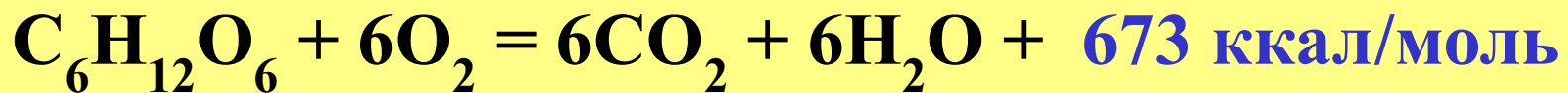


# Коллоидная химия



Большинство химических реакций связано с физическими явлениями ( выделение тепла, света, возникновение разности потенциалов и т.п.)



В этой реакции выделяется энергия ( за счет которой и существуют живые организмы)



А для проведения этой реакции, напротив, необходимо затратить энергию

**Физическая химия – наука, которая исследует взаимосвязь химических процессов и физических явлений, сопровождающих эти процессы .**

# КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

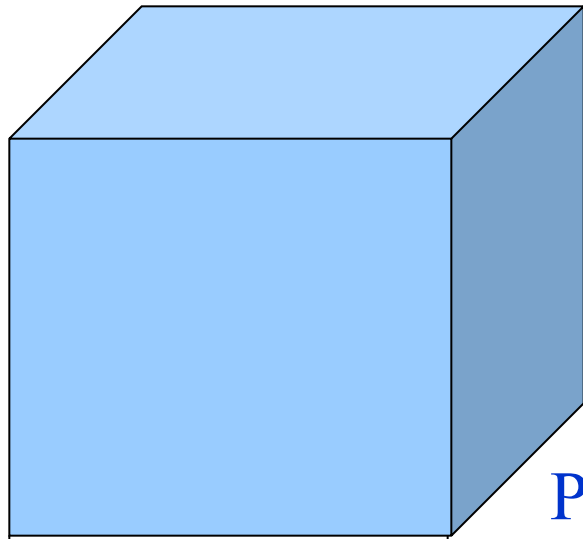
**Макроско-  
пические  
объекты**

**Частицы размером  
 $10^{-5} - 10^{-7}$  см  
(т.е. от 1 до 100  
нанометров)**

**молекулы,  
атомы,  
ионы**

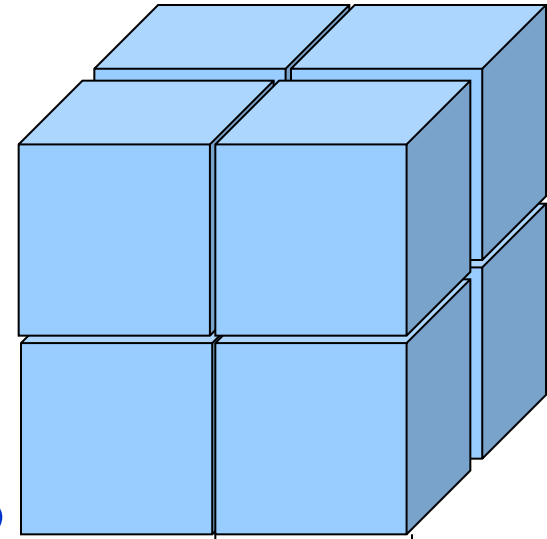
объекты коллоидной химии отличаются от объектов  
других наук двумя признаками :  
**гетерогенностью и дисперсностью**

Плотность вещества куба =  $1\text{г}/\text{см}^3$



Ребро =  $1\text{см}$

Разрежем каждую  
грань пополам



$0,5\text{см}$

Объем куба =  $1\text{см}^3$

Масса куба =  $1\text{г}$ .

Площадь грани =  $1\text{см}^2$

Суммарная площадь

на  $1\text{г}$ . т.е.  $S_0 = 6\text{см}^2$

Суммарный объем =  $1\text{см}^3$

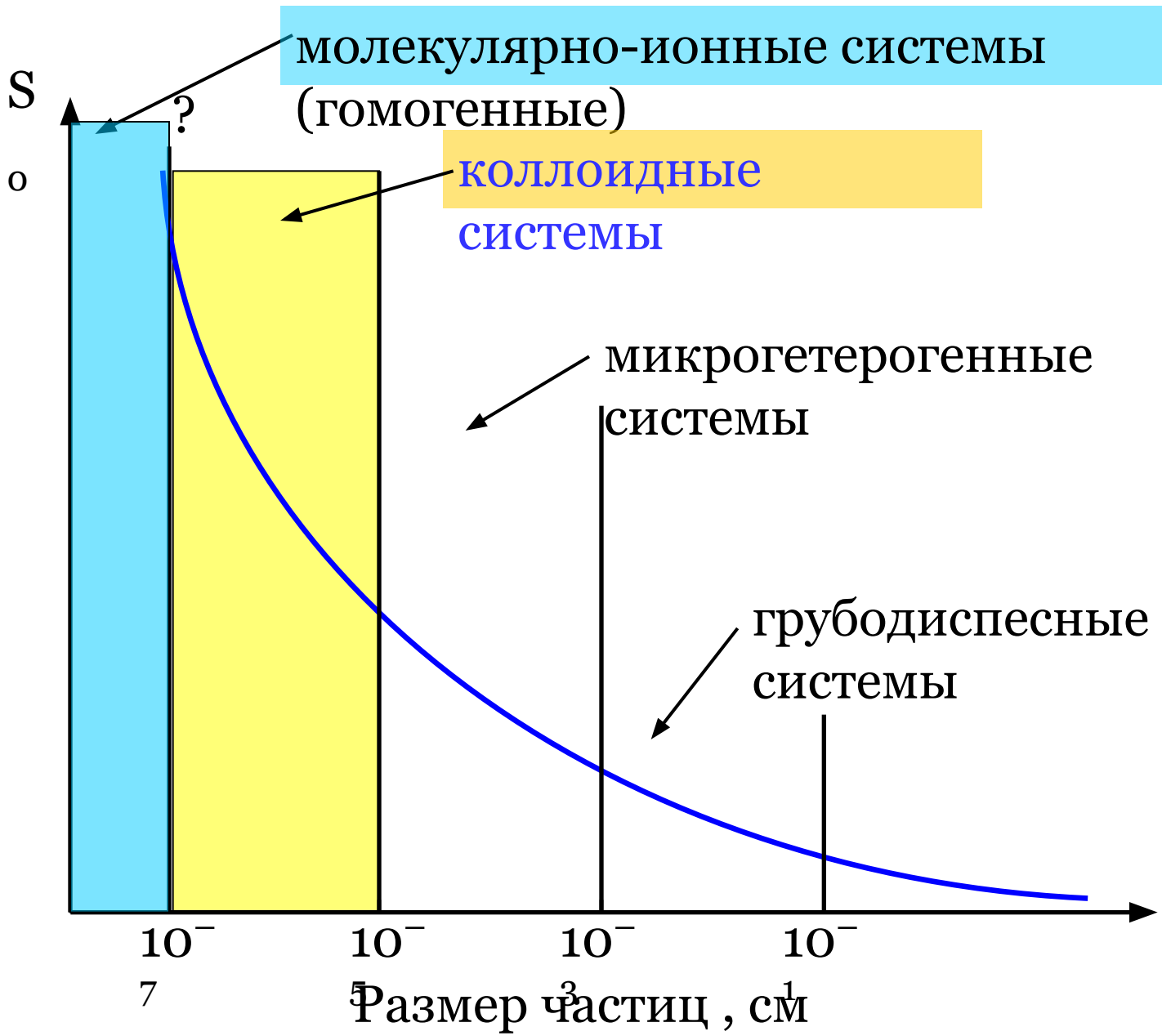
Суммарная масса =  $1\text{г}$

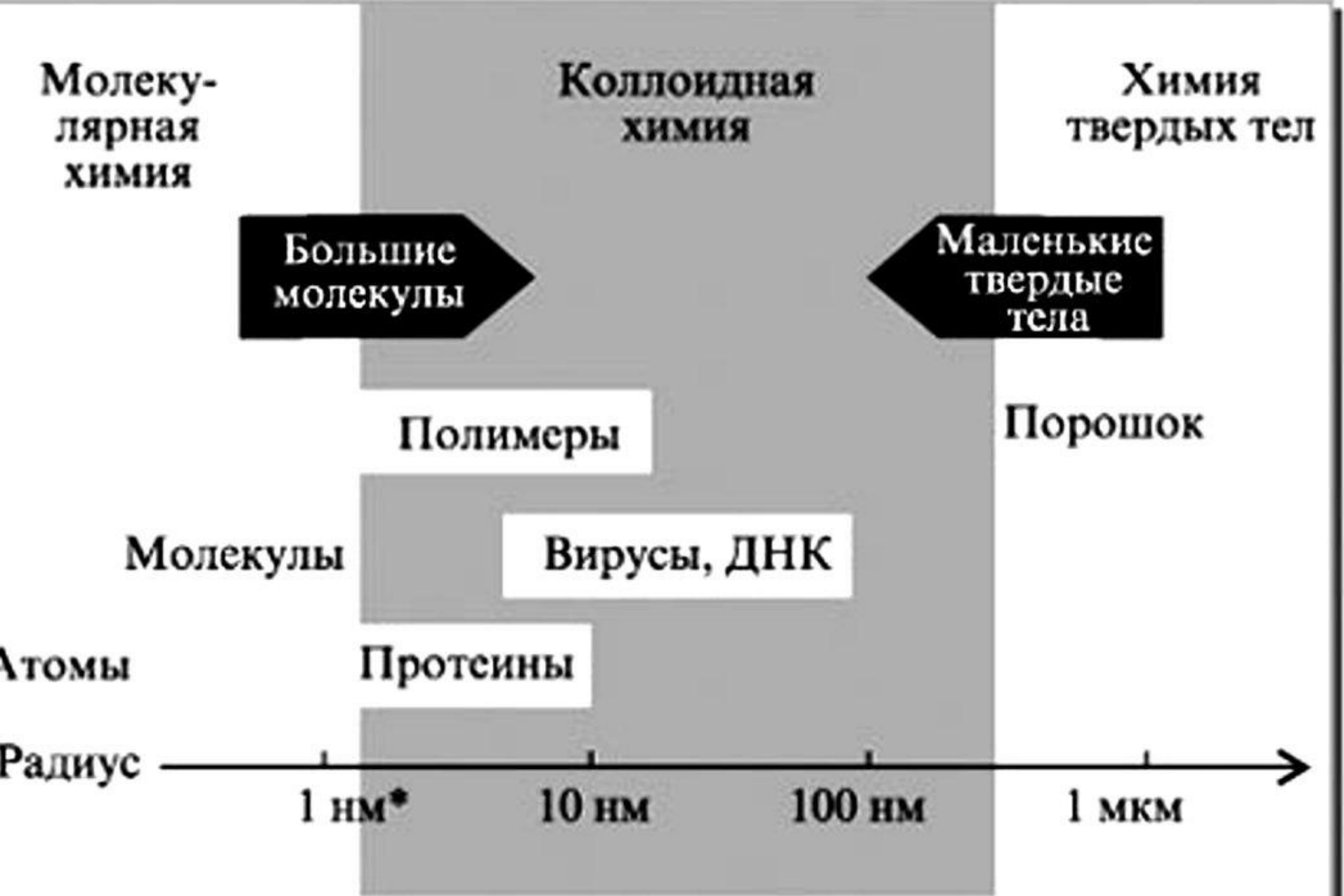
Площадь грани =  $0,25\text{см}^2$

Суммарная площадь

на  $1\text{г}$ , т.е.  $S_0 = 0,25 * 6 * 8 = 12\text{см}^2$

А если разрезать каждую грань на  $2$ ,  
а на миллион частей и сделать ребро кубика =  $10^{-6}\text{см}$ ,  
то величина  $S_0$  составит  $600\text{м}^2$

