

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ВЕТЕРИНАРНОЙ  
МЕДИЦИНЫ И БИОТЕХНОЛОГИИ – МВА имени К.И. СКРЯБИНА»

---

*Кафедра химии имени профессоров  
С.И. Афонского, А.Г. Малахова*

ЦАРЬКОВА М.С., МУХАМЕДКУЛОВА М.П.,  
МИЛАЁВА И.В., ЗАЙЦЕВ С.Ю.

# ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ  
для студентов ВБФ и ТЭС

**Царькова М. С., Мухамедкулова М. П., Милаёва И. В., Зайцев С. Ю. Физическая и коллоидная химия: Учебно-методическое пособие. – М.: ФГБОУ ВО МГАВМиБ – МВА имени К.И. Скрябина, 2016, 80 с.**

Приведены теоретические основы по физической и коллоидной химии для лабораторных работ и лабораторные работы, широко используемые в физико-химической практике, а также вопросы для самоконтроля.

Пособие предназначено для студентов ветеринарно-биологического факультета и факультета товароведения и экспертизы сырья животного происхождения, составлено в соответствии с программой по физической и коллоидной химии для этих факультетов.

**Рецензенты: Шмаров М.М.,** докт. биол. наук, зав. лабораторией молекулярной биотехнологии (ФГБУ «Федеральный научно-исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени Н.Ф. Гамалеи»); **Сапожникова А.И.,** докт. техн. наук, зав. кафедрой товароведения, технологии сырья и продуктов животного и растительного происхождения имени С.А. Каспарьянца (ФГБОУ ВО МГАВМиБ – МВА имени К.И. Скрябина).

Утверждено на заседании учебно-методической комиссии факультета ТЭС (протокол № 3 от 01.02.2016 г.).

**ISBN 978-5-86341-427-0**

© **Царькова М.С., Мухамедкулова М.П., Милаёва И.В., Зайцев С.Ю.** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА имени К.И. Скрябина», 2016 г.

## ВВЕДЕНИЕ

Физическая и коллоидная химия представляют собой теоретический фундамент современной химии, которая в свою очередь является важнейшей составной частью естествознания. В настоящее время физическая и коллоидная химия в комплексе с другими химическими науками составили основу нового направления – физико-химической биологии и стали прочным фундаментом в решении проблем живого организма.

Физическая химия ставит своей целью изучение связей между химическими и физическими явлениями. Коллоидная химия – наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах, которые играют важную роль в биологических процессах, происходящих в организмах животных и человека. Физико-химические теории химических процессов лежат в основе широкого круга проблем биохимии, физиологии, биоэнергетики, молекулярной биологии, биотехнологии и широко используются в технологии пищевого производства.

Вероятность, направление и механизм протекания биохимических процессов можно изучить, только используя основные положения и законы физической и коллоидной химии. В современных биохимических лабораториях широко используются различные методы этих наук: электрофорез, калориметрия, хроматография, спектрофотометрия и другие. Немаловажное значение они играют в технологических процессах. С этими и другими физико-химическими методами, а также с их теоретическими основами студенты знакомятся на лекциях, семинарах и лабораторно-практических занятиях.

Практические занятия по курсу физической и коллоидной химии позволяют раскрыть физический смысл основных законов физической и коллоидной химии, показывают студентам области применения этих законов, учат грамотно применять теоретические основы химии к решению различных биохимических, ветеринарно-биологических и технологических задач.

---

## РАЗДЕЛ 1.

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

---

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

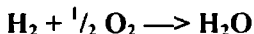
**Термодинамика** – наука о взаимопревращениях различных форм энергии и законах этих превращений. Термодинамика базируется только на экспериментально обнаруженных объективных закономерностях, выраженных в основных началах термодинамики.

*Первое начало термодинамики* представляет собой закон сохранения энергии, один из всеобщих законов природы (наряду с законами сохранения импульса, заряда и симметрии): энергия неуничтожаема и несотворяема; она может только переходить из одной формы в другую в эквивалентных соотношениях.

Как известно, большинство химических реакций сопровождается выделением (экзотермические реакции) либо поглощением (эндотермические реакции) теплоты. Первое начало термодинамики дает возможность рассчитать тепловой эффект химической реакции при различных условиях её проведения.

*Тепловой эффект (теплота) химической реакции* – количество теплоты, выделившейся либо поглотившейся в ходе реакции в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях. Тепловой эффект относят, как правило, к числу молей прореагировавшего исходного вещества, стехиометрический коэффициент перед которым максимален.

Например, реакцию окисления водорода в химической термодинамике записывают в виде:



и тепловой эффект рассчитывают на 1 моль водорода.

*Теплота образования вещества* – тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых. Теплоты образования некоторых простых веществ принимаются равными нулю.

*Теплота сгорания вещества* – тепловой эффект реакции окисления 1 моля вещества в избытке кислорода до высших устойчивых оксидов.

*Теплота растворения* – тепловой эффект процесса растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Теплота растворения складывается из двух составляющих: теплоты разрушения кристаллической решетки (для твердого вещества) ( $\Delta H_{\text{кр.реш.}}$ ) и теплоты сольватации ( $\Delta H_{\text{сольв.}}$ ):

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{кр.реш.}} + \Delta H_{\text{сольв.}}$$

Поскольку  $\Delta H_{\text{кр.реш.}}$  всегда положительно (на разрушение кристаллической решетки необходимо затратить энергию), а  $\Delta H_{\text{сольв.}}$  всегда отрицательно, знак  $\Delta H_{\text{раств.}}$  определяется соотношением абсолютных величин  $\Delta H_{\text{кр.реш.}}$  и  $\Delta H_{\text{сольв.}}$ :

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \left| \Delta H_{\text{кр.реш.}} \right| - \left| \Delta H_{\text{сольв.}} \right|$$

## **Работа 1.**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТ РАСТВОРЕНИЯ ХОРОШО РАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ**

*Цель работы* – определить теплоту растворения соли.

При растворении соли в жидкости происходят два процесса: эндотермический – разрушение кристаллической решетки и экзотермический – сольватация ионов. В зависимости от соотношения этих тепловых эффектов (которое определяется природой растворенного вещества и растворителя) теплота растворения соли может быть как положительной ( $\Delta H > 0$ ), так и отрицательной ( $\Delta H < 0$ ).

Различают интегральную и дифференциальную (парциальную) теплоты растворения.

**Интегральная теплота растворения** – тепловой эффект растворения 1 г или 1 моля вещества в таком количестве растворителя, которое образует раствор определенной концентрации (моляльность).

**Дифференциальная теплота растворения** – это тепловой эффект растворения 1 г или 1 моля вещества в таком большом количестве растворителя, что изменение его концентрации при растворении соли можно считать равным нулю.

В калориметрических опытах определяют только интегральные теплоты растворения, а дифференциальные находят расчетным путем.

Порядок выполнения работы.

Теплоты растворения солей определяют в калориметре.

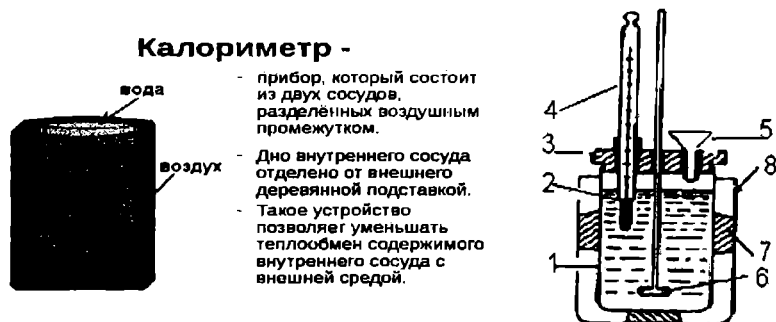


Рис. 1. Внешний вид калориметра и его составные части

Простейший калориметр (рис. 1) представляет собой сосуд Дьюара, состоящий из внешнего корпуса (8) и закреплённого в нём неподвижно (7) внутреннего сосуда (1) с крышкой (3), внутри которого размещены мешалка (6) для быстрого установления теплового равновесия между всеми частями калориметрической системы и для энергичного смешения исследуемых веществ. На крышке калориметра имеется отверстие (5) для ввода в сосуд исследуемого вещества (пробирки с солью, ампулы с кислотой и т.д.). Изменение температуры в ходе калориметрического опыта определяют с помощью термометра (2, 4).

Калориметрические работы проводят в такой последовательности.

1. Определяют постоянную калориметра по теплоте растворения известной соли.
2. Измеряют тепловой эффект интересующего нас процесса.

Порядок выполнения работы.

В сосуд Дьюара наливают 150 мл дистиллированной воды. В пробирку берут навеску соли (5 г). Закрепляют термометр в штативе, погружают в калориметр и засекают начальную температуру. Начинают перемешивание и одновременно включают секундомер. Проводят 10 замеров температуры (через 30 с.) «предварительного периода». Затем быстро засыпают 5 г *известной соли*, фиксируя изменение температуры через 15 с. (все-

го 4–6 замеров) (это «главный период») и 5 мин. (через 30 с.), измеряют температуру «заключительного» периода. На основании экспериментальных данных вычерчивают на миллиметровой бумаге график изменения температуры (по ординате) от времени (по абсциссе) в ходе калориметрического опыта (рис. 2).

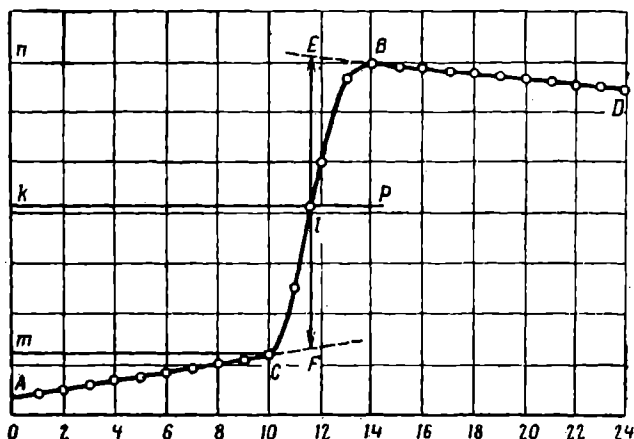


Рис. 2. Изменение температуры во время калориметрического опыта

Находят изменение температуры  $\Delta T_K$ , для чего точки В и С проектируют на ось ординат, находят середину отрезка К, через которую проводят линию КР, а через точку I – вертикаль. Экстраполируют линейные участки АС и ВD до пересечения с вертикалью в точках Е и F. Отрезок EF соответствует изменению температуры в калориметрическом опыте  $\Delta T_K$  с учетом поправки на теплообмен.

Согласно уравнению теплового баланса калориметрического опыта

$$\Delta H = K \Delta T_K, \quad (1.1)$$

где  $\Delta H$  – тепловой эффект процесса, протекающего в калориметре (на 1 моль вещества),  $\Delta T_K$  – изменение температуры в опыте;  $K$  – постоянная калориметра.

По физическому смыслу  $K$  представляет собой количество тепла, необходимое для нагревания всех частей калориметра на 1 К, или (что то же самое) сумму теплоемкостей всех частей калориметра, участвующих в теплообмене.

Постоянная калориметра  $K$  может быть определена по известной теплоте растворения какой-либо соли, исходя из уравнения:

$$K = \Delta H_{\text{раств.}} \cdot \nu / \Delta T \text{ [кДж/К]}, \quad (1.2)$$

где  $\nu$  – число молей соли,  $\Delta H_{\text{раств.}}$  – известная теплота растворения соли.

После определения постоянной калориметра вновь проводят 10 замеров температуры (с интервалом 30 с.) "предварительного периода", засыпают *исследуемую соль* в воду, переходят к «главному периоду». "Главный период" опыта заканчивается через 2–3 мин. после высыпания соли. Затем проводят 10 замеров температуры "заключительного периода". Результаты измерений заносят в таблицу.

Определение $K$		Растворение исследуемой соли	
Масса <i>известной соли</i> , $m_x$ , г		Масса <i>исследуемой соли</i> , $m_x$ , г	
Масса воды, г		Масса воды, г	
Время от начала опыта, сек.	Показания термометра, °С	Время от начала опыта, сек.	Показания термометра, °С

Останавливают мешалку и разбирают калориметр. По данным таблицы строят график, из которого находят изменение температуры в процессе растворения  $\Delta T_x$ . *Удельную интегральную теплоту растворения* неизвестной соли  $\Delta H_{\text{уд.}}$  рассчитывают по уравнению:

$$\Delta H_{\text{уд.}} = K \Delta T_x / m_x, \quad (1.3)$$

где  $m_x$  – навеска растворенной соли в г.

Молярную интегральную теплоту растворения соли рассчитывают по формуле:

$$\Delta H_{\text{мол.}} = K \Delta T_x M_x / m_x, \quad (1.4)$$

где  $M_x$  – молекулярная масса соли.



## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что такое калориметр?
2. Дайте определение понятий: "термодинамическая система", "открытая система", "закрытая система", "изолированная система".
3. Дайте определение понятию "внутренняя энергия". Какие виды энергии включает полная энергия системы и какие – внутренняя?
4. Что такое энтальпия системы? В каком отношении находятся энтальпия и внутренняя энергия данной термодинамической системы?
5. Можно ли говорить о теплоте и работе как формах энергии, характеризующих состояние системы? Каковы общие черты теплоты и работы? Каково их отличие?
6. Сформулировать закон Гесса и следствия из него.
7. Объясните, что такое теплота образования химического соединения. Напишите реакцию, тепловой эффект которой равен теплоте образования метилового спирта (ж).
8. Как рассчитать теплоту сгорания органического соединения, располагая данными о теплотах образования различных веществ?
9. Что такое константа калориметра?
10. Для чего в калориметрическом опыте используют графическое построение?

## ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

Существование абсолютно чистых веществ невозможно – всякое вещество обязательно содержит примеси или, иными словами, всякая гомогенная система многокомпонентна. Если имеющиеся в веществе примеси в пределах точности описания системы не оказывают влияния на изучаемые свойства, можно считать систему однокомпонентной; в противном случае гомогенную систему считают раствором.

**Раствор** – гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов, состав которой может непрерывно изменяться в некоторых пределах без скачкообразного изменения её свойств.

Обычно компоненты раствора разделяют на растворитель и растворенное вещество. Как правило, растворителем считают компонент, присутствующий в растворе в преобладающем количестве, либо компонент, кристаллизующийся первым при охлаждении раствора. Если одним из веществ, которые составляют раствор, является жидкость, а другими – газы или твердые вещества, то растворителем обычно считают жидкость. Существуют исключения, например раствор фенола.

*Растворитель*, как правило, называют дисперсионной средой, а *растворенное вещество* дисперсной фазой. *Растворы – дисперсные системы* (от лат. *disperses* – рассеянный).

Одной из важнейших характеристик раствора является его состав, описываемый с помощью понятия «концентрация раствора». По концентрации растворы подразделяют на: 1) концентрированные; 2) разбавленные; 3) насыщенные; 4) пересыщенные.

К основным свойствам разбавленных растворов относят: понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения разбавленного раствора, понижение температуры замерзания раствора.

