

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Утверждаю
Декан ХТФ
_____ В.М.Погребенков
«__» _____ 2009 г.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ. РАСЧЕТ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ИССЛЕДУЕМОГО ПАВ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ
В РАСТВОРАХ КОЛЛОИДНЫХ ПАВ**

Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплинам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия» для студентов ХТФ, ФТФ, ЭЛТИ, ИГНД

Составители: Е.В.Михеева, Л.С.Анисимова

Издательство
Томского политехнического университета
Томск 2009

УДК 541.1(075)

ББК 00000

М00

Определение поверхностного натяжения. Расчет молекулярных характеристик исследуемого ПАВ. Исследование мицеллообразования в растворах коллоидных ПАВ: методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплинам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия», /Сост. Е.В. Михеева, Л.С. Анисимова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 24 с.

УДК

ББК

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
к изданию методическим семинаром кафедры
физической и аналитической химии ХТФ
«__»_____2008 г.

Зав. кафедрой ФАХ

ДОКТОР хим. наук, профессор _____ *А.А. Бакибаев*

Председатель

учебно-методической комиссии _____ *Н.В. Ушева*

Рецензент

Кандидат технических наук, доцент кафедры ФАХ

Н.П. Пикула

© Михеева Е.В., Анисимова Л.С., составление, 2009

© Составление. Томский политехнический университет, 2009

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2009

План коллоквиума по теме «Поверхностное натяжение.

Адсорбция на границе раствор - газ»

1. Поверхностное натяжение. Физический смысл поверхностного натяжения. Термодинамическое определение поверхностного натяжения. Единицы измерения поверхностного натяжения.

2. Влияние различных факторов на величину поверхностного натяжения: химической природы вещества, температуры, давления, природы граничащих фаз, природы и концентрации растворенного вещества.

3. Методы определения поверхностного натяжения: метод наибольшего давления пузырька газа; стагагмометрический метод; метод поднятия жидкости в капилляре.

4. Фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса, его анализ. Поверхностно – активные и поверхностно – инактивные вещества.

5. Уравнение Шишковского. Физический смысл констант в уравнении Шишковского.

6. Строение адсорбционного слоя на границе раствор – газ. Расчет гиббсовской адсорбции из изотермы поверхностного натяжения. Применение уравнения изотермы Ленгмюра к адсорбции на границе раствор - газ. Расчет молекулярных констант исследуемого ПАВ.

7. Поверхностная активность. Правило Дюкло – Траубе. Границы применимости правила Дюкло – Траубе. Работа адсорбции.

8. Мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ).

Список литературы

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – С.25-29, 45-52, 184-188.

2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – СПб: Химия, 1995. – С.55-59, 79-98.

3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1976. – С.114-132.

4. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия. – М.: Химия, 1995. – С. 29-36, 79-93.

5. Карбаинова С.Н., Пикула Н.П., Анисимова Л.С., Катюхин В.Е., Романенко С.В. Поверхностные явления и дисперсные системы. – Томск: Изд. ТПУ, 2000. – С. 17-27, 51-56.

Теоретическая часть

Поверхностное натяжение

Поверхностные явления связаны с состоянием молекул, находящихся в межфазном слое. Молекулы в объеме тела равномерно окружены такими же молекулами, и поэтому их силовые поля полностью скомпенсированы. Молекулы поверхностного слоя взаимодействуют как с молекулами одной, так и с молекулами другой фазы, в результате чего равнодействующая молекулярных сил в поверхностном слое не равна нулю и направлена внутрь той фазы, с которой взаимодействие больше. Молекулярные силы стремятся втянуть молекулы поверхностного слоя внутрь фазы. Поэтому, для образования новой поверхности необходимо затратить некоторую работу против сил молекулярного притяжения. Поверхностное натяжение может иметь энергетическое, силовое и термодинамическое выражение.

Энергетическое определение поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение (σ) – работа изотермического обратимого процесса, затраченная на образование единицы площади поверхности раздела фаз или эквивалентная ей свободная энергия, приходящаяся на единицу поверхности.

$$\sigma = - \left[\frac{\delta W_{\text{равн}}}{ds} \right]_{p,T} \quad (1)$$

Силовое определение поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение – сила, направленная тангенциально (параллельно) к поверхности и приходящаяся на единицу длины периметра, ограничивающего эту поверхность.

Оба эти определения необходимо рассматривать в единстве. Такое единство энергетического и силового подходов сложилось исторически. Величина поверхностного натяжения была введена в физику задолго до появления понятия энергии и рассматривалась как сила, стягивающая гипотетическую пленку на поверхности жидкости и противодействующая ее растяжению. Силовое определение более справедливо для жидкостей, так как у них одновременно с образованием поверхности молекулы и атомы на ней ориентируются,

уплотняются, переходя в равновесное состояние и вызывая тем самым тангенциальное натяжение поверхности.

