

# ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

**Дисперсность  $D$**  – основная характеристика дисперсных систем и мера раздробленности вещества

$$D = 1 / d,$$

где  $d$  – размер частицы

**Удельная поверхность  $S_{уд}$**  – характеристика степени раздробленности

$$S_{уд} = S / V \quad S_{уд} = S / m$$

# ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

## Классификация систем по степени дисперсности

Грубодисперсные и микрогетерогенные	Коллоидные (ультрамикрогетерогенные)	Молекулярные и ионные (истинные)
Размер частиц $10^{-4} - 10^{-7}$ м	$10^{-7} - 10^{-9}$ м (1-100 нм)	Менее $10^{-9}$ м
Взвесь эритроцитов, микроорганизмов, глины	Туман, молоко, желе, майонез, жемчуг	Растворы кислот, оснований, солей
гетерогенные	гетерогенные	гомогенные
Частицы видны в оптический микроскоп	Частицы видны в электронный и ультрамикроскоп	Частицы не видны в современные микроскопы
Неустойчивы кинетически и термодинамически	Относительно устойчивы кинетически	Устойчивы кинетически и термодинамически
Быстро оседают и стареют	Заметно не оседают, стареют во времени	Не оседают и не стареют
Непрозрачные (отражают свет)	Прозрачные опалесцируют (рассеивают свет)	Прозрачные, не опалесцируют
Частицы не проходят сквозь бумажный фильтр	Частицы задерживаются только ультрафильтрами	Частицы проходят сквозь фильтры

# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

микронеодороденные образований, в которых одно мелкораздробленное вещество – дисперсная фаза – равномерно распределено (диспергировано) в другой фазе – дисперсионной среде.

В коллоидных системах размер частиц дисперсной фазы составляет  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  м.

Эта область превосходит размер типичной малой молекулы, но меньше размера объекта, видимого в обычном оптическом микроскопе.

# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

**Коллоидная химия –**  
раздел физической химии,  
занимающийся изучением коллоидных  
систем и их поверхностных явлений.

# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Современная коллоидная химия включает следующие разделы:

- 1) Молекулярно-кинетические явления (броуновское движение, броуновское движение, диффузия) в дисперсных системах; гидродинамика дисперсных систем; дисперсионный анализ.
- 2) Поверхностные явления: адсорбция, смачивание, адгезия, поверхностно-химические процессы в дисперсных системах; строение и свойства поверхностных (адсорбционных) слоев.
- 3) Теория возникновения новой (дисперсной) фазы в метастабильной (пересыщенной) среде; конденсационные методы образования дисперсных систем.

# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Современная коллоидная химия включает следующие разделы:

- 4) Теория устойчивости, коагуляция и стабилизация коллоидно-дисперсных систем; строение частиц дисперсной фазы.
- 5) Физико-химическая механика дисперсных систем, включающая теорию механического диспергирования, явления адсорбционного понижения прочности твёрдых тел, реологию дисперсных систем; образование и механические свойства пространственных структур в дисперсных системах.
- 6) Электрические и электрокинетические явления в дисперсных системах.
- 7) Оптические явления в дисперсных системах (коллоидная оптика) — светорассеяние, светопоглощение.

# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Вся природа — организмы животных и растений, гидросфера и атмосфера, земная кора и недра — представляет собой сложную совокупность множества разнообразных и разнотипных грубодисперсных и коллоидно-дисперсных систем.

**Дисперсное состояние** вполне **универсально** и при соответствующих условиях в него может перейти любое тело.

# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Коллоидная химия разрабатывает научные основы технологических процессов с участием дисперсных систем:

- технология строительных материалов, силикатов (особенно керамики),
- технология пластмасс, резины, лакокрасочных материалов с использованием высокодисперсных пигментов и наполнителей;
- технология бурения горных пород,
- механической обработки твёрдых материалов, в том числе металлов;
- процессы гетерогенного катализа и адсорбционные процессы.



# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Учение о дисперсных структурах лежит в основе науки о материалах будущего, без которой невозможен технический прогресс:

- создания дисперсных — наиболее эффективных — форм пестицидных препаратов, широко применяемых в сельском хозяйстве;
- использования поверхностно-активных веществ в составе моющих и очищающих средств, эмульгаторов, флоторсагентов, присадок к смазочным маслам и т.д.

# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Важнейшие проблемы **геологии** и **геохимии** (возникновение и превращения минералов и горных пород, выветривание), **почвоведения**, **грунтоведения** теснейшим образом связаны с законами поведения многокомпонентных и микрогетерогенных систем.

**Метеорология** в изучении атмосферных осадков опирается на учение об аэродисперсных системах.

Совместно с **биохимией** и **физикохимией полимеров** коллоидная химия составляет основу учения о биологических структурах, о возникновении и развитии жизни.

# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

## ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

**Древний Египет** - коллоидные процессы - крашение и склеивание

**1862 Т.Грэм** - «коллоид» (от греческого «клей»).

**1857 М.Фарадей** получил коллоидный раствор золя золота - луч света рассеивается, проходя через эту дисперсию - эффектом Тиндаля (в честь Дж.Тиндаля, который изучал его в 1869).

**1871 Дж.Рэлей** - теория рассеяния света – продолжили Г.Май (1908) и П.Дебай (1909)

Эксперименты по рассеянию света являются одним из наиболее эффективных средств для изучения коллоидных частиц и макромолекул; компьютерное обеспечение позволило достичь значительного успеха в этих исследованиях.

# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

**1827 Р.Броун** – движение частиц цветочной пыльцы - броуновское движение

**1902–1912 Р.Зигмонди** - ультрамикроскоп, который сделал возможной идентификацию коллоидных частиц по отраженному ими свету.

Ультрамикроскоп позволяет считать количество коллоидных частиц и изучать их движение

**1905 А.Эйнштейн** - основные положения теории броуновского движения и диффузии

**1908 Ж.Перрен** экспериментально подтвердил ТБД

**1923 Т.Сведберг** - ультрацентрифуга - разделение коллоидных частиц и определение их массы.

# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

**1916 И.Ленгмюр** - мономолекулярная адсорбция на границе раздела фаз в коллоидных системах

**1809 Ф.Ройс** - электрофорез (движение заряженных частиц в электрическом поле)

**1937 А.Тизелиус** - применил электрофорез для анализа биополимеров

**1910 Л.Гуи и Д.Чапмен** - электростатическая теория двойного электрического слоя - усовершенствовали О.Штерн (1924) и Д. Грэм (1947)

**1931 Г.Шульце и В.Харди** - процесс коагуляции простых лиофобных золь при добавлении электролита

**1937 Х.Хамейкер** - рассчитал вандерваальсово притяжение между коллоидными частицами

**1937 Б.В.Дерягин и Л.Д.Ландау** и независимо от них Э.Фервей и Я.Овербек - теория устойчивости коллоидных систем.

Современные экспериментальные методы позволяют измерить вандерваальсовы и электростатические взаимодействия двойных слоев.

# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Важный вклад в изучение коллоидных систем организма человека внесли труды Л. Михаэлиса, Г.Шаде, В. Оствальда, Ф. Гофмейстера, Э. Абдергальдена, Г.Фрейндлиха и др.

Отличительная черта современной коллоидной химии - охватывает широкое поле деятельности, включая чрезвычайно сложную теорию, с одной стороны, и простые эмпирические наблюдения, с другой.

# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

**Свойства** коллоидной дисперсной системы зависят от:

- соответствующих свойств фаз, составляющих коллоидную систему,
- природы границы раздела между дисперсионной фазой и дисперсной средой.

# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

## Классификация дисперсных систем по агрегатным состояниям фаз

Среда	Дисперсная фаза		
	газ	жидкость	твердая
газ	Коллоидная система не образуется	Туман, облака, жидкие <b>аэрозоли</b>	<b>Дым</b> , пыль, твердые аэрозоли, космическая пыль
жидкость	<b>Пены</b> , газовые эмульсии	<b>Эмульсии</b> , молоко, нефть, сливочное масло, маргарин,	<b>Суспензии</b> , пасты, краски, латекс, зубная паста
твердая	<b>Твердые пены</b> , пенопласты, силикагель, пемза, пенобетон, вулканическая лава	Жемчуг, опал, вода в граните, вода в бетоне, <b>гель</b> , почва	Цветные стекла, сплавы, пигментированные волокна



# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Коллоидные системы подразделяются на две группы, резко отличные по характеру взаимодействий между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды:

## ЛИОФОБНЫЕ

- частицы дисперсной фазы слабо взаимодействуют с дисперсионной средой
- могут быть получены только с затратой энергии
- **термодинамически неустойчивы**
- устойчивы лишь в присутствии **стабилизаторов**
- частицы склонны к агрегации и осаждению
- образуются при дроблении вещества в объеме раствора, либо при агрегации небольших молекул или ионов

# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

## ЛИОФИЛЬНЫЕ

(растворы белков, крахмала, пектинов, камедей, эфиров целлюлозы и разнообразных смол, как природных так и синтетических)

- образуются при растворении природных или синтетических ВМС
- сильное взаимодействие частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой
- способны сохранять устойчивость без стабилизаторов.
- термодинамически устойчивы
- образуются самопроизвольно

# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

## Методы получения лиофобных коллоидов

по степени дисперсности занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами

могут быть получены путем **конденсации** молекул и ионов истинных растворов

либо **раздроблением** частиц дисперсной фазы грубодисперсных систем.

Необходимые **условия** получения зольей

- доведение размеров частиц до коллоидных
- наличие в системе стабилизаторов – веществ, препятствующих процессу самопроизвольного укрупнения коллоидных частиц.

# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

## Дисперсионные методы

- **механическое** размалыванием вещества в коллоидных мельницах
- **электродуговым распылением** металлов
- дроблением вещества при помощи **ультразвука**

## Методы конденсации

- метод **замены растворителя** - при постепенном добавлении другого растворителя происходит резкое понижение растворимости вещества
- метод **химической конденсации** - основанном на проведении химических реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых или малорастворимых веществ (реакции разложения, гидролиза, окислительно-восстановительные, ионного обмена)

# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Лиофобные коллоиды и растворы ВМС различаются также и структурой частиц, составляющих дисперсную фазу.

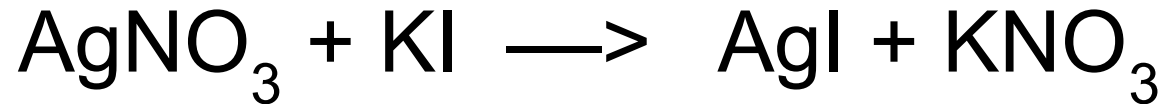
Для **лиофобных** коллоидов единицей структуры является сложный многокомпонентный агрегат переменного состава – **мицелла**, для растворов **ВМС** – **макромолекула**.

# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

## Строение мицеллы

Для получения мицеллы лиофобных коллоидов необходимы условия:

- разбавленные растворы
- избыток стабилизатора



# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Коллоидная мицелла золя иодида серебра образована микрокристаллом иодида серебра – **агрегатом**

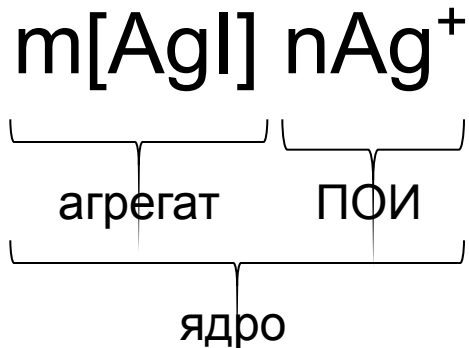


агрегат

# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

**Агрегат** способен к избирательной адсорбции из окружающей среды ионов  $\text{Ag}^+$  или  $\text{I}^-$ , что определяется избытком реактива

**Например:**  $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \longrightarrow \text{AgI} + \text{KNO}_3$   
избыток

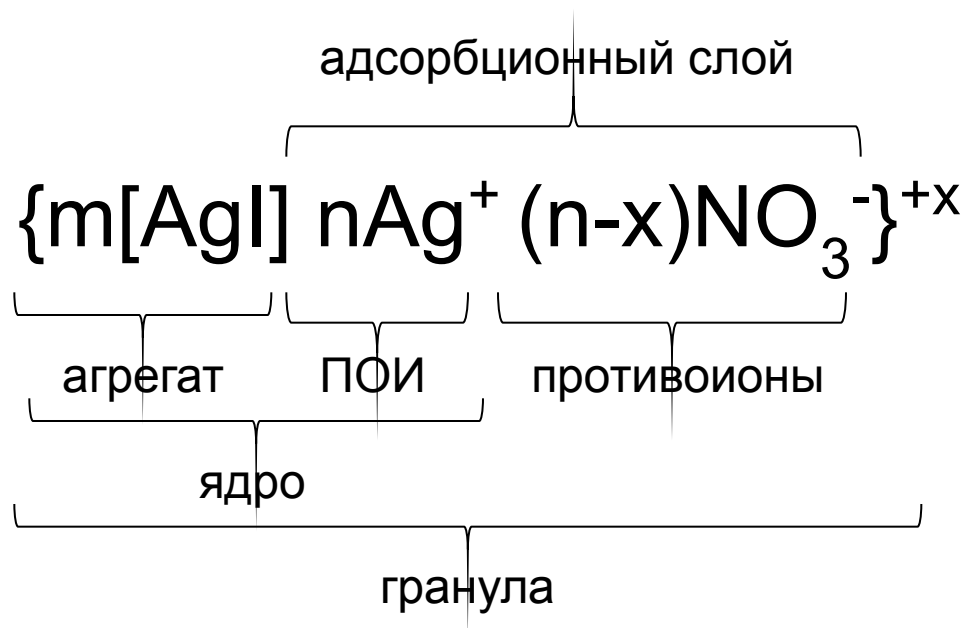




# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

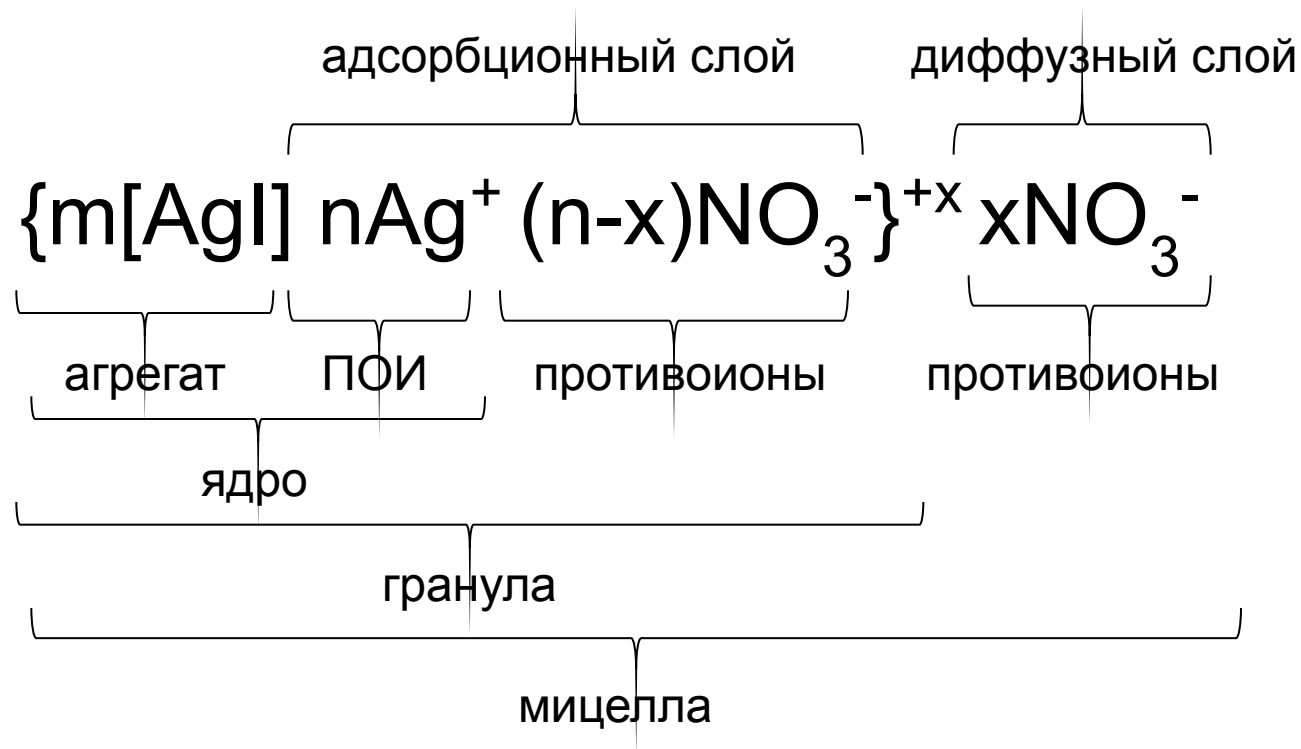
**Ядро** имеет очень высокий заряд, который нейтрализуется слоем **противоионов**.

Образовавшаяся стабильная система называется **гранулой**, имеет заряд и перемещается в электрическом поле.

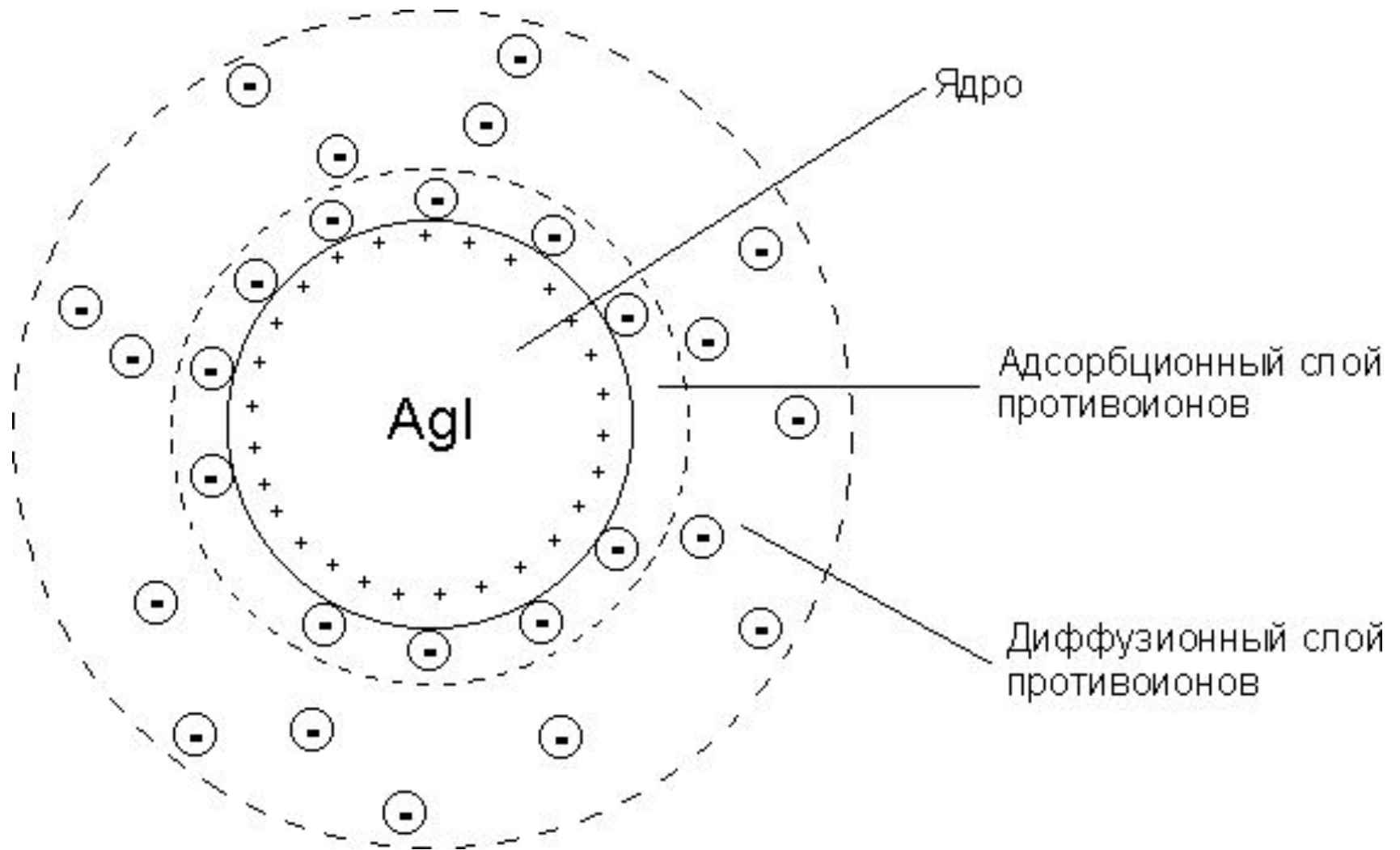


# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

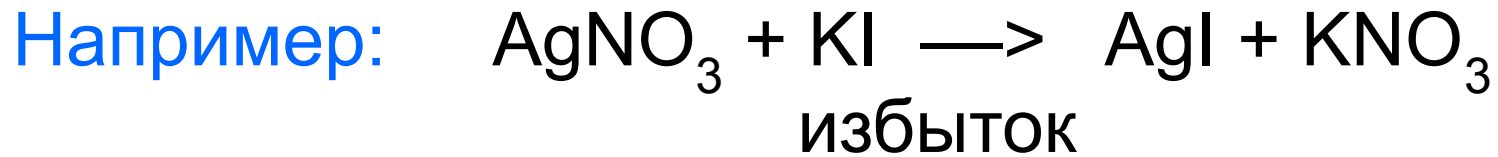
В целом **мицелла** - электронейтральна



# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

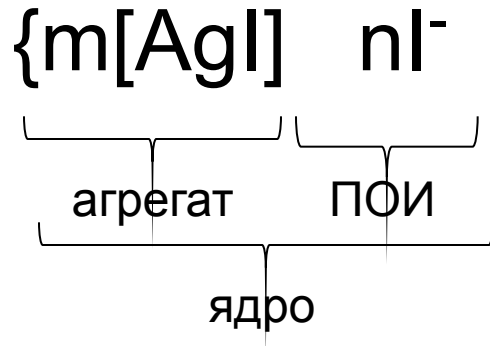
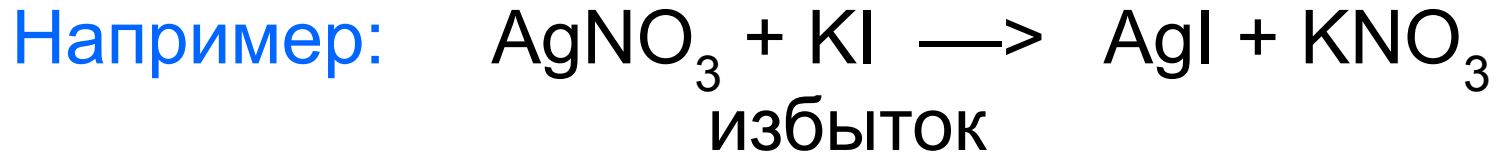


# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

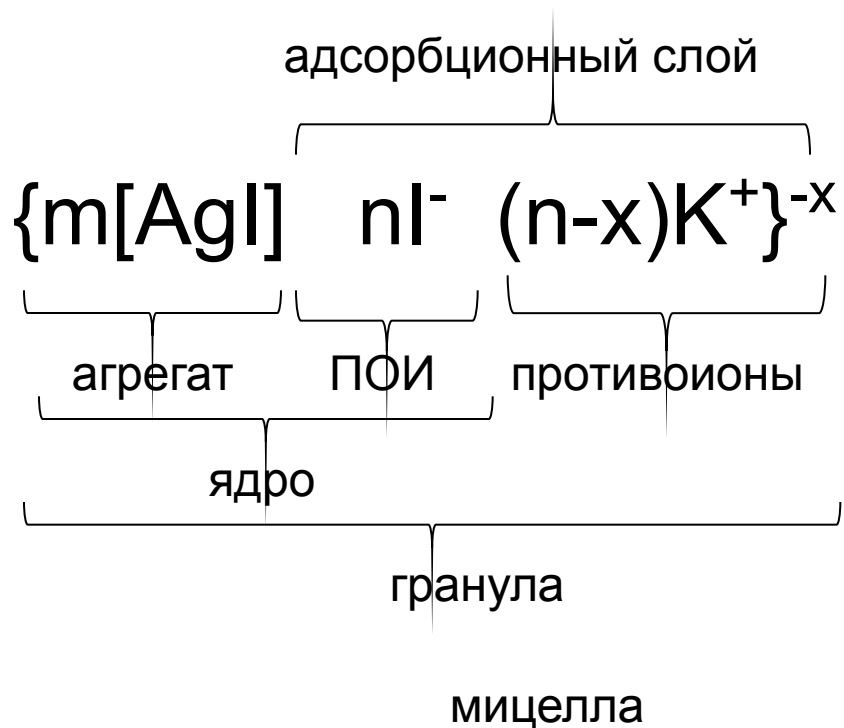
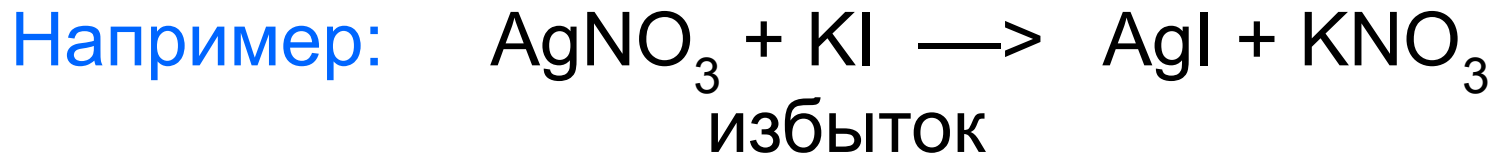


агрегат

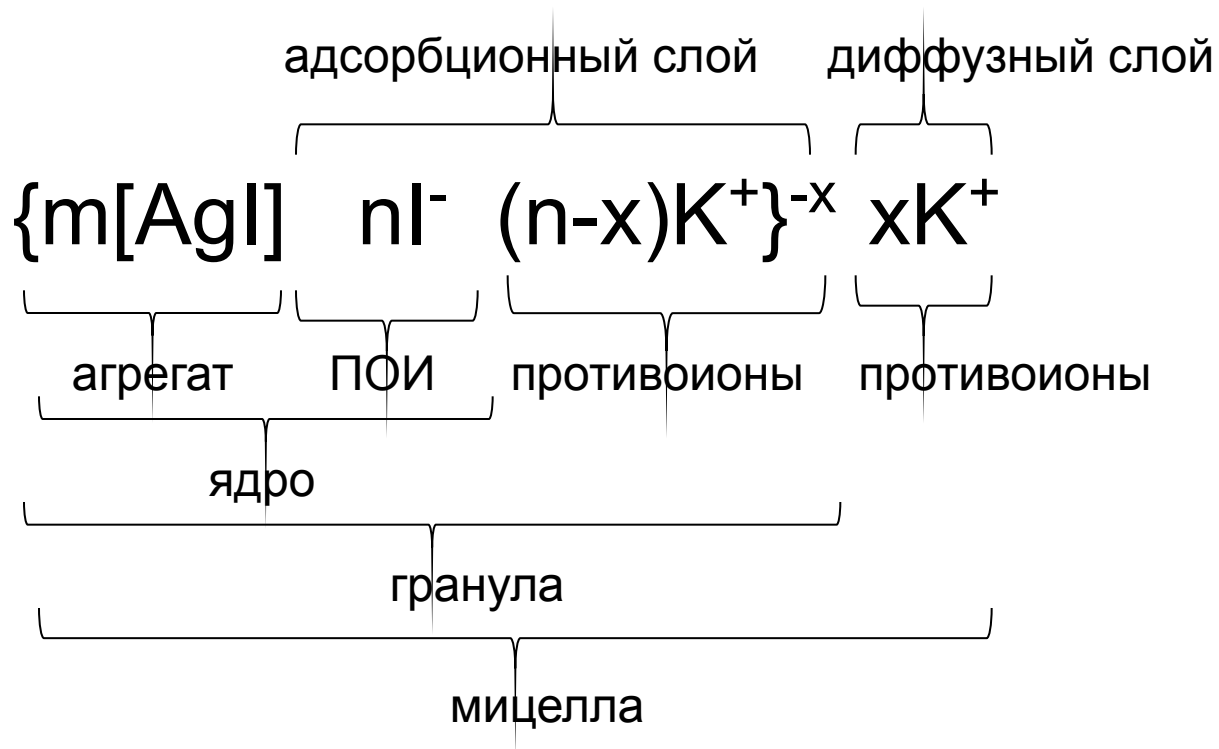
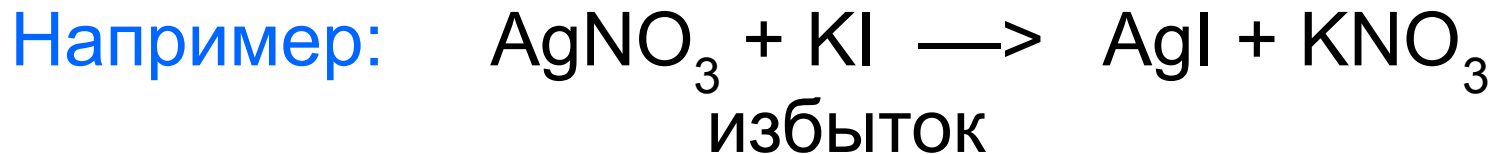
# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ



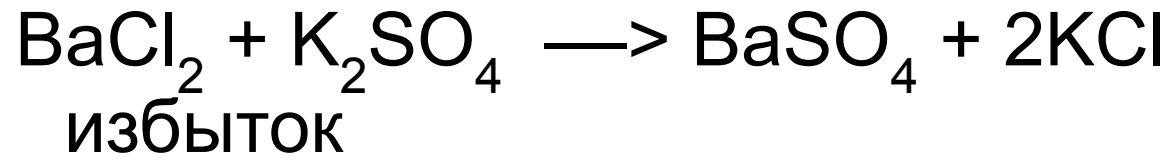
# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ



# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

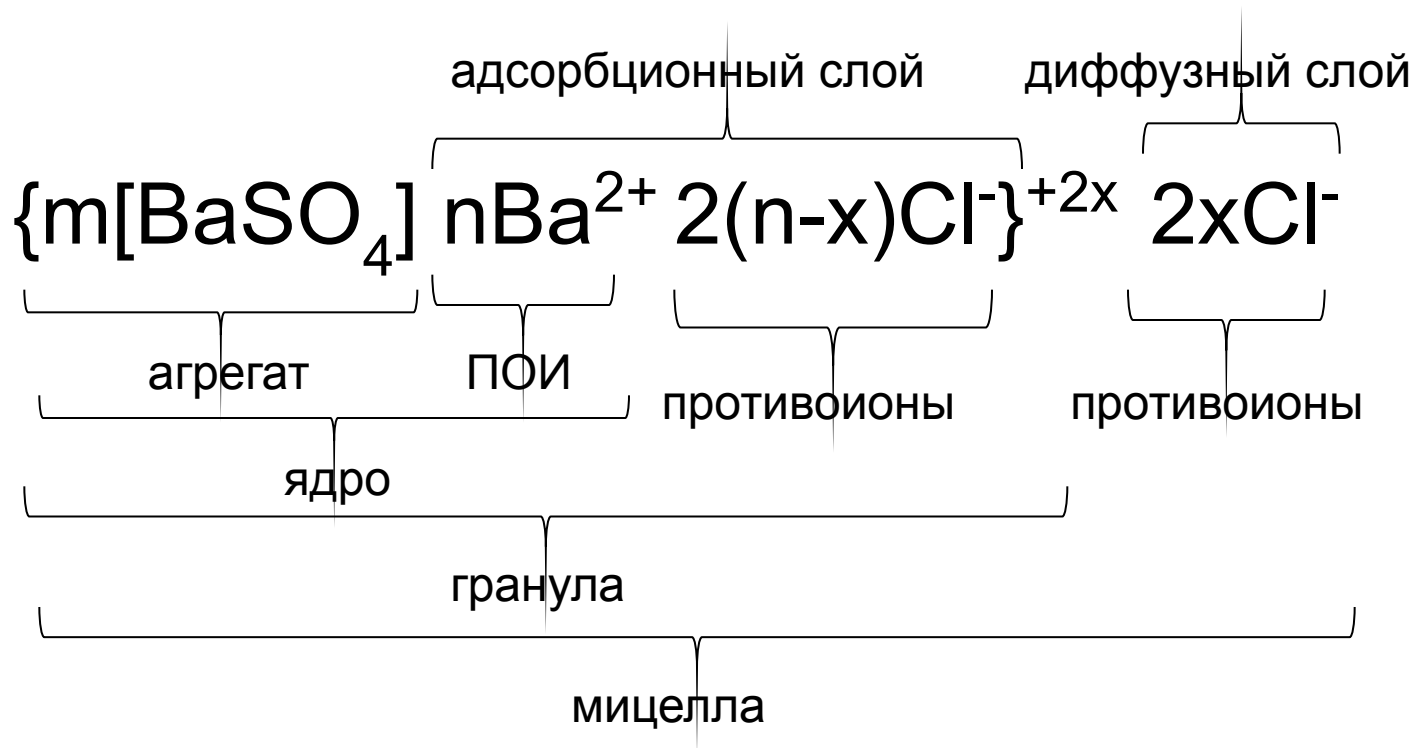
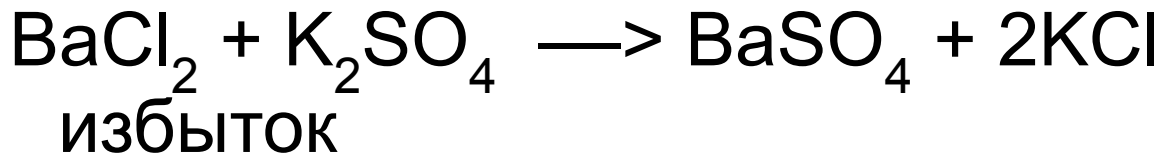


# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

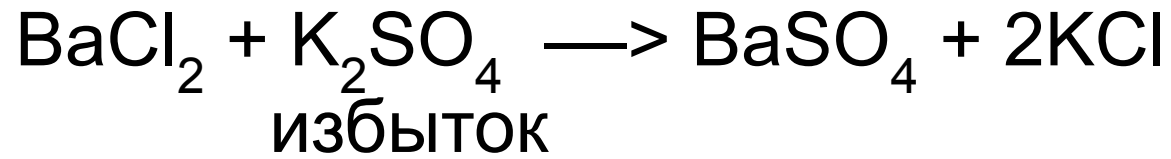




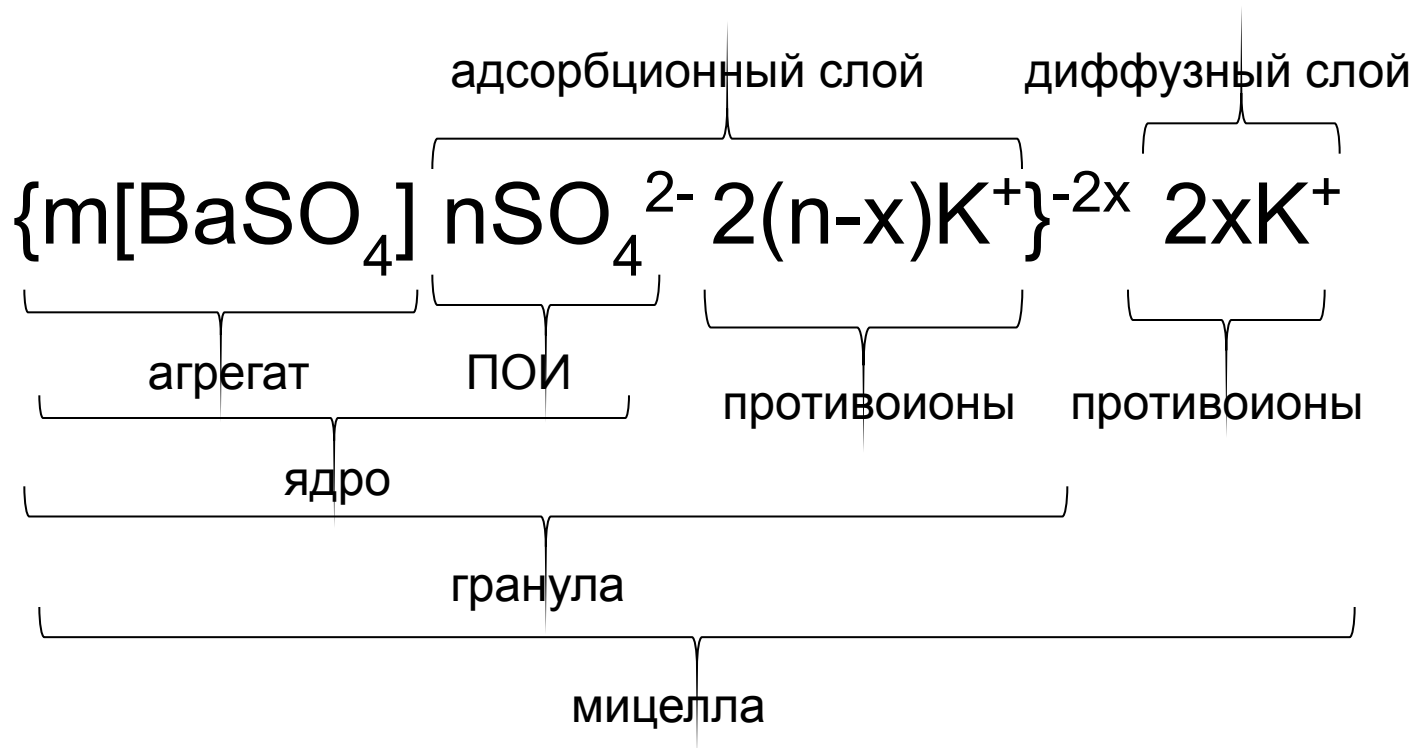
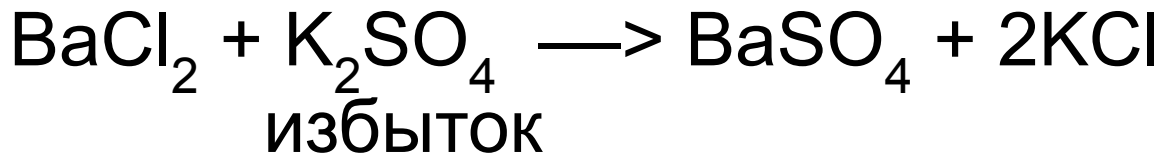
# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ



# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ



# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ



# СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

## Обусловлены:

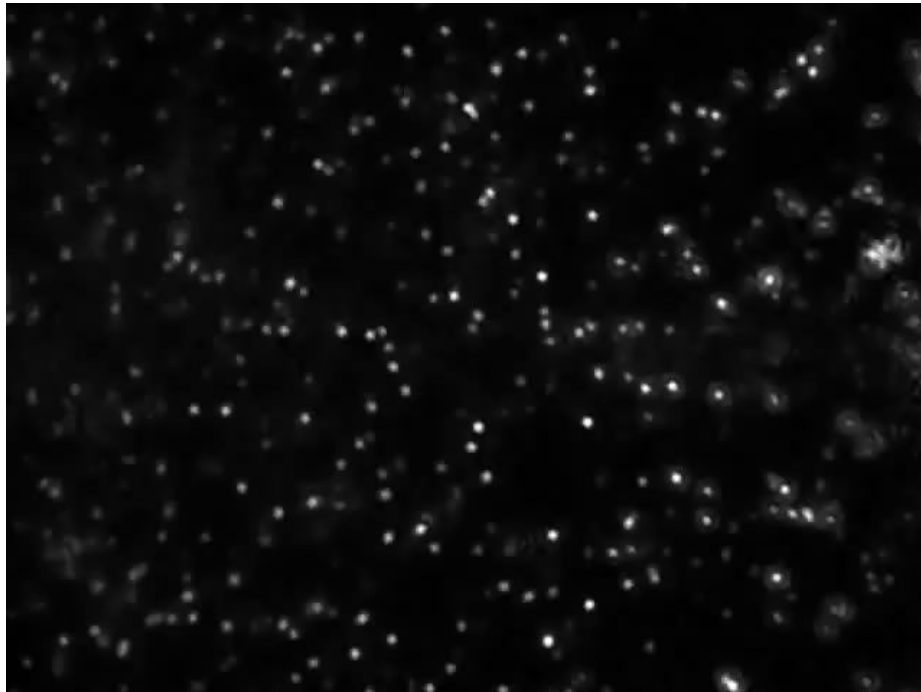
- гетерогенностью (наличием поверхности раздела фаз);
- размерами частиц дисперсной фазы (1-100 нм).

## Выделяют:

- молекулярно-кинетические свойства;
- оптические свойства;
- электрокинетические явления;
- устойчивость коллоидных систем.

# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

1. **Броуновское движение** - тепловое движение частиц (экспериментальное определение размера, массы и концентрации частиц дисперсной фазы).

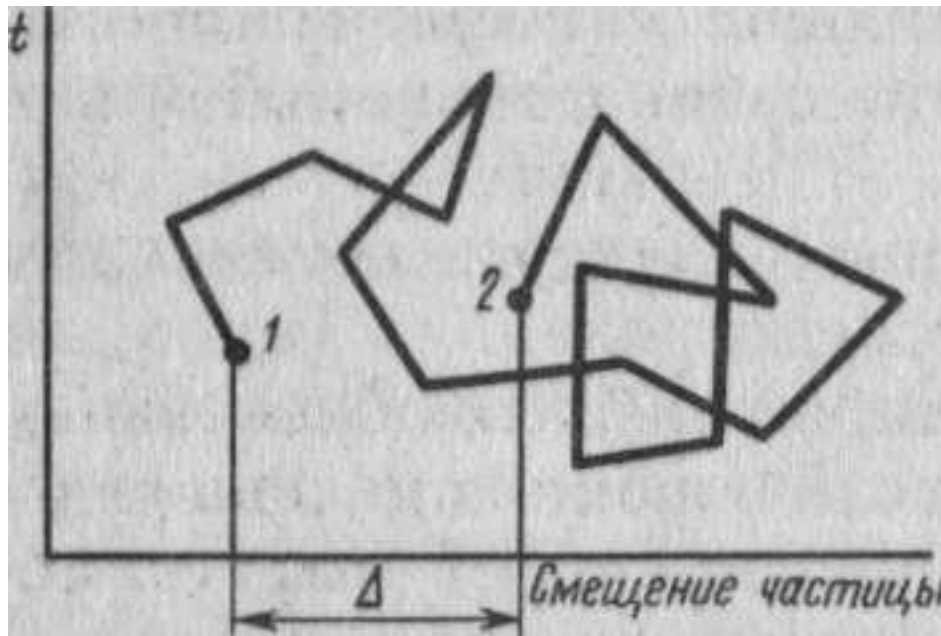


Проявляется в хаотическом и непрерывном движении частиц дисперсной фазы под действием ударов молекул растворителя (дисперсионной среды), находящихся в состоянии интенсивного молекулярно-теплового движения.

Движение - поступательное в разнообразных направлениях.

# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Траектория движения - ломаная линия неопределенной конфигурации.



Количественная мера перемещения частицы - величина **среднего смещения (или сдвига)** частицы за некоторый промежуток времени. Смещением или сдвигом частицы - расстояние между проекциями начальной **1** и конечной **2** точек траектории на ось смещений.

# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

А. Эйнштейн и М. Смолуховский - среднее значение квадрата смещения частицы за время равно:

$$\overline{x^2} = \frac{RT}{3\pi\eta r N_A} t$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $\eta$  — вязкость среды;  $r$  — радиус взвешенных частиц;  $N_A$  — постоянная Авогадро;  $t$  — время.

С увеличением размера частиц прекращается поступательное броуновское движение, затем исчезает вращательное движение и остается колебательное.

# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

**2. Диффузия** - самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц по всему объему раствора или газа под влиянием теплового (или броуновского) движения.

Процесс **самопроизволен**, сопровождается **увеличением энтропии** системы, так как равномерное распределение вещества в системе отвечает наиболее вероятному ее состоянию.

Количественной величиной диффузии является коэффициент диффузии ***D***:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}$$

Одно из основных уравнений в коллоидной химии; с его помощью определяют размер частиц золь и молекулярную массу полимеров.



# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

3. **Осмотическое давление** - присуще коллоидным растворам, но в меньшей степени, чем истинным (молекулярным).



# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Значение осмоса особенно велико в физиологических процессах, так как в любом организме каждая клетка снабжена полупроницаемой мембраной.

При расчете используют частичную концентрацию  $\nu$  – это число частиц в единице объема раствора.

Уравнение Вант-Гоффа для коллоидных систем:

$$\pi = \frac{\nu}{N_A} RT$$

# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

**НО**, в коллоидных системах частичная концентрация на 5-7 порядков меньше, чем в истинных растворах.

Пример:  $10^{-6}$  частиц в литре раствора, отсюда  $\pi=2,3 \text{ Па}$

Такое малое осмотическое давление современными приборами не обнаруживается, так как маскируется присутствующими в растворах электролитами.