Рассмотрим подробнее понижение температуры замерзания разбавленных растворов. Раствор, в отличие от чистой жидкости, не отвердевает целиком при постоянной температуре; при некоторой температуре, называемой температурой начала кристаллизации, начинают выделяться кристаллы растворителя, и по мере кристаллизации температура раствора понижается (поэтому под температурой замерзания раствора всегда понимают именно температуру начала кристаллизации). Замерзание растворов можно охарактеризовать величиной *понижения температуры замерзания*  $\Delta T_{\text{зам}}$ , равной разности между температурой замерзания чистого растворителя  $T_{\text{зам}}^{\circ}$  и температурой начала кристаллизации раствора  $T_{\text{зам}}$ :

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}^{\circ} - T_{\text{зам}}.$$

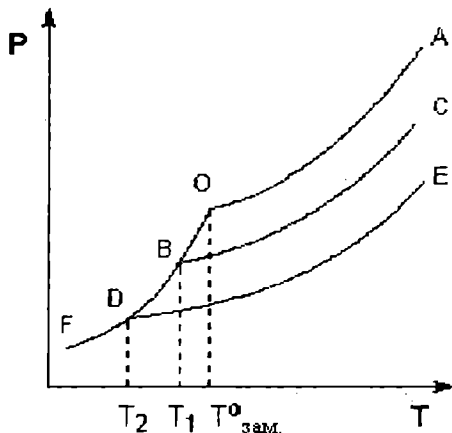
Рассмотрим Р–Т-диаграмму состояния растворителя и растворов различной концентрации (рис. 3), на которой кривая OF есть зависимость давления пара над твердым растворителем, а кривые OA, BC и DE – зависимости давления пара над чистым

растворителем и растворами с возрастающими концентрациями, соответственно.

Кристаллы растворителя будут находиться в равновесии с раствором только тогда, когда давление насыщенного пара над кристаллами и над раствором одинаково.

Поскольку давление пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем, температура, отвечающая этому условию, всегда будет более низкой, чем температура замерзания чистого растворителя.

При этом понижение температуры замерзания раствора ( $\Delta T_{\text{зам.}}$ ) не зависит от природы растворенного вещества и определяется лишь соотношением числа частиц растворителя и растворенного вещества.



Р и с . 3. Понижение температуры замерзания разбавленных растворов

Можно показать, что понижение температуры замерзания раствора ( $\Delta T_{\text{зам.}}$ ) прямо пропорционально моляльной концентрации раствора ( $m$ ):

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K_m.$$

Это уравнение называют следствием из закона Рауля. Коэффициент пропорциональности  $K$  — криоскопическая постоянная растворителя ( $K$ , °C) — определяется природой растворителя.

## Работа 2.

### РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И СТЕПЕНИ ДИССОЦИИИ КРИОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**Цель работы** – определить молекулярную массу нелетучего растворенного вещества криоскопическим методом на основании законов разбавленных растворов.

Разбавленными называют растворы, в которых молярная доля растворителя значительно превышает молярную долю растворённого вещества ( $N_A \gg N_B$ ) и в заметной степени не проявляется взаимодействие между молекулами. К основным свойствам разбавленных растворов относят: понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения разбавленного раствора, понижение температуры замерзания разбавленного раствора.

Температура кипения разбавленного раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, выше температуры кипения растворителя, и повышение температуры кипения прямо пропорционально концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_K = E m, \quad (2.1)$$

где  $\Delta T_K$  – повышение температуры кипения;  $m$  – моляльная концентрация раствора;  $E$  – эбулиоскопическая константа, или моляльное повышение температуры кипения, зависит только от природы растворителя.  $E$  определяют по формуле:

$$E = \frac{R \cdot T_K^2}{1000 \cdot l}, \quad (2.2)$$

где  $l$  – удельная теплота испарения растворителя, кал/г.

Если растворенное вещество и растворитель не образуют твердого раствора, то температура замерзания раствора ниже температуры замерзания растворителя. Для понижения температуры замерзания справедливо соотношение:

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K_K m, \quad (2.3)$$

где  $\Delta T_{\text{зам.}}$  – понижение температуры замерзания;  $K_K$  – криоскопическая константа растворителя, или моляльное понижение температуры замерзания;  $K_K$  рассчитывают по формуле:

$$K_K = \frac{R \cdot T_{\text{зам.}}^2}{1000 \cdot r}, \quad (2.4)$$

где  $r$  – удельная теплота плавления растворителя.

Для разбавленных растворов электролитов уравнения (2.1) и (2.3) принимают вид:

$$\Delta T_K = i E m,$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = i K_K m,$$

где  $i$  – изотонический коэффициент Вант-Гоффа, учитывающий диссоциацию молекул. Он связан со степенью диссоциации соотношением:

$$i = 1 + \alpha(n - 1), \quad (2.5)$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации;  $n$  – число ионов, образующихся из одной молекулы.

Молекулярная масса растворенного вещества связана с понижением температуры заморзания и повышением температуры кипения раствора следующими соотношениями:

$$M = \frac{1000 \cdot E \cdot g_2}{g_1 \cdot \Delta T_K}, \quad (2.6)$$

$$M = \frac{1000 \cdot K_K \cdot g_2}{g_1 \cdot \Delta T_{\text{зам.}}}, \quad (2.7)$$

где  $M$  – молекулярная масса растворенного вещества;  $g_1$  – масса растворителя, г;  $g_2$  – масса растворенного вещества, г.

Определение молекулярной массы вещества криоскопическим методом основано на определении разности температур заморзания растворителя и раствора.

Для определения температур заморзания применяют криостат, состоящий из емкости с охлаждающей смесью, в который погружены пробирка с растворителем (или раствором), мешалка и любой точный термометр.

Порядок выполнения работы.

1. Приготовить охлажденную смесь, состоящую из измельченного льда с солью. Эта смесь должна иметь температуру

–3...–5°C, для чего на весь объем охлаждающей смеси в криостате берут не более 150 г соли. Более низкая температура охлаждающей смеси может сильно переохладить растворитель или раствор. Это приводит к быстрой кристаллизации жидкости без заметного температурного скачка, тогда истинная температура начала кристаллизации будет зафиксирована неточно.

2. Определить температуру замерзания растворителя. В криостат налить 40–50 г растворителя и погрузить термометр. Повторить это нужно 2–3 раза до полного совпадения полученных значений температур. Во время опыта жидкость следует постоянно перемешивать. Возможно, что температура раствора может опуститься ниже истинной температуры замерзания из-за переохлаждения, после чего начинается его кристаллизация. Так как выделяется теплота кристаллизации, температура повышается до истинной температуры замерзания и некоторое время остается постоянной. Эту температуру фиксируют и повторяют опыт.

Надо помнить, что при повторном опыте необходимо растворить образовавшиеся кристаллы. Из охлажденной смеси пробирку вынимают и нагревают ее рукой, а другой поддерживают термометр, не вынимая его из пробирки.

3. Определить температуру замерзания раствора. Растворимое вещество вводят в растворитель в таком количестве, чтобы раствор имел концентрацию 0,1–0,2 моль/л. Температуру замерзания определяют аналогично п. 2.

4. Полученные данные занести в таблицу. Рассчитать молекулярную массу вещества, объяснить полученные результаты.

	Температура кристаллизации	$\Delta T$	Криоскопическая постоянная, $K_K$	ММ вещества	
				опыт	истинная
Навеска вещества, г					
Растворитель					
Раствор					

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Каковы причины понижения температуры замерзания растворов?
2. Укажите причины, вызывающие диссоциацию электролитов в растворах.
3. Что называется криоскопической константой? В каких единицах она измеряется и как может быть вычислена? Покажите графически, что раствор замерзает при температуре более низкой, чем чистый растворитель.
4. Назовите все варианты (массовые, молярные и объемные) выражения концентрации растворов.
5. Имеется разбавленный раствор летучего вещества в жидком летучем растворителе. По какому закону изменяется давление насыщенного пара растворенного вещества в зависимости от его концентрации в растворе?
6. Как определить молекулярную массу растворенного вещества методом криоскопии?
7. В чем причины положительных и отрицательных отклонений от идеальных смесей? Приведите примеры таких смесей.
8. Каково влияние природы растворителя на процесс диссоциации?
9. Что называется изотоническим коэффициентом? Каково практическое применение этой величины?
10. Что называется ионной силой раствора и как она определяется?

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖИДКОСТЕЙ. ВЯЗКОСТЬ

**Вязкость** характеризует способность газов или жидкостей создавать сопротивление между движущимися по отношению друг к другу слоями текучих (не твердых) тел. То есть эта величина соответствует силе внутреннего трения (английский термин: *viscosity*), возникающей при движении газа или жидкости. Для разных тел она будет различной, так как зависит от их природы. Например, вода имеет низкую вязкость по сравнению с медом, вязкость которого намного выше. Внутреннее трение,

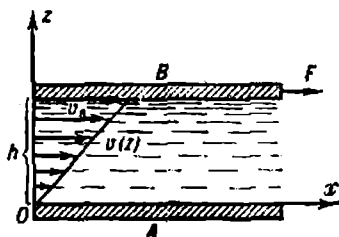
или текучесть твердых (сыпучих) веществ характеризуется реологическими характеристиками.

Вязкость является важнейшей физико-химической характеристикой многих веществ. Значение ее учитывают при проектировании и эксплуатации трубопроводов и аппаратов, в которых происходит движение (например, если они служат для перекачивания) жидкой или газообразной среды. Это могут быть нефть, газ или продукты их переработки и прочее. Вязкость во многих случаях является качественной характеристикой продуктов различных производств, так как она напрямую зависит от структуры вещества и показывает физико-химическое состояние материала и изменения, происходящие в технологии.

**Вязкость** – внутреннее трение, свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. Основным закон вязкого течения был установлен И. Ньютоном (1687):

$$F = \eta \frac{v_2 - v_1}{z_2 - z_1} S,$$

где  $F$  – тангенциальная (касательная) сила, вызывающая сдвиг слоев жидкости (газа) друг относительно друга;  $S$  – площадь слоя, по которому происходит сдвиг;  $(v_2 - v_1)/(z_2 - z_1)$  – градиент скорости течения (быстрота изменения её от слоя к слою), иначе – скорость сдвига (рис. 4).



**Рис. 4. Схема однородного сдвига (вязкого течения) слоя жидкости высотой  $h$ , заключённого между двумя твердыми пластинками, из которых нижняя (A) неподвижна, а верхняя (B) под действием тангенциальной силы  $F$  движется с постоянной скоростью  $v_0$ ;  $v(z)$  – зависимость скорости слоя от расстояния  $z$  до неподвижной пластинки**



Коэффициент пропорциональности  $\eta$  называется *коэффициентом динамической вязкости* или просто *вязкостью*. Он характеризует сопротивление жидкости (газа) смещению её слоев. Величина  $\varphi = 1/\eta$  называется *текучестью*.

Согласно формуле, вязкость численно равна тангенциальной силе, приходящейся на единицу площади, необходимой для поддержания разности скоростей, равной единице, между двумя параллельными слоями жидкости (газа), расстояние между которыми равно единице.

В системе СИ единица динамической вязкости имеет размерность  $\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2 = 1 \text{ Па}\cdot\text{с}$ . Единицей динамического коэффициента вязкости в системе СГС является пуаз (П):  $1 \text{ П} = 1 \text{ дина}\cdot\text{с}/\text{см}^2 = 1 \text{ г}/(\text{см}\cdot\text{с})$ . Сотая доля пуаза носит название сантипуаз (сП):  $1 \text{ сП} = 0,01 \text{ П}$ . Связь между единицами следующая:  $1 \text{ П} = 0,1 \text{ Па}\cdot\text{с}$ . Для пересчета системных единиц измерения динамической вязкости во внесистемные можно использовать равенство:  $1 \text{ Па}\cdot\text{с} = 10 \text{ пуаз}$ .

Вязкость жидкостей с повышением температуры уменьшается благодаря снижению энергии межмолекулярного взаимодействия, препятствующего перемещению молекул.

В условиях установившегося ламинарного течения при постоянной температуре  $T$  вязкость газов и нормальных жидкостей (так назыв. ньютоновских жидкостей) постоянная величина, не зависящая от градиента скорости. Для ламинарного потока справедлив закон Пуазейля, согласно которому можно вычислить вязкость при истечении жидкости через капилляр:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \tau}{8lv} P,$$

где  $r$  – радиус капилляра;  $l$  – длина капилляра;  $v$  – объем истекающей жидкости;  $P$  – давление, под которым вытекает жидкость;  $\tau$  – время истечения данного объема жидкости;  $\eta$  – абсолютная вязкость.

### Работа 3.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОСТНОГО ПОТОКА

**Цель работы** – определить величину вязкости и энергию активации вязкостного потока жидкости.

Одним из важнейших свойств жидкостей, имеющих большое теоретическое и практическое значение, является их внутреннее трение, или вязкость.

Сила трения  $F$  между слоями пропорциональна площади соприкосновения слоев  $S$  и градиенту скорости  $\frac{du}{dx}$ :

$$F = \eta \frac{du}{dx} S \text{ – уравнение Ньютона.} \quad (3.1)$$

Коэффициент пропорциональности  $\eta$  называют *коэффициентом вязкости жидкости*, или ее абсолютной вязкостью. Практически все мономолекулярные чистые жидкости и ряд истинных растворов подчиняются формуле Ньютона.

Вязкость воды при 295 К и 1 атм. почти точно равна одному сантипуазу, точнее – 1,0057 сП.

Вязкость жидкостей уменьшается с повышением температуры, а у ассоциированных жидкостей ассоциация уменьшается при нагревании, что также ведет к уменьшению вязкости. При понижении температуры вязкость увеличивается; некоторые жидкости при этом теряют текучесть настолько, что приобретают вид твердых тел, например смолы, стекла.

Текучесть – это величина, обратная вязкости:

$$\varphi = \frac{1}{\eta}. \quad (3.2)$$

Зависимость текучести от температуры можно выразить уравнением Аррениуса:

$$\frac{1}{\eta} = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad \ln \frac{1}{\eta} = -\frac{E}{RT} + \ln A, \quad (3.3)$$

где  $E$  – энергия активации вязкостного потока, то есть та минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы при колебательном движении около равновесного положения оторваться от ближайших молекул и перейти в соседний слой.

Пользуясь методом измерения вязкости, можно определить: молекулярную массу соединения, которое находится в растворе; форму молекулы некоторых жидкостей; ассоциацию молекул и другие величины, характеризующие физико-химические свойства жидкостей.

На практике жидкость заставляют вытекать под действием собственного веса через капиллярную трубку.

Абсолютную вязкость жидкостей рассчитывают чаще всего, сравнивая вязкость исследуемой жидкости с вязкостью воды. Вязкость же воды известна очень точно в широком интервале температур. Приборы для измерения вязкости называют **вискозиметрами**. Метод измерения и тип вискозиметра выбирают в зависимости от величины вязкости жидкости.

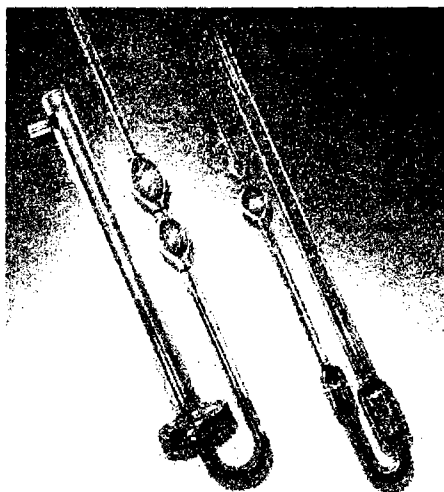


Рис. 5. Конструкция капиллярных вискозиметров

Вискозиметры могут быть ротационные, с шариком, капиллярные (рис. 5), ультразвуковые. Принцип измерения вязкости в стеклянном капиллярном вискозиметре основан на определении времени истечения жидкости через калиброванный капилляр определенного диаметра и длины, при этом должна быть учтена постоянная вискозиметра. Так как вязкость материала зависит от температуры (с повышением ее она будет уменьшаться, что объясняется молекулярно-кинетической теорией как результат ускорения хаотического движения и взаимодействия молекул), поэтому испытуемая проба должна быть выдержана некоторое время при определенной температуре для усреднения последней по всему объему пробы.

Для исследования жидкость наливают в широкую трубку прибора и грушей продавливают ее через капиллярную трубку несколько выше метки (для удобства измерения). Наблюдают время истечения воды и затем испытуемой жидкости между метками "а" и "б" в вискозиметре.

Значение вязкости испытуемой жидкости делят на значение вязкости воды и получают:

$$\eta = \eta_0 \frac{\rho \tau}{\rho_0 \tau_0}, \quad (3.4)$$

где  $\rho_0$  – плотность воды;  $\rho$  – плотность испытуемой жидкости.