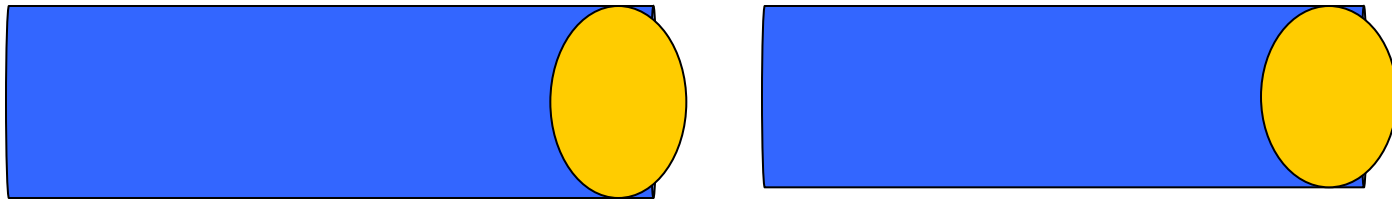




\* 1 нм (нанометр) =  $10^{-9}$  м.



Возьмем стержень поперечным сечением  $1\text{см}^2$   
и разорвем его пополам



В результате мы получим  $2\text{см}^2$  новой поверхности  
раздела фаз.

Если обозначить, что  $\sigma$  – энергия, необходимая для  
создания  $1\text{см}^2$  новой поверхности,  
то энергия, затраченная на разрыв стержня равна  $2\sigma$ .

Вопрос : **куда же делась затраченная нами энергия ?**

Ведь согласно I началу термодинамики она не может  
исчезнуть, а может только перейти в другую форму.

Действительно, эта энергия осталась на образовавшейся новой поверхности в виде свободной энергии Гиббса ( или Гельмгольца).

$$F^S = \sigma * s .$$

$$(B.I) \quad dG = - S*dT + V*dP + \sigma*ds + \sum_i \mu_i*dn_i + \varphi*dq$$

↑  
тепловая
↑  
механическая
↑  
поверхностная
↑  
химическая
↑  
электрическая

где : **G** - энергия Гиббса ; **S** – энтропия ; **T** – температура ;  
**V** – объем ; **P** – давление ; **σ** - поверхностное натяжение ;  
**s** – площадь поверхности ; **μ<sub>i</sub>** - химический потенциал ;  
**n<sub>i</sub>** - число молей компонента ; **φ** - электрический потенциал ;  
**q** – количество электричества

**Коллоидная химия - это физикохимия  
 поверхностных явлений  
 и гетерогенных высокодисперсных систем.**



# Принципы классификации дисперсных систем :

1) по агрегатному состоянию :

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Тип системы
Газ	Газ Жидкость Твёрдое тело	Гомогенная Туман Аэрозоли, смерч
Жидкость	Газ Жидкость Твёрдое тело	Пены Эмульсии Суспензии (золи)
Твёрдое тело	Газ Жидкость Твёрдое тело	Пемза, пенопласт Опал Рубиновое стекло



**Туман**



**Смерч**

# Эмульсии

- Примерами наиболее известных эмульсий являются молоко и нефть.





**Цветные стекла**

Наиболее частый тип дисперсных систем – это **суспензии**, а если при этом частицы твердой фазы имеют коллоидные размеры, такие суспензии называют **золями**.

## 2) по структуре :

а) свободно — дисперсные ; б) связно — дисперсные

## 3) по степени дисперсности :

Грубодисперсные  
системы

Коллоидно  
-дисперсные  
системы

Молекулярно-  
ионные  
системы

более  $10^9$  атомов

$10^9 - 10^3$  атомов

менее  $10^3$  атомов

## 4) по межфазному взаимодействию :

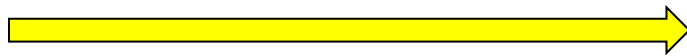
а) лиофильные ; б) лиофобные

# КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

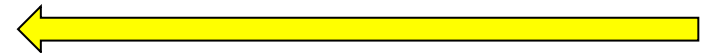
Макроско-  
пические  
объекты

Частицы  
размером  
 $10^{-5}$ —  $10^{-7}$  см  
(т.е. от 1 до 100  
нанометров)

молекулы,  
атомы,  
ионы



Диспергирование



Конденсация

механические  
Методы диспергирования

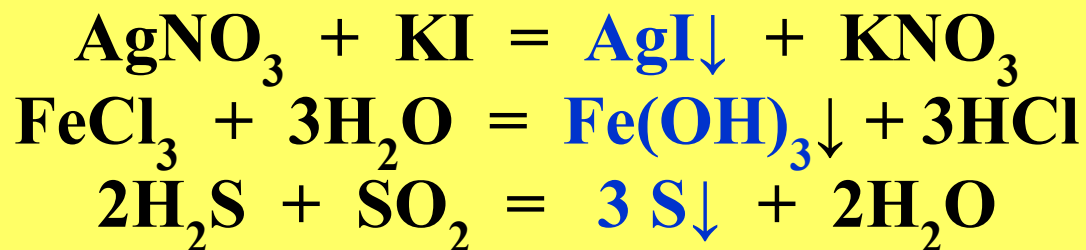
электрические

ультразвуковые

Методы конденсации  
физические

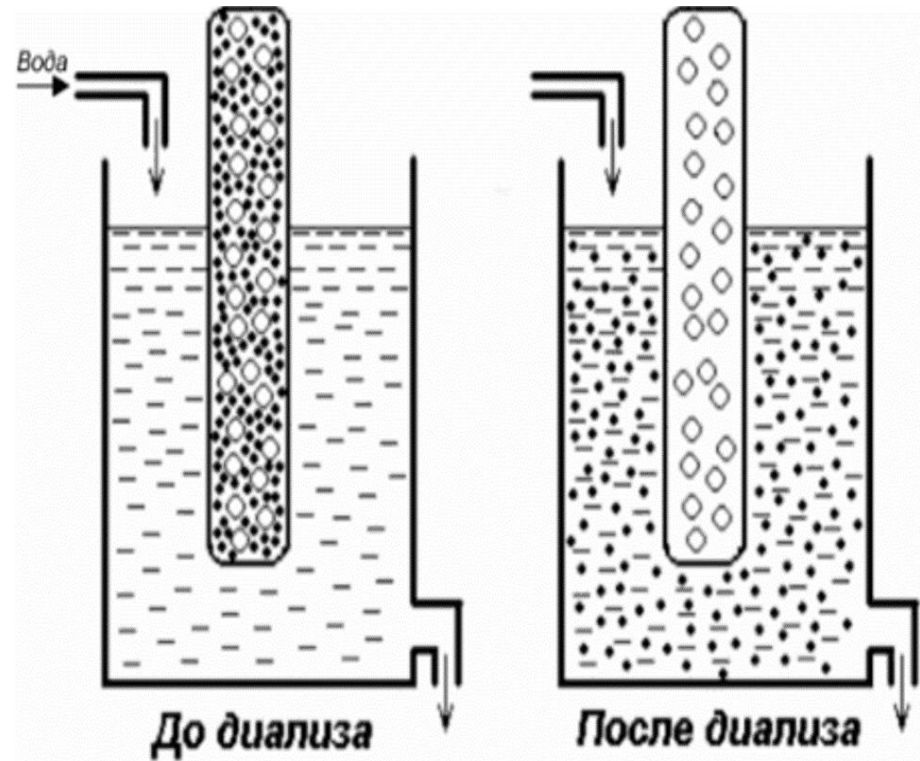
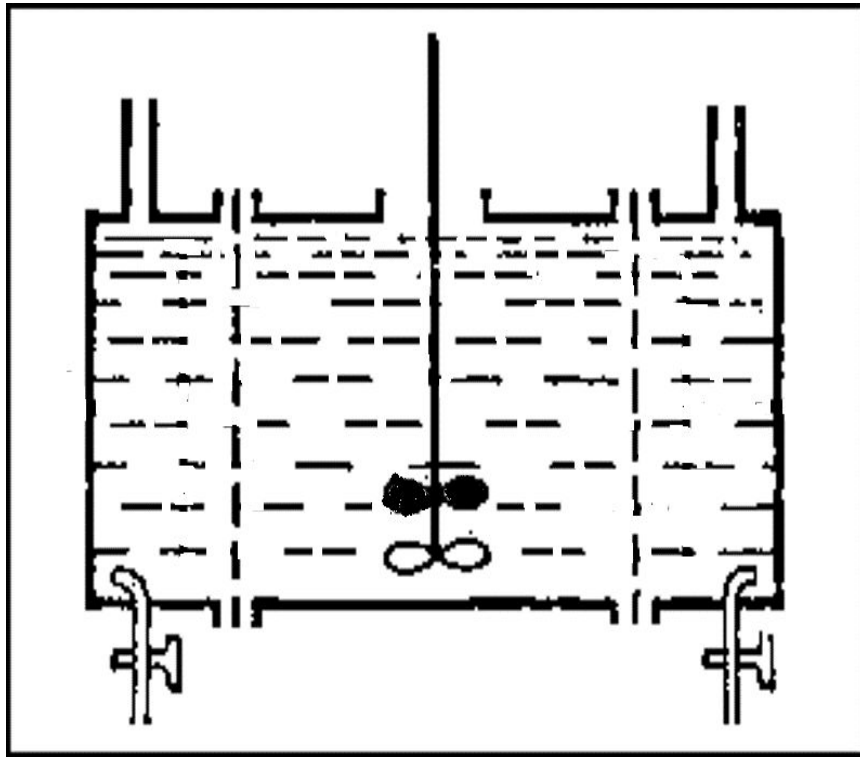
химические

Химические реакции, приводящие к образованию дисперсных систем.





# Методы очистки дисперсных систем от электролитов — это диализ и электродиализ



# Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.

Некоторые физические свойства разбавленных растворов зависят не от их химического состава, а от числа кинетических единиц (молекул или ионов) в единице объема. Такие свойства принято называть **коллигативными** (от латинского слова “*colligatus*”, что означает “**собирать**”).

К коллигативным свойствам относятся : понижение давления пара над раствором, изменение температур замерзания и кипения растворов, осмотическое давление.

Эти свойства были хорошо известны для истинных растворов и объяснены на основе молекулярно-кинетической теории , которая изучает законы самопроизвольного движения молекул .