Эти особенности коллоидных растворов являются препятствием для применения к ним методов криоскопии и эбулиоскопии.

# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

**4. Седиментация** - процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием силы тяжести. Всплывание частиц (например, капель в эмульсиях) носит название обратной седиментации.

Скорость оседания частиц не зависит от их природы, а определяется уравнением Стокса для шарообразных частиц:

$$v = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta}$$

где  $g$  - ускорение силы тяжести,

$\rho$  - плотность частиц,

$\rho_0$  - плотность среды.

На этом уравнении основан седиментационный анализ.

# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

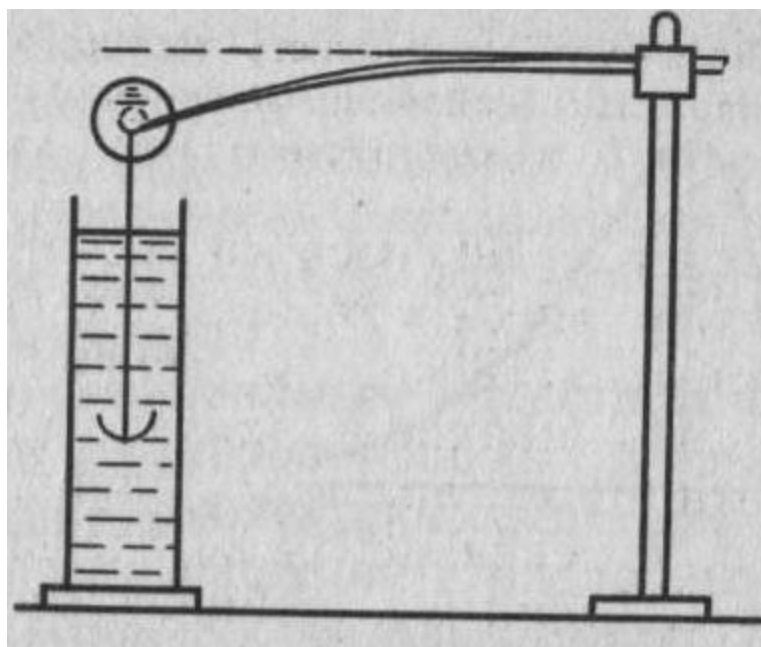
Процесс седиментации постепенно приводит дисперсную систему к упорядоченному состоянию, так как оседающие частицы располагаются в соответствии с их размерами (в нижних слоях преобладают крупные, затем более мелкие).

Этому противодействуют броуновское движение и диффузия, стремящиеся распределить частицы равномерно по всему объему дисперсионной среды.

Между процессами седиментации и диффузии устанавливается равновесие, характеризуемое неоднородным распределением частиц по высоте столба. Мелкие частицы сильнее испытывают влияние диффузии и располагаются в основном в верхних слоях, более крупные частицы под действием силы тяжести располагаются в нижних слоях. Установившееся состояние системы называют **седиментационно-диффузионным равновесием**.

# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

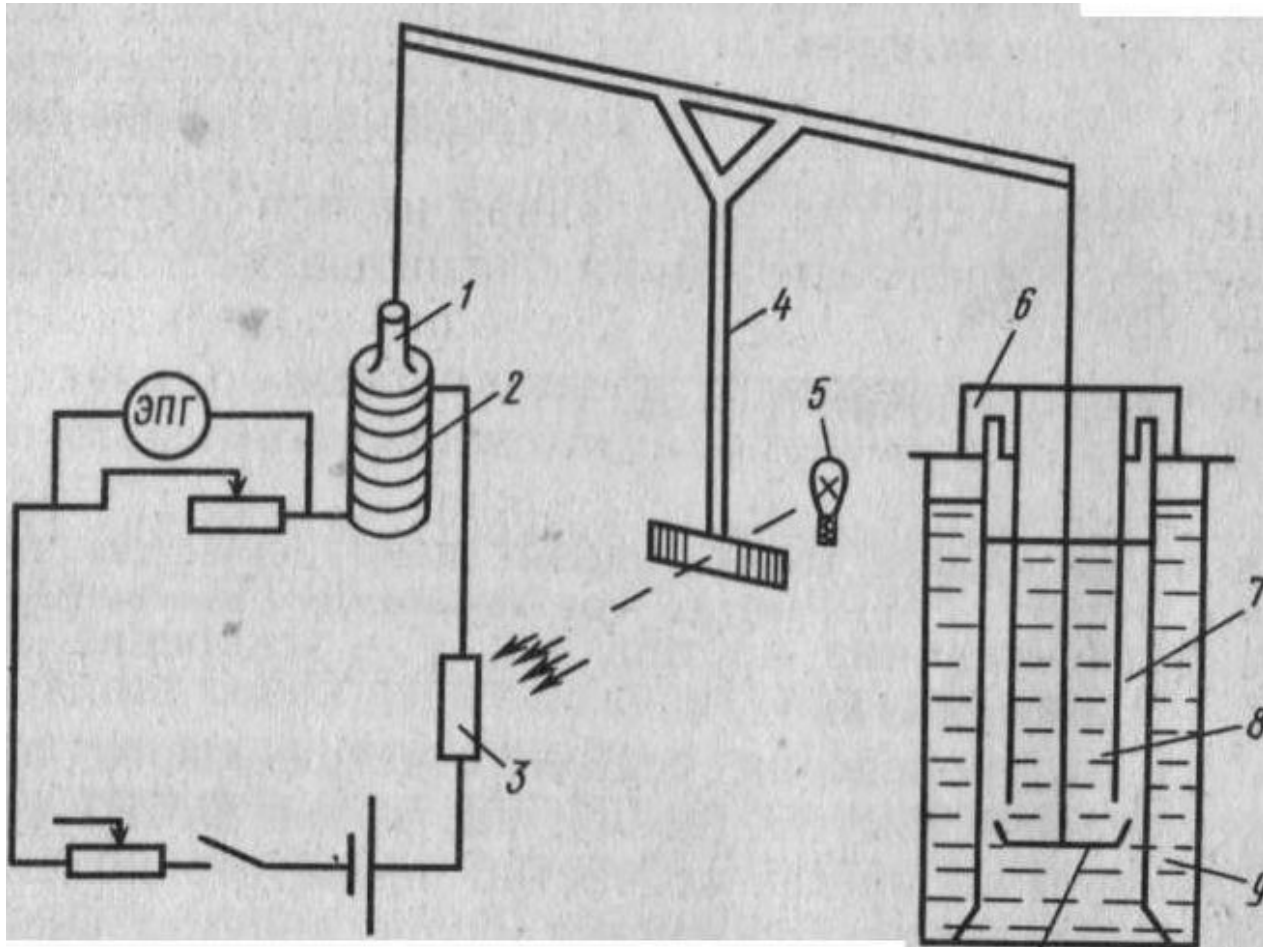
Для измерения скорости оседания используют **седиментометры**



Седиментометр Фигуровского

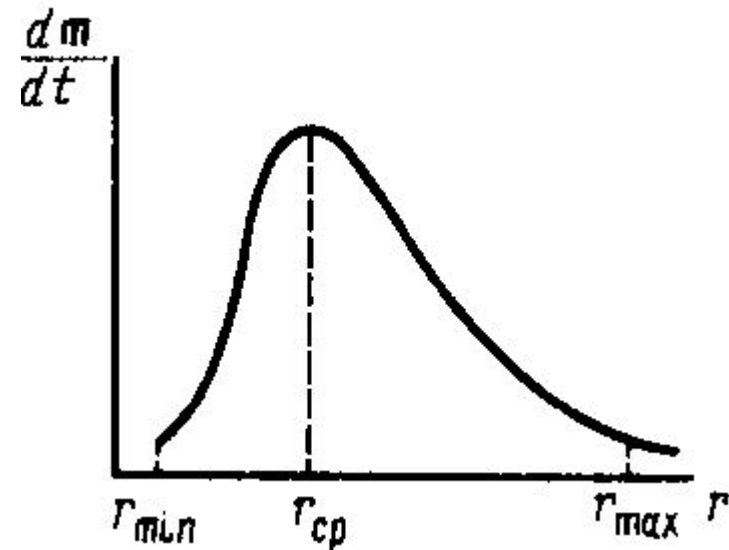
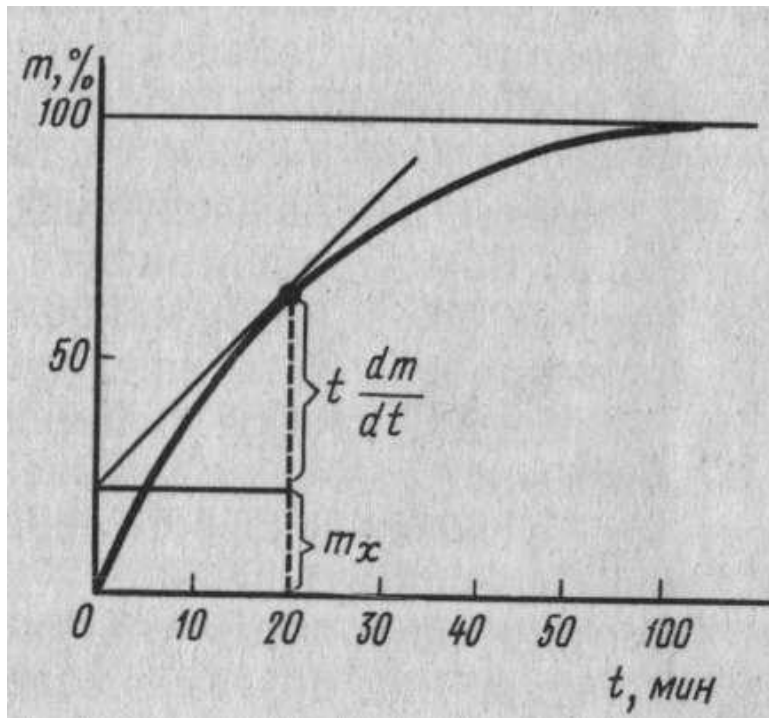
# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

## Седиментограф



# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

На основании полученных данных строят кривые седиментации, из которых находят размеры частиц.





# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

## 5. Реологические свойства.

**Реология** — наука о деформации и течении материалов (вязкость и текучесть)

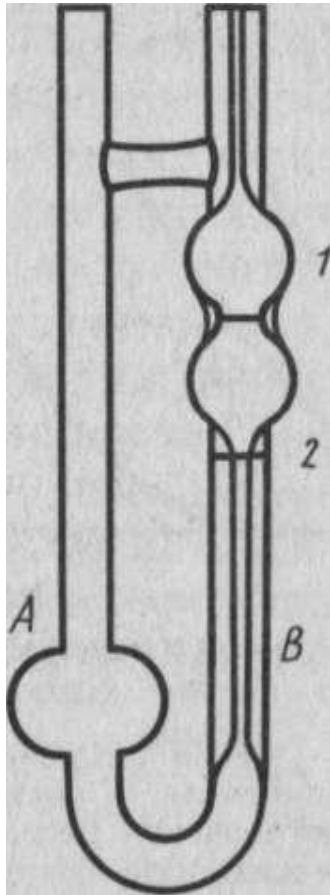
**Вязкость** - внутреннее трение между слоями данного вещества (жидкости или газа), движущимися относительно друг друга.