Термодинамическое определение поверхностного натяжения

Для увеличения поверхности жидкости нужно преодолеть силу молекулярного сцепления и совершить определенную механическую работу. Если увеличение поверхности производится при p и $T=const$, то можно записать объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики для гетерогенной системы относительно изменения энергии Гиббса:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq \quad (2)$$

где: T - температура; S - энтропия, p - давление, V - объем, s - площадь поверхности, σ - поверхностное натяжение, μ_i - химический потенциал i -того компонента, n_i - число моль i -того компонента, φ - электрический потенциал, q - заряд поверхности.

При постоянных T , p , n_i и q имеем:

$$\sigma = \left[\frac{\partial G}{\partial s} \right]_{p,T,n_i,q} \quad (3)$$

т.е. поверхностное натяжение есть частная производная от энергии Гиббса по площади поверхности раздела фаз при постоянных давлении, температуре, числе моль компонентов и заряде. Поверхностное натяжение является фактором интенсивности поверхностной энергии.

Так как объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики может быть записано и относительно других термодинамических потенциалов, а именно внутренней энергии (U), энергии Гельмгольца (A), и энтальпии (H), то при соответствующих постоянных параметрах получим:

$$\sigma = \left[\frac{\partial G}{\partial s} \right]_{p,T,q,n_i} = \left[\frac{\partial U}{\partial s} \right]_{S,V,q,n_i} = \left[\frac{\partial H}{\partial s} \right]_{S,p,q,n_i} = \left[\frac{\partial A}{\partial s} \right]_{T,V,q,n_i} \quad (4)$$

Таким образом, **поверхностное натяжение** - частная производная от любого термодинамического потенциала по площади

межфазной поверхности при постоянных соответствующих параметрах и в отсутствие электрического и других видов взаимодействий.

Наиболее часто поверхностное натяжение выражают через производную от энергии Гиббса, так как экспериментальные условия постоянства T и p легко осуществимы экспериментально.

Единицы измерения поверхностного натяжения

Энергетическому и силовому определению поверхностного натяжения соответствует энергетическая и силовая единица измерения σ . Энергетической единицей является $\text{Дж}/\text{м}^2$, силовой – $\text{Н}/\text{м}$. Энергетическое и силовое выражение поверхностного натяжения эквивалентны, и численная величина совпадает в обеих размерностях. Так для воды при 298 К:

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2 = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Н}/\text{м}$$

Одна размерность легко выводится из другой:

$$\text{Дж}/\text{м}^2 = \text{Н} \cdot \text{м}/\text{м}^2 = \text{Н}/\text{м}$$

Методы определения поверхностного натяжения

Наиболее доступными для экспериментального измерения поверхностного натяжения являются системы жидкость-газ и жидкость-жидкость. Существующие методы дают возможность измерить σ при неподвижной межфазной поверхности (статические) и при движущейся поверхности (динамические). Недостатком динамических методов является сложность их аппаратного оформления. Кроме того, для надежного измерения поверхностного натяжения растворов, и, в частности, растворов поверхностно-активных веществ, необходимо их выдерживание определенное время для установления равновесия в поверхностном слое.

На практике наиболее часто используются статические или полустатические методы, позволяющие измерять равновесные значения поверхностного натяжения жидкостей. К статическим относятся методы капиллярного поднятия жидкости и висячей (лежащей) капли. Полустатическими являются методы максимального давления в пузырьке, отрыв кольца или пластины и сталагмометрический метод.

Метод наибольшего давления образования газовых пузырьков (метод Ребиндера)

Метод основан на измерении давления, при котором происходит отрыв пузырька газа (воздуха), выдуваемого в жидкость через капилляр. При медленном продавливании пузырька из капилляра в жидкость в нем возникает избыточное внутреннее давление Δp , которое согласно закону Лапласа определяется поверхностным натяжением $\sigma_{ж-г}$ и кривизной поверхности пузырька r :

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \quad (5)$$

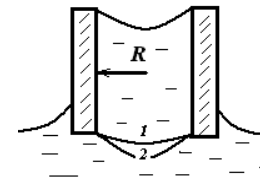


Рис.1. Изменение радиуса кривизны поверхности пузырька газа:

1. $r \gg R$; 2. $r = R$.

Радиус кривизны r изменяется по мере продавливания пузырька в жидкость. В начальный момент времени (рис.1) пузырек имеет большой радиус кривизны и поверхность его почти плоская – радиус кривизны поверхности r много больше радиуса капилляра R ($r \gg R$). Со временем радиус кривизны уменьшается, пузырек становится все более выпуклым

и при $r = R$ избыточное давление внутри пузырька достигает максимального значения Δp_{\max} . Это давление соответствует внешнему давлению в капилляре. Для дальнейшего увеличения размера пузырька не требуется повышения внешнего давления, поскольку с ростом пузырька внутреннее давление в нем в соответствии с уравнением Лапласа уменьшается. В результате воздух, находящийся в трубке, устремляется к сформировавшемуся пузырьку и приводит к его отрыву от капилляра.