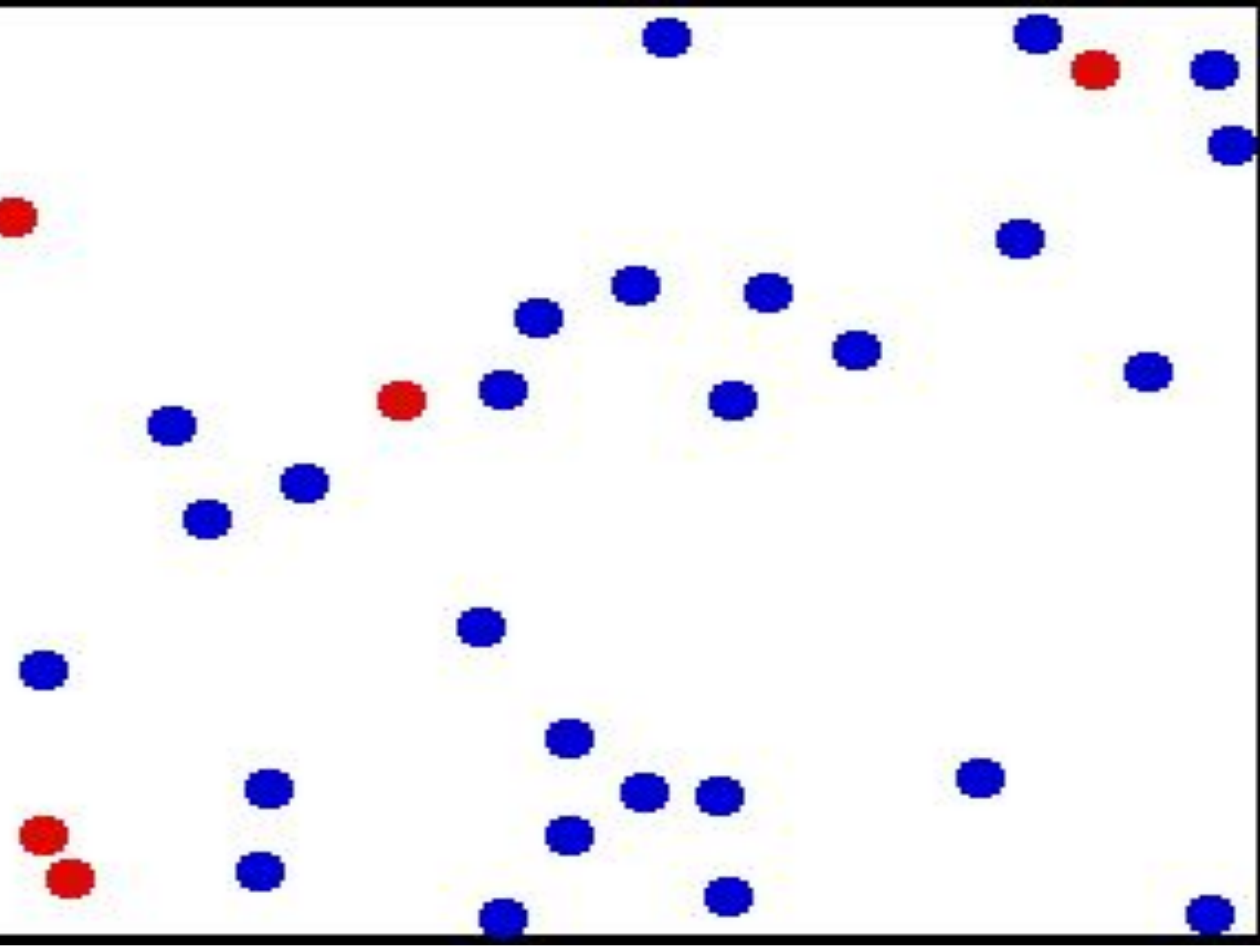
С открытием коллоидного состояния вещества возник вопрос — характерны ли эти свойства для частиц , занимающих промежуточное положение между более крупными объектами ( практически неподвижными в отсутствие внешних воздействий ) и вечно движущимися молекулами ?

Тем более , что до середины XIX века этих свойств у коллоидных растворов и не обнаруживали.

Решающий сдвиг во взглядах на этот вопрос произошел после открытия в 1827 г английским ботаником Р.Броуном непрерывного беспорядочного движения частиц в водной суспензии цветочной пыльцы , которое было названо **броуновским движением** .

Довольно быстро было установлено , что это движение никак не связано с процессами жизнедеятельности , с действием электрических сил или конвекцией , а вызвано беспорядочными ударами молекул дисперсионной среды о частицы дисперсной фазы .

Для частиц , более крупных , чем коллоидные , в связи с большей их инерцией , вместо перемещения наблюдаются лишь малозаметные колебания .



Дело в том, что в середине XIX века высказывались серьезные сомнения в самом существовании молекул (на том только основании, что их никто не видел)

Теоретические расчеты Эйнштейна и Смолуховского, связавшие величину среднего квадратичного сдвига частицы  $\Delta x^2$  с коэффициентом диффузии, привели к созданию статистической теории броуновского движения и **подтвердили правильность молекулярно-кинетической теории** и статистический характер второго начала термодинамики, которое не применимо к отдельной частице, поскольку оно является вероятностным законом, но применимо к системе в целом.

**Диффузией** называется процесс самопроизвольного выравнивания концентраций в системе ,



приводящий к установлению одинаковых значений химического потенциала каждого компонента во всех элементах объема системы.

Явление диффузии необратимо и она протекает до полного выравнивания концентраций, т.к. хаотическому распределению частиц соответствует максимальная энтропия системы.

Перенос массы вещества в результате диффузии описывается первым законом Фика :

$$( \text{III.2} ) \quad dn_i = - D \cdot s \cdot dt \cdot dc/dx , \text{ где :}$$

$n_i$  – число молей продиффундировавшего компонента ;  $s$  – площадь , через которую идет диффузия ;  $t$  – время диффузии ;  $dc/dx$  – градиент концентрации ;

**$D$  – коэффициент диффузии** , численно равный количеству вещества, прошедшего через единицу площади в единицу времени при градиенте концентраций, равном единице (знак “—” означает , что диффузия идет в сторону уменьшения химического потенциала ).



Эйнштейн вывел уравнение

$$( \text{III.3} ) : \mathbf{D} = \mathbf{RT} / 6\pi\eta r N_A ,$$

из которого следует , что коэффициент диффузии прямо пропорционален температуре  $T$  и обратно пропорционален вязкости среды  $\eta$  и радиусу частиц  $r$ .

Коэффициент диффузии для молекул и ионов имеет порядок  $10^{-5}$ , а для коллоидных частиц  $10^{-7}—10^{-9}$   $\text{см}^2/\text{с}$  .

Для величины среднего квадратичного сдвига частицы в броуновском движении теория Эйнштейна –

Смолуховского предлагает уравнение :

$$( \text{III.4} ) \quad \Delta x^2 = \mathbf{RTt} / 3\pi\eta r N_A$$

Сопоставляя два последних уравнения , находим :

$$( \text{III.5} ) \quad \Delta x^2 = \mathbf{2Dt} , \text{ т.е. величина среднего сдвига частицы пропорциональна } \sqrt{t} .$$

Из уравнения (III.5) видно , что можно воспользоваться измерениями величины среднего сдвига частицы для того , чтобы определить коэффициент диффузии . С другой стороны , зная величины  $D, T$  и  $\eta$  , можно определить молекулярную массу ВМС.

Считая , что макромолекула имеет сферическую форму и зная плотность вещества  $\rho$  , можно сначала , из уравнения (III.3) , определить радиус :

$$r = RT / 6\pi\eta DN_A ,$$

а затем и молекулярную массу ВМС :

$$M_r = 4/3 \pi r^3 \rho N_A .$$

**Осмозом** называется явление массопереноса растворителя через полупроницаемую мембрану из разбавленного раствора в раствор более высокой концентрации. В качестве полупроницаемой мембраны используют пленку, которая пропускает обычные молекулы, но задерживает большие молекулы и частицы коллоидного размера.

В простейшем случае с одной стороны мембраны находится раствор, а с другой – чистый растворитель.

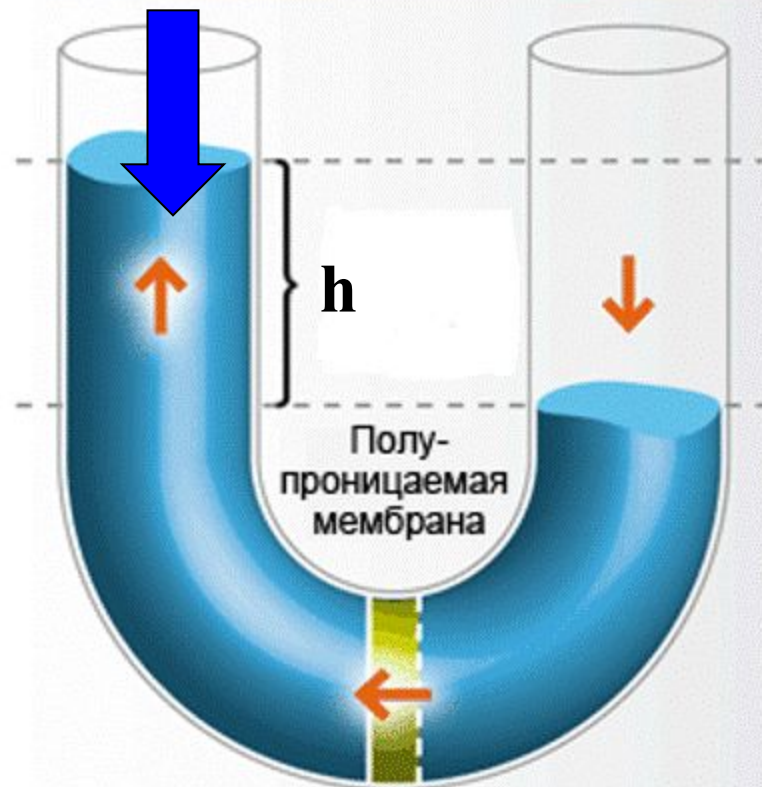
За счет диффузии молекулы **растворителя** стремятся перейти в раствор, где их концентрация меньше. При этом объем раствора увеличивается

Давление, которое необходимо создать со стороны раствора, чтобы приостановить осмос, называется **осмотическим давлением**.