Подставляя в последнее выражение абсолютное значение вязкости воды, взятое из таблиц, получают абсолютную вязкость испытуемой жидкости. Если принять, что вязкость воды равна единице, формула для определения вязкости будет иметь следующий вид:

$$\eta_{\text{отн.}} = \frac{\rho \tau}{\rho_0 \tau_0}, \quad (3.5)$$

где  $\eta_{\text{отн.}}$  – относительная вязкость, то есть число, показывающее, во сколько раз вязкость исследуемой жидкости больше или меньше вязкости воды.

При выполнении работы необходимо твердо помнить, что в вискозиметр следует всегда наливать один и тот же объем жидкости, который определяет разность уровней  $h$ , влияющую на величину гидростатического давления вытекающей жидкости. От величины же давления зависит скорость вытекания жидкости, а, следовательно, и измеряемая величина вязкости. Вискозиметр укрепляют так, чтобы уровень воды в термостате был несколько выше метки "а" (чтобы вся исследуемая жидкость находилась в одинаковых температурных условиях). Воду в термостате нагревают до необходимой температуры нагревателем и перемешивают мешалкой. Наблюдение ведут через стеклянную стенку термостата.

### Порядок выполнения работы.

1. Вискозиметр, тщательно вымытый и высушенный, закрепляют в термостате за широкую трубку обязательно в строго вертикальном положении.

2. При помощи пипетки в широкое колено прибора наливают дистиллированную воду или исследуемую жидкость. Объем жидкости, налитой в вискозиметр, должен занимать немного больше половины объема шарообразного расширения широкого колена.

3. Жидкость засасывают грушей несколько выше метки "а". Засасывать жидкость нужно осторожно и следить, чтобы в капилляре не было пузырьков воздуха. Далее дают жидкости свободно вытекать и определяют с помощью секундомера время вытекания объема жидкости, заключенного между метками "а" и "б". Опыт повторяют 3–4 раза с одним и тем же количеством воды. Затем так же измеряют все исследуемые жидкости. Перед исследованием каждой новой жидкости вискозиметр необходимо промыть спиртом или ацетоном, а затем – исследуемой жидкостью. Результаты отдельных измерений для одной жидкости не должны отличаться более чем на 1 с.

4. Данные опыта сводят в таблицу.

№	Вода				Жидкость				
	Время истечения, сек.		$\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>	$\eta_0$	Время истечения, сек.		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\eta$	$E$ , Дж
	$T$	$t_{\text{сред}}$			$t$	$t_{\text{сред}}$			

При обработке полученных данных плотности воды и жидкостей берут из таблиц или определяют одним из известных методов (пикнометром, ареометром).

5. Вычисляют абсолютную и относительную вязкости жидкостей.

6. Энергию активации вязкостного потока определяют либо уравнением

$$\ln \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (3.6)$$

где  $\eta_1$  и  $\eta_2$  – коэффициент вязкости при  $T_1$  и  $T_2$ , либо графически.

$$\ln \eta = \frac{E}{RT} + \ln A. \quad (3.7)$$

Уравнение 3.7 есть прямая в координатах  $\ln \eta = f(1/T)$ . Тангенс угла наклона  $\operatorname{tg} \alpha = E/R$ , откуда можно определить значение  $E$ .

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

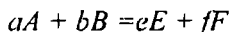
1. Какова размерность коэффициента вязкости?
2. Каков физический смысл коэффициента вязкости?
3. Как изменяется вязкость жидкостей от температуры? С чем это связано?
4. Чем отличаются абсолютная и относительная вязкость?
5. Почему измерение вязкости жидкости следует проводить в термостате?
6. Что такое энергия активации вязкостного потока?
7. Что такое текучесть жидкости?

## ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химическая реакция протекает самопроизвольно до тех пор, пока не достигнуто химическое равновесие между реагирующими веществами.

При равновесии скорости прямой и обратной реакции равны.

Константу равновесия можно выразить через равновесные парциальные давления системы ( $P$ ) или через концентрации веществ ( $C$ ). Для реакции



константа равновесия определяется как:

$$K_P = \frac{P_E^e P_F^f}{P_A^a P_B^b} \qquad K_C = \frac{C_E^e C_F^f}{C_A^a C_B^b}.$$

Зависимость константы равновесия от температуры выражена уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

или, если принять, что тепловой эффект  $\Delta H$  не зависит от температуры, то в результате определенного интегрирования получают уравнение:

$$\ln \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

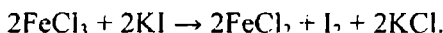
где  $K_{P_1}$  и  $K_{P_2}$  – константы равновесия при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

### Работа 4.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ПО МЕТОДУ ТИТРОВАНИЯ

##### Цели работы.

1. Ознакомиться с основными свойствами обратимых реакций и исследовать химическое равновесие на примере реакции:



2. Определить равновесные концентрации методом титрования.
3. Рассчитать константу равновесия реакции при двух температурах.
4. Определить тепловой эффект реакции.

### Методические указания

Ознакомиться с теоретическими вопросами: понятием химического равновесия, способами выражения его константы, равновесием в гомогенных и гетерогенных системах, зависимостью константы равновесия от температуры (уравнение изобары Вант-Гоффа), интегрированием уравнения изобары Вант-Гоффа, расчетом энтропии реакции.

Порядок выполнения работы.

1. Взять четыре сухие колбы с притертыми пробками емкостью по 100 мл. Пронумеровав колбы, налить в них следующие объемы растворов точной концентрации.

Раствор	Объем, мл			
	Колба 1	Колба 2	Колба 3	Колба 4
0,03 м FeCl <sub>3</sub>	50	—	55	—
0,03 м KI	—	50	—	45

Затем колбы поместить на 30 мин. в водяной термостат при температуре  $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . Приготовить для титрования 8 конических колб емкостью 100 мл. В каждую колбу налить 35–50 мл дистиллированной воды и поставить их для охлаждения на лед. Слить вместе содержимое колб 1 и 2, а через 10 мин. – содержимое колб 3 и 4. Момент сливания растворов отмечают по часам. Колбы плотно закрыть пробками и установить в термостат. Через 25 мин. от момента смешивания из каждой колбы, не вынимая ее из термостата, отобрать пипеткой 15 мл раствора и влить в охлажденную колбу для титрования. Время отбора пробы отмечать с точностью до 1 мин. Сразу же выделившийся I<sub>2</sub> титровать 0,015 м раствором тиосульфата Na до бледно-желтой



окраски раствора. Затем добавить несколько капель крахмала и титровать раствором тиосульфата Na до исчезновения синей окраски раствора. Светло-синюю окраску раствора, появившуюся через некоторое время после титрования, не учитывают. Пипетку перед отбором пробы сполоснуть исследуемым раствором.

Затем еще раз через 30 мин. после отбора проб из каждой колбы взять снова 15 мл раствора и титровать тиосульфатом Na. Затем через 40 мин. отобрать третью пробу и т.д. Одинаковое число миллилитров тиосульфата Na, израсходованное на титрование йода в двух последовательно взятых пробах из каждой колбы, указывает на достижение равновесия в реакции.

В такой же последовательности проводят опыт при другой температуре, например при 40°C. Рассчитывают  $K_C$  отдельно для двух взятых растворов при двух температурах в следующей последовательности:

1) концентрация йода в момент равновесия:

$$C_{I_2} = C_{Na_2S_2O_3} \cdot \frac{1}{2} \frac{v_1}{v_2}, \quad (4.1)$$

где  $C_{Na_2S_2O_3} = 0,015$  моль/л – молярность раствора тиосульфата Na;  $v_1$  – количество тиосульфата Na, израсходованное на титрование йода в момент равновесия, мл;  $v_2$  – количество взятой пробы, 15 мл;

2)  $C_{Fe^{3+}} = C_{I_2}$ , так как по уравнению реакции образуется одна молекула йода и два иона  $Fe^{2+}$ ;

3)  $C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3} - bC_{Fe^{2+}}$  или  $C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3} - 2bC_{I_2}$ .

Содержание  $FeCl_3$  вычисляют из концентраций исходного раствора и степени разбавления его при смешении растворов:

$$C_{FeCl_3} = C_{FeCl_3}^0 \cdot \frac{a}{a+b}, \quad (4.2)$$

где  $a$  – количество растворов  $FeCl_3$ ;  $b$  – количество растворов KI;  $C_{FeCl_3}^0$  – начальная концентрация раствора  $FeCl_3$ ;

4)  $C_{I^-} = C_{KI} - aC_{I_2}$ ;  $C_{KI} = C_{KI}^0 \cdot \frac{b}{a+b}$ ,

где  $C_{KI}^0$  – концентрация исходного раствора, моль/л.

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_2]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^2} = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot C_{\text{I}_2}}{C_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot C_{\text{I}^-}^2} \quad (4.3)$$

2. На основании полученных экспериментальных данных рассчитать среднюю константу равновесия при двух температурах и средний тепловой эффект  $\Delta H$  для исследуемых реакций.

Экспериментальные данные записать в таблицу.

Номер пробы	Колба 1 (1 и 2)		Колба 2 (3 и 4)	
	Время отбора пробы от момента сливания, мин.	Кол-во $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходовано на титрование, мл	Время отбора пробы, мин.	Кол-во $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходовано на титрование, мл
1	20		20	
2	50		50	
3	90		90	
4	120		120	

Результаты расчета свести в таблицу.

Суммарная концентрация в равновесной смеси	Номер опыта	Начальные концентрации		Равновесные концентрации	
		Колба 1	Колба 2	Колба 1	Колба 2
Йод $\text{I}_2$					
Ионы $\text{Fe}^{2+}$					
$\text{FeCl}_3$					
Ионы $\text{Fe}^{3+}$					
Ионы $\text{I}^-$					
KI					

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Сформулируйте принцип Ле Шателье.
2. Что называется законом действия масс? Приведите уравнения.
3. Зависят ли и как константы равновесия химической реакции  $K_p$  и  $K_c$ , протекающей в идеальном газообразном состоянии, от концентрации реагирующих веществ?
4. Если заданы парциальные давления в момент равновесия для реакции  $2C + O_2 \leftrightarrow 2CO$ , напишите выражения для констант равновесия  $K_p$  и  $K_c$ .
5. Как изменяется константа равновесия в экзотермических реакциях при повышении температуры? Приведите уравнение.
6. Напишите математическое соотношение между величинами  $K_p$  и  $K_c$  для химической реакции. Какая из этих величин больше?
7. Зависит ли и как константа равновесия  $K_p$  химической реакции, протекающей в идеальном газообразном состоянии, от количества молей веществ, участвующих в ней?
8. Что такое обратимый процесс и необратимый процесс с термодинамической и кинетической точек зрения?
9. Какие факторы влияют на константы равновесия  $K_p$  и  $K_c$ , если реагирующую систему рассматривать как идеальную?
10. Какие имеются способы выражения констант равновесия и какая зависимость между ними существует?

## БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

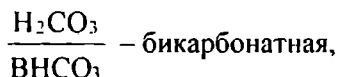
Важную роль в протекании многих химических реакций в растворах играет значение водородного показателя (рН). Поддерживать нужное значение рН, не дать ему заметно отклониться в ту или другую сторону при изменении условий возможно при использовании так называемых *буферных* (от англ. *buff* – смягчать толчки) *растворов*. Такие растворы часто представляют собой смесь слабой кислоты и ее соли, образованной сильным основанием, или слабого основания и его соли, образованной сильной кислотой. Подобные растворы «сопротивляются» в оп-

ределенных пределах (которые называются *емкостью буфера*) попыткам изменить их pH.

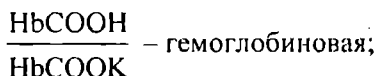
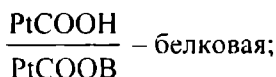
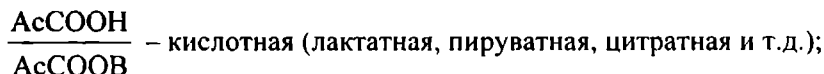
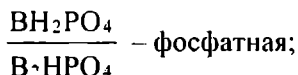
Механизм буферного действия заключается в следующем. Если попытаться немного «подкислить» смесь уксусной кислоты и ацетата натрия, то ацетат-ионы свяжут избыточные ионы  $H^+$  в малодиссоциированную уксусную кислоту, и pH раствора почти не изменится. С другой стороны, если ввести в такой раствор немного щелочи, избыток ионов  $OH^-$  будет нейтрализован уксусной кислотой с образованием  $H_2O$  и  $[CH_3COO^-]$  и сохранением значения pH. Аналогичным образом действуют и другие буферные растворы, причем каждый из них поддерживает определенное значение pH. Буферным действием обладают также растворы кислых солей фосфорной кислоты и слабых органических кислот – щавелевой, винной, лимонной, фталевой и др. Конкретное значение pH буферного раствора зависит от концентрации компонентов буфера и может быть определено по уравнению Гендерсона–Хассельбаха:

$$pH = pK_d + \lg \frac{\text{буферное основание}}{\text{буферная кислота}}.$$

В организме животных и человека существуют 6 буферных систем:



где В —  $Na^+$  – в плазме,  $K^+$  – в эритроцитах;





Если общую буферную емкость плазмы крови принять за 100%, то на долю бикарбонатной буферной системы придется 7%, фосфатной – 1%, белковой – 10%. Для цельной крови гемоглобинового буфера – 82%.

Кроме того, существуют лабораторные буферные системы, которые отсутствуют в живом организме. К ним относятся та-

кие, например,  $\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{\text{CH}_3\text{COONa}}$  – ацетатная,  $\frac{\text{HCOOH}}{\text{HCOONa}}$  – формиатная,  $\frac{\text{NH}_4\text{OH}}{\text{NH}_4\text{Cl}}$  – аммиачная и многие другие.

В качестве критерия устойчивости буферных систем используется понятие буферной емкости, которая определяется как число моль сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо добавить, чтобы изменить величину рН 1 л буферного раствора на единицу.

$$V_a = \frac{N_{\text{кисл}} \cdot V_{\text{кисл}}}{\Delta \text{pH} \cdot V_{(\text{БР})}},$$

$$V_b = \frac{N_{\text{основ}} \cdot V_{\text{основ}}}{\Delta \text{pH} \cdot V_{(\text{БР})}},$$

где  $N_{\text{кисл}}$  и  $N_{\text{осн}}$  – нормальные концентрации сильной кислоты и щелочи соответственно;  $V_a$  и  $V_b$  – буферная емкость раствора по кислоте и основанию, моль/л, соответственно;  $V_{\text{кисл}}$ ,  $V_{\text{основ}}$  и  $V_{(\text{БР})}$  – соответствующие объемы кислоты, основания и буферного раствора;  $\Delta \text{pH}$  – изменение рН буферного раствора при добавлении сильной кислоты или щелочи.

Буферная емкость тем выше, чем выше концентрации компонентов. При разбавлении буферная емкость уменьшается.

## Работа 5.

### БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

#### Приготовление буферных растворов

**Опыт 1.** Приготовить 20 мл 0,1 М ацетатного буфера с заданным значением pH из 0,1 М  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и 0,1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Константа диссоциации уксусной кислоты при данной ионной силе равна  $3 \times 10^{-5}$ .

**Опыт 2.** Приготовить 20 мл 0,01 М фосфатного буфера с заданным значением pH из 0,02 М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и 0,02 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .  $K_{\text{H}_2\text{PO}_4}$  при данной ионной силе равна  $1,6 \times 10^{-7}$ .

**Опыт 3.** Приготовить ацетатный буфер с заданным значением pH из 100 мл 0,1 М  $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$ .

Проверить pH приготовленных буферных растворов при помощи индикаторной бумаги или pH-метра.

В отчете должен быть приведен подробный расчет соотношения компонентов данной буферной смеси и описан метод определения pH.