Для избежания трудностей, связанных с измерением радиуса кривизны r поверхностное натяжение исследуемой жидкости или раствора (σ_x) определяют относительным способом: находят наибольшее давление пузырька газа в дистиллированной воде (Δp_{H_2O}) и в исследуемом растворе (Δp_x). Расчет поверхностного натяжения

исследуемого раствора проводят, измеряя разности высот манометрической жидкости в воде (Δh_{H_2O}) и в исследуемом растворе (Δh_x):

$$\sigma_{H_2O} = \frac{r \cdot \Delta p_{H_2O}}{2}; \quad \sigma_x = \frac{r \cdot \Delta p_x}{2}$$

Взяв отношение $\frac{\sigma_x}{\sigma_{H_2O}}$, получим: $\frac{\sigma_x}{\sigma_{H_2O}} = \frac{\Delta p_x}{\Delta p_{H_2O}} = \frac{\Delta h_x}{\Delta h_{H_2O}}$.

Откуда:

$$\sigma_x = \sigma_{H_2O} \frac{\Delta h_x}{\Delta h_{H_2O}} \quad (6)$$

σ_{H_2O} при данной температуре находят в справочнике или таблице 4.

Сталагмометрический метод (метод счета капель)

Метод не очень точен, но исключительно прост. Определение поверхностного натяжения проводят посредством счета капель, образующихся при вытекании определенного объема жидкости из сталагмометра. Метод основан на положении: при вытекании жидкости из капилляра сталагмометра вес образующейся капли (P) в момент отрыва капли равен силе (F), стремящейся удержать каплю.

Сила, стремящаяся удержать каплю, пропорциональна поверхностному натяжению (σ) вытекающей из капилляра жидкости:

$$F = 2\pi \cdot R \cdot \sigma,$$

где: R – радиус капилляра.

Вес, образующейся капли связан с числом капель уравнением:

$$P = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{n},$$

где: ρ – плотность жидкости, g – ускорение свободного падения, V – объем сталагмометра, n – число капель. Так как $V \cdot \rho$ – масса жидкости в сталагмометре, то $V \cdot \rho \cdot g$ – вес жидкости в сталагмометре.

Тогда:

$$2\pi \cdot R \cdot \sigma = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{n}$$

Отсюда, поверхностное натяжение жидкости будет равно:

$$\sigma = \frac{V \cdot g}{2\pi \cdot R} \left(\frac{\rho}{n} \right) \quad (7)$$

Для каждого сталогмометра величина $\frac{V \cdot g}{2\pi \cdot R} = const$, плотность жидкости определяют из отдельного опыта.

Чтобы исключить характеристики сталагмометра, подсчитывают число капель исследуемой (n_x) и стандартной жидкостей (n_0). В качестве стандартной жидкости обычно используют дистиллированную воду, поверхностное натяжение которой известно (σ_0). Тогда:

$$\sigma_x = \sigma_0 \cdot \frac{n_0 \cdot \rho_x}{n_x \cdot \rho_0} \quad (8)$$

Метод капиллярного поднятия жидкости

При погружении в жидкость капилляра уровень жидкости, смачивающей стенки капилляра, выше чем ее аналогичный уровень в широком сосуде. Причем уровень жидкости в капилляре тем выше, чем меньше радиус капилляра. Если жидкость не смачивает стенки капилляра, то жидкость в капилляре будет опускаться.

Высоту капиллярного поднятия (опускания) жидкости в капилляре рассчитывают по уравнению Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{\rho \cdot g \cdot R},$$

где: ρ - плотность жидкости, g - ускорение свободного падения, R - радиус капилляра; θ - краевой угол смачивания.

На практике краевой угол смачивания θ часто не известен. В этом случае принимают, что жидкость полностью смачивает стенки капилляра (полное смачивание), следовательно, $\theta=0^\circ$, $\cos \theta = 1$, тогда уравнение Жюрена приобретает вид:

$$h = \frac{2\sigma}{\rho \cdot g \cdot R} \quad (9)$$

В таком виде уравнение Жюрена используют в практических расчетах для вычисления поверхностного натяжения жидкостей методом поднятия жидкости в капилляре. Отсюда поверхностное натяжение жидкости будет равно:

$$\sigma = \frac{h \cdot \rho \cdot g \cdot R}{2}. \quad (10)$$

Влияние природы и концентрации растворенного вещества на поверхностное натяжение. Свойства ПАВ и ПИВ

Поверхностное натяжение растворов σ отличается от поверхностного натяжения чистого растворителя σ_0 . Зависимость σ от концентрации растворенного вещества при $T=const$ называют **изотермой поверхностного натяжения**.

Для водных растворов различают несколько типов изотерм поверхностного натяжения (рис.2).

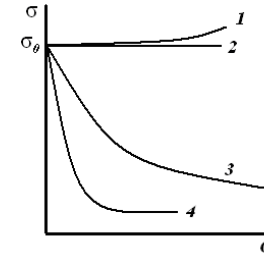


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения: 1, 2 – ПИВ; 3 – ПАВ, 4 – мицеллообразующие ПАВ.

1. Первый тип изотерм образуют **поверхностно-инактивные вещества (ПИВ)**, растворение которых слегка повышает (кривая 1, рис.2) величину поверхностного натяжения.

- ПИВ обладают поверхностным натяжением, большим чем поверхностное натяжение чистого растворителя $\sigma_0 < \sigma_{ПИВ}$.

