	lnC	Удельная проводимость	Мутность раствора		Поверхностное натяжение				
			$\kappa$ , См · см	T, %	$\tau$ , см <sup>-1</sup>	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>	$\Delta h = p$	$\sigma$ , дн/см	ln $\sigma$
1										
2										
3										
4										
5										
6										
7										
8										
9										
10										

Мутность измеряют непосредственно на нефелометре или на фотометре, измеряют коэффициент пропускания T, %, а затем рассчитывают значение мутности по формуле

$$\tau = \ln \frac{100}{T}.$$

Рабочая длина волны – 500–550 нм.

Поверхностное натяжение  $\sigma$  определяется сталогмометрическим методом, который заключается в отсчете капель при медленном вытекании исследуемой жидкости из капилляра. В данной работе используется относительный вариант метода, когда одна из жидкостей (дистиллированная вода), поверхностное натяжение которой при данной температуре точно известно, выбирается в качестве стандартной. Расчет поверхностного натяжения исследуемой жидкости производят по формуле (2.4):

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho_0 n_0}{\rho_n} [\text{дин/см}]. \quad (2.4)$$

Здесь  $\sigma_o$ ,  $\rho_o$ ,  $n_o$  – поверхностное натяжение, плотность, число капель для дистиллированной воды;  $\sigma$ ,  $\rho$ ,  $n$  – соответствующие величины для исследуемого раствора.

Стандартной жидкостью в нашем случае является вода, зависимость поверхностного натяжения которой от температуры имеет следующий вид:

$$\sigma_0 = 73,5 - 0,15 \cdot (t - 15) \text{ [дин/см]}. \quad (2.5)$$

Для воды при 293 К  $\sigma_0 = 72,75$  мН/м,  $t = -0,15$  [мН/м · К].

В данной работе используются разбавленные растворы, поэтому можно принять, что  $\rho = \rho_o$ , и вести расчет по преобразованной формуле (2.4):

$$\sigma = \sigma_0 \frac{n_o}{n} \text{ [дин/см]}.$$

Сталагмометр представляет собой стеклянную трубку с расширением посередине и капилляром в нижней части; расширенная часть ограничена двумя метками. Поместив капилляр в стаканчик с исследуемым раствором, при помощи резиновой груши затягивают раствор в прибор (уровень жидкости должен быть выше верхней метки) и дают жидкости по каплям вытекать из сталагмометра в стаканчик. Скорость истечения можно регулировать при помощи винтового зажима, и она должна составлять не более одной капли в 10 секунд. Когда уровень жидкости достигнет верхней метки, начинают отсчет капель; отсчет продолжают до достижения уровнем нижней метки. Эксперимент повторяют три раза для каждого раствора и для расчета поверхностного натяжения используют среднее значение  $n$ . Результаты измерений заносят в табл. 2.3.

Таблица 2.3

**Результаты определения поверхностного натяжения  
сталагмометрическим методом**

Исследуемое вещество	Концентрация, моль/л	Число капель			Среднее значение $n$	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
		1	2	3		

### 3. Графическое определение ККМ

Построить графики концентрационных зависимостей  $\kappa$ ,  $\tau$  и  $\sigma$ . По точкам излома определить ККМ. Значения могут не совпадать, поэтому говорят об области ККМ. В кондуктометрическом и сталогмометрическом методах можно использовать логарифмические координаты, например, зависимости  $\sigma - \ln C$  или  $\ln \sigma - \ln C$ . Выбор логарифмической шкалы концентраций связан с тем, что в области средних концентраций ПАВ выполняется уравнение Шишковского

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = a - b \ln C. \quad (2.6)$$

На графике  $\sigma - \ln C$  значение  $\ln$  ККМ определяется по точке пересечения двух прямых.

В отчете по работе записывают три значения ККМ, полученные разными методами, и фиксируют область ККМ (рис. 2.2).

Изменение хода полученных зависимостей в интервале концентраций, включающем ККМ, отражает переход молекулярного раствора ПАВ в коллоидное состояние. Например, ниже ККМ удельная электропроводность растворов ионогенных ПАВ возрастает с ростом концентрации в результате увеличения количества диссоциированных молекул ПАВ в растворе. При концентрациях выше ККМ градиент удельной электропроводности – тангенс угла наклона  $\kappa$  от  $C$  – уменьшается, так как мицеллы обладают малой подвижностью.

## 2. ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЯ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ

**Цель работы** – оценить предельное количество неполярной жидкости, солюбилизированной в мицеллярном водном растворе олеата натрия.

### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

1. Получить у лаборанта 0,1 М раствор олеата натрия и подкрашенную красителем неполярную жидкость (ксилол, бензол, октан, керосин).
2. В пробирки налить по 5 мл раствора коллоидного ПАВ и затем возрастающие количества окрашенной жидкости от 0,2 мл с шагом 0,1 мл. Хорошо перемешать полученные системы и оставить на 30 мин.

3. Визуально по наличию нерастворенной фазы «масло» (гетерогенность системы указать знаком +) определить её предельную солюбилизацию. Для углеводородных жидкостей рассчитать значение  $s$  по формуле (2.3).

Таблица 2.4

**Определение предельной солюбилизации**

V, мл	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	...	...
Расслоение да/нет									

В отчете по работе необходимо представить заполненную по результатам работы табл. 2.4.

**Вопросы к защите работы**

1. В чем заключаются характерные признаки коллоидных ПАВ? Почему мицеллообразование в водной среде определяется энтропийным фактором, а в углеводородной среде – энтальпийным фактором?

2. Нарисуйте анизометричную мицеллу ПАВ в растворителях различной полярности. При каких условиях образуются гель ПАВ и жидкие кристаллы?

3. Почему на зависимостях «свойство раствора – концентрация ПАВ» в точке ККМ наблюдается излом? Объясните полученные зависимости.

4. Как влияют природа ПАВ, температура и наличие электролитов на значение ККМ мыла? Объясните влияние на ККМ противоиона анионоактивного ПАВ. Сравните олеат натрия и олеат калия, используя последовательность ионов в лиотропном ряду.

5. Объясните явление солюбилизации и его проявление в моющем действии олеата натрия. Нарисуйте прямую и обратную мицеллу ПАВ с солюбилизатором. Какие это вещества?

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вережников, В. Н. Организованные среды на основе коллоидных поверхностно-активных веществ : учеб.-метод. пособие для вузов / В. Н. Вережников. – Воронеж : Изд.-полиграф. центр Воронеж. гос. ун-та, 2008. – 74 с.
2. Гельфман, М. И. Коллоидная химия / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. – 2-е изд., стер. – СПб. : Лань, 2004. – 336 с.
3. Кругляков, П. М. Физическая и коллоидная химия : учеб. пособие / П. М. Кругляков, Т. Н. Хаскова. – М. : Высш. шк., 2005. – 319 с.
4. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М. : Высш. шк., 2004. – 444 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

РАЗДЕЛ I. Дисперсные системы. Коллоидные растворы.....	3
Лабораторная работа № 1 .....	11
РАЗДЕЛ II. Коллоидные растворы поверхностно-активных веществ.....	20
Лабораторная работа № 2.....	25
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	31

Редактор *О. В. Маер*

Компьютерная верстка *Ю. П. Шелехиной*

Сводный темплан 2014 г.

Подписано в печать 02.06.14. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Отпечатано на дупликаторе.

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 2,00. Уч.-изд. л. 2,00.

Тираж 50 экз. Заказ 352.

---

Издательство ОмГТУ. 644050, г. Омск, пр. Мира, 11; т. 23-02-12.

Типография ОмГТУ.