До



После



красной стрелкой указано  
направление диффузии  
растворителя

синей стрелкой указано  
направление гидростатического  
давления

$h$  — высота подъема жидкости,  
необходимая для остановки осмоса

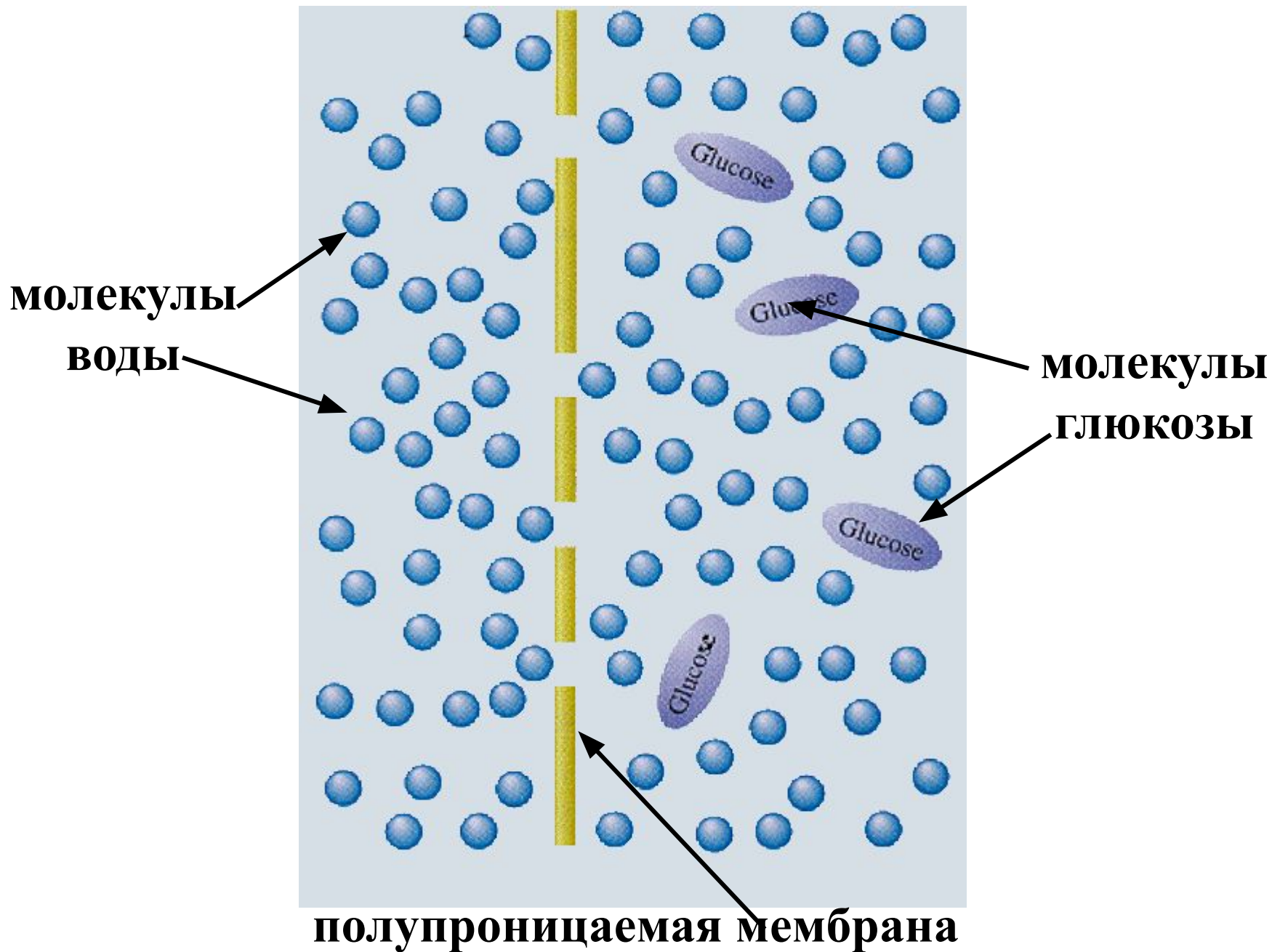
Процесс перехода растворителя в раствор самопроизволен, но обратный процесс самопроизвольно осуществляться не может, поэтому для разделения раствора на растворитель и растворенное вещество следует затратить работу. Если в сосуде с раствором увеличить давление, то растворитель начнёт переходить через мембрану в обратном направлении. Этот процесс называется **обратным осмосом**, его используют, например, для опреснения морской воды.

# Схема обратного осмоса



**Красной стрелкой указано внешнее давление.  
Синей стрелкой указано направление  
течения воды через мембрану**

# Осмоз



Понятно, что через полупроницаемую мембрану не могут проходить частицы коллоидного размера и большие молекулы, например, молекулы сахарозы.

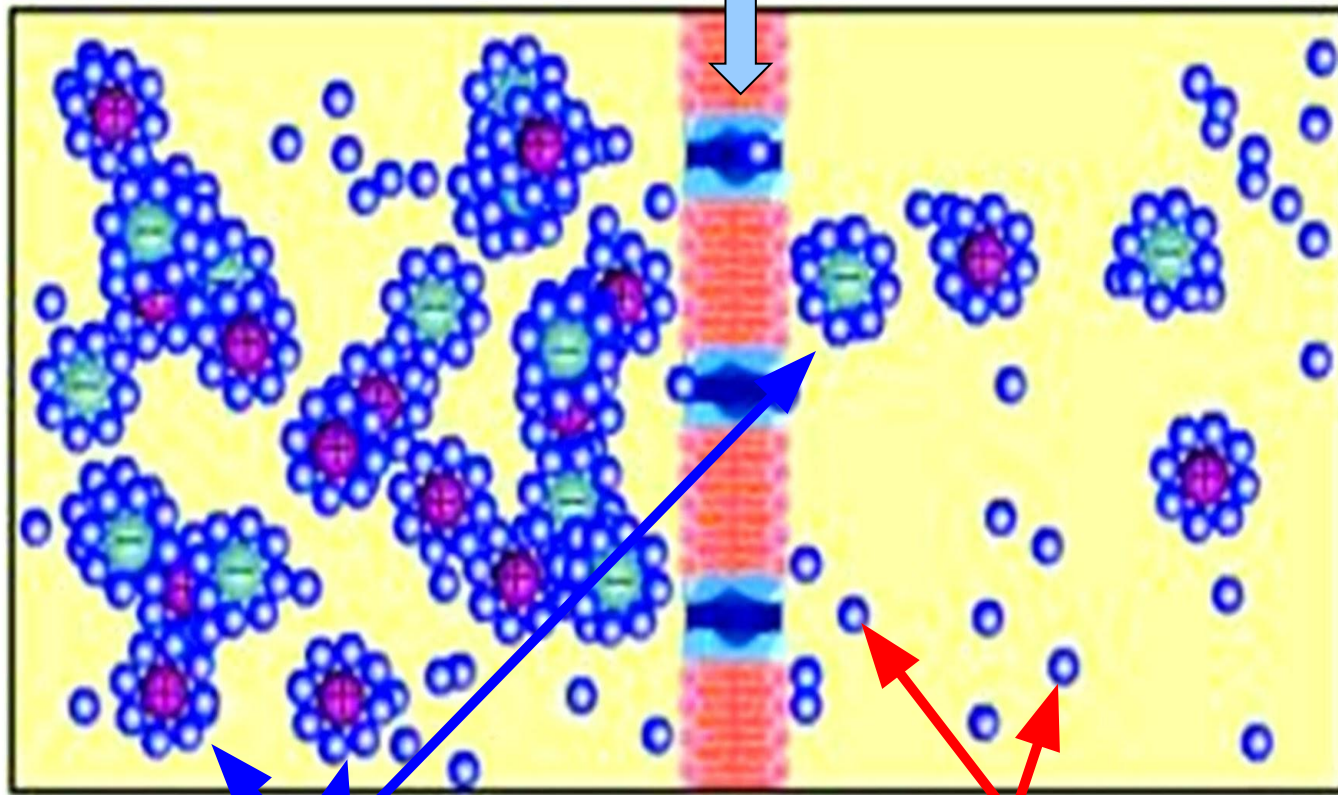
Но явление осмоса наблюдается и в случае растворов обычных электролитов, таких как  $KCl$ ,  $Na_2SO_4$  и др.

*Почему через полупроницаемую перегородку проходят молекулы воды и не проходят ионы натрия или калия, значительно меньшие по размерам?*

**Ответ совсем простой и он понятен из следующего слайда.**



**полупроницаемая мембрана**



**гидратированные ионы**

**молекулы  
растворителя**

**Ионы** окружены **гидратными** оболочками, где **содержится по 4–8 молекул воды**, и такое сложное образование **значительно превышает** по размеру простые молекулы воды и **не может проходить** через мембрану.

Осмоз и осмотическое давление имеют огромное значение в биологических явлениях, т. к. оболочки клеток биологических тканей являются полупроницаемыми перегородками. Вследствие осмоса вода и питательные растворы поднимаются из почвы по корням и далее по стволу растения на значительную высоту.

Осмотическое давление внутри живых клеток обуславливает прочность и упругость тканей, и благодаря ему осуществляется солевой обмен живой ткани с окружающей средой ; идеальной полупроницаемой мембраной является протоплазма клеток..

Два раствора , имеющие одинаковое осмотическое давление , называются **изотоническими** растворами .

Плазма крови , в которой взвешены эритроциты , является **изотонической с жидкостью** , находящейся внутри эритроцитов и других клеток организма .

Когда в организм необходимо в терапевтических целях ввести водные **лекарственные растворы**, то они должны **быть изотоническими с плазмой крови** .

Осмотическое давление жидкостей организма человека равно осмотическому давлению 0,85% - ного раствора хлорида натрия, (так называемый **физиологический раствор**) и поддерживается постоянным за счет работы почек, удаляющих избыток воды или солей .

Если эритроциты поместить в **физиологический раствор**, имеющий осмотическое давление, одинаковое с кровью, они не изменяют свой объем.

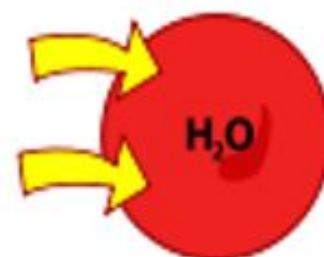
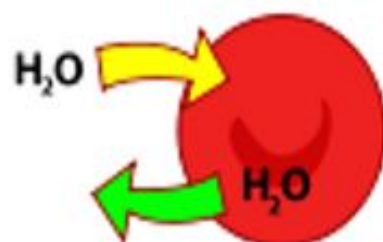
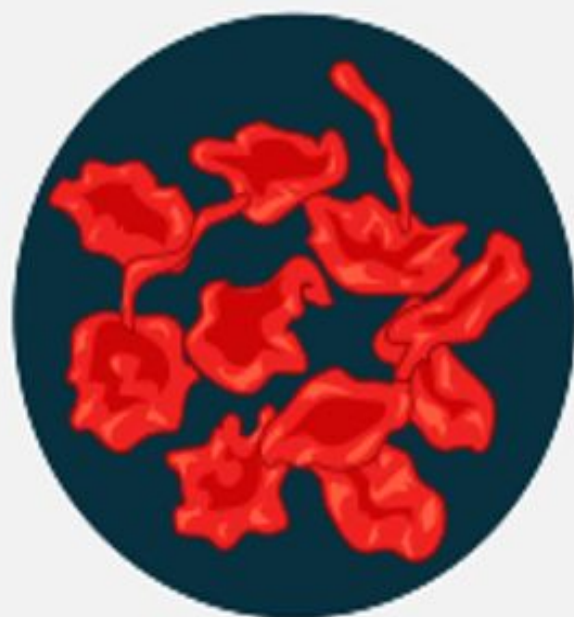
В **гипертоническом** растворе, осмотическое давление которого выше осмотического давления крови, эритроциты сморщиваются, так как вода выходит из них в раствор.

В **гипотоническом** растворе с более низким осмотическим давлением, чем давление крови, эритроциты набухают в результате перехода воды из раствора в клетку.

Гипертонический

Изотонический

Гипотонический



В Черном море, из-за его низкой солености, не водятся каракатицы и кальмары, рыба-меч и рыба-шар, морские звезды и морские ежи — проплыть или проползти через Босфор из Мраморного моря в Черное они могут, а вот выжить там, а тем более принести потомство — нет.