- ПИВ хорошо растворимы в растворителе и более полярны, чем чистый растворитель.

- ПИВ – электролиты (кислоты, щелочи, соли) и ионизирующиеся вещества, у которых неполярная часть молекулы отсутствует или очень мала (муравьиная и аминокислоты).

2. Второй тип изотерм образуют поверхностно – инактивные вещества, растворение которых практически не изменяет поверхностного натяжения растворителя (кривая 2, рис.2), такие вещества равномерно распределяются между поверхностным слоем и объемом растворителя – это сахара, молекулы которых не диссоциируют на ионы и содержат большое количество полярных групп (фруктоза, сахароза).

3. Третий тип изотерм образуют **поверхностно-активные вещества (ПАВ)**, снижающие при растворении поверхностное натяжение (кривая 3, рис.2).

- ПАВ обладают поверхностным натяжением меньшим, чем поверхностное натяжение чистого растворителя $\sigma_0 > \sigma_{ПАВ}$.

- ПАВ сравнительно малорастворимы.
- ПАВ менее полярны, чем растворитель.
- ПАВ – органические соединения, имеющие полярные функциональные группы. Молекулы ПАВ имеют дифильное строение, т.е. состоят из гидрофильной (полярная группа) и гидрофобной (углеводородная цепь, радикал) группировок. В качестве полярных групп могут выступать: $-OH$, $-COOH$, $-CNS$, $-NH_2$, $-NO$, $-CHO$, $-SO_2H$ и др.

4. Четвертый тип изотерм адсорбции (кривая 4, рис.2) образуют **мицеллообразующие (коллоидные) ПАВ**. Их молекулы содержат большой гидрофобный радикал и сильно гидратирующуюся полярную группу. В растворах таких соединений при некоторой небольшой концентрации, называемой **критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)**, самопроизвольно образуются агрегаты из ориентированных молекул – мицеллы. Мицеллы почти не снижают поверхностного натяжения раствора, которое определяется, главным образом, индивидуальными молекулами ПАВ. Этим объясняется резкое понижение σ в области концентраций до ККМ и почти постоянная величина σ при мицеллообразовании.

Фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса

Связь между гиббсовской адсорбцией (Γ) растворенного вещества, то есть избытка растворенного вещества в поверхностном слое, и изменением поверхностного натяжения раствора устанавливает **фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса**, которое для разбавленных растворов неэлектролитов записывается в виде:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right). \quad (11)$$

Из адсорбционного уравнения Гиббса следует, что направление процесса, т.е. концентрирование вещества в поверхностном слое или,

наоборот, переход его в объемную фазу определяется знаком производной $d\sigma/dC$.

I. Если $d\sigma/dC < 0$, то $\Gamma > 0$, следовательно концентрация вещества в поверхностном слое больше, чем в объеме ($C_S > C_V$), данное вещество ПАВ.

II. Если $d\sigma/dC > 0$, то $\Gamma < 0$, следовательно концентрация вещества в поверхностном слое меньше, чем в объеме ($C_S < C_V$), данное вещество ПИВ.

III. Если $d\sigma/dC = 0$, то $\Gamma = 0$, следовательно концентрация вещества в поверхностном слое равна концентрации вещества в объеме раствора ($C_S = C_V$), данное вещество ПИВ.

Уравнение Шишковского

При средних и больших концентрациях ПАВ зависимость уменьшения поверхностного натяжения с увеличением концентрации ПАВ описывается эмпирическим **уравнением Шишковского**:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + AC), \quad (12)$$

где: σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя; σ – поверхностное натяжение раствора ПАВ; B – константа для всего гомологического ряда ПАВ, A – константа для конкретного ПАВ.

Уравнение Шишковского в дифференциальной форме:

$$-\frac{d\sigma}{dC} = \frac{BA}{1 + AC}. \quad (13)$$

Величина гиббсовской адсорбции Γ связана с константами в уравнении Шишковского (A и B):

$$\Gamma = \frac{B}{RT} \cdot \frac{AC}{1 + AC}. \quad (14)$$

С другой стороны величина адсорбция ПАВ в поверхностном слое связана с концентрацией уравнением Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{KC}{1 + KC}, \quad (15)$$

где: Γ_∞ – предельная адсорбция, C – концентрация адсорбата, K – константа адсорбционного равновесия в уравнении Лэнгмюра.

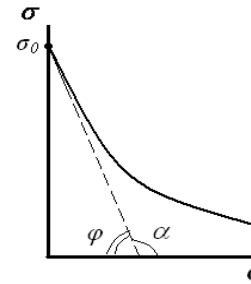
Отсюда константы в уравнении Шишковского A и B приобретают определенный физический смысл: $B = \Gamma_\infty RT$, $A = K$

Поверхностная активность. Правило Дюкло - Траубе

Из адсорбционного уравнения Гиббса следует, что концентрирование вещества в поверхностном слое или переход его в объемную фазу определяется знаком производной $\frac{\partial \sigma}{\partial C}$.