Вязкость является результатом межмолекулярного взаимодействия, и она тем выше, чем больше силы молекулярного притяжения. Поэтому вязкость полярных веществ всегда больше, чем неполярных.

**Текучесть** - свойство, противоположное вязкости.

Реологические свойства вещества зависят от его природы и физического состояния и проявляются по-разному у веществ в жидком, твердом и промежуточном (переходном) состояниях.

# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ



Вязкость жидкостей - определяется экспериментально.

Одним из наиболее простых приборов является капиллярный вискозиметр Оствальда

Вязкость сильно зависит от температуры, поэтому ее измерения следует проводить в термостате при постоянной температуре.

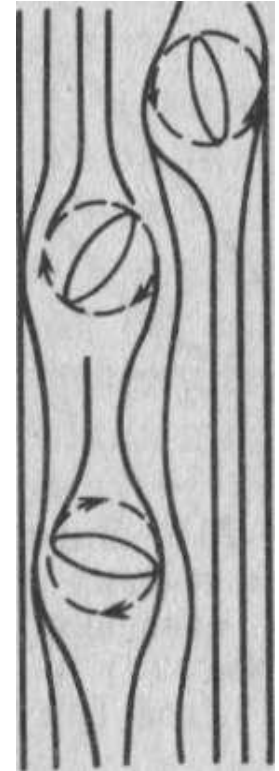
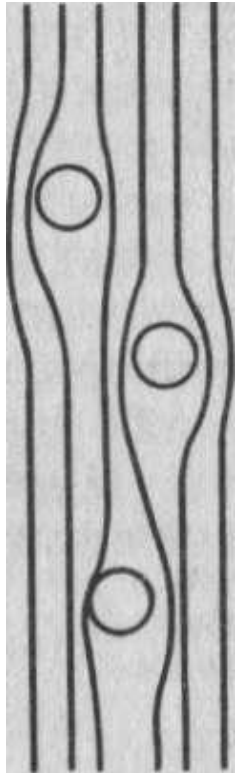
Повышение температуры ведет к уменьшению вязкости.

# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Вязкость большинства гидрофобных золей при малых концентрациях почти не отличается от вязкости чистого растворителя.

Но по мере увеличения концентрации дисперсной фазы вязкость золя становится больше вязкости чистого растворителя.

Это объясняется тем, что частицы дисперсной фазы преграждают путь слоям движущейся жидкости, которой приходится обтекать частицы. Этот эффект еще больше усиливается при удлиненной форме дисперсных частиц, которые могут вращаться вокруг своей поперечной оси (как пропеллер) под влиянием движущейся жидкости.



# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Дисперсные системы неоднородны по фазовому составу, поэтому обладают и оптической неоднородностью.

На оптические свойства в большой степени влияют структура, размер и форма частиц.

Прохождение света через дисперсную систему сопровождается такими явлениями, как **преломление, поглощение, отражение и рассеяние**.

Преобладание какого-то из этих явлений зависит от соотношения между длиной волны падающего света и размером взвешенных частиц.

В **грубодисперсных системах** размер частиц превышает длину волны видимой части спектра. Это способствует **отражению** света от поверхности частиц.

В **высокодисперсных** золях частицы соизмеримы с длиной волны видимого света, в результате чего преобладает **светорассеяние**.

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

**Рассеяние** света свойственно любой среде.

Но интенсивное светорассеяние происходит когда луч света проходит через дисперсную систему, частицы которой имеют размеры меньше длины волны падающего света и удалены друг от друга на расстояния, значительно превосходящие длину волны.

При этом световой луч, встречая на своем пути частицу, как бы огибает ее и несколько изменяет свое направление.

Явление светорассеяния особенно присуще коллоидно-дисперсным, или ультрамикроретерогенным, с размером частиц 1-100 нм.

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

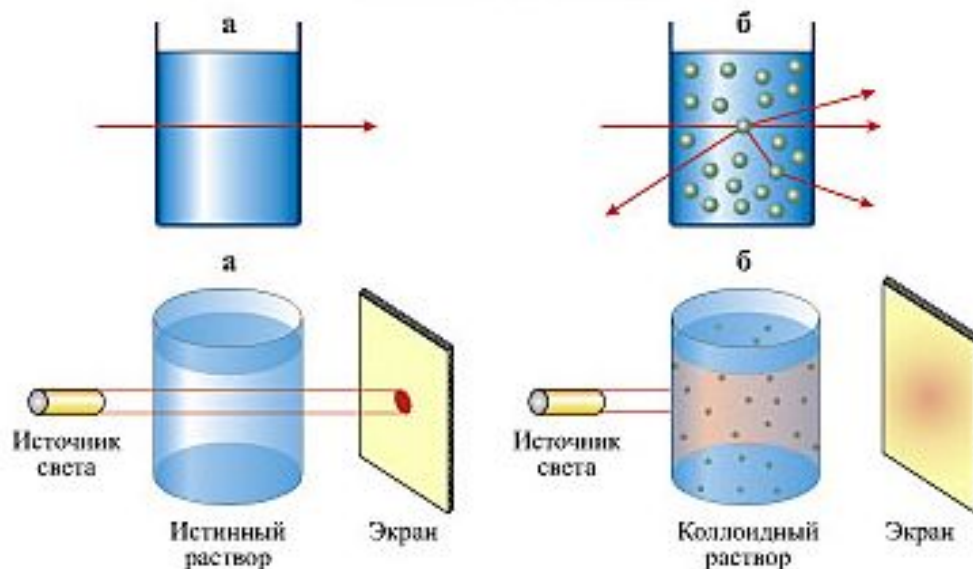
В коллоидных растворах светорассеяние проявляется в виде ***опалесценции*** — матового свечения, чаще всего голубоватых оттенков, которое можно наблюдать при боковом освещении золя на темном фоне.

При этом, если тот же золь рассматривать в прямом проходящем свете, он может иметь красновато-желтую окраску.

Причиной опалесценции является рассеяние света вследствие его дифракции в микронеоднородной среде коллоидного раствора.

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

С опалесценцией связано специфичное для коллоидных систем явление — **конус Тиндаля (эффект Тиндаля)**.



Рассеянный свет распространяется неравномерно в разных направлениях — вдоль направления луча проходит больше света, чем под углом  $90^\circ$ . При этом происходит частичная поляризация рассеянных колебаний.

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ





# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ



# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Теория светорассеяния была разработана Д. Рэлеем (1871).

Уравнение Рэлея для интенсивности рассеянного света имеет вид:

$$I = I_0 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{\nu V^2}{\lambda^4}$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего света;

$n$  и  $n_0$  — показатели преломления соответственно дисперсной фазы и дисперсионной среды;

$\nu$  — число частиц в единице объема (частичная концентрация);

$V$  — объем одной частицы;

$\lambda$  — длина волны падающего света.

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Из уравнения Рэлея следует ряд выводов.

- при равенстве показателей преломления среды и частиц в гетерогенной системе может отсутствовать рассеяние света.
- наиболее интенсивно происходит рассеяние света малых длин волн

В видимой части спектра меньшую длину волны имеют голубые лучи - они больше подвержены рассеянию, чем желто-красные.

Этим объясняются оранжево-красноватая окраска многих бесцветных золь и минералов в прямом проходящем свете (красные лучи слабо рассеиваются) и голубоватая — при наблюдении сбоку.

С этими явлениями связаны голубой цвет неба и красные цвета восходов и закатов; красный цвет светофора виден издали и в тумане.

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Интенсивность рассеянного света измеряют методами нефелометрии и турбидиметрии.

На использовании явления светорассеяния основан метод ультрамикроскопии.

Оптические методы являются наиболее распространенными методами изучения состава и структуры дисперсных систем.

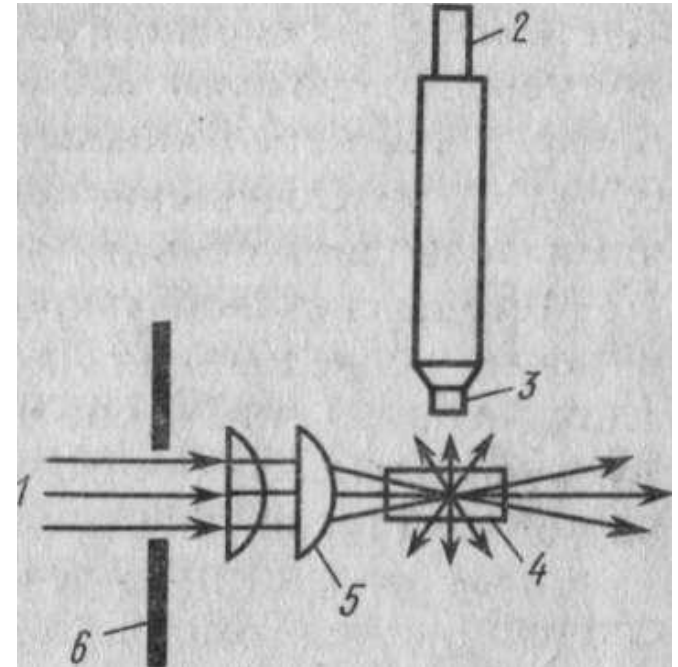
С их помощью можно определить дисперсность системы, форму и строение частиц дисперсной фазы, пористость, толщину и состав адсорбционных слоев и пленок и т. д.

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Оптическая микроскопия имеет предел разрешения  $0,5 \cdot 10^{-6}$  м (500 нм)

Принцип метода ультрамикроскопии состоит в том, что, используя обычный оптический микроскоп, изменяют способ освещения объекта. Вместо проходящего света применяют боковое освещение мощным пучком света.

При таких условиях частицы дисперсной фазы кажутся светящимися точками на темном фоне, которые видны, даже если диаметр частиц много меньше разрешающей силы микроскопа, то есть до 2-3 нм.