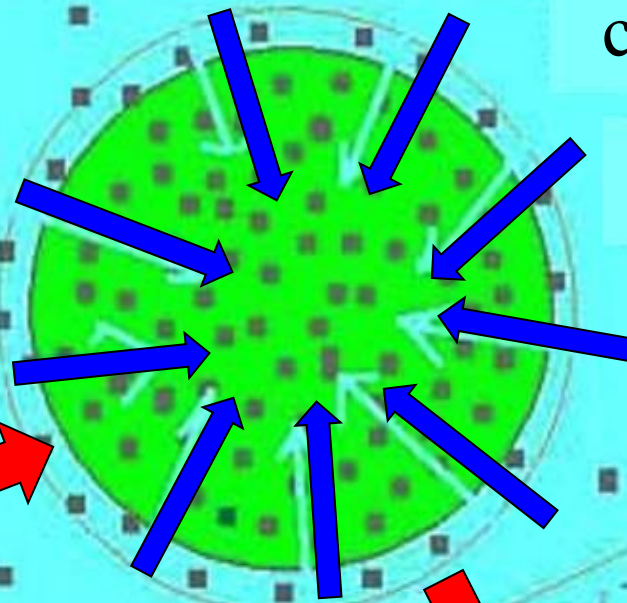
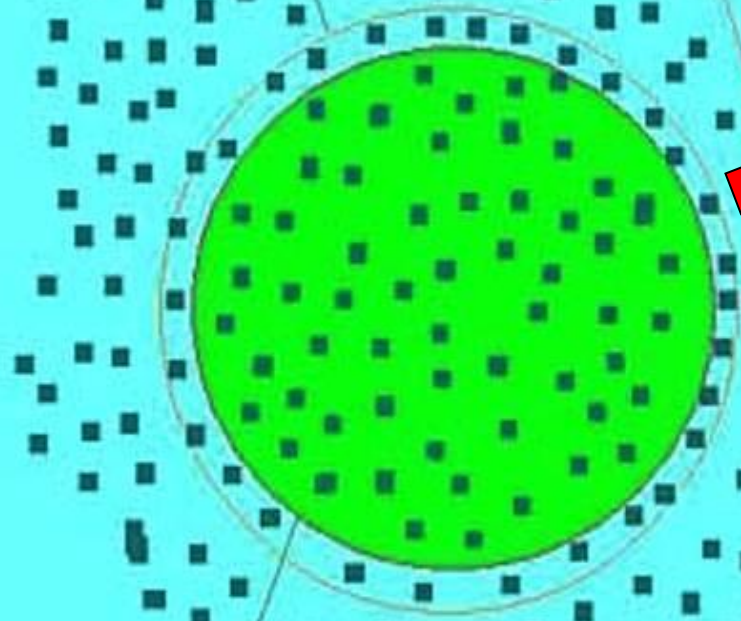
А гибнут икринки морских животных в Черном море из-за осмоса : концентрация соли в икринке – близка к океанической, а соленость вокруг – в два раза меньше. Вода устремляется в сторону большей концентрации соли, т.е. внутрь клетки.



Клетка - икринка сначала разбухнет, а потом — лопнет.

Поэтому морские ежи и рыба-меч могут появляться в Черном море, но размножиться – не получится.

Концентрация соли  
внутри икринки и в  
воде Мраморного  
моря — одинаковы.

В Чёрном море концентрация  
соли гораздо  
меньше.



Поэтому внутрь икринки  
устремляется вода   
и вот результат — икринка лопается. 

Для разбавленных растворов известно уравнение

Вант-Гоффа : (III.6)  $\Pi = cRT$  , где :

$\Pi$  – осмотическое давление ;  $c$  – молярная концентрация .

Расчет по этому уравнению показывает , что для растворов неэлектролитов ( при  $c = 1$  моль/л ;  
 $R = 0,0821$  атм\*л/моль\*К ;  $T = 273$ К )  
осмотическое давление составит 22,4 атм.

Даже, если сделать скидку на приблизительность расчета, все равно это очень большая величина, которую невозможно не заметить в эксперименте .

Впрочем, для растворов электролитов эта величина будет ещё больше, т.к. необходимо вводить поправку на **изотонический коэффициент**.



Следовательно, при нормальных условиях растворы неэлектролитов (сахарозы, глицерина, этанола), содержащие 1 моль вещества в 22,4 л раствора, имеют осмотическое давление 1 атм.

Такие же растворы электролитов ( $\text{NaCl}$  или  $\text{KNO}_3$ ) имеют осмотическое давление в два раза больше.

Аналогичные растворы  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  имеют осмотическое давление в три раза более высокое, а растворы  $\text{AlCl}_3$  – в четыре раза.

Дело в том, что осмос относится к **КОЛЛИГАТИВНЫМ** свойствам растворов, т.е. к свойствам, которые зависят только **от числа кинетических единиц** в объеме раствора. Понятно, что при одинаковой концентрации в растворах электролитов число таких кинетических единиц будет больше, чем в растворах неэлектролитов.

**Изотонический коэффициент** показывает, насколько в растворе электролита больше *кинетических единиц* (т.е. ионов) по сравнению с раствором неэлектролита аналогичной концентрации, и он связан со способностью вещества распадаться в растворе на ионы, то есть, со **степенью диссоциации**.

Если молекула содержит  $n$  ионов, количество исходных молекул равно  $N$ , а степень диссоциации соединения —  $\alpha$ , то количество диссоциировавших молекул равно  $N \cdot \alpha$  (при этом образуются  $N \cdot \alpha \cdot n$  ионов), а общее количество частичек в растворе равно  $[(N - N \cdot \alpha) + N \cdot \alpha \cdot n]$ .

Изотонический же коэффициент равен отношению:

$$i = \frac{N - N \cdot \alpha + N \cdot \alpha \cdot n}{N} = \frac{N(1 - \alpha + \alpha \cdot n)}{N} = 1 + \alpha(n - 1)$$

Почему же в течение столь длительного времени все исследователи не отмечали осмотического давления у коллоидных растворов ?

Для ответа на этот вопрос прежде всего необходимо определиться с понятием **концентрации дисперсной системы** . Поскольку речь идет о *кинетических единицах*, то аналогом обычной молярной концентрации, которой мы пользуемся для истинных растворов (  $c = \nu / V$  ; где :  $V$  – объем в л. ,  $\nu$  = число молекул / число Авогадро ) , будет **частичная концентрация  $C_d$**  , т.е.(число коллоидных частиц  $n$  / число Авогадро  $N_A$  в единице объема системы ) :

$$(III.7) \quad C_d = n / (N_A * V) .$$

Проведем расчет осмотического давления для 0,1%-ного золя золота с размером частиц  $l = 10^{-6}$  см.

Для простоты будем считать частицы кубическими, а плотность золота, равной  $20 \text{ г/см}^3$ .

Объем частицы  $= l^3 = 10^{-18} \text{ см}^3$ ; масса  $= 2 \cdot 10^{-17} \text{ г}$ .

В 1 л 0,1%-ного раствора содержится 1 г золота, т.е.  $1 / (2 \cdot 10^{-17} \cdot 6 \cdot 10^{23}) \approx 10^{-7}$  моль-частиц / л.

Как видно из данного примера, частичная концентрация **Cd** оказывается на семь порядков (!) меньше, чем молярная концентрация раствора в предыдущем расчете. Поэтому и осмотическое давление коллоидного раствора окажется в  $10^7$  раз меньше, чем у 1 молярного истинного раствора, т.е. около **0,02** мм водного столба.

**1 атм** = 10330 мм вод.ст. ;

т.е.  $(22,4 \cdot 10,33 \cdot 10^3) \text{ мм водн.ст.} / 10^7 = \mathbf{0,02}$

Теперь становится понятно , почему столь малый подъем столба жидкости не замечали в течение длительного времени.

Зато в растворах ВМС, где размеры макромолекул меньше, чем у частиц золота, величины осмотического давления оказались более значительны . Так , для раствора яичного альбумина при концентрации 34 г/л величина осмотического давления составила 22 см водного столба ( 0,02 атм ) .

Из всего сказанного можно сделать следующий вывод : **нет принципиальных различий** в молекулярно-кинетических свойствах коллоидных и молекулярных растворов , просто вследствие огромной разницы в концентрациях кинетических единиц проявление этих свойств в коллоидных растворах гораздо слабее .

Общим характерным свойством разбавленных суспензий,

эмульсий и аэрозолей является

склонность к оседанию частиц дисперсной фазы , если

плотность частиц  $\rho_1$  больше плотности среды  $\rho_0$

( или, наоборот, к их всплыванию, если  $\rho_1 < \rho_0$  ) .

Оседание частиц называется **седиментацией** , а всплывание

– обратной седиментацией

Смотрите , как уменьшается скорость оседания частиц кварцевого песка в воде с уменьшением их размеров

Радиус частиц, см	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$
Скорость оседания см / с	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$
Время, необходи- мое для оседания частицы на 1см	31с	52мин	86 час	359дней	100лет

Столь интересные данные объясняются тем, что для частиц коллоидного размера гравитационное поле, стремящееся создать разность концентраций по высоте, компенсируется встречной диффузией, стремящейся выровнять эту концентрацию по всему объему.

**Поэтому в коллоидных системах устанавливается седиментационно – диффузионное равновесие.**

Из курса физики известна барометрическая формула Лапласа, которая описывает распределение молекул идеального газа по высоте.

$$( \text{Ш.10} ) \quad \ln P_0/P_1 = Mg(h_1 - h_0) / RT$$

Перемещение 1 моля газа ( $M$ ) от уровня Земли (высота  $h_0$ ) на высоту  $h_1$ , где его потенциальная энергия равна  $Mgh_1$  - это работа изотермического сжатия 1 моля газа от давления  $P_0$  до давления  $P_1$  и она равна  $RT \ln P_0/P_1$ .

Чтобы применить эту же формулу к коллоидной системе (золю), заменим отношение  $P_0 / P_1$  на отношение числа

частиц на высотах  $h_0$  и  $h_1$ , т.е. на  $n_0/n_1$ ; а вместо молекулярной массы  $M$  введем уже знакомое понятие

“**частичной массы**”:  $M = m * N_A$ ,

где:  $m$  – масса коллоидной частицы;  $N_A$  – число Авогадро.

Сделаем также поправку на плотность дисперсионной среды  $(\rho_1 - \rho_0) / \rho_1$  и получим формулу **Перрена**, описывающую **седиментационную устойчивость**

дисперсных систем :

$$(Ш.11) \quad 2,3 \lg \frac{n_0}{n_1} = \frac{mg(h_1 - h_0) N_A}{RT} * \frac{(\rho_1 - \rho_0)}{\rho_1}$$

Мерой этой устойчивости является **гипсометрическая высота** – т.е. такая разность высот  $h_1 - h_0$ , на которой концентрация дисперсной фазы изменяется в **e** раз.



Уравнение Перрена имеет еще и большое историческое значение, т.к. с его помощью было **впервые** экспериментально **найден** значение числа Авогадро – важнейшей константы молекулярно-кинетической теории.