Предельное значение этой производной при $C \rightarrow 0$, взятой со знаком «минус», называется **поверхностной активностью g**:

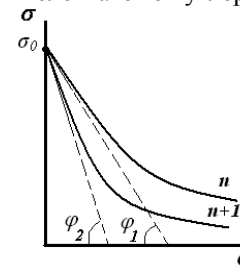
$$g = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_{C \rightarrow 0} \quad (16)$$



Поверхностную активность рассчитывают как тангенс угла наклона касательной, проведенной к изотерме поверхностного натяжения исследуемого ПАВ при $C \rightarrow 0$, взятой с обратным знаком:

$$g = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_{C \rightarrow 0} = -\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \varphi \quad (17)$$

Исследуя поверхностное натяжение водных растворов, Дюкло и Траубе установили зависимость между поверхностной активностью и числом атомов углерода.



Правило Дюкло-Траубе: при увеличении углеводородного радикала на группу $-\text{CH}_2-$, поверхностная активность увеличивается в 3-3,5 раза.

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \frac{\operatorname{tg} \varphi_2}{\operatorname{tg} \varphi_1} \approx 3,0 \div 3,5 \quad (18)$$

Расчет гиббсовской адсорбции из изотермы поверхностного натяжения методом графического дифференцирования

Зная зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации растворенного вещества, можно рассчитать изотерму

адсорбции ПАВ методом графического дифференцирования экспериментальной кривой $\sigma=f(C)$. Для этого в нескольких точках кривой $\sigma=f(C)$ проводят касательные и определяют тангенсы угла их наклона, которые соответствуют значениям производных $\partial\sigma/\partial C$ в этих точках (рис.3). Зная значения этих производных, по уравнению адсорбции Гиббса рассчитывают величины Γ , что позволяет построить изотерму адсорбции $\Gamma=f(C)$.

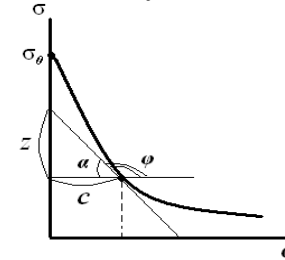


Рис.3. Графическое определение величины адсорбции по изотерме поверхностного натяжения.

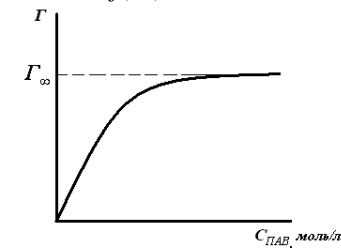
Из рисунка 3 видно, что:

$$\frac{d\sigma}{dC} = \operatorname{tg} \varphi = -\operatorname{tg} \alpha = -\frac{Z}{C}$$

Подставим полученное значение в уравнение (11):

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial C} \right) = -\frac{C}{RT} \operatorname{tg} \varphi = -\frac{C}{RT} \cdot \left(-\frac{Z}{C} \right) = \frac{Z}{RT} \quad (19)$$

Таким способом рассчитывают величины адсорбции Γ для ряда точек на кривой и по рассчитанным данным строят изотерму адсорбции в координатах $\Gamma=f(C)$.



Применение уравнения изотермы Ленгмюра к адсорбции на границе жидкость-газ. Расчет молекулярных характеристик исследуемого ПАВ

Уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра для адсорбции на границе жидкость-газ записывается:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (20)$$

где: C – концентрация растворенного вещества, K – константа адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра, Γ_{∞} – предельная гиббсовская адсорбция (емкость адсорбционного монослоя).

Уравнение Ленгмюра позволяет определить размеры ПАВ в поверхностном слое. Для этого:

1. Уравнение Ленгмюра приводят к линейному виду:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}K} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}C. \quad (21)$$

2. Строят изотерму адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра:

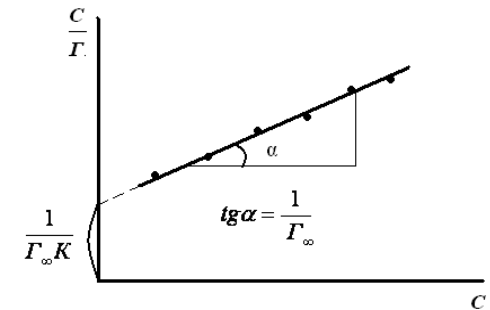


Рис.4. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра.

3. Определяют параметры K и Γ_{∞} . Рассчитывают тангенс угла наклона прямой равен $\text{tg } \alpha = \frac{1}{\Gamma_{\infty}}$, экстраполируют зависимость до оси ординат, находят отрезок $\frac{1}{\Gamma_{\infty}K}$.

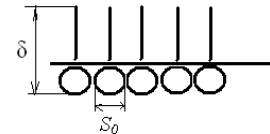
4. Зная значение Γ_∞ , определяют площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела фаз (s_0):

$$s_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A} \quad (22)$$

А также длину молекулы ПАВ или толщину адсорбционного слоя (δ):

$$\delta = \frac{\Gamma_\infty M}{\rho} \quad (23)$$

где: N_A – число Авогадро $6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, M – молярная масса ПАВ, ρ – плотность ПАВ.