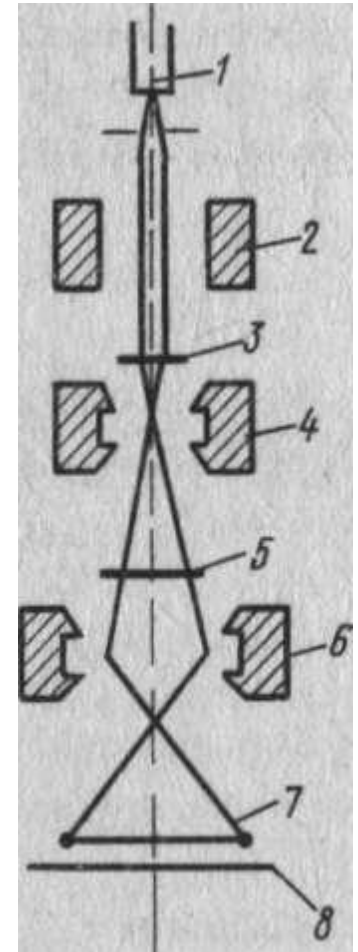


Щелевой ультрамикроскоп

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

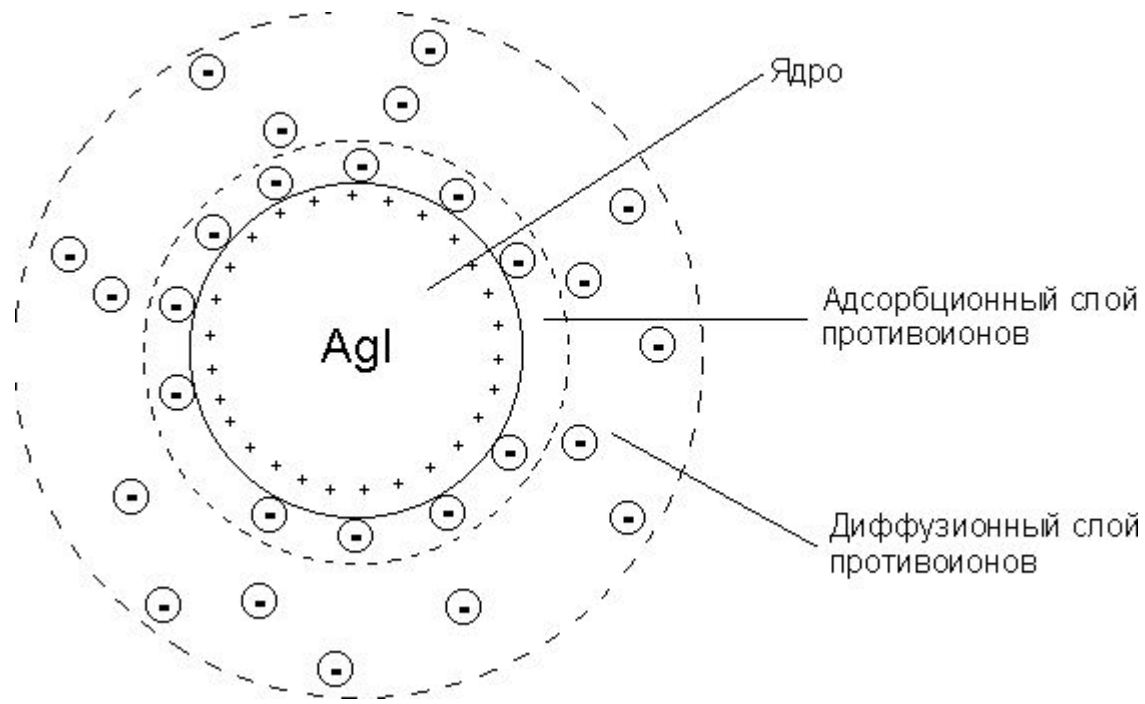
**Электронная микроскопия** является одним из наиболее совершенных методов определения размера и формы коллоидных частиц. Электронный микроскоп позволяет увидеть отдельные коллоидные частицы, крупные макромолекулы и их структуру.

Разрешающая способность электронных микроскопов очень велика и составляет теоретически 0,143 нм, практически можно достигнуть 0,2 нм.



# ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

на границе раздела коллоидных частиц и дисперсионной среды  
происходит образование двойного электрического слоя (ДЭС)



# ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Образование двойного слоя ионов приводит к появлению определенных электрических потенциалов на границе раздела твердой и жидкой фаз.

Ионы **первого слоя** (внутренней обкладки), фиксированные на твердой поверхности, придают этой поверхности свой знак заряда и создают на ней так называемый поверхностный или  **$\varphi$ -потенциал**.

Знак  $\varphi$ -потенциала совпадает со знаком заряда потенциалобразующих ионов.

Величина  $\varphi$ -потенциала пропорциональна числу зарядов этих ионов на поверхности частиц.



# ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Второй потенциал, характеризующий двойной слой ионов, называют электрокинетическим или  **$\zeta$ -потенциалом** (*дзета-потенциалом*).

Он представляет собой электрический потенциал в двойном слое на границе между частицей, способной к движению в электрическом поле, и окружающей жидкостью.

$\zeta$ -потенциал является потенциалом поверхности скольжения.

Однако в двойном электрическом слое точное расстояние от твердой поверхности до поверхности скольжения неизвестно.

Поскольку электрокинетический потенциал относится к коллоидной частице и обуславливает ее подвижность в электрическом поле, величина этого потенциала может быть измерена экспериментально по скорости движения частиц.

# ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

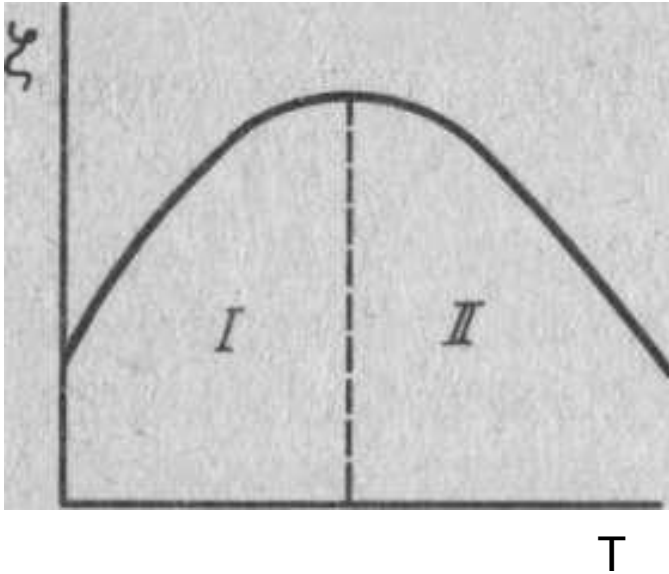
Электрокинетический потенциал является частью  $\varphi$  -потенциала и всегда меньше, чем  $\varphi$  -потенциал.

Благодаря наличию  $\zeta$  -потенциала на границах скольжения всех частиц дисперсной фазы возникают одноименные заряды и электростатические силы отталкивания противостоят процессам агрегации.

$\zeta$  -потенциал является одним из основных факторов агрегативной устойчивости гидрофобных зольей.

Величина и знаки  $\varphi$  - и  $\zeta$  -потенциалов могут изменяться под влиянием внешних воздействий (электролитов, разведения, повышения температуры).

# ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ



С повышением температуры увеличивается кинетическая энергия противоионов и часть их переходит из адсорбционного в диффузный слой. Увеличивается его толщина и  $\zeta$ -потенциал; устойчивость золя возрастает.

При дальнейшем повышении температуры начинается отрыв ионов от внутренней обкладки ДЭС, часть отрывается и переходит в раствор. Это приводит к понижению  $\zeta$ -потенциала. Устойчивость золя также понижается.

# ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

## Электрокинетические явления

Это эффекты, связанные с

- относительным движением двух фаз под действием постоянного электрического поля,
- возникновением разности потенциалов при относительном смещении двух фаз, на границе между которыми существует двойной электрический слой.

**Основаны** на взаимосвязи между электрическими и кинетическими свойствами дисперсных систем.

**Подразделяют** на:

- прямые - явления, которые возникают под действием внешнего электрического поля (**электрофорез и электроосмос**)
- обратные - явления, в которых при механическом перемещении одной фазы относительно другой возникает электрический потенциал (**потенциал протекания и потенциал седиментации**).

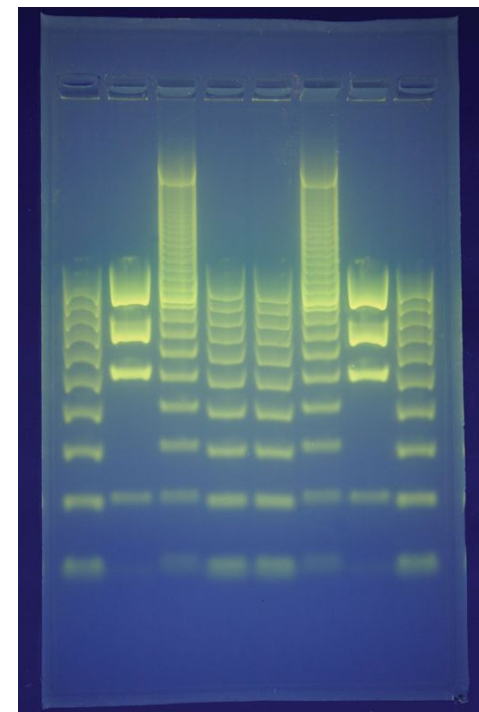
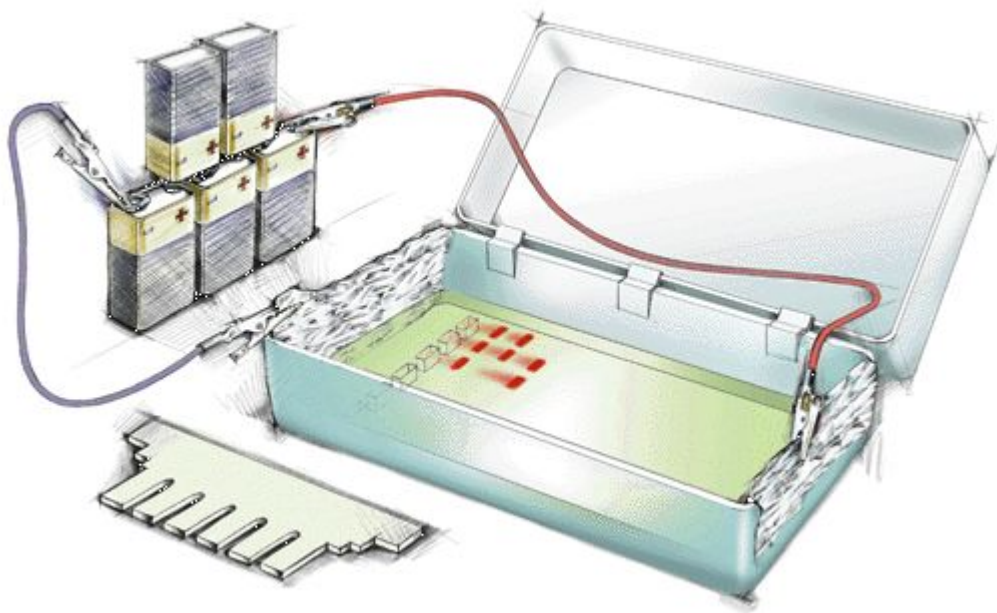
# ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

**Электрофорез** был открыт Ф. Ф. Рейссом (1808).

*Электрофорез* - явление перемещения частиц дисперсной фазы в постоянном электрическом поле

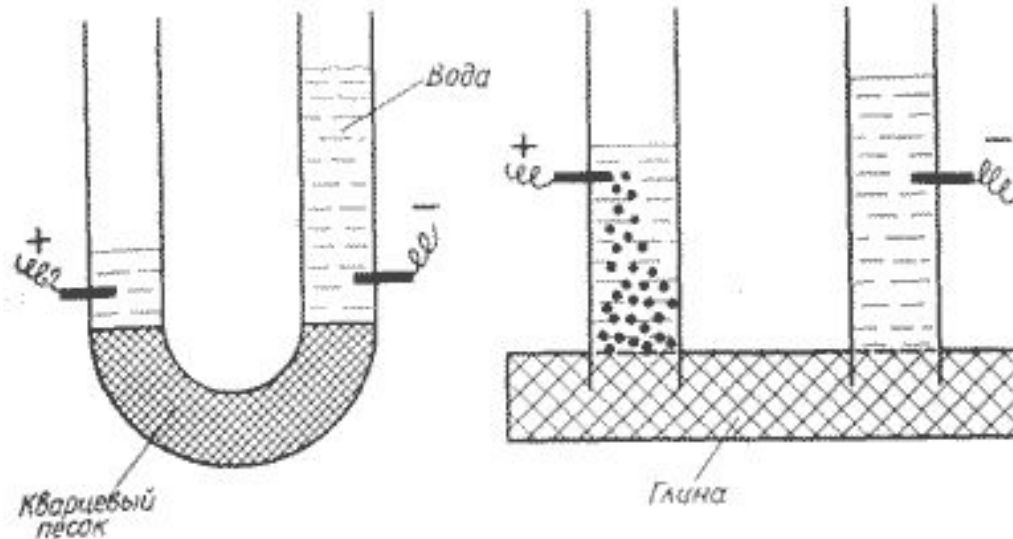


# ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ



# ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

*Электроосмос* - явление перемещения дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы в постоянном электрическом поле