Исследуя с помощью микроскопа распределение частиц по высоте в монодисперсном золе мастики (гуммигута), Перрен обнаружил, что их число частиц уменьшается вдвое через каждые 30 мкм.

Затем, по формуле (III.11), Перрен вычислил значение числа Авогадро, которое оказалось равным  $6,8 * 10^{23}$ ,

Позднее Вестгрен повторил опыт Перрена на золе золота, получив еще более точное значение числа Авогадро —  $6,05 * 10^{23}$

За простоту, остроумие и точность этих опытов, в 1926 г Перрену была присуждена **Нобелевская премия**

А теперь разберем случай оседания частицы в жидкой дисперсионной среде :

с установлением стационарного режима оседания , т.е. равномерного , прямолинейного движения частицы в жидкости , для сферической частицы будет выполняться

**равенство между силой тяжести ↓ и силой сопротивления среды ↑** (с поправкой на закон Архимеда):

$$(III.8) = \frac{4}{3} \pi r^3 * g * (\rho_1 - \rho_0) \uparrow = 6\pi \eta r u \downarrow$$

Из этого соотношения легко выводится формула (III.9) , для определения **радиуса оседающей частицы :**

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho_1 - \rho_0)}} * u = K * \sqrt{\frac{h}{t}}$$

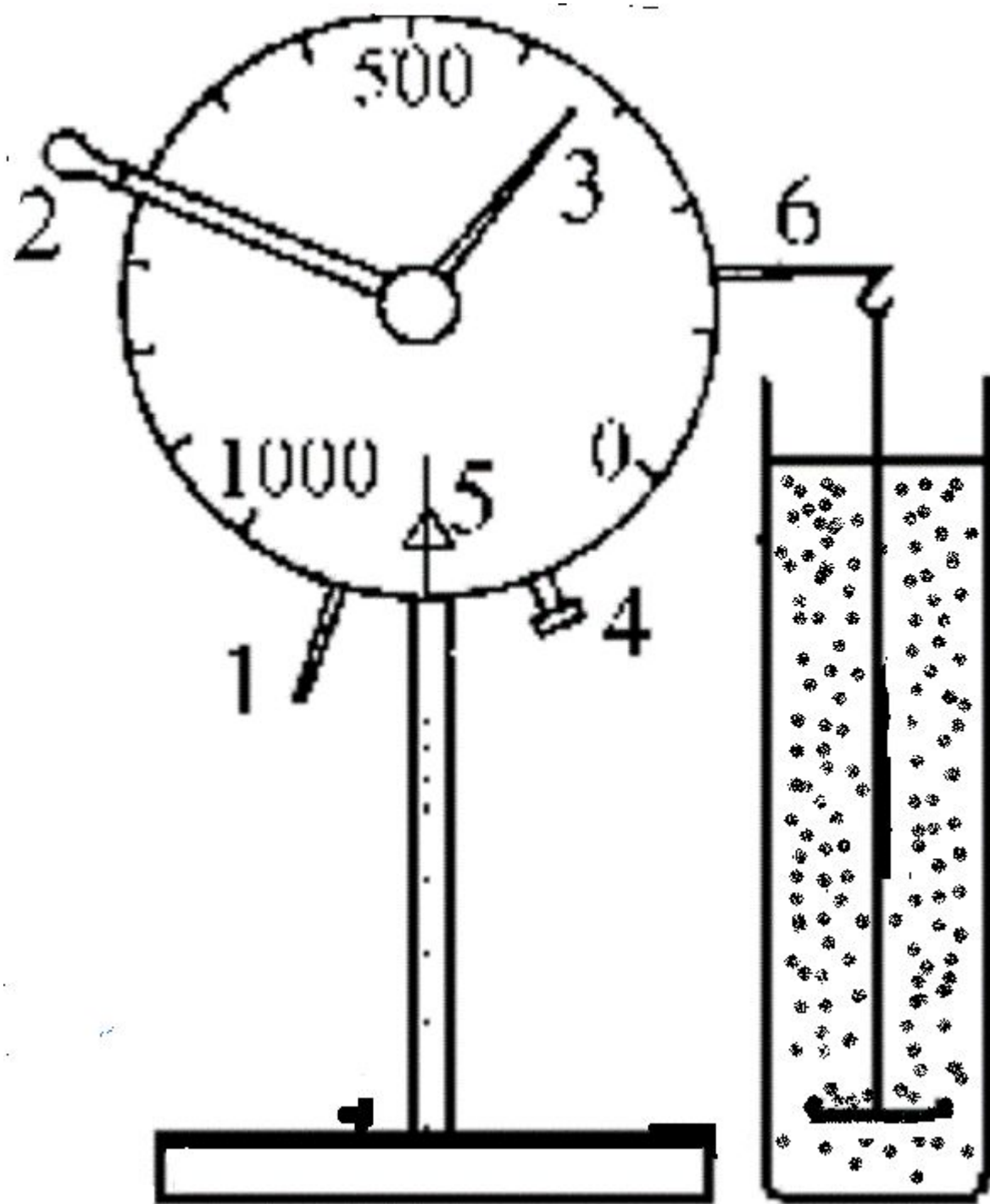
Эта формула используется в дисперсионном анализе, который позволяет определить размеры частиц в дисперсной системе и процентное содержание каждой фракции.

Наиболее частым способом проведения такого анализа является **метод непрерывного взвешивания** частиц суспензии, оседающих в большом стакане на чашечку, прикрепленную к коромыслу торсионных весов.

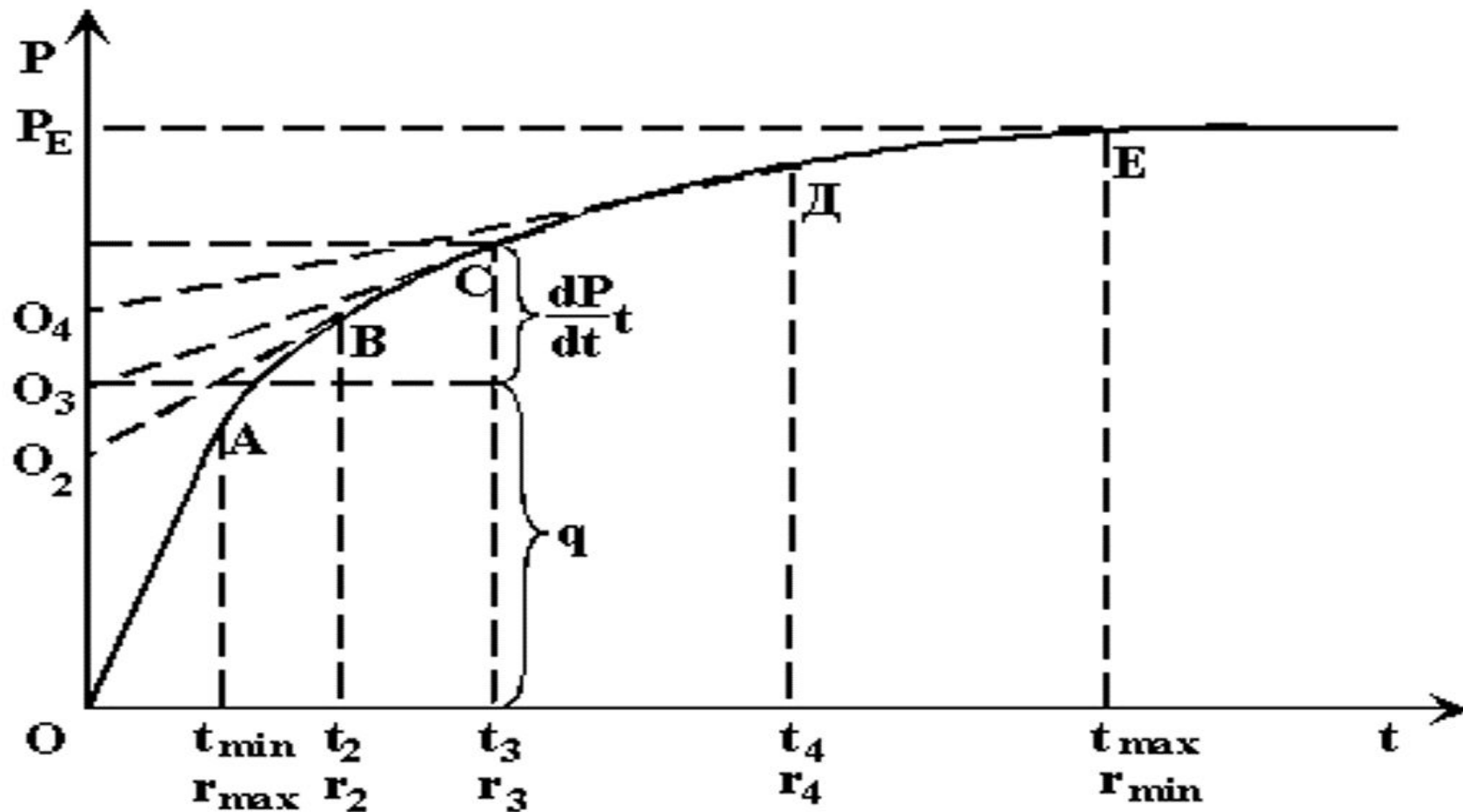
После определения начальной массы чашечки в воде и глубины её погружения  $h$  (см), можно получить седиментационную кривую, т.е. зависимость массы частиц, осевших на чашечку, от времени опыта  $t$ (с).