Согласно исследованиям Лэнгмюра площадь, занимаемая одной молекулой большинства одноосновных кислот, составляет $0,20 \text{ нм}^2$, для спиртов - $0,25 \text{ нм}^2$. Толщина адсорбционного монослоя δ пропорциональна числу атомов углерода в молекуле, при этом величина $\delta/n_c = 0,13 \text{ нм}$ для всего гомологического ряда, где n_c – число атомов углерода в молекуле.

Расчет молекулярных характеристик исследуемого ПАВ по уравнениям Шишковского и Лэнгмюра

Константы в уравнении Лэнгмюра (Γ_∞ и K) можно рассчитать, используя уравнение Шишковского.

Для двух выбранных значений концентраций растворов ПАВ (C_1 и C_2) можно записать:

- для концентрации C_1 : $\Delta\sigma_1 = \sigma_0 - \sigma_1 = B \ln(1 + AC_1)$;

- для концентрации C_2 : $\Delta\sigma_2 = \sigma_0 - \sigma_2 = B \ln(1 + AC_2)$;

Тогда:

$$D = \frac{\Delta\sigma_1}{\Delta\sigma_2} = \frac{\sigma_0 - \sigma_1}{\sigma_0 - \sigma_2} = \frac{B \ln(1 + AC_1)}{B \ln(1 + AC_2)} = \frac{\ln(1 + AC_1)}{\ln(1 + AC_2)}$$

Получаем:

$$(1 + KC_2)^D = (1 + KC_1)$$

В этом уравнении D может принимать любые значения и в общем виде оно не решается. Но, используя изотерму поверхностного натяжения (рис.3), можно подобрать такие значения σ_1 и σ_2 , чтобы $D=2$. Тогда получаем:

$$\begin{aligned} (1 + KC_2)^2 &= (1 + KC_1) \\ 1 + 2KC_2 + (KC_2)^2 &= 1 + KC_1 \\ K[KC_2^2 + (2C_2 - C_1)] &= 0 \end{aligned}$$

Согласно физическому смыслу процесса адсорбции константа адсорбционного равновесия K не может быть равна нулю. Из выражения в квадратных скобках получаем:

$$K = \frac{-2C_2 - C_1}{C_2^2}. \quad (24)$$

Вычисленное значение K подставляют в уравнение Шишковского и рассчитывают константу B и Γ_∞ :

$$B = \frac{\sigma_0 - \sigma}{\ln(1 + KC)} \quad (25), \quad \Gamma_\infty = \frac{B}{RT} \quad (26)$$

Мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ

Коллоидные ПАВ обладают малой растворимостью в воде, что проявляется в их положительной поверхностной активности, а с ростом концентрации – в значительной ассоциации молекул, переходящей в мицеллообразование. Для изотерм поверхностного натяжения коллоидных ПАВ характерно более резкое понижение σ с увеличением концентрации по сравнению с истинно растворимыми ПАВ и наличие излома на изотерме в области очень низких концентраций, соответствующих истинной растворимости (10^{-3} – 10^{-6} моль/л). При дальнейшем повышении концентрации ПАВ в растворе поверхностное натяжение остается практически постоянным. Концентрация в точке излома на изотерме поверхностного натяжения соответствует ***критической концентрации мицеллообразования***

(КММ). Выше КММ в растворе самопроизвольно протекают процессы образования мицелл и истинный раствор переходит в ультрамикрорегетерогенную систему (золь).

Более резко точка излома выявляется на изотерме, построенной в координатах $\sigma - \lg C$ для неионогенных ПАВ (рис.5) и $\sigma - \lg C^{\nu}$ для ионогенных ПАВ (ν – число ионов, образующихся при диссоциации молекулы ПАВ).

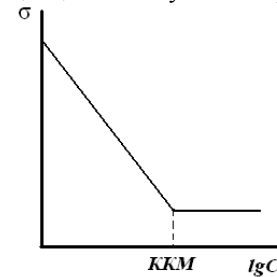


Рис. 5. Изотерма поверхностного натяжения в растворах коллоидных неионогенных ПАВ.

Растворы коллоидных ПАВ являются лиофильными коллоидными системами, т.е. самопроизвольно образующимися с минимум энергии Гиббса и термодинамически устойчивыми.

Под **мицеллой** понимают ассоциат дифильных молекул, лиофильные группы которых обращены к растворителю, а лиофобные группы собираются вместе, образуя ядро мицеллы.

Число молекул, составляющих мицеллу, называют числом ассоциации, а сумму молекулярных масс всех молекул в мицелле – мицеллярной массой. Ориентирование дифильных молекул ПАВ в мицелле обеспечивает минимальное межфазное натяжение на границе мицелла – среда и тем самым термодинамическую устойчивость мицеллярного раствора.

При концентрации ПАВ в водном растворе, незначительно превышающих КММ, в растворе образуются сферические мицеллы (мицеллы Гартли). Внутренняя часть этих мицелл состоит из переплетающихся углеводородных радикалов, а наружная образована гидратированными полярными группами. Сферические мицеллы могут содержать от 20 до 100 и более молекул ПАВ. С увеличением концентрации сферические мицеллы, взаимодействуя между собой, деформируются и принимают цилиндрическую, дискообразную или пластинчатую форму (рис.6).