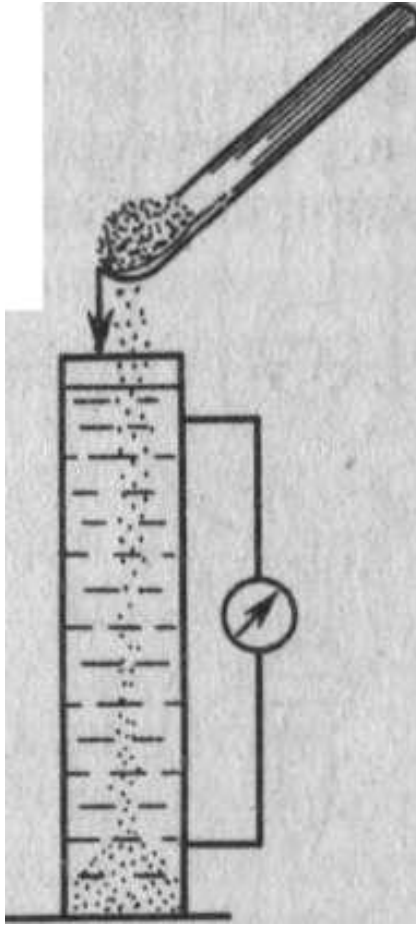
# ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

## Электроосмос используют:

- для обезвоживания пористых тел - при осушке стен зданий, сыпучих материалов;
- для пропитки материалов;
- электроосмотическое фильтрование;
- нанесение покрытий на детали сложной конфигурации;
- для покрытия катодов электроламп, полупроводниковых деталей, нагревателей;
- для фракционирования полимеров, минеральных дисперсий, для извлечения белков, нуклеиновых кислот;
- лекарственный электрофорез - метод введения в организм через кожу или слизистые оболочки лекарственных средств.



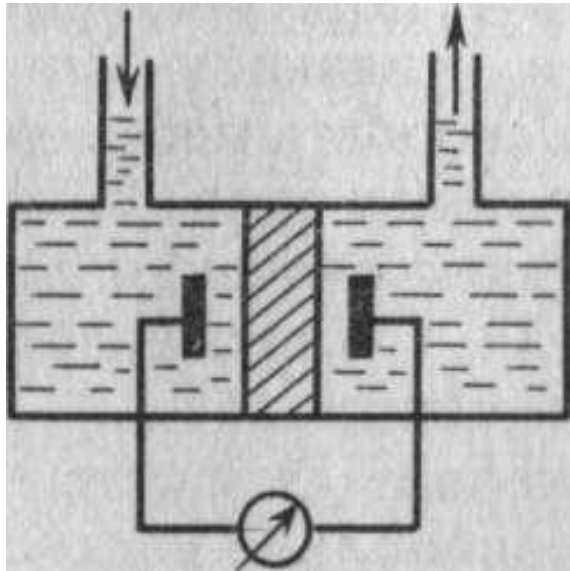
# ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ



Явление, обратное электрофорезу и названное *потенциалом седиментации*, было открыто Дорном (1878).

При оседании частиц суспензии кварца под действием силы тяжести возникает разность потенциалов между уровнями разной высоты в сосуде

# ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ



Позже Квинке (1859) обнаружил явление, обратное электроосмосу и названное *потенциалом протекания*.

При течении жидкости под давлением через пористую диафрагму возникает разность потенциалов.

# УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Лиофобные коллоиды обладают высокой поверхностной энергией и являются термодинамически неустойчивыми

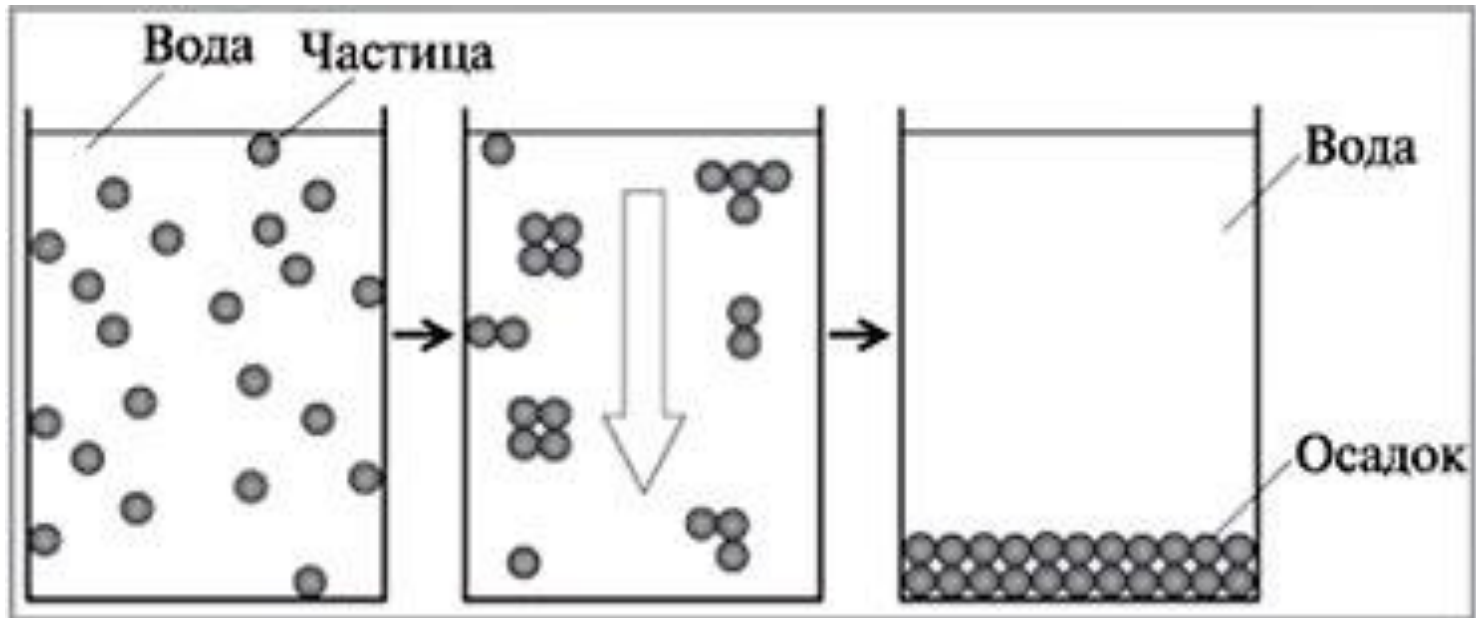
## **Виды устойчивости коллоидных систем:**

*Агрегативная устойчивость* – обусловлена снижением поверхностной энергии системы благодаря наличию на поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя и наличием кинетических препятствий для коагуляции в виде электростатического отталкивания частиц дисперсной фазы, имеющих одноименный электрический заряд.

*Седиментационная устойчивость* – обусловлена размерами частиц и способностью их к оседанию под действием силы тяжести

Это делает возможным самопроизвольный процесс уменьшения степени дисперсности дисперсной фазы (т.е. объединение частиц в более крупные агрегаты) – *коагуляцияю зелей*.

# УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ



# УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

## Коагуляция лиофобных коллоидов

Коагуляция зольей может быть вызвана различными факторами: прибавлением электролитов, нагреванием или замораживанием, механическим воздействием и т.д.

Для коагуляции зольей электролитами установлен ряд эмпирических закономерностей.

1. Для начала коагуляции золя необходима некоторая минимальная концентрация электролита, называемая *порогом коагуляции*  $\gamma$ .
2. *Коагулирующим действием* обладает тот из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц, 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.

# УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

## Коагуляция лиофобных коллоидов

**3.** В рядах неорганических ионов с одинаковыми зарядами *коагулирующее действие* возрастает с уменьшением гидратируемости ионов; 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 зольных электролитами, всегда присутствуют ионы, вызвавшие коагуляцию.

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

# УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

## Механизм и кинетика коагуляции зольей электролитами

При добавлении к золю раствора электролита имеющееся *равновесие адсорбции – десорбции* между противоионами адсорбционного и диффузного слоев *смещается в сторону адсорбции* вследствие увеличения в дисперсионной среде концентрации ионов, имеющих заряд, противоположный заряду ядра.

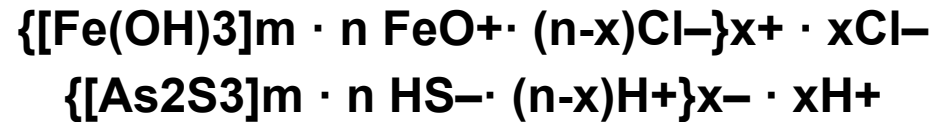
Адсорбция дополнительного числа противоионов приводит к уменьшению заряда коллоидных частиц, уменьшению числа противоионов диффузного слоя (уменьшению толщины ДЭС) и, следовательно, к снижению агрегативной устойчивости золя. При достижении некоторого предельного значения заряда коллоидные частицы получают возможность сближения и объединения в более крупные агрегаты за счет ван-дер-ваальсовых сил; иными словами, происходит коагуляция золя.

Очевидно, что, поскольку при адсорбции многозарядных противоионов заряд коллоидной частицы уменьшается быстрее, чем при адсорбции того же числа однозарядных противоионов; адсорбируемость неорганических ионов с увеличением их заряда также возрастает. Следствием этого и является тот факт, что величина порога коагуляции для неорганических ионов будет тем меньше, чем больше заряд иона-коагулянта

# УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

## Взаимная коагуляция зольей

Коагуляция зольей может быть вызвана его взаимодействием с другой зольей, частицы которой имеют противоположный заряд. Так, смешение зольей гидроксида железа, частицы которого имеют положительный заряд, с отрицательно заряженной зольей сульфида мышьяка приводит к их взаимной коагуляции:



Взаимная коагуляция коллоидных систем может наблюдаться и тогда, когда частицы зольей имеют одноименный заряд; в этом случае причиной потери устойчивости одного из зольей является сильная специфическая адсорбция иона – стабилизатора данной системы поверхностью коллоидных частиц другой системы.



# УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

## Старение золей и пептизация

Термодинамическая неустойчивость лиофобных коллоидных систем является причиной старения золей – самопроизвольной коагуляции (автокоагуляции) золей.

Автокоагуляция золей происходит значительно медленнее, чем коагуляция электролитами; так, золи золота могут сохраняться без видимых изменений десятилетиями. Одной из основных причин старения золей является медленно совершающийся процесс перекристаллизации вещества ядра.

*Пептизацией* (дезагрегацией) называется процесс расщепления коагулировавшего золя (коагулята) на первичные частицы – процесс, противоположный коагуляции. Пептизация возможна лишь тогда, когда структура частиц в коагуляте не изменена по сравнению с первоначальной (т.е. когда еще не произошло полного сращивания частиц и они слабо связаны друг с другом). Различают непосредственную и опосредованную пептизацию.