#### Влияние разбавления на pH буферной смеси

В одну колбочку налить 10 мл, а в другую – 1 мл одного из буферных растворов, приготовленного в работе выше. Раствор в первой колбочке развести в 2 раза, а во второй – в 100 раз.

При помощи pH-метра определить pH разведенных буферных растворов и сравнить с исходным значением pH.

Влияние разведения на pH буферных систем можно также проверить при помощи индикаторов. Для этого следует налить в пробирки по 2 мл исходного и разведенных буферных растворов и добавить по две капли соответствующего индикатора. Сравнить его цвет в исходном буферном растворе и в разведенных растворах.

В отчете следует привести наблюдаемые явления и объяснять их.

## Определение константы диссоциации слабой кислоты

В колбочку налить 10 мл раствора слабой кислоты в присутствии фенолфталеина, титровать 0,1 н. раствором NaOH. Затем в другую колбочку поместить 10 мл исходной кислоты и, не добавляя индикатора, прибавить половинное количество 0,1 н. NaOH, необходимое для полной нейтрализации. Раствор перемешать и при помощи рН-метра определить рН. В отчете о работе представить расчет константы диссоциации кислоты, а также рН растворов, если эту кислоту нейтрализовать на 25 и 75%.

## Определение буферной емкости сыворотки крови

В две пробирки налить по 5 мл сыворотки крови, рН которой 7,4. В одну пробирку добавить две капли фенолфталеина и титровать 0,1 н. NaOH до окраски, одинаковой с окраской эталона, рН которого 9,4. В другую пробирку добавить метиловый оранжевый и титровать 0,1 н. HCl до окраски, одинаковой с окраской соответствующего эталона, рН которого 3,4.

Вычислить буферную емкость сыворотки по отношению к щелочи и к кислоте по формулам. Проверить достоверность полученных результатов, сравнив их со следующими литературными данными: добавление к 1 л плазмы крови 20 ммоль ионов водорода смещает рН с 7,4 до 7,0.

Написать отчет о работе. Сопоставить буферную емкость сыворотки крови по кислоте и щелочи. Исходя из соотношения соли и кислоты в карбонатной и фосфатной буферных системах крови, объяснить, почему буферная емкость сыворотки крови по кислоте больше емкости по щелочи.

## Зависимость буферной емкости ацетатных буферных смесей от буферного соотношения

К пяти ацетатным буферным системам с различными соотношениями соли и кислоты добавить одинаковое количество

сильного основания или сильной кислоты, измерить рН и вычислить их буферную емкость.

В пять стаканчиков налить по 20 мл приготовленных буферных смесей с буферным соотношением: 0,01; 0,1; 1; 10; 100. Измерить рН исходных буферных систем при помощи рН-метра (после измерения рН электроды должны быть тщательно вымыты); измеренное значение рН исходных смесей несколько отличается от рассчитанного, так как в этих системах  $a_{H^+} \neq C_{H^+}$ . Во все буферные смеси добавить по 2 мл 0,1 н. NaOH, тщательно перемешать и снова измерить рН. Налить в стаканчики такое же количество буферных систем и при перемешивании добавить в каждый по 2 мл 0,1 н. HCl. Измерить рН всех систем после добавления кислоты. Рассчитать в каждом случае по формулам буферную емкость по кислоте и основанию.

Полученные данные занести в таблицу по образцу.

Буферное соотношение	Исходное значение рН	рН после добавления NaOH	$\Delta pH$	$V_{осп}$	рН после добавления HCl	$\Delta pH$	$V_k$
100							
10							
1							
0,1							
0,01							

Построить на основании полученных данных график зависимости буферной емкости по кислоте и основанию от соотношения количества соли и кислоты в буферной системе. На ось абсцисс нанести логарифм соотношения [соль]/[кислота], а на ось ординат – буферную емкость. Ось ординат удобно проводить в пересечении с точкой абсциссы, где соотношение [соль]/[кислота] = 0 и  $pH = pK$ . Кривые, относящиеся к буферной емкости по кислоте и основанию, начертить цветными карандашами.



В отчете объяснить ход кривых зависимости буферной емкости по кислоте и основанию от соотношения количества соли и кислоты и объяснить, почему ход кривых различный.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что такое константа диссоциации электролита?
2. Каковы отличия между сильными и слабыми электролитами?
3. Как смещается равновесие в системе, состоящей из водного раствора сильной кислоты, при добавлении в этот раствор сильного электролита с одноименным ионом?
4. Назовите буферные системы, действующие в организме.
5. Что такое буферная емкость?
6. Какие методы определения pH вы знаете?

### ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

Большинство веществ представляют собой дисперсные системы. В зависимости от размера частиц все дисперсные системы делят на однофазные (гомогенные) и многофазные (гетерогенные). Гетерогенные дисперсные системы состоят, по крайней мере, из двух фаз, одна из которых обязательно раздроблена, а другая – непрерывна, или не раздроблена.

**Фазой** называют совокупности частей системы, тождественных по составу, физическим и химическим свойствам и отделенных от других частей системы поверхностью раздела.

Важное свойство коллоидов – большая величина их общей (суммарной) поверхности.

Раздробленность и большая удельная поверхность раздела фаз обуславливают значительный избыток поверхностной энергии на межфазной границе. Это, в свою очередь, приводит к возникновению специфических поверхностных явлений.

Процесс самопроизвольного увеличения концентрации какого-либо вещества у поверхности раздела двух фаз называется **адсорбцией**. **Адсорбентом** называется вещество, на поверхности которого происходит увеличение концентрации другого вещества – **адсорбата**.

Наиболее сложной является адсорбция из растворов, поскольку одновременно с адсорбцией растворенного вещества, как при адсорбции газов, часто происходит и адсорбция растворителя.

Зависимость адсорбции от строения молекул адсорбата очень сложна, и вывести какие-либо закономерности довольно трудно. Так, при адсорбции алифатических карбоновых кислот из водных растворов на неполярном адсорбенте – активированном угле – молекулы ориентируются углеводородными радикалами к адсорбенту; при адсорбции из бензола (неполярный растворитель) на полярном адсорбенте – силикагеле – ориентация молекул кислоты будет обратной.

## **Работа 6.**

### **ИЗУЧЕНИЕ АДсорбции УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ**

**Цель работы** – исследование адсорбции на твердых поверхностях. Построение изотермы адсорбции.

**Порядок выполнения работы.**

В четыре колбочки вносят по 1 г измельченного активированного угля и наливают из бюретки по 25 мл растворов 0,025; 0,1; 0,3 и 0,45 М уксусной кислоты. Колбочки закрывают пробками, встряхивают и оставляют на 20 минут. Встряхивание время от времени повторяют. Растворы фильтруют через сухие фильтры в отдельные колбочки, отбрасывая первые 3–5 мл фильтрата (во избежание ошибок за счет адсорбции кислоты на фильтре). Из каждого фильтрата отбирают пипеткой по 10 мл и титруют 0,1 н. NaOH в присутствии фенолфталеина. По количеству израсходованной на титрование щелочи определяют концентрацию кислоты после адсорбции. Зная количество кислоты в пробе до и после адсорбции, рассчитывают количество кислоты  $\Gamma$ , адсорбированной 1 г угля ( $\Gamma$  выражают в миллимолях на 1 г адсорбента).

Количество кислоты в опыте до и после адсорбции, то есть  $m_0$  и  $m_1$ , рассчитывают следующим образом.

**1. До адсорбции:** если в кислоте содержится 0,025 моль/л, то в 25 мл, взятых для опыта, – 0,625 ммоль.

**2. После адсорбции:** если, например, на титрование 10 мл кислоты израсходовано 2 мл 0,1 н. NaOH, концентрация титруемой кислоты будет:  $2 \cdot 0,1/10 = 0,02$  моль/л, а в 25 мл этой кислоты содержится 0,500 ммоль.

Полученные результаты занести в таблицу.

Номер колбы	Кол-во кислоты в пробе до адсорбции $m_0$ , ммоль	Объем 0,1 н. NaOH, израсходованного на титрование, мл	Кол-во кислоты в пробе после адсорбции $m_1$ , ммоль	$\Gamma = m_0 - m_1$ , ммоль/г	Концентрация кислоты после адсорбции $C$ , моль/л

Построить график  $\Gamma = f(C)$ , представляющий собой изотерму адсорбции.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие вещества называются адсорбентами, а какие – адсорбатами?

2. Чем отличается адсорбция от абсорбции? Приведите примеры.

3. Что такое изотерма адсорбции?

4. В чем сущность хроматографического анализа?

5. Как влияет дисперсность вещества на его адсорбционную способность?

6. Как влияет пористость адсорбента на его адсорбционную способность?

7. Назовите наиболее известные адсорбенты.

8. Почему адсорбция из растворов более сложный процесс, чем другие виды адсорбции?

---

## РАЗДЕЛ 2.

# КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

---

### МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Гетерогенные дисперсные системы по размеру частиц дисперсной фазы делят на коллоидно-дисперсные (1–100 нм) и грубодисперсные (более 100 нм).

Коллоидные растворы имеют большое биологическое и практическое значение. Например: внутренняя среда клеток организма, пены, аэрозоли, нефть, многие продукты питания и др. представляет собой коллоидные системы.

Методы получения коллоидных дисперсных систем (коллоидных растворов) можно разделить на две группы: методы *конденсации* и *диспергирования* (в отдельную группу выделяется метод *пептизации*).

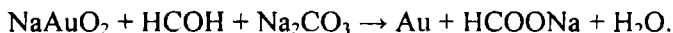
**Дисперсионные методы** основаны на раздроблении твердых тел до частиц коллоидного размера и образовании таким образом коллоидных растворов. Процесс диспергирования осуществляется различными методами: механическим размалыванием вещества в так назыв. коллоидных мельницах, электродуговым распылением металлов, дроблением вещества при помощи ультразвука.

**Методы конденсации.** Вещество, находящееся в молекулярно-дисперсном состоянии, можно перевести в коллоидное состояние при замене одного растворителя другим – так называемым *методом замены растворителя*. В качестве примера можно привести получение золя канифоли, которая не растворяется в воде, но хорошо растворима в этаноле.

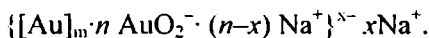
При постепенном добавлении спиртового раствора канифоли к воде происходит резкое понижение растворимости канифоли, в результате чего образуется коллоидный раствор канифоли в воде. Аналогичным образом может быть получен гидрозоль серы.

Коллоидные растворы можно получать также и *методом химической конденсации*, основанном на проведении химических реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых или

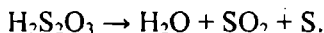
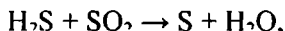
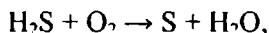
малорастворимых веществ. Для этой цели используются различные типы реакций – разложения, гидролиза, окислительно-восстановительные и т.д. Так, красный золь золота получают восстановлением  $\text{NaAuO}_2$  формальдегидом:



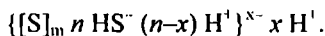
Строение мицеллы данного золя можно представить следующей схемой:



Аналогичным образом получают золь серебра из разбавленных растворов нитрата серебра. Золь серы может быть получен окислением сероводорода кислородом в водном растворе, действием на сероводород сернистого газа либо разложением тиосерной кислоты:

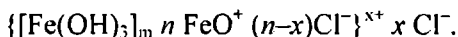


Строение золя серы можно представить схемой:



Золи могут быть получены также в реакциях ионного обмена, в результате которых выделяется нерастворимая соль, образующая при определенных условиях коллоидный раствор; так получают, например, золь иодида серебра.

Процесс гидролиза различных солей может приводить к образованию коллоидных растворов нерастворимых гидроксидов или кислот; так получают, например, золь гидроксида железа (III), имеющий следующее строение:



## Работа 7.

### КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ.

### СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА

**Цель работы** – ознакомиться с методами получения и очистки коллоидных растворов.

В коллоидно-дисперсных системах вещество раздроблено до частиц размером от 1 до 100 миллимикрон (ммк) или, что то же самое, от 1 до 100 нанометров (нм). Раздробленное вещество называется *дисперсной фазой*, а среда, в которой эти частицы взвешены, называется *дисперсионной средой*. Дисперсная фаза нерастворима в дисперсионной среде и отделена от нее поверхностью раздела. Таким образом, коллоидные растворы являются гетерогенными системами в отличие от истинных растворов, которые являются гомогенными.

Высокоразвитая поверхность раздела между фазой и средой в коллоидных системах создает большой избыток поверхностной энергии. Вследствие этого коллоидные системы малоустойчивы, коллоидные частицы объединяются и укрупняются. Для получения устойчивой коллоидной системы необходимо:

1) довести размеры частиц дисперсной фазы до размера коллоидных частиц;

2) присутствие стабилизатора. В большинстве случаев стабилизатором является электролит. Один из ионов электролита адсорбируется на поверхности коллоидных частиц, сообщая им одноименный заряд. Ионы противоположного знака находятся в дисперсионной среде вокруг частиц. Одноименный заряд коллоидных частиц препятствует их агрегированию;

3) дисперсная фаза должна обладать плохой растворимостью в данной дисперсионной среде.

Гидрофильные коллоиды, кроме этого, имеют плотную гидратную оболочку.

Коллоидные растворы могут быть получены двумя методами:

1) **диспергированием** – дроблением грубодисперсных веществ до размера коллоидных частиц (дисперсионные методы);

2) **конденсацией** – созданием условий, когда атомы или молекулы соединяются в агрегаты коллоидной степени дисперсности. Метод основан на превращении ионно-дисперсных и молекулярно-дисперсных растворов в коллоидные (конденсационные методы).

## Дисперсионные методы

Диспергирование может быть механическим (измельчение в ступке, коллоидные мельницы, встряхивание) и физическим (ультразвук, растворение, пептизация).

**Опыт 1. Получение коллоидного раствора желатина растворением.**

В пробирку насыпают щепотку желатина, наливают 2–3 мл дистиллированной воды и нагревают до кипения при помешивании до полного растворения. Образуется золь желатина с характерным голубоватым оттенком, при охлаждении которого, при достаточной исходной концентрации, происходит затвердевание, т.е. золь желатина переходит в гель.

Отметьте внешние различия золя и геля, объясните их физико-химическую сущность.

**Опыт 2. Получение устойчивой эмульсии встряхиванием.**

Желчь, белок, мыло или сода, являясь поверхностно-активными веществами (детергентами), способствуют образованию стабильной эмульсии жира.

Подготавливают 5 пробирок. В первую пробирку наливают 3–4 мл дистиллированной воды, во вторую – 3–4 мл разведенной в 2 раза желчи, в третью – 3–4 мл 1%-ного раствора яичного белка, в четвертую – 3–4 мл 1%-ного раствора мыла, в пятую 3–4 мл 1%-ного раствора карбоната натрия. В каждую пробирку добавляют по 1 мл растительного масла и энергично встряхивают. Результаты опыта поясните.

## Конденсационные методы

Различают конденсацию двух видов физическую и химическую. При физической конденсации создаются такие условия, при которых вещества конденсируются из парообразного состояния или из раствора. Сюда относятся электрический метод и метод замены растворителя.

В основе химической конденсации лежат разнообразные химические реакции: окисления, восстановления, гидролиза и другие.

***Опыт 3. Получение коллоидного раствора канифоли, масла методом замены растворителя.***

Метод основан на выделении растворенного вещества из раствора в виде высокодисперсной нерастворимой фазы путем замены растворителя. Молекулы растворенного вещества в одном растворителе, попадая в условия плохой растворимости при замене растворителя, начинают конденсироваться в более крупные коллоидные частицы.

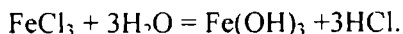
В две пробирки наливают по 2–3 мл дистиллированной воды. В одну пробирку добавляют 2–3 капли 1%-ного спиртового раствора канифоли, во вторую – 2–3 капли спиртового раствора масла.

Все пробирки интенсивно встряхивают. Получают опалесцирующие коллоидные растворы. Сравните их окраску в проходящем и отраженном свете.

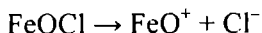
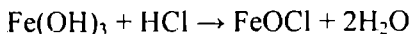
**Метод химической конденсации**

***Опыт 4. Получение золя гидроксида железа (III) методом гидролиза.***

Метод основан на гидролизе хлорида железа (III), являющегося солью сильной кислоты и слабого основания. При гидролизе солей тяжелых металлов происходит образование нерастворимого в воде гидроксида, молекулы которого конденсируются в коллоидные частички:



Образующийся в небольшом количестве хлороксид железа (III) диссоциирует на ионы, которые адсорбируются на поверхности коллоидных частиц и обеспечивают их устойчивость:





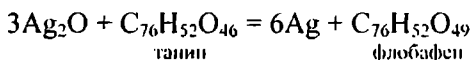
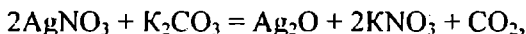
Строение коллоидной частицы гидроксида железа будет выглядеть следующим образом:



Дистиллированную воду (5 мл) нагревают до кипения. В кипящую воду добавляют по каплям 1–2 мл 2%-ного раствора хлорида железа (III) и осторожно кипятят еще некоторое время (0,5 мин.). Одновременно добавляют раствор хлорида железа (III) и в пробирку с холодной водой.

Что наблюдают в первом и во втором случаях?

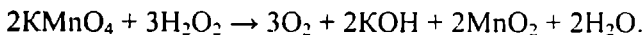
**Опыт 5. Получение золя металлического серебра реакцией восстановления.** Соль серебра восстанавливают танином в щелочной среде до металла:



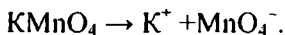
К 20 мл воды добавляют 0,4 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  концентрации 1,7%, тщательно перемешивают, добавляют при энергичном взбалтывании 4–5 капель раствора танина концентрации 1% и затем 1–2 капли раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$  концентрации 1%. Образуется золь серебра красно-коричневого цвета. При недостаточном содержании танина цвет золя оранжево-желтый.

**Опыт 6. Получение золя диоксида марганца (IV) методом окисления.**

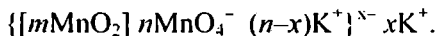
В результате окислительно-восстановительной реакции образуется плохо растворимый в воде оксид марганца (IV), который конденсируется до размера коллоидных частиц:



Стабилизатором служит диссоциирующий на ионы перманганат калия:



Строение мицеллы:



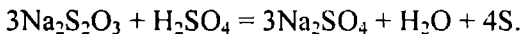
В пробирку наливают 3–5 мл 0,1%-ного раствора перманганата калия. При постоянном помешивании каплями добавляют 1%-ный раствор перекиси водорода до появления темно-бурой окраски.

Сравните окраску полученного золя оксида марганца с окраской раствора перманганата калия.

Назовите слои в мицелле оксида марганца.

**Опыт 7. Получение гидрозоля серы.**

При взаимодействии тиосульфата натрия с серной кислотой происходит выделение свободной серы, которая конденсируется в коллоидные частички, стабилизированные в растворе адсорбированными на них сульфат-анионами:



В пробирку наливают 2–3 мл 1%-ного раствора тиосульфата Na и добавляют к нему 1–2 капли 5%-ного раствора серной кислоты. Через 1 мин. раствор изменяет свой внешний вид – он приобретает характерное для коллоидных растворов явление опалесценции. Нельзя выдерживать раствор более 1 мин., т.к. более длительная экспозиция приводит к выпадению осадка.

Напишите строение мицеллы золя серы и назовите ее слои.

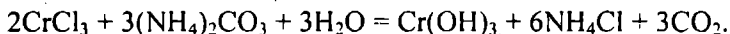
## **Метод физико-химического диспергирования (пептизация)**

**Опыт 8. Получение золя гидроксида железа методом адсорбционной пептизации:**



К 10 мл воды добавляют 15 капель насыщенного (без нагревания) раствора хлорида железа, вводят каплями при энергичном перемешивании 10%-ный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  до тех пор, пока выпадающий в осадок гидроксид железа не перестанет растворяться при взбалтывании. Для пептизации прибавляют несколько капель насыщенного раствора  $\text{FeCl}_3$  и сильно встряхивают колбу с раствором до полного растворения осадка.

**Опыт 9. Получение золя гидроксида хрома:**



К 20 мл воды добавляют 10–15 капель 15%-ного раствора  $\text{CrCl}_3$ . К разбавленному раствору прибавляют при встряхивании по каплям 10%-ный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  до тех пор, пока выпадающий осадок станет растворяться с трудом. Образуется золь зеленоватого цвета. Пептизатором является избыток  $\text{CrCl}_3$ .

**Опыт 10. Получение золя гидроксида железа методом диссолюционной пептизации (поверхностного растворения коллоидных частиц).**

Получают осадок гидроксида железа действием аммиака на соль железа. Для этого 15 капель насыщенного раствора  $\text{FeCl}_3$  разбавляют водой до 10 мл, затем добавляют каплями при взбалтывании концентрированный раствор аммиака до полного осаждения ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Осадок декантируют несколько раз водой до полного удаления запаха аммиака. Затем осадок делят на две равные части, которые переносят в отдельные пробирки:

1) в одну из пробирок с осадком добавляют 10 мл раствора  $\text{HCl}$  концентрации 0,05 моль/л и взбалтывают; осадок полностью растворяется с образованием хлорида железа (раствор желтого цвета);

2) во вторую пробирку с осадком  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  вносят 10 мл раствора  $\text{HCl}$  концентрации 0,02 моль/л (2 мл раствора  $\text{HCl}$  концен-

трации 0,1 моль/л разбавляют водой до 10 мл). При встряхивании образуется золь кирпично-красного цвета. В этом случае из-за недостатка  $\text{HCl}$  для полного растворения осадка кислота реагирует только с молекулами, находящимися на поверхности зерен осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Продукты реакции ( $\text{FeCl}_3$  или  $\text{FeOCl}$ ) диссоциируют и образуют двойной слой ионов.

## Получение гидрофильных зольей

Леофильные золи получают путем растворения высокомолекулярных веществ в соответствующих растворителях: белков в воде, каучука в бензоле, целлюлозы в эфире и т.д. Из этих веществ наибольшее биологическое значение имеют водорастворимые (гидрофильные) золи белков, крахмала, гликогена и др.

**Опыт 11.** 1. *Золь крахмала.* 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 доводят полученную смесь крахмала в воде до кипения. После нескольких вскипаний получается 0,5%-ный опалесцирующий золь крахмала.

2. *Золь яичного альбумина.* В мерную колбу на 100 мл вносят 10 мл предварительно растертого в ступке порошка яичного альбумина или белок куриного яйца. Заливают белок 40–50 мл холодной дистиллированной воды и взбалтывают до полного растворения. Затем доливают в колбу воды до метки. Получается золь белка.

**Опыт 12.** *Определение знака коллоидных частиц методом капиллярного анализа.*

В воде фильтровальная бумага отщепляет ионы водорода, и поэтому стенки капилляров бумаги приобретают отрицательный заряд.

Если на бумагу нанести каплю коллоидного раствора, содержащего окрашенные частицы, заряженные положительно, то вода легко проходит по капиллярам, а частицы адсорбируются на стенках капилляров.

Образуется небольшое резко очерченное окрашенное пятно с широкой бесцветной зоной.

Если окрашенные частицы заряжены отрицательно, то они, отталкиваясь от стенок вместе с водой, образуют большое окрашенное пятно с расплывчатыми границами и узкой бесцветной зоной.

В пробирки с водными растворами окрашенных зольей фуксина, эозина, метиленового синего, пикриновой кислоты опускают полоски фильтровальной бумаги, укрепленные на штативе. Через 10–15 минут сравнивают продвижение различных зольей и делают выводы о знаке заряда коллоидных частиц. Результаты наблюдения вносят в лабораторный журнал.

### **Методы очистки дисперсных систем**

Полученные тем или иным способом дисперсные системы обычно очищают от примесных молекул или ионов. Очищают также и дисперсные системы естественного происхождения (латексы, сырую нефть, вакцины, сыворотки и др.). Среди методов очистки наиболее распространенным и важным является диализ. *Диализом* называется метод очистки зольей от электролитов, основанный на применении мембран, пропускающих ионы и небольшие молекулы истинно растворенных веществ, но задерживающих более крупные коллоидные частицы. Диализ заключается в том, что коллоидный раствор помещают внутри мешочка или гильзы из целлофана, коллодия, пергамента или другого аналогичного материала (играющего роль полупроницаемой мембраны), который снаружи омывается часто сменяемой или проточной водой. Мембрана непроницаема для коллоидных частиц, а низкомолекулярные вещества (электролиты, органические вещества) постепенно диффундируют в воду. В результате происходит очистка коллоидного раствора. Очистка диализом длится обычно несколько суток. Повышение температуры, перемешивание коллоидного раствора способствуют ускорению процесса. В тех случаях, когда примесями являются электролиты, диализ коллоидных растворов может быть значительно ускорен посредством наложения электрического поля. Ускоренный процесс диализа при использовании постоянного электрического поля получил название *электродиализа*.

### **Опыт 13. Очистка зольей диализом.**

В коллоидный мешочек налить горячий золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Подвесить мешочек на стеклянной палочке и поместить в стакан с горячей дистиллированной водой. Повышенная температура способствует ускорению процесса. Через 10–15 мин. определить присутствие ионов  $\text{Cl}^-$  и отсутствие окрашивания в воде, омывающей мешочек. Отметить по окраске, прошли ли мицеллы  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  через мембрану.

### **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ**

1. Какие методы получения дисперсных систем вам известны?
2. Что такое пептизация осадка? К каким методам получения дисперсных систем она относится?
3. Лиофильные и лиофобные коллоиды, сходство и различие.
4. Какие полимеры относят к защитным коллоидам?
5. Нарисуйте мицеллу гидрофобного золя и назовите ее слои.
6. Назовите факторы устойчивости коллоидных систем.

### **КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ КОЛЛОИДОВ**

Коллоидные системы подразделяются на две группы, резко отличные по характеру взаимодействия между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды: лиофильные и лиофобные коллоиды. **Лиофильные** дисперсные системы (от *греч. philus* – люблю), обладающие высоким сродством к растворителю. **Лиофобные** дисперсные системы (от *греч. lyo* – растворяю, *phobos* – страх) – это системы, обладающие низким сродством к растворителю. Лиофобные коллоиды являются термодинамически неустойчивыми системами, существующими благодаря стабилизации за счет возникновения двойного электрического слоя (ДЭС).

Изменение состояния ДЭС может, следовательно, привести к потере агрегативной устойчивости – слипанию частиц в более крупные агрегаты, т.е. коагуляции золя.

Коагуляция зольей может быть вызвана различными факторами: прибавлением электролитов, нагреванием или заморажива-

нием, механическим воздействием и т.д. Наиболее важным и изученным фактором коагуляции гидрофобных коллоидов является воздействие на них растворов электролитов.

Для коагуляции зольей электролитами установлен ряд эмпирических закономерностей.

1. Для начала коагуляции золя необходима некоторая минимальная концентрация электролита, называемая *порогом коагуляции*.

2. *Коагулирующим действием* обладает тот из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц (и одинаков со знаком противоионов), причем коагулирующее действие иона тем сильнее, чем больше его заряд (*правило Шульце–Гарди* или *правило значности*). Величины порогов коагуляции двухзарядных ионов примерно на порядок, а трехзарядных – на два порядка меньше, чем для однозарядных ионов. Правило значности имеет приближенный характер и справедливо только для неорганических ионов; некоторые однозарядные органические ионы обладают более сильным коагулирующим действием, чем двухзарядные неорганические ионы, что обусловлено их сильной специфической адсорбируемостью.

3. В рядах неорганических ионов с одинаковыми зарядами *коагулирующее действие* возрастает с уменьшением гидратируемости ионов или с увеличением радиуса иона; например, в ряду однозарядных катионов щелочных металлов коагулирующее действие возрастает от лития к рубидию:

$$\gamma(\text{Li}^+) > \gamma(\text{Na}^+) > \gamma(\text{K}^+) > \gamma(\text{Rb}^+).$$

Ряды, в которые сгруппированы по возрастанию либо по убыванию коагулирующего действия ионы с одинаковым зарядом, называют **лиотропными рядами**.

4. В осадках, получаемых при коагуляции зольей электролитами, всегда присутствуют ионы, вызвавшие коагуляцию.

5. При коагуляции зольей смесями электролитов сравнительно редко наблюдается их независимое (*аддитивное*) действие; обычно имеет место взаимное усиление либо ослабление коагулирующего действия (*синергизм* либо *антагонизм* ионов).

При добавлении к золю раствора электролита имеющееся **равновесие адсорбции–десорбции** между противоионами ад-

сорбционного и диффузного слоев *смещается в сторону адсорбции* вследствие увеличения в дисперсионной среде концентрации ионов, имеющих заряд, противоположный заряду ядра (ионы с одноименным зарядом в равновесии адсорбции-десорбции не участвуют).

Адсорбция дополнительного числа противоионов приводит к уменьшению заряда коллоидных частиц, уменьшению числа противоионов диффузного слоя (уменьшению толщины ДЭС) и, следовательно, к снижению агрегативной устойчивости золя.

Процесс коагуляции золя характеризуется определенной величиной *скорости коагуляции*, которую можно определить как изменение числа коллоидных частиц в единице объема за единицу времени. Скорость коагуляции золя электролитами зависит как от концентрации самого золя, так и от концентрации электролитов. Типичный вид коагуляционной кривой (зависимости отношения концентрации коллоидных частиц  $n$  к их начальной концентрации  $n_0$  от времени  $t$ ) и кривой зависимости скорости коагуляции  $V$  от концентрации электролита  $C$  показан на рисунках 6, 7. На кривой ОАБВ (рис. 7) отрезок ОА отвечает периоду *скрытой коагуляции*, при которой золь сохраняет свою устойчивость. В точке А при концентрации электролита  $C_1$  начинается *явная коагуляция*; на участке АВ скорость коагуляции быстро возрастает с ростом концентрации электролита. На участке БВ скорость коагуляции остается постоянной; это связано с тем, что при концентрации электролита  $C_2$  величина  $\zeta$ -потенциала становится равной нулю; скорость коагуляции при этом достигает максимального значения.

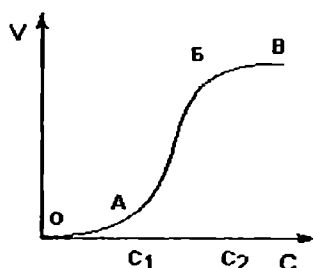
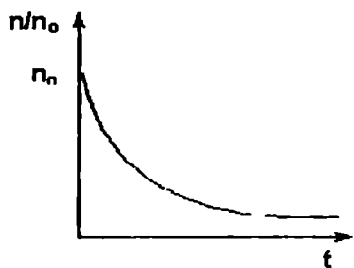


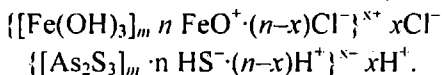
Рис. 6. Коагуляционная кривая

Рис. 7. Зависимость скорости коагуляции от концентрации



Коагуляция золя может быть вызвана его взаимодействием с другим золем, частицы которого имеют противоположный заряд.

Так, смешение золя гидроксида железа (III), частицы которого имеют положительный заряд, с отрицательно заряженным золем сульфида мышьяка приводит к их взаимной коагуляции:



В данном случае коагуляция обусловлена тем, что коллоидные частицы одного вида являются как бы очень крупными многозарядными ионами – коагулянтами для частиц другого вида.

## Работа 8.

### КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Процесс объединения коллоидных частиц в более крупные агрегаты в результате потери заряда называется *коагуляцией*. Внешне коагуляция проявляется помутнением, изменением окраски коллоидных растворов и образованием осадка.

Коагуляцию гидрофобных коллоидов можно вызвать электролитами. Коагулирующим действием на коллоидный раствор обладает тот ион электролита, который имеет заряд противоположного знака к заряду коллоидной частицы. Коагулирующее действие иона электролита тем выше, чем больше его заряд (правило Шульце–Гарди).

При добавлении электролита к коллоидному раствору вначале происходит незаметное для невооруженного глаза укрупнение частиц – *скрытая коагуляция*. Дальнейшее увеличение концентрации электролита ведет к видимым изменениям – золь мутнеет или изменяется его окраска. Эта стадия называется *явной коагуляцией*.

Гидрофильные коллоиды, обладая сродством к растворителю (воде), удерживают его за счет притяжения к ионогенным и полярным группам. Поэтому гидрофильные коллоиды более устойчивы к действию электролитов. Чтобы вызвать коагуляцию гидрофильных коллоидов, часто применяют электролиты совме-

стно с веществами, отнимающими у коллоидных частиц зону гидратации.

***Опыт 1. Коагуляция золя гидроксида железа.***

В пробирку с 1–2 мл золя гидроксида железа вносят несколько кристаллов сульфата натрия и перемешивают.

Как изменяется цвет золя и его прозрачность? Объясните механизм коагуляции гидрофобного золя.

***Опыт 2. Коагуляция золя желатина.***

В пробирку с 1–2 мл 1%-ного золя желатина вносят несколько кристаллов сульфата натрия. Изменяется ли прозрачность золя?

Осторожно, не перемешивая, приливают по стенке пробирки 0,5 мл этанола.

Что можно наблюдать на границе слоев? Объясните механизм коагуляции гидрофильных коллоидов.

***Опыт 3. Взаимная коагуляция зольей.***

В пробирку наливают золь оксида марганца и к нему по каплям добавляют золь гидроксида железа, встряхивая смесь и просматривая ее в проходящем свете после каждой добавленной порции. Что наблюдаете?

Вспомните, как заряжены частицы зольей, используемых в этом опыте. Объясните механизм взаимной коагуляции.

Этим методом также можно определить знак заряда коллоидных частиц. Объясните как.

**ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ**

1. Какие теории коагуляции вы знаете?
2. Что такое коагуляция?
3. На чем основана коагуляция дисперсных систем электролитами?
4. В чем заключается взаимная коагуляция зольей?
5. Назовите отличие в механизме коагуляции зольей, стабилизированных электролитами и защитными коллоидами.

## Работа 9.

### ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОФИЛЬНЫХ КОЛЛОИДОВ

Гидрофильные коллоиды, обладающие сродством к растворителю (воде), будучи добавленными к гидрофобным коллоидам, увеличивают их устойчивость к электролитам. Это явление получило название *коллоидной защиты*. Защитное действие гидрофильных коллоидов объясняют их адсорбцией на поверхности гидрофобной коллоидной частицы, которая приобретает гидрофильные свойства.

#### **Опыт 1. Коллоидная защита.**

В одну пробирку наливают 1 мл 2%-ного раствора нитрата серебра и 1 мл 0,5%-ного раствора соляной кислоты (или 1%-ного раствора хлорида натрия). Содержимое перемешивают. Что наблюдается?

В другую пробирку наливают 1 мл 0,5%-ного раствора желатина и 1 мл 2%-ного раствора нитрата серебра. Содержимое хорошо перемешивают. Затем в пробирку добавляют 1 мл 0,5%-ного раствора соляной кислоты (или 1%-ного раствора хлорида натрия). Содержимое тщательно перемешивают. Что наблюдается?

Сделайте вывод о характере происходящих в обеих пробирках процессов.

#### **Опыт 2. Определение марганцевого числа золя желатина.**

Защитное действие различных гидрофильных коллоидов неодинаково. *Мерой защитного действия* различных гидрофильных коллоидов является количество сухого защищающего коллоида в граммах, которое достаточно для того, чтобы защитить от коагуляции 10 мл гидрофобного коллоида при добавлении 1 мл 10%-ного раствора хлорида натрия.

В зависимости от того, какой гидрофильный коллоид исследуют, говорят о «золотом числе», «железном числе», «серебряном числе», «серном числе» и так далее.

В 6 пробирок отмеривают по 10 мл золя оксида марганца (IV), добавляя 1%-ный раствор желатина: в первую пробирку – 1 мл, во вторую – 0,75 мл, в третью – 0,5 мл, в четвертую – 0,2 мл, в пятую – 0,1 мл. Содержимое всех пробирок тщательно

перемешивают и вносят во все пробирки по 1 мл 10%-ного раствора хлорида натрия.

Содержимое всех пробирок осторожно перемешивают, наблюдая, в каких пробирках есть хотя бы легкое помутнение. В ряду убывающей концентрации желатина отмечают ту пробирку с наименьшим количеством желатина, в которой коагуляция не произошла.

**Пример расчета.** Допустим, коагуляция не произошла в пробирках, содержащих 1 мл и 0,75 мл желатина. Следовательно, уже 0,75 мл желатина достаточно для того, чтобы защитить золь оксида марганца от коагуляции.

В 0,75 мл 1%-ного раствора желатина содержится  $0,75 \cdot 1/100 = 0,0075$  г сухого вещества (желатина). Этого количества оказалось достаточно, чтобы защитить от коагуляции 11,75 мл золя оксида марганца (10 мл золя + 0,75 мл раствора желатина + 1 мл 10%-ного раствора хлорида натрия).

$(0,0075/11,75) \cdot 10 = 0,0064$  г желатина составляет "марганцевое число".

### Вопросы для САМОКОНТРОЛЯ

1. Что такое «коллоидная защита»?
2. Поясните термины: «железное число», «золотое число», «марганцевое число». Для каких зольей их используют?
3. Приведите примеры защитных коллоидов.
4. По каким признакам можно заметить, что началась коагуляция золя?

### **Работа 10.**

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ КОАГУЛЯЦИИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ.**

#### **Вывод правила значности**

**Цель работы** – изучение явной коагуляции зольей с отрицательно заряженными частицами; определение порога коагуляции для различных электролитов; вывод правила значности.

Коагулирующая способность электролита характеризуется порогом коагуляции, т.е. минимальной концентрацией электролита в коллоидном растворе, вызывающей его коагуляцию. По-

рог коагуляции зависит от валентности коагулирующего иона. Эта зависимость выражается правилом значности (правилом Шульце–Гарди). Более строгую, теоретически обоснованную количественную связь между порогом быстрой коагуляции  $\gamma$  и валентностью иона выражает правило Дерягина–Ландау:

$$\gamma = C \frac{\epsilon^3 (kT)^5}{A^2 e^6 z^6}, \quad (10.1)$$

где  $C$  – константа, слабо зависящая от соотношения валентности катиона и аниона электролита;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость раствора;  $kT$  – энергия теплового движения одной частицы;  $A$  – постоянная ван-дер-ваальсовых сил притяжения;  $e$  – заряд электрона;  $z$  – валентность противоиона.

Правило Дерягина–Ландау, выведенное авторами на основе представлений физической теории коагуляции, позволяет определить значение порога быстрой коагуляции, которое соответствует исчезновению энергетического барьера на кривой общего взаимодействия коллоидных частиц в зависимости от расстояния между ними. Рассчитанные по данному правилу значения порога коагуляции не всегда совпадают с экспериментальными значениями вследствие того, что коагулирующее действие ионов зависит не только от валентности, но и от специфической адсорбции, не учитываемой приведенным выше уравнением. Работу проводят с одним из указанных зольей и тремя электролитами. Для каждого электролита определяют сначала грубый, затем точный порог коагуляции.

Для определения грубого порога коагуляции готовят последовательным разбавлением растворы электролита концентраций:  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  и  $10^{-5}$  М. Разбавление проводят следующим образом: в пробирку наливают пипеткой 1 мл исходного 1 М раствора электролита, добавляют из бюретки 9 мл воды и перемешивают содержимое, затем отбирают пипеткой в другую пробирку 1 мл полученного раствора, добавляют 9 мл воды и т.д. Таким образом, получают по 9 мл каждого раствора электролита. После этого, начиная с электролита наименьшей концентрации, отливают по 4 мл каждого раствора в пробирки, которые ставят в верхний ряд штатива. Эти растворы используют при определении точного порога коагуляции.

В оставшиеся 5 мл каждого раствора электролита и в 5 мл исходного 1 М раствора добавляют из бюретки по 5 мл золя. Через некоторое время (10–15 мин.) наблюдают состояние золя во всех шести пробирках, сопоставляя его мутность с мутностью исходного золя, вдвое разведенного дистиллированной водой. Результаты наблюдений записывают в таблицу. При этом наличие коагуляции отмечают знаком '+', отсутствие коагуляции – знаком '-'.

Результаты определения порогов коагуляции при различных концентрациях электролита заносят в таблицу.

Электролит	Определение грубого порога коагуляции						Определение точного порога коагуляции			
	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	0,8 <i>a</i>	0,6 <i>a</i>	0,4 <i>a</i>	0,2 <i>a</i>
KCl										
CaCl <sub>2</sub>										
AlCl <sub>3</sub>										

Определяют две соседние концентрации электролита, при которых коагуляция еще заметна и уже не происходит, т.е. находят верхний и нижний пределы грубого порога коагуляции. Затем определяют точный порог коагуляции, лежащий между верхним (*a*) и нижним пределами грубого порога. Для этого готовят по 5 мл растворов электролита концентрации 0,8*a*; 0,6*a*; 0,4*a* и 0,2*a*. Оставшихся 4 мл раствора концентрации *a* недостаточно для проведения необходимых разбавлений. Поэтому из предыдущего раствора электролита с концентрацией в десять раз выше пороговой (10*a*) готовят 10 мл раствора, соответствующего верхнему пределу грубого порога, и добавляют их к оставшимся 4 мл такого же раствора. Из суммарного количества раствора электролита (14 мл) отбирают в четыре пробирки 4, 3, 2 и 1 мл и добавляют к ним соответственно 1, 2, 3 и 4 мл дистиллированной воды. Затем в каждую пробирку приливают по 5 мл золя и наблюдают коагуляцию. Результаты записывают в таблицу. Рассчитывают точный порог как среднюю концентра-

цию электролита между двумя его концентрациями, при которых коагуляция еще происходит и уже отсутствует, при этом следует учитывать разведение раствора электролита золев.

Получив значения точного порога коагуляции для всех электролитов, выводят правило значности, для чего найденные значения порогов делят на наименьший порог коагуляции (для  $AlCl_3$ ). Сопоставляют экспериментальное соотношение порогов коагуляции с теоретическим, вычисленным по правилу Дерягина–Ландау, согласно которому  $\gamma_{KCl} : \gamma_{CaCl_2} : \gamma_{AlCl_3} = 729 : 11 : 1$ . Проводят анализ результатов сопоставления и оформляют работу в лабораторном журнале.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие электрокинетические явления, характерные для дисперсных систем, вы знаете? Назовите их.
2. Что такое двойной электрический слой и электрокинетический потенциал? Поясните графически.
3. Приведите строение мицелл золя  $AgCl$  в растворе  $AgNO_3$  и в растворе  $KCl$ . Чем они отличаются? Назовите все составные части мицеллы.
4. Назовите факторы устойчивости коллоидных систем.
5. Как можно разрушить дисперсную систему?
6. Почему электролиты являются стабилизаторами дисперсных систем?
7. Почему электролиты могут вызвать разрушение коллоидной системы? Как это происходит?
8. Назовите правило Шульце–Гарди.

### РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

**Растворы полимеров** – термодинамически устойчивые однородные молекулярно-дисперсные смеси полимеров и низкомолекулярных жидкостей. В разбавленных растворах полимеров макромолекулы отделены друг от друга, и изучение свойств растворов полимеров (оптических, электрических, гидродинамических) позволяет получить количественную информацию о молекулярной массе и молекулярно-массовом распределении

растворённого полимера, размерах, форме и жёсткости макромолекул. Растворимость полимеров зависит от химического строения их цепей, природы растворителя и температуры.

Вследствие гибкости макромолекул в растворах полимеров появляется известная независимость движения отдельных частей молекулы, что отражается на многих измеряемых свойствах растворов полимеров, как кажущееся резкое увеличение числа частиц растворённого компонента по сравнению с его истинным содержанием. Поэтому для растворов полимеров характерны: *очень высокие вязкости; сильная зависимость вязкости от концентрации, а также ряд термодинамических аномалий* по сравнению с растворами низкомолекулярных соединений.

Растворы ВМС обладают свойствами и истинных, и коллоидных растворов, а также специфическими свойствами, присущими только им.

*Как коллоидные растворы:* способность переходить в золь при замене растворителя. Студнеобразование, аналогичное гелеобразованию, броуновское движение, диффузия, рассеяние света, образование ассоциатов молекул, размеры которых соизмеримы с частицами высокодисперсных систем (элемент гетерогенности).

*Как истинные растворы:* лиофильность, самопроизвольное образование, гомогенность в определенных условиях, термодинамическая устойчивость.

*Специфические свойства:* анизотропия вязкости в зависимости от структуры и свойств растворителя, набухание и студнеобразование.

## **Работа 11.**

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ ОТ ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ**

**Цель работы** – определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом.

Макромолекулы полимера в растворе находятся в виде статистических клубков, пропитанных растворителем. Наличие таких клубков с большим гидродинамическим диаметром, а также образование структур в растворе обуславливает аномальную



зависимость вязкости растворов полимеров от их концентрации. Растворы полимеров – неньютоновские жидкости.

Состояние макромолекул в растворе зависит от природы полимера и от взаимодействия полимера и растворителя.

Уравнение Хаггинса:

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + k[\eta]^2 c, \quad (11.1)$$

где  $k$  – константа Хаггинса, отражает взаимодействие макромолекул в системе полимер–растворитель, зависит от природы полимера и растворителя;  $c$  – концентрация раствора. В хороших растворителях константа Хаггинса равна 0,2–0,3 с.

Характеристическая вязкость, отражающая гидродинамическое сопротивление молекул полимера потоку жидкости, может быть определена для разбавленных растворов полимеров.

Для нахождения характеристической вязкости устанавливают зависимость вязкости от концентрации раствора в узком диапазоне низких концентраций и результаты экстраполируют к «нулевой концентрации».

Связь между молекулярной массой полимера и характеристической вязкостью его раствора описывает уравнение Марка–Куна–Хаувинка:

$$[\eta] = k \cdot M^a. \quad (11.2)$$

Для каждого полимера, растворителя и температуры значения констант  $k$  и  $a$  различны. Для раствора полистирола в толуоле при 25°C это уравнение имеет вид:  $[\eta] = 1,7 \cdot 10^{-4} M^{0,69}$ . Отсюда можно найти молекулярную массу полимера  $M$ .

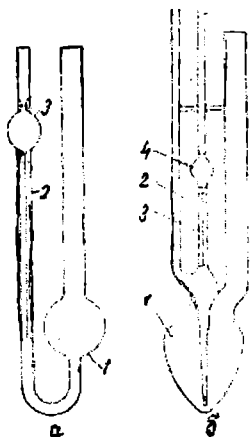
Для нахождения характеристической вязкости  $[\eta]$  необходимо использовать следующие величины:

- относительная вязкость  $\eta_{отн} = \eta/\eta_0 = \tau/\tau_0$ , где  $\tau$  и  $\tau_0$  – время истечения раствора и чистого растворителя;
- удельная вязкость  $\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1 = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ ;
- приведенная вязкость  $\eta_{пр} = \eta_{уд}/c$ , где  $c$  – концентрация раствора;
- $c = c_0 V_{II} / V_{общ}$ ,  $c_0$  – исходная концентрация раствора полимера;
- $V_{II}$  и  $V_{общ}$  – объемы исходного раствора полимера и раствора, залитого в вискозиметр.

$$[\eta] = \lim(\eta_{уд}/c) \text{ при } c \rightarrow 0. \quad (11.3)$$

Для определения вязкости растворов полимеров обычно применяют капиллярные вискозиметры типа вискозиметра Оствальда или вискозиметра Уббелюде (см. рис. 8).

В вискозиметре Уббелюде поток жидкости прерывается в конце капилляра, и поэтому давление столба жидкости, под которым происходит ее течение, не зависит от объема жидкости, заливаемой в вискозиметр. Вискозиметры такого типа называются вискозиметрами с висющим уровнем. Их основным преимуществом является то, что разбавление растворов можно осуществлять непосредственно в вискозиметре.



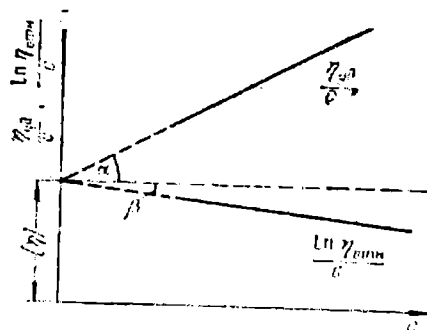
Р и с. 8. Вискозиметры Оствальда (а) и Уббелюде (б)

### Определение вязкости растворов вискозиметром Уббелюде

Тщательно вымытый и просушенный вискозиметр Уббелюде помещают в термостат, в котором поддерживается строго постоянная заданная температура. При этом необходимо следить за тем, чтобы капилляр 3 и шарик вискозиметра 4 были полностью погружены в термостатирующую жидкость.

Работу начинают с определения вязкости раствора полимера. В колено б с помощью пипетки наливают 5 мл исходного раствора. После 10–15 мин. термостатирования при помощи груши

с резиновой трубкой, надетой на колено 5 вискозиметра, засасывают раствор в шарик вискозиметра чуть выше верхней метки.



Р и с. 9. Зависимость приведенной  $\eta_{уд}/c$  и логарифмической вязкости  $\ln \eta_{вн}/c$  от концентрации раствора полимера

При этом колено 2 должно быть закрыто с помощью зажима на резиновой трубке, надетой на конец колена. Затем приоткрывают зажим и определяют время истечения раствора из шарика 4 в резервуар 1. В момент прохождения жидкостью верхней метки включают секундомер и измеряют время, необходимое для истечения жидкости от верхней метки измерительного шарика до нижней. Определение времени истечения жидкости проводят таким образом не менее трех раз и вычисляют среднее значение из трех измерений. После этого раствор полимера разбавляют непосредственно в вискозиметре, добавляя с помощью пипетки точно измеренное количество растворителя, и определяют время истечения разбавленного раствора. Разбавление растворов проводят последовательно несколько раз таким образом, чтобы концентрация каждого последующего раствора была в два раза меньше концентрации предыдущего. Рассчитывают концентрации исследуемых растворов в г/100 мл. После каждого разбавления измеряют время истечения полученных растворов таким же образом, как это было описано для исходного раствора.

Средние значения времени истечения растворов и растворителя записывают в таблицу. Рассчитывают значения удельной, приведенной и логарифмической приведенной вязкости и также

записывают полученные данные в таблицу. Строят графики зависимости величин  $\eta_{уд}/c$  и  $\ln\eta_{отн}/c$  от концентрации раствора  $c$  (рис. 9) и экстраполируют полученные прямые к нулевой концентрации. Отсекаемые на оси ординат отрезки дают значения характеристической вязкости  $[\eta]$ .

Результаты, полученные при измерении вязкости раствора полимера, заносят в таблицу.

Общий объем, мл					
	растворитель	+1 мл р-ра по- лимера	+1 мл р-ля	+2 мл р-ля	+3 мл р-ля
Время истечения, сек.					
$\eta_{отн}$					
$\eta_{уд}$					
$c$					
$\eta_{пр} = \eta_{уд}/c$					

Полученное значение характеристической вязкости, а также значения констант  $k$  и  $a$ , взятые из справочника, подставляют в уравнение Марка–Куна–Хаувинка (см. выше) и рассчитывают молекулярный вес исходного полимера.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что такое ВМС? Расскажите о свойствах растворов ВМС.
2. Что собой представляют структурированные системы? Объясните термины: «синерезис» и «тиксотропия».
3. Как определить характеристическую вязкость раствора полимера?
4. Чем отличаются ньютоновские и неньютоновские жидкости?
5. Какие типы вискозиметров вы знаете? Чем они отличаются?

## ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Гетерогенные системы обладают рядом свойств, обусловленных наличием поверхности раздела фаз. Для гетерогенных систем свойства участка фазы, примыкающего к её поверхности, отличаются от свойств фазы в объеме: фактически частицы, находящиеся на поверхности каждой фазы, образуют особую поверхностную фазу, свойства которой существенно отличаются от свойств внутренних областей фазы.

Частицы, расположенные на поверхности, находятся в другом окружении по сравнению с частицами, находящимися в объеме фазы, т.е. взаимодействуют как с однородными частицами, так и с частицами другого рода. Следствием этого является то, что средняя энергия ( $g_s$ ) частицы, находящейся на поверхности раздела фаз, отличается от средней энергии такой же частицы в объеме фазы ( $g_v$ ) (причем энергия частицы на поверхности может быть как больше, так и меньше энергии частицы в объеме).

Поэтому важнейшей характеристикой поверхностной фазы является *поверхностная энергия* ( $G_s$ ) – разность средней энергии частицы, находящейся на поверхности, и частицы, находящейся в объеме фазы, умноженная на число частиц на поверхности ( $N$ ):

$$G_s = N(g_s - g_v).$$

Очевидно, что общая величина поверхностной энергии фазы будет определяться величиной её поверхности ( $S$ ). Поэтому для характеристики поверхности раздела, отделяющей данную фазу от другой, вводится понятие *поверхностное натяжение* ( $\sigma$ ) – отношение поверхностной энергии к площади поверхности раздела фаз; величина поверхностного натяжения зависит только от природы обеих фаз и температуры. Как и поверхностная энергия фазы, поверхностное натяжение может иметь как положительное, так и отрицательное значение:

$$\sigma = \frac{G_s}{S}.$$

Поверхностное натяжение положительно, если находящиеся на поверхности частицы взаимодействуют с частицами этой же фазы сильнее, чем с частицами другой фазы (и, следовательно,  $g_s > g_v$ ).

Согласно принципу минимума свободной энергии, любая фаза будет стремиться самопроизвольно уменьшить свою поверхностную энергию; поэтому в случае положительного поверхностного натяжения ( $\sigma > 0$ ) фаза стремится уменьшить свою поверхность.

В случае если  $\sigma < 0$ , поверхностная энергия фазы будет уменьшаться при увеличении площади поверхности.

Влияние поверхностного слоя фазы на её общие свойства определяется долей частиц, находящихся на поверхности, от общего числа составляющих данную фазу частиц, т.е. величиной удельной поверхности фазы ( $S/V$ ) (поверхности, приходящейся на единицу объема). Свободную энергию фазы ( $G$ ) можно представить как сумму поверхностной ( $G_s$ ) и объемной ( $G_v$ ) энергий, пропорциональных соответственно площади поверхности и объему фазы:

$$G = G_s + G_v = \sigma S + KV.$$

Разделив это выражение на объем фазы, получаем:

$$\frac{G}{V} = \sigma \frac{S}{V} + K.$$

Из этого уравнения следует, что при одном и том же количестве фазы (т.е. неизменном объеме) вклад поверхностной энергии в общую энергию фазы возрастает с увеличением удельной поверхности или, иначе говоря, *степени дисперсности* (раздробленности) фазы. В уравнениях  $K$  – эмпирическая константа.

В случае, когда степень дисперсности фазы невелика (удельная поверхность незначительна), вкладом поверхностной энергии в полную энергию фазы обычно пренебрегают. Вклад поверхностного слоя в свойства фазы и системы в целом учитывают при изучении *дисперсных систем* – гетерогенных систем, одна из фаз которой является сплошной (*дисперсионная среда*), а другая – раздробленной (*дисперсная фаза*).

## Работа 12.

### ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ИЛИ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ

**Цель работы** – ознакомление с методами измерения межфазного натяжения: 1) сталагмометрическим методом; 2) методом максимального давления в пузырьке. Построение изотермы межфазного натяжения. Определение ККМ поверхностно-активного вещества.

**Опыт 1.** Измерение поверхностного натяжения сталагмометрическим методом основано на том, что в момент отрыва капли от нижнего конца вертикальной трубки вес капли  $q$  уравновешивается силой поверхностного натяжения  $F$  (см. рис. 10), которая действует вдоль окружности шейки капли и препятствует ее отрыву.



Рис. 10. Отрыв капли от трубки

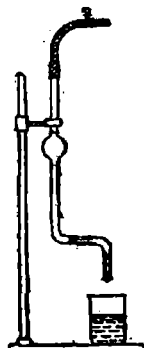


Рис. 11. Сталагмометр

В первом приближении можно считать, что  $F = 2\pi r\sigma$ , где  $r$  – внутренний радиус трубки.

Так как в момент отрыва  $F = q$ , то, определив вес образующейся капли  $q$ , можно вычислить поверхностное натяжение жидкости  $\sigma$ .

Для определения веса капли пользуются сталагмометром, который представляет собой стеклянную трубку с расширением посередине, заканчивающуюся внизу капилляром (рис. 11). Трубка обычно имеет горизонтальную коленчатую часть, в ко-

торую впаян капилляр для того, чтобы жидкость капала медленнее. Расширенная часть трубки ограничена двумя метками. Для измерения поверхностного натяжения в стагмометр засасывают исследуемую жидкость выше верхней метки; когда уровень жидкости опустится до верхней метки, начинают считать число капель  $n$  жидкости, вытекающей из трубки, до тех пор, пока уровень жидкости не достигнет нижней метки. Если известны объем расширенной части стагмометра  $V$  и плотность жидкости  $\rho$ , то вес капли  $q$  можно вычислить по формуле:

$$q = V\rho g/n, \quad (12.1)$$

где  $g$  – ускорение силы тяжести.

Очевидно, что при отрыве капли должно соблюдаться равенство:

$$k2\pi r\sigma = V\rho g/n. \quad (12.2)$$

Обычно проводят относительное определение  $\sigma$ , сравнивая истечение из данного стагмометра исследуемой жидкости и жидкости с известным поверхностным натяжением. В этом случае, написав уравнение для обеих жидкостей, разделив первое из этих уравнений на второе и сократив постоянные величины, получают формулу для расчета:

$$\frac{\sigma_x}{\sigma_{CT}} = \frac{\rho_x}{\rho_{CT}} \frac{n_{CT}}{n_x}, \text{ или } \sigma_x = \sigma_{CT} \frac{\rho_x}{\rho_{CT}} \frac{n_{CT}}{n_x}$$

В этих уравнениях индекс  $x$  относится к параметрам исследуемой жидкости, а индекс  $CT$  – к параметрам жидкости с известным поверхностным натяжением.

Если стандартной жидкостью является вода, величину  $n_{CT}$  называют «водяным числом» стагмометра. Значение  $\sigma_{CT}$  для воды при 20°C равно 72,7 эрг/см<sup>2</sup>.

При измерении стагмометром поверхностного натяжения растворов эмульгаторов, смачивателей и моющих средств, имеющих большие молекулы, необходимо увеличивать время образования капли. В противном случае, если капля образуется быстро, на ее поверхности из-за медленной диффузии таких молекул не успевает установиться равновесное значение поверх-



ностного натяжения. Для подобных растворов измерения проводят при различных, все уменьшающихся скоростях истечения, пока число капель  $n$  не приобретет максимальное постоянное значение. Это значение и берут для расчета.

Для увеличения времени образования капли в простейшем случае пользуются винтовым зажимом, позволяющим изменять просвет каучуковой трубки и тем самым уменьшать скорость истечения.

Аналогичным образом измеряют межфазное натяжение на границе раздела жидкость/водный раствор ПАВ. Нулевой точкой в этом случае будет межфазное натяжение на границе исследуемая жидкость/вода.

### Методика проведения работы

Из исходного раствора поверхностно-активного вещества готовят в мерных колбах четыре раствора таких концентраций, чтобы каждый последующий раствор был вдвое разбавленнее предыдущего.

С помощью стагагмометра определяют поверхностное натяжение приготовленных растворов. Предварительно градуируют прибор по дистиллированной воде или веществу с известным поверхностным натяжением. Затем измеряют поверхностное натяжение растворов поверхностно-активных веществ. Измерения начинают с растворов низшей концентрации. Определение для каждого раствора проводят два-три раза и для расчетов берут среднее арифметическое значение. Погрешность отсчета не должна превышать 1–2%. Необходимые для расчета значения плотности растворов находят по правилу аддитивности, используя значения плотности исходных растворов или исходных веществ. Результаты эксперимента заносят в таблицу.

Результаты, полученные при измерении поверхностного натяжения с помощью стагагмометра, заносят в таблицу.

Концентрация ПАВ, $c$ %	Число капель, $n$	$\sigma_{12}$ , дН/см

По данным опыта строят изотерму межфазного натяжения.

С учетом формулы  $c[\text{моль/л}] = 10c[\%]/M_{\text{ПАВ}}$ , где  $M_{\text{ПАВ}}$  – молекулярная масса ПАВ, рассчитывают значение  $\lg c$  и данные вносят в таблицу.

Концентрация ПАВ, $c$ [%]	Концентрация ПАВ, $c$ [моль/л]	$\lg c$	$\sigma_{12}$ [дн/см]

Строят график в координатах  $\sigma_{12} = f(\lg c)$ . По точке излома на графике определяют ККМ (критическую концентрацию мицеллообразования) ПАВ.

**Опыт 2.** Измерение межфазного натяжения методом максимального давления в пузырьке основано на том, что в момент отрыва пузырька воздуха от кончика капилляра, опущенного на границу жидкость–воздух, давление, необходимое для отрыва пузырька воздуха от капиллярного кончика, прямо пропорционально поверхностному натяжению ( $\sigma$ ) на этой границе. Поверхностное натяжение исследуемой жидкости ( $\sigma$ ) рассчитывается по величине измеренного избыточного давления  $P$  по формуле Лапласа:

$$P = \frac{2\sigma}{r} + P_H + P_d, \quad (12.3)$$

где  $r$  – радиус капилляра;  $P_H$  – гидростатическое давление в измерительной ячейке;  $P_d$  – динамическое давление, обусловленное вязко-инерционными эффектами. Для капилляров, используемых при исследовании биологических жидкостей,  $P_d \approx 0$ .

### Методика проведения работы

Приготавливают 1%- , 5%- и 10%-ные водные растворы белка и растворы натрия хлорида с концентрацией 10, 100 и 150 ммоль/л.

Объём каждого раствора белка ( $V$ ) – 30 мл.

Для приготовления растворов белка используют белок куриных яиц. В 10 г яичного белка содержится 1 г белка, поэтому

для получения 1%-ного раствора белка 3 г белка куриных яиц растворяют в 30 мл воды. Проводят расчёт для остальных концентраций белка и готовят растворы.

Объём каждого раствора NaCl ( $V$ ) – 30 мл.

Молекулярная масса (ММ) NaCl = 58,44 г/моль.

Масса NaCl для раствора концентрацией  $X$  ммоль/л:

$$M = X \times 58,44 \times 30 \times 10^{-3} \text{ (г)}.$$

Необходимое количество NaCl помещают в колбу, добавляют 30 мл дистиллированной воды и полностью растворяют, перемешивая стеклянной палочкой.

С помощью тензиометра ВРА-1Р определяют поверхностное натяжение приготовленных растворов. Предварительно тестируют прибор по дистиллированной воде. Измерения начинают с растворов NaCl низшей концентрации. Результаты эксперимента заносят в таблицу.

Концентрация раствора	$\sigma$ , мН/м	$t$ , сек.

По данным опыта строят изотерму межфазного натяжения.