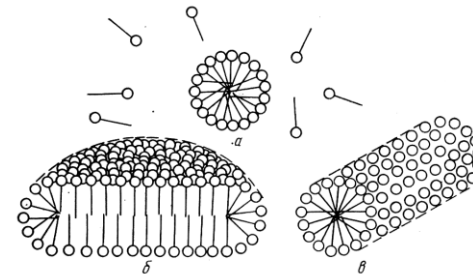


Рис. 6. Мицеллы коллоидных ПАВ: а – сферические; б – дискообразные; в – цилиндрические.

При концентрациях, в 10-50 раз превышающих ККМ, молекулы ПАВ приобретают цепочечную ориентацию и могут образовывать жидкокристаллическую структуру. Последней стадией агрегации при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ является образование геля и, в конце концов – твердого ПАВ.

В растворах коллоидных ПАВ количество вещества в мицеллярной форме во много раз превышает его количество в молекулярно-растворенном состоянии. Таким образом можно добиться большого содержания ПАВ в растворителе, несмотря на незначительную истинную растворимость ПАВ. Мицеллообразование в водных растворах характерно для ПАВ, в молекулах которых содержится более 8 атомов углерода.

Экспериментальная часть

Определение поверхностного натяжения. Расчет молекулярных характеристик исследуемого ПАВ

Цель работы:

Измерение поверхностного натяжения. Построение изотермы поверхностного натяжения и адсорбции, расчет молекулярных характеристик исследуемого ПАВ.

Приборы и реактивы:

- прибор для определения поверхностного натяжения методом максимального давления пузырька воздуха;
- дистиллированная вода;
- растворы исследуемого ПАВ (пропанола и бутанола различных концентраций).

Порядок выполнения работы:

Поверхностное натяжение на границе раствор ПАВ – воздух определяют методом наибольшего давления пузырька газа на установке, схема которой приведена на рис.7.

1. Стеклоанный сосуд 1 ополаскивают дистиллированной водой, наливают в него дистиллированную воду до уровня, при котором капилляр 3 только касался бы поверхности воды 2.

2. Открывают кран сосуда 4 и регулируют скорость вытекания воды из этого сосуда так, чтобы пузырьки, проскакивающие из капилляра 3 в жидкость 1, появлялись через 6 – 10 секунд.

3. В момент проскока пузырьков фиксируют в мм максимальную разность уровней жидкости (Δh) в манометре 5. Значение Δh фиксируют трижды, результаты заносят в таблицу 1.

4. Воду из сосуда выливают и приливают в него раствор исследуемого самой маленькой концентрации.

5. Аналогичным образом три раза измеряют значение Δh для этого раствора.

6. Опыт повторяют с каждым из имеющихся растворов ПАВ, последовательно переходя от меньшей его концентрации к большей. Все данные заносят в таблицу 1.

7. Находят среднее значение Δh для каждого опыта.

8. Рассчитывают поверхностное натяжение σ_x по уравнению 6.

Поверхностное натяжение воды σ_{H_2O} находят из справочника или по таблице 4.

Таблица 1

Экспериментальные данные определения поверхностного натяжения раствора исследуемого ПАВ

Исследуемое вещество	Концентрация, моль/л	Полученное значение Δh , мм				Поверхностное натяжение, $\sigma \cdot 10^3$ Дж/м ²
		I	II	III	Среднее значение	
H ₂ O						
ПАВ						

Обработка экспериментальных данных

А. Методом графического дифференцирования изотермы поверхностного натяжения:

1. По полученным экспериментальным данным строят изотерму поверхностного натяжения $\sigma=f(C)$ (рис. 3).

2. Проводят графическое дифференцирование изотермы поверхностного натяжения. Для этого из нескольких точек (4-6 точек) кривой $\sigma=f(C)$ проводят касательные до пересечения их с осью ординат и прямые, параллельные оси абсцисс. Получают отрезок Z , отсекаемый на оси ординат проведенными линиями.

Полученные значения Z при различных значениях концентраций C заносят в таблицу 2.

3. Вычисляют значение величины адсорбции Γ по уравнению (19) при различных концентрациях C . Полученные значения заносят в таблицу 2.

Таблица 2

Экспериментальные данные для расчета величины адсорбции

C, моль/л	$Z \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\Gamma \cdot 10^6$, моль/м ²	C/ Γ , м ² /л

4. По полученным результатам расчетов, приведенных в таблице 2, строят изотерму адсорбции Лэнгмюра в координатах $\Gamma=f(C)$.

5. Рассчитывают значения C/Γ для каждой C и полученные результаты заносят в таблицу 2.

6. Для нахождения величины предельной адсорбции Γ_∞ строят изотерму адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра $C/\Gamma = f(C)$.

7. Рассчитывают константы в уравнении Лэнгмюра:

$$\Gamma_\infty = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha} = \operatorname{ctg} \alpha, \quad K = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot a}.$$

8. Рассчитывают s_0 и δ по уравнениям (22) и (23).