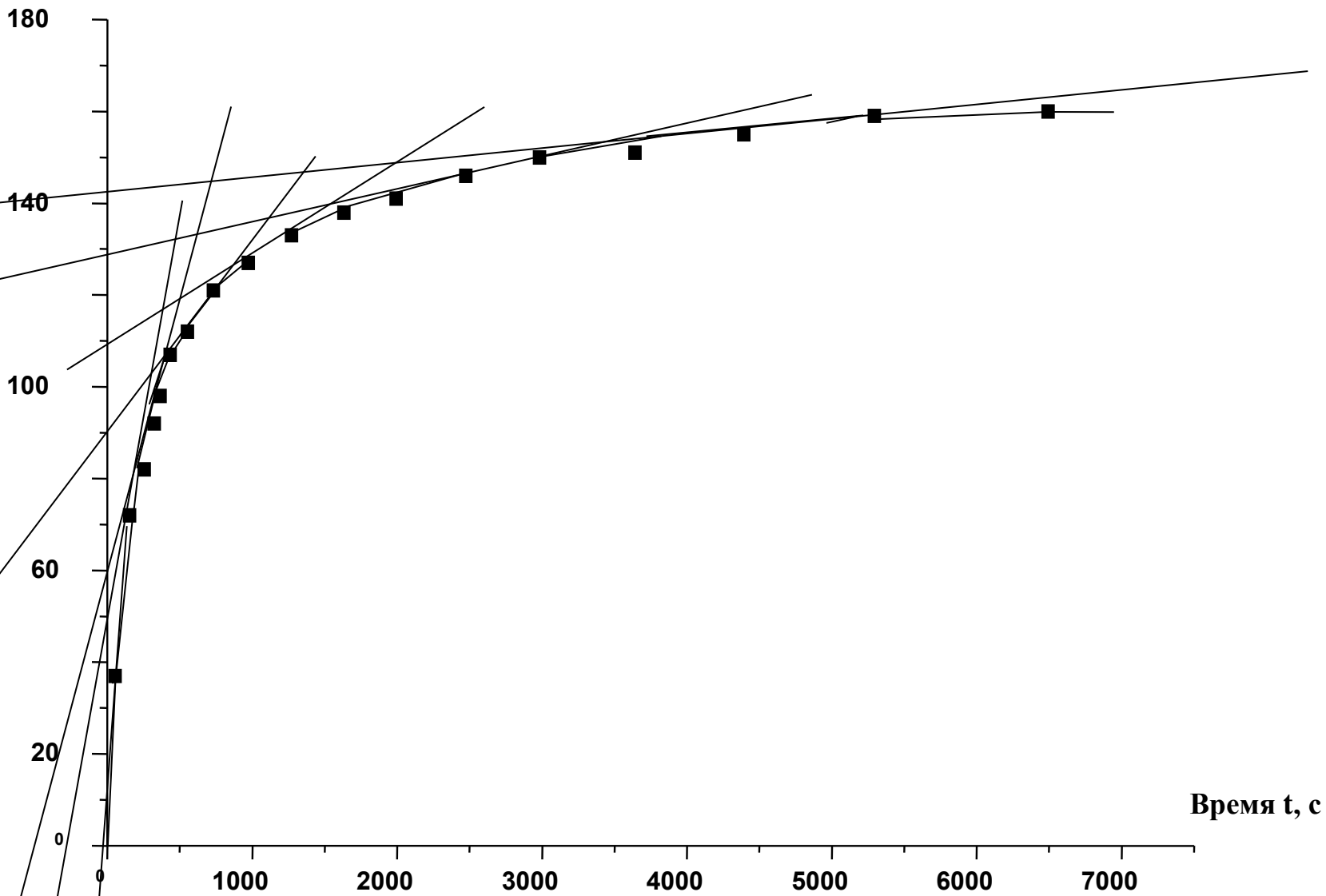
Образец такой кривой представлен далее.



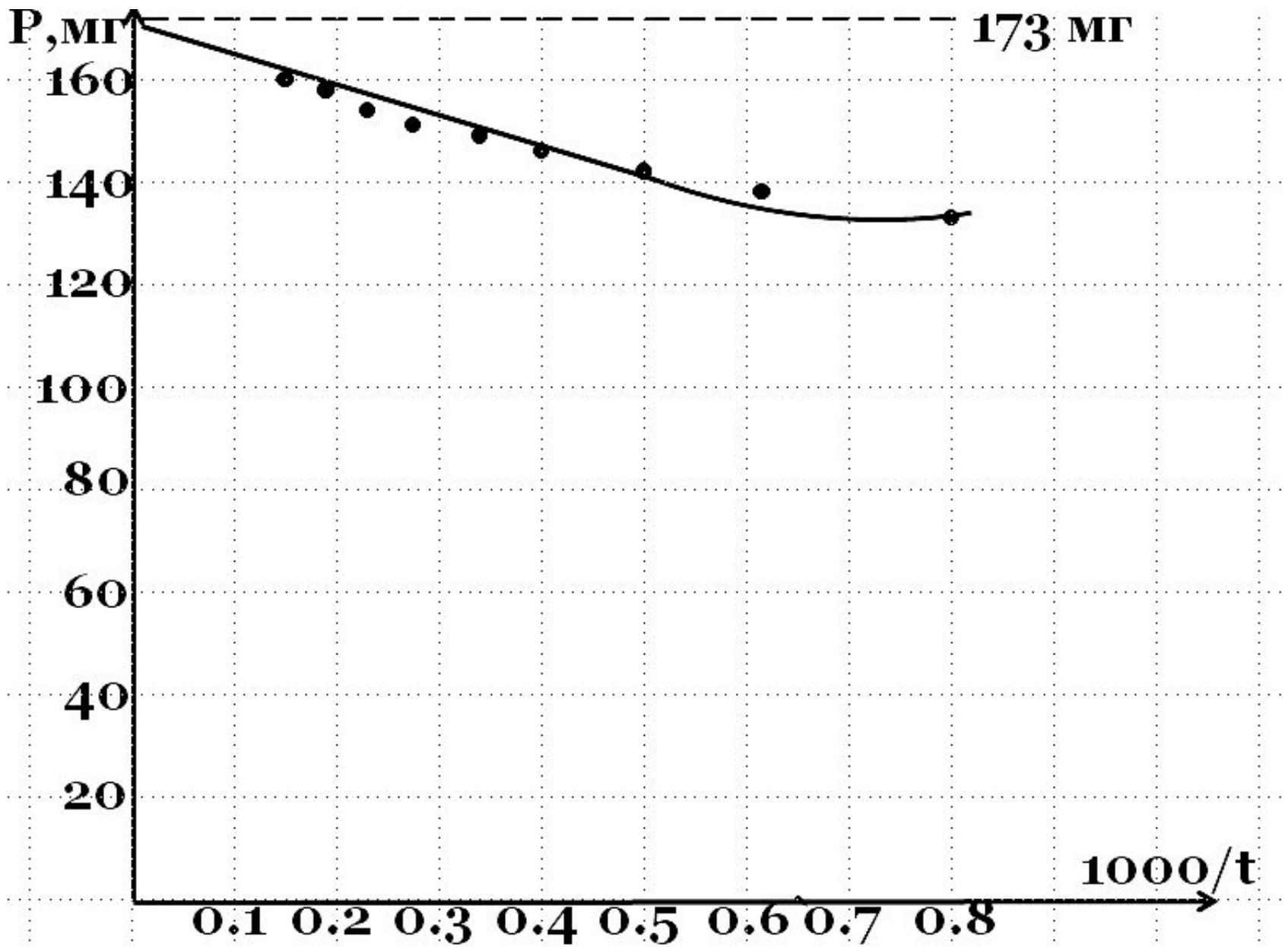


# Седиментационная кривая





**Седиментационная кривая .**



**Нахождение предела седиментационной кривой.  
Предел седиментации  $P_{\max} = 173 \text{ мг}$ .**



Определив предел седиментации  $R_E$ , проводят несколько касательных к седиментационной кривой в точках, соответствующих различному времени опыта.

Для каждого времени  $t$  рассчитывают по формуле

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho_1 - \rho_0)}} * u = K * \sqrt{\frac{h}{t}}$$

радиус частиц, осевших к этому моменту,

а по отрезку, который отсекает соответствующая

касательная от предела на оси ординат,

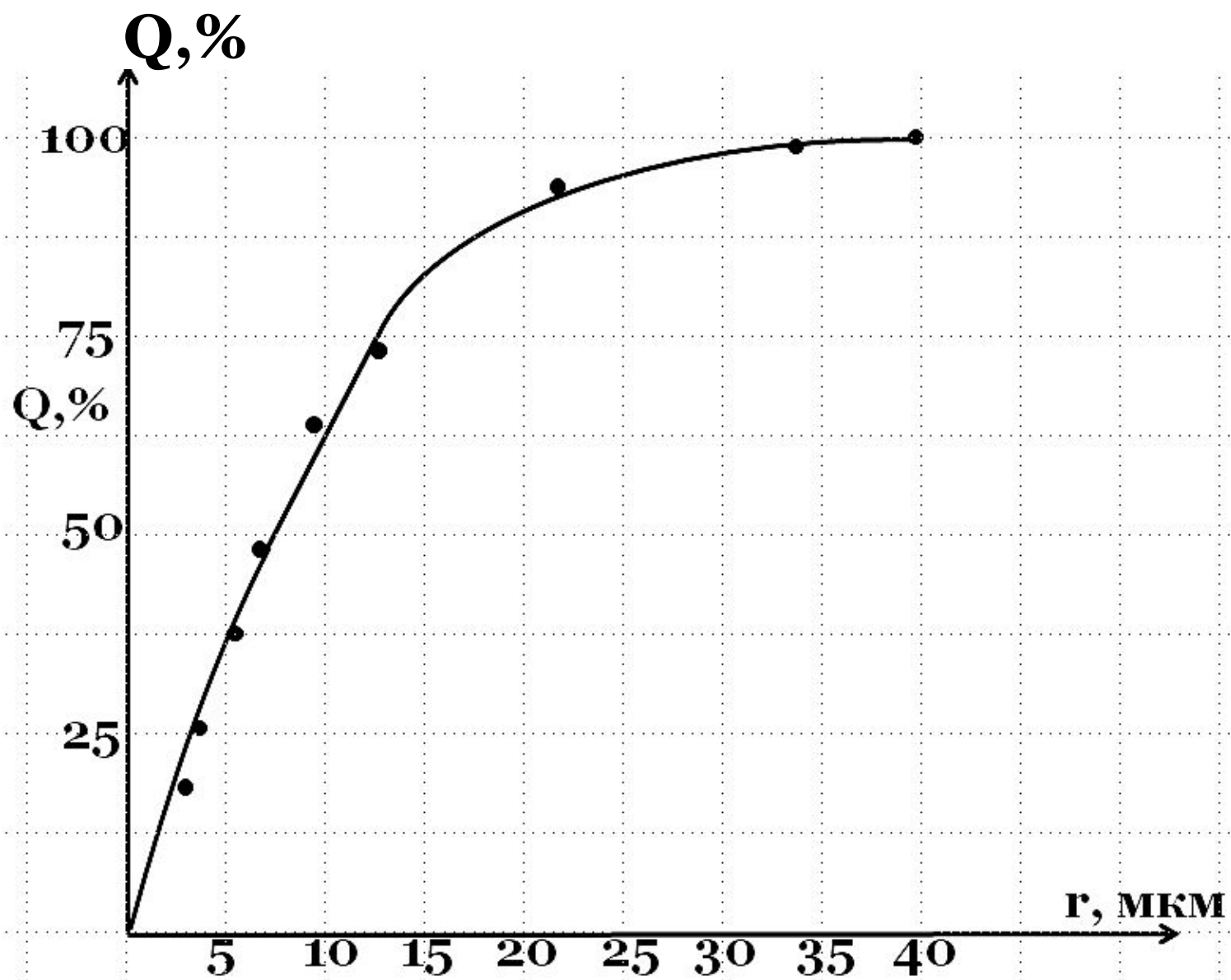
рассчитывают процент ( $Q$ ) частиц этого размера.

Затем по этим данным, представленным в таблице В(VI.2),

строят интегральную кривую распределения.

**Таблица В (VI.2).**

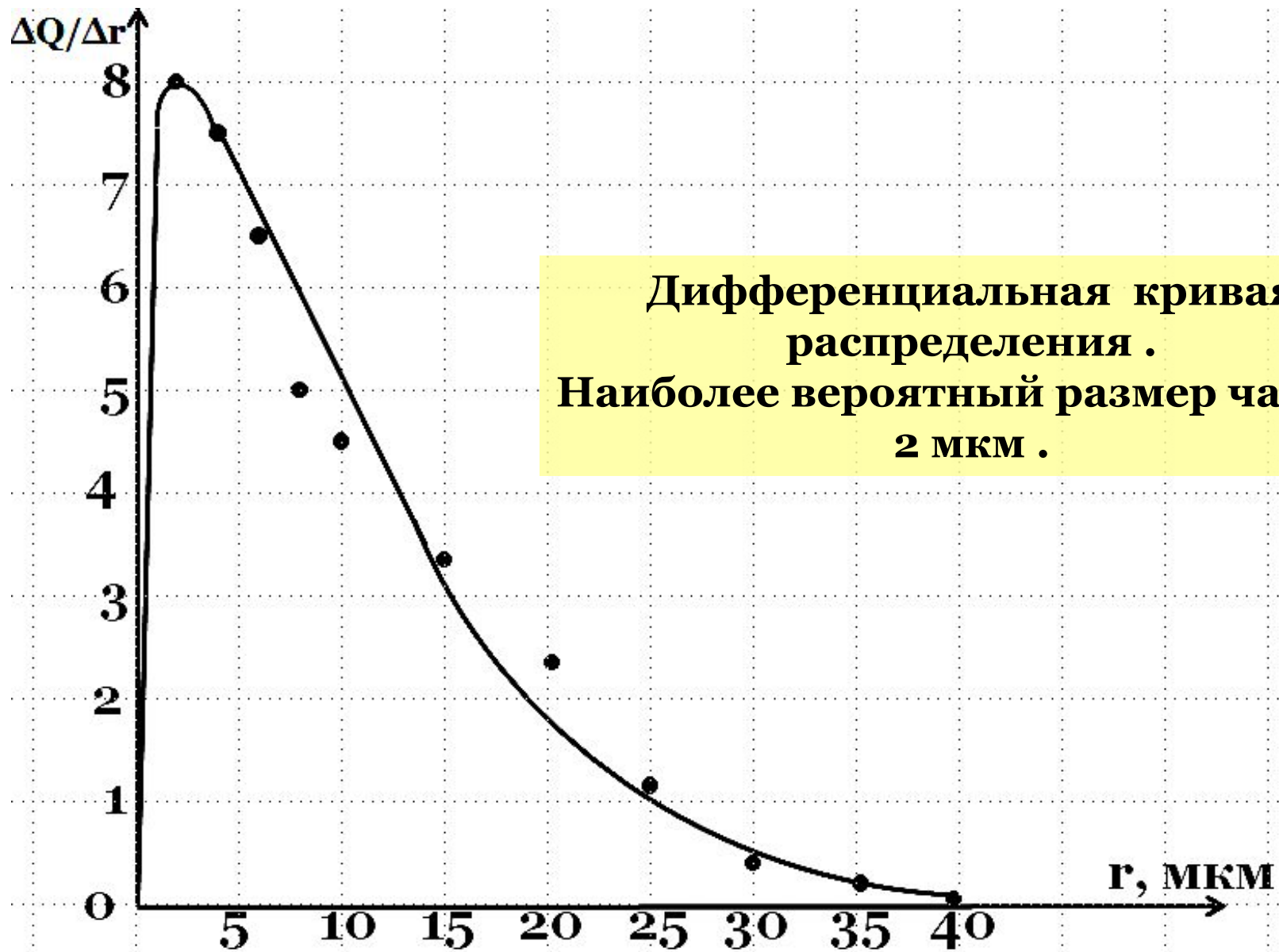
<b>Время оседания t, с</b>	<b>Радиус частиц r, мк</b>	<b>Интервалы размеров частиц отдельных фракций, мк</b>	<b>Длина отрезков между касательными, мм</b>	<b>Содержание фракций, %</b>	<b><math>\Sigma\%</math></b>
<b>4884</b>	<b>2.6</b>	<b>&lt;2.6</b>	<b>30</b>	<b>17.5</b>	<b>17.5</b>
<b>3335</b>	<b>3.2</b>	<b>2.6-3.2</b>	<b>14</b>	<b>8.2</b>	<b>25.7</b>
<b>1288</b>	<b>5.2</b>	<b>3.2-5.2</b>	<b>20</b>	<b>11.8</b>	<b>37.5</b>
<b>791</b>	<b>6.6</b>	<b>5.2-6.6</b>	<b>18</b>	<b>10.3</b>	<b>47.1</b>
<b>360</b>	<b>9.8</b>	<b>6.6-9.8</b>	<b>31</b>	<b>18.2</b>	<b>66.0</b>
<b>215</b>	<b>12.6</b>	<b>9.8-12.6</b>	<b>9</b>	<b>5.1</b>	<b>71.1</b>
<b>72</b>	<b>21.8</b>	<b>12.6-21.8</b>	<b>40</b>	<b>23.1</b>	<b>94.2</b>
<b>30</b>	<b>33.8</b>	<b>21.8-33.8</b>	<b>7</b>	<b>4.2</b>	<b>98.4</b>
		<b>33.8 – 39</b>	<b>3</b>	<b>1.6</b>	<b>100</b>



**Интегральная кривая распреде**

<b>R</b>	<b>Q</b>	<b><math>\Delta Q</math></b>	<b><math>\Delta Q/\Delta r</math></b>
<b>2</b>	<b>16</b>	<b>16</b>	<b>8</b>
<b>4</b>	<b>31</b>	<b>15</b>	<b>7.5</b>
<b>6</b>	<b>44</b>	<b>13</b>	<b>6.5</b>
<b>8</b>	<b>54</b>	<b>10</b>	<b>5</b>
<b>10</b>	<b>63</b>	<b>9</b>	<b>4.5</b>
<b>15</b>	<b>79</b>	<b>16</b>	<b>3.4</b>
<b>20</b>	<b>91</b>	<b>12</b>	<b>2.4</b>
<b>25</b>	<b>97</b>	<b>6</b>	<b>1.2</b>
<b>30</b>	<b>99</b>	<b>2</b>	<b>0.4</b>
<b>35</b>	<b>100</b>	<b>1</b>	<b>0.2</b>
<b>39</b>	<b>100</b>	<b>0</b>	<b>0</b>

Имея интегральную кривую распределения частиц можно сделать выборку по радиусам через каждые 2-5 мкм и составить следующую таблицу С(VI.3), что позволит построить график дифференциальной кривой распределения  $\Delta Q/\Delta r$  от  $r$  и узнать частицы какой фракции преобладают в исследуемой дисперсной системе.



Разумеется можно провести дисперсионный анализ не только седиментационными, но и оптическими методами.

# Оптические свойства дисперсных систем

Подавляющее большинство окружающих нас природных дисперсных систем являются коллоидными : земная атмосфера, облака, туманы, морская и речная вода и т.п. Знание особенностей оптики таких систем необходимо не только для их научного исследования , но и для безопасного вождения автомобилей , кораблей и самолетов в неблагоприятных погодных условиях .

Дисперсные системы обладают не только фазовой, но и оптической неоднородностью . Лучи света , направленные на них , отражаются и преломляются под разными углами. Степень понижения интенсивности выходящих в прямом направлении лучей тем выше , чем больше дисперсность и концентрация дисперсной фазы

При падении луча света на дисперсную систему могут наблюдаться следующие явления :

- 1) **прохождение света** через систему – характерно для молекулярно-ионных гомогенных систем ;
- 2) **преломление и отражение света** частицами дисперсной фазы – наблюдаются у грубодисперсных систем и выражаются в их мутности;
- 3) **дифракция (рассеяние света)** частицами дисперсной фазы ;
- 4) **абсорбция (поглощение света)** с превращением его в тепловую энергию.

Рассмотрим подробнее два последних случая , т.к. именно они наиболее характерны для коллоидных систем.

При пропускании пучка света через коллоидную систему наблюдается образование светящегося конуса ( конус Тиндаля ) .

Это явление называется **опалесценцией** и обусловлено оно рассеянием света вследствие дифракции его в микронеоднородной дисперсной системе , в тех случаях , когда размеры частиц в системе меньше длины волны применяемого света . В этом случае лучи не отражаются от частицы , как это имело место для частиц большого размера , а огибают их и рассеиваются .

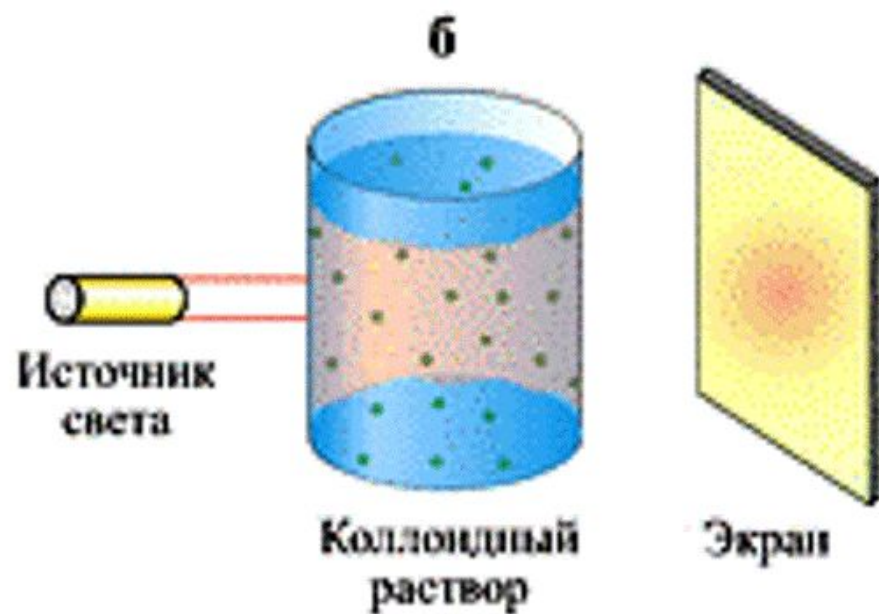
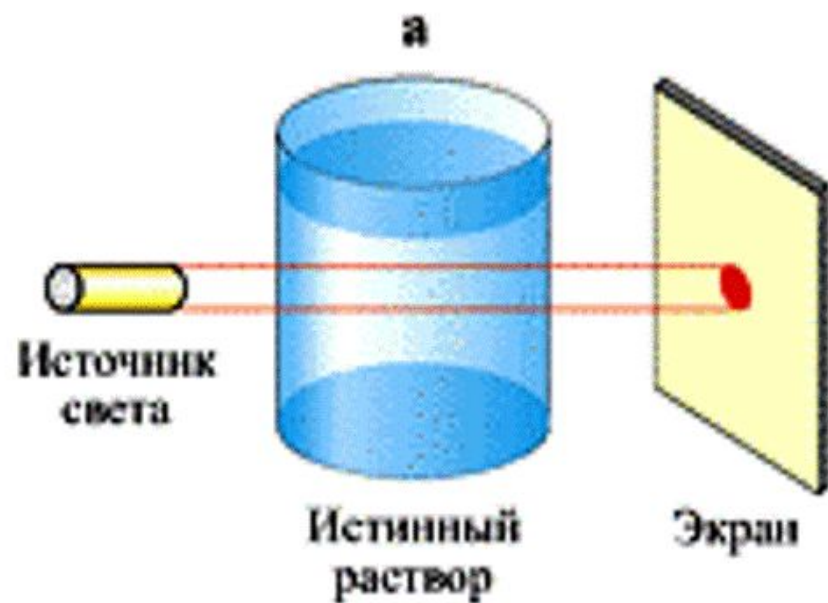