### Вопросы для САМОКОНТРОЛЯ

1. Нарисуйте мицеллу ПАВ в воде и бензоле.
2. Что такое солюбилизация в мицеллах ПАВ?
3. Что такое поверхностное натяжение?
4. В чем заключается механизм самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии?
5. Какие методы определения поверхностного натяжения вам известны?
6. Объясните термин «критическая концентрация мицеллообразования».
7. Что такое поверхностно-активные вещества? Приведите примеры.

## ВИДЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Существует несколько классификаций дисперсных систем: по размеру частиц, по природе и агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды и др.

Если дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой – твердые частицы, система называется *взвесью* или *суспензией*; если дисперсная фаза представляет собой капельки жидкости, то систему называют *эмульсией*.

Эмульсии в свою очередь подразделяют на два типа: прямые, или "масло в воде" (когда дисперсная фаза – неполярная жидкость, а дисперсионная среда – полярная жидкость) и обратные, или "вода в масле" (когда полярная жидкость диспергирована в неполярной).

Среди дисперсных систем выделяют также пены (газ диспергирован в жидкости) и пористые тела (твердая фаза, в которой диспергированы газ либо жидкость).

Для жидких пен характерно понятие «кратности». *Кратность пены* – величина, равная отношению объёмов пены и раствора, пошедшего на образование пены.

### Работа 13.

#### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИЙ.

#### ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ ЭМУЛЬСИИ.

#### ОБРАЩЕНИЕ ФАЗ ЭМУЛЬСИИ

#### Получение эмульсии методом диспергирования

В две плоскодонные колбочки (на 50 мл) наливают по 10 мл масла (бензола, толуола, машинного или подсолнечного масла), для наглядности окрашенного красителем судан III в ярко-красный цвет. В первую колбочку добавляют 10 мл дистиллированной воды, во вторую – 10 мл 2%-ного водного раствора олеата натрия. При отсутствии судана III – красителя, хорошо растворимого в неполярных жидкостях, окрашивают в ярко-красный или синий цвет дистиллированную воду и водный раствор эмульгатора анилиновым красителем, применяемым для крашения тканей. Колбочки плотно закрывают пробками и

энергично встряхивают до получения эмульсий (2–5 мин.). Составляют устойчивость эмульсий в первой и второй колбочках.

Для определения типа эмульсии, стабилизированной олеатом натрия, каплю эмульсии помещают на предметное стекло и, рассматривая в микроскоп, определяют, что окрашено – дисперсионная среда или дисперсная фаза. Учитывая, какой использован краситель (судан III), окрашивающий неполярные жидкости, или анилиновый краситель, окрашивающий воду и нерастворимый в неполярных жидкостях, делают заключение о типе эмульсии.

Для определения типа эмульсии можно воспользоваться другим методом. Глазной пипеткой с диаметром капилляра 1 мм переносят по 1 капле эмульсии на предварительно обезжиренную поверхность стекла и на пластинку, покрытую ровным плотным слоем парафина. Отрыв капли необходимо осуществлять легким прикосновением нижнего края капли к поверхности. На стекле капля растекается в том случае, если эмульсия первого рода и дисперсионная среда – вода. Капля этой эмульсии на поверхности парафина сохраняет сферическую форму. И наоборот, на поверхности парафина будет растекаться капля эмульсии второго рода, т.е. у которой дисперсионной средой является масло, а на поверхности стекла она будет сохранять сферическую форму.

Половину эмульсии, стабилизированной олеатом натрия, переносят в чистую колбочку и добавляют при встряхивании по каплям 0,5 мл 30%-ного раствора сульфата магния (вместо него можно взять раствор соли кальция или бария). Тщательно встряхивают до образования устойчивой эмульсии. Определяют тип эмульсии одним из методов, указанным выше. В другую половину эмульсии, оставшуюся в колбочке, добавляют по каплям при встряхивании 1 н. раствор соляной кислоты. Что происходит?

## **Получение разбавленных эмульсий различных масел в воде по методу замены растворителя**

Готовят примерно 1%-ные растворы различных масел: оливкового, подсолнечного или машинного в этиловом спирте или в ацетоне. 3 мл спиртового раствора прибавляют по каплям в воду при энергичном помешивании. При этом образуются очень сильно разбавленные эмульсии этих масел в воде. Отмечают, как заряжены капельки в эмульсиях и что происходит, если к эмульсии добавлять по каплям водные растворы хлорида натрия 0,1 н., хлорида бария 0,05 н., сульфата натрия 0,05 н. и хлорида алюминия 0,001 н.

### **Приготовление эмульсии толуола в воде (эмульгатор – желатин)**

Готовят 0,5%-ный раствор желатина в воде. К 20 мл этого раствора, подогретого до 40°C, прибавляют маленькими порциями при взбалтывании толуол. Таким образом, можно ввести около 30 мл толуола. После того, как эмульгирование закончено, оставляют эмульсию постоять 1–2 ч. При этом эмульсия затвердевает настолько, что почти не выливается из сосуда. При встряхивании или при нагревании она снова разжижается. Такое поведение эмульсии объясняется тиксотропным характером желатиновых зелей, играющих в этом случае роль дисперсионной среды. Подобным же образом можно приготовить эмульсию керосина в воде.

### **Приготовление прозрачной эмульсии глицерина в уксусноамиловом эфире**

В качестве эмульгатора в этом случае можно взять нитроцеллюлозу. Готовят 2%-ный раствор нитроцеллюлозы в уксусноамиловом эфире. Так как растворение нитроцеллюлозы происходит сравнительно медленно, то ее раствор в уксусноамиловом эфире следует приготовить заранее. В 20 мл 2%-ного раствора нитроцеллюлозы вводят маленькими порциями при энергичном взбалтывании 10–15 мл глицерина. Определяют, какая из жид-

костей является дисперсной фазой, а какая – дисперсионной средой.

### **Доказательство адсорбции эмульгатора на поверхности эмульгированных капель**

Для опыта готовят 0,001%-ный раствор желатина. К 15 мл такого раствора, находящегося в цилиндре с притертой пробкой, прибавляют 5 мл бензола и эмульгируют путем энергичного встряхивания. Образовавшуюся молочно-белую эмульсию отфильтровывают через бумажный фильтр, предварительно смоченный водой (иначе капельки эмульсии могут закупорить поры фильтра). 10 мл фильтрата смешивают с 1 мл 10%-ного водного раствора танина и добавляют 1 мл 2 н. раствора серной кислоты. Образование белой мути указывает на присутствие желатина. Сравнивая при помощи нефелометра мутность фильтрата с мутностью аналогично обработанного исходного 0,001%-ного раствора желатина, определяют, насколько сильно понизилась концентрация желатина в результате адсорбции на поверхности капелек.

### **Влияние плотности фаз, образующих эмульсию, на ее устойчивость**

К вазелиновому маслу, подлежащему эмульгированию, добавляют столько четыреххлористого углерода, чтобы плотность полученной жидкости была равна или очень близка к плотности 0,5%-ного водного раствора олеата натрия. Это легко определить по тому, что капля смеси при внесении ее в раствор олеата не падает и не всплывает, а остается в безразличном равновесии. К 10 мл раствора олеата натрия прибавляют 10 мл смеси и эмульгируют путем встряхивания в цилиндре с притертой пробкой или каким-либо другим методом. Затем таким же способом приготавливают эмульсию вазелинового масла в растворе олеата. В том случае, если плотности обеих жидкостей достаточно близки, получается очень устойчивая эмульсия, не показывающая заметного расслаивания даже при долгом стоянии.

## Работа 14.

### ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНЫ И ЕЕ СВОЙСТВА

#### Получение пены

В цилиндр емкостью 50–100 см<sup>3</sup> наливают 10 мл воды и 1 мл жидкого мыла. Встряхивают эту смесь в течение 15–20 с. После прекращения встряхивания включают секундомер, одновременно отмечая объем образовавшейся пены. Наблюдают изменение объема во времени. Затем повторяют этот опыт при разбавлении раствора в 2, 4, 8 раз. Полученные результаты записывают в таблицу и строят графики:

1) зависимости максимального объема образовавшейся пены от концентрации пенообразователя;

2) изменения объема пены во времени.

Концентрация пенообразователя							
$C_1$		$C_2 = 1/2 C_1$		$C_3 = 1/4 C_1$		$C_4 = 1/8 C_1$	
Время, сек.	Объем пены, $V_1$ , см <sup>3</sup>	Время, сек.	Объем пены, $V_2$ , см <sup>3</sup>	Время, сек.	Объем пены, $V_3$ , см <sup>3</sup>	Время, сек.	Объем пены, $V_4$ , см <sup>3</sup>

#### Время жизни пены

Готовят растворы так, как указано выше. Исследуемый раствор наливают в стаканчик на 50 мл и перемешивают. Затем в него погружают платиновое проволочное кольцо. Кольцо осторожно вынимают из жидкости и по секундомеру отмечают время с момента образования пленки до ее разрушения. Для каждого из приведенных растворов проводят 20–30 отсчетов времени жизни элементарной пены и вычисляют среднюю величину. Результаты опытов заносят на график, где на оси ординат отмечают время, а на оси абсцисс – концентрацию раствора.

На основании табличных данных начертить график зависимости устойчивости пены от концентрации раствора. Построить график зависимости устойчивости пены от концентрации эмульгатора.



## **Получение пен методом диспергирования и определение их основных характеристик – кратности и устойчивости**

1. Получение пены методом диспергирования в присутствии различных пенообразователей (олеата натрия и желатина).

2. Определение кратности и устойчивости пен в зависимости от природы пенообразователей.

3. Гашение пен различными пеногасителями.

В два чистых мерных пронумерованных цилиндра с притертыми пробками (на 200–250 мл) наливают по 50 мл водных растворов различных пенообразователей (2%-ный раствор олеата натрия и 1%-ный раствор желатина) и одновременно встряхивают в течение 30 с. После прекращения встряхивания включают секундомер и немедленно отмечают объем образовавшейся пены в обоих цилиндрах. Истинный объем пены получают, вычитая из общего объема системы в цилиндре объем оставшегося раствора. Затем отмечают время (сек.) самопроизвольного уменьшения объема пены в 2 раза ( $\tau_{1/2}$ ). Данные заносят в след. таблицу.

Повторным встряхиванием в течение 30 секунд восстанавливают обильную пену; в пену, стабилизированную олеатом натрия (цилиндр 1), вводят 1–2 капли концентрированной соляной кислоты. Пена моментально гасится.

Гашение пены, стабилизированной 1%-ным раствором желатина (цилиндр 2), провести, добавив 1–2 капли ПАВ: амилового (октилового, нонилового, децилового) спирта или ацетона.

4. Сопоставление устойчивости и кратности пены в зависимости от природы пенообразователя.

Пенообразователь			Объем, мл			Характеристика пены	
ПАВ	объем водного раствора, мл	концентрация, % вес.	пен, $V_{II}$	жидкости, пошедшей на пенообразование, $V_{ж}$	оставшейся жидкости, $V_{ост}$	устойчивость, $\tau_{1/2}$ , с	кратность, $V_{II}/V_{ж}$
Олеат натрия	50	2					
Желатин	50	1					

### Вопросы для самоконтроля

1. Какие классификации дисперсных систем вы знаете?
2. Что такое эмульсия?
3. В чем отличие прямых эмульсий от обратных?
4. Как можно определить тип эмульсии?
5. К какому типу дисперсных систем относится пена?
6. Что такое «кратность пены»?
7. Как можно разрушить эмульсию?

# **ПРАВИЛА**

## **по технике безопасности при работе студентов в химической лаборатории**

1. Работать в лаборатории разрешается только в халате с длинными рукавами. Длинные волосы должны быть аккуратно подобраны.

2. Не приступайте к работе до полного выяснения всей техники ее выполнения, так как беспорядочность, поспешность, неряшливость в работе часто приводят к плохим результатам опыта или даже к несчастным случаям.

3. Все процедуры при выполнении работы (отмеривание реактивов, их переливание, нагревание и т.д.) можно производить только на своем рабочем месте, на столе или в вытяжном шкафу.

4. Необходимо соблюдать большую осторожность при работе с сильными кислотами или щелочами (10%-ными и выше). Особая аккуратность и осторожность необходимы при работе с концентрированными кислотами и щелочами, а также с фенолом, уксусным ангидридом, пергидролем и т.д. Следует остерегаться попадания указанных реактивов на кожу (ожоги) и на одежду (разъедание ткани, возникновение дыр).

5. При нагревании пробирок в пламени газовой горелки возможно бурное вскипание и выброс содержимого на расстояние 2–3 м, что особенно опасно в случае попадания кипящих брызг в лицо и глаза. Для предупреждения подобных случаев нагревание пробирок следует проводить у мениска жидкости при непрерывном вращении, периодически вынимая их из пламени. Следить, чтобы отверстие нагреваемой пробирки не было направлено на кого-нибудь из находящихся в лаборатории.

6. В химической лаборатории нельзя пробовать реактивы на вкус, курить и пить воду из химической посуды.

7. Соли, содержащие ртуть, мышьяк, барий, свинец, сурьму, ядовиты, и после работы с ними необходимо тщательно вымыть руки.

8. При попадании на кожу рук крепкой кислоты нужно смыть ее сильной струей воды, нейтрализовать слабым раствором соды. Крепкую щелочь нейтрализуют 2%-ной уксусной кислотой.

9. При выполнении некоторых опытов требуется пользоваться специальными предохранительными очками или прозрачными защитными экранами и резиновыми перчатками.

10. Необходимо внимательно следить за газовыми кранами, нельзя оставлять их неплотно закрытыми. Нельзя оставлять без присмотра горящие газовые горелки.

11. По окончании работы все приборы необходимо отключать, газовые и водопроводные краны перекрыть.

12. Все вопросы по технике безопасности, возникающие в процессе работы, следует немедленно выяснить у преподавателя.

***Студенты, нарушающие данные правила, удаляются с занятий!***

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Зимон, А.Д.** Физическая химия: Учебник / А.Д. Зимон. – М.: Агар, 2005, 320 с.
2. **Зимон, А.Д.** Физическая химия: Учебник / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. – М.: Химия, 2002, 320 с.
3. **Зимон, А.Д.** Коллоидная химия: Учебник / А.Д. Зимон. – М.: Агар, 2005, 320 с.
4. **Зимон, А.Д.** Коллоидная химия: Учебник / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. – М.: Агар, 2004, 335 с.
5. **Мухамедкулова, М.П.** Основы физической и коллоидной химии: Учебное пособие / М.П. Мухамедкулова, М.С. Царькова, О.С. Белоновская, С.Ю. Зайцев. – М.: ФГОУ ВПО МГАВМиБ, 2009, 110 с.
6. **Белоновская, О.С.** Физическая и коллоидная химия: Лекция / О.С. Белоновская, М.С. Царькова. – М.: ФГОУ ВПО МГАВМиБ, 2010, 96 с.
7. **Царькова, М.С.** Высокомолекулярные соединения: Курс лекций / М.С. Царькова, С.Ю. Зайцев. – М.: ООО «Алфавит 2000», 2013, 59 с.
8. **Семчиков, Ю.Д.** Высокомолекулярные соединения / Ю.Д. Семчиков. – М.: Издательский центр «Академия», 2005, 499 с.
9. **Милаёва, И.В.** Межфазная тензиометрия в ветеринарии: Учебное пособие / И.В. Милаева, Е.Н. Зарудная, С.Ю. Зайцев, В.И. Максимов. – М.: ФГОУ ВПО МГАВМиБ, 2010, 110 с.

Редактор Мальцева В. А.

Компьютерная обработка Родина О. Р.

---

Приказ № 186 от 14.09.1999 г.	Сдано в печать 05.02.2016 г.
Бум. офс. Формат 30×42 (1/4 А3) Гарнитура Times New Roman	Ризограф
Усл.-печ. л. 5,0	Тираж 100
	Заказ 6

---

Издательско-полиграфический отдел  
ФГБОУ ВО МГАВМиБ – МВА имени К.И. Скрябина  
109472, Москва, ул. Академика Скрябина, 23