Б. По уравнению Шишковского и Лэнгмюра:

1. На криволинейном участке построенной изотермы поверхностного натяжения выбирают концентрацию C_2 , находят соответствующее значение поверхностного натяжения σ_2 .

2. Отрезок $\sigma_0 - \sigma_2$ делят пополам, находят значение σ_1 . По изотерме поверхностного натяжения определяют соответствующее значение C_1 .

3. Рассчитывают константу адсорбционного равновесия K по уравнению:

$$K = \frac{-2C_2 - C_1}{C_2^2}$$

4. Рассчитывают константу B уравнения Шишковского:

$$B = \frac{\sigma_0 - \sigma}{\ln(1 + KC)}$$

5. Рассчитывают величину предельной адсорбции Γ_∞ :

$$\Gamma_\infty = \frac{B}{RT}$$

6. Определяют s_0 и δ по уравнениям (22) и (23):

7. Сравнивают полученные значения характеристик исследуемого ПАВ (s_0 и δ) со значениями, полученными при графическом дифференцировании изотермы поверхностного натяжения.

В. Оценка поверхностной активности исследуемого ПАВ

1. Для определения поверхностной активности исследуемого ПАВ проводят касательную к изотерме поверхностного натяжения в точке $C=0$.

2. Рассчитывают поверхностную активность как тангенс угла наклона касательной по уравнению (17).

Исследование мицеллообразования в растворах коллоидных ПАВ

Цель работы:

Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) по зависимости поверхностного натяжения раствора ПАВ от концентрации.

Приборы и реактивы:

- прибор для определения поверхностного натяжения методом максимального давления пузырька воздуха;
- дистиллированная вода;
- раствор коллоидного ПАВ.

Порядок выполнения работы:

Поверхностное натяжение на границе раствор ПАВ – воздух определяют методом наибольшего давления пузырька газа на установке, схема которой приведена на рис.7.

1. Стекланный сосуд 1 ополаскивают дистиллированной водой, наливают в него дистиллированную воду до уровня, при котором капилляр 3 только касался бы поверхности воды 2.

2. Открывают кран сосуда 4 и регулируют скорость вытекания воды из этого сосуда так, чтобы пузырьки, проскакивающие из капилляра 3 в жидкость 2, появлялись через 6 – 10 секунд.

3. В момент проскоку пузырьков фиксируют в мм максимальную разность уровней жидкости (Δh) в манометре 5. Значение Δh фиксируют трижды, результаты заносят в таблицу 3.

4. Воду из сосуда выливают и приливают в него раствор коллоидного ПАВ самой маленькой концентрации.

5. Аналогичным образом три раза измеряют значение Δh для этого раствора.

6. Опыт повторяют с каждым из имеющихся растворов коллоидного ПАВ, последовательно переходя от меньшей его концентрации к большей. Все данные заносят в таблицу 3.

7. Находят среднее значение Δh для каждого опыта.

8. Рассчитывают поверхностное натяжение σ_x по уравнению 6.

Поверхностное натяжение воды σ_{H_2O} находят из справочника или по таблице 4.

9. По расчетным данным строят изотерму поверхностного натяжения в координатах $\sigma - \lg C$ и определяют ККМ исследуемого раствора коллоидного ПАВ.

10. Делают выводы по работе.

Таблица 3

Зависимость поверхностного натяжения раствора мицеллообразующего ПАВ от концентрации

Концентрация раствора ПАВ, моль/л	lgC	Полученное значение Δh , мм				Поверхностное натяжение, $\sigma \cdot 10^3$ Дж/м ²
		I	II	III	Среднее значение	

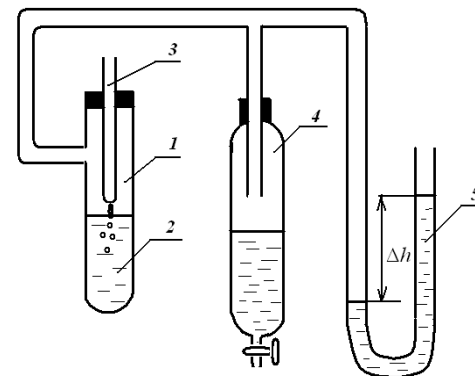


Рис. 7. Экспериментальная установка для определения величины поверхностного натяжения методом наибольшего давления газовых пузырьков

Приложение

Таблица 4

Зависимость поверхностного натяжения воды от температуры

t, °C	0	10	20	25	30	40
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	75,62	74,75	72,75	71,96	71,15	69,55

Учебное издание

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ. РАСЧЕТ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИССЛЕДУЕМОГО ПАВ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИЦЕЛЛОБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ
КОЛЛОИДНЫХ ПАВ**

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по дисциплинам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и
«Коллоидная химия для студентов ХТФ, ФТФ, ЭЛТИ, ИГНД
»

Составители

МИХЕЕВА Елена Валентиновна

Анисимова Любовь Сергеевна

Подписано к печати 00. 00.2008. Формат 60х84/16. Бумага
«Снегурочка».


Печать Хегох. Усл. печ. л. 000. Уч.-изд. л. 000.

Заказ XXX. Тираж XXX экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета
сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по
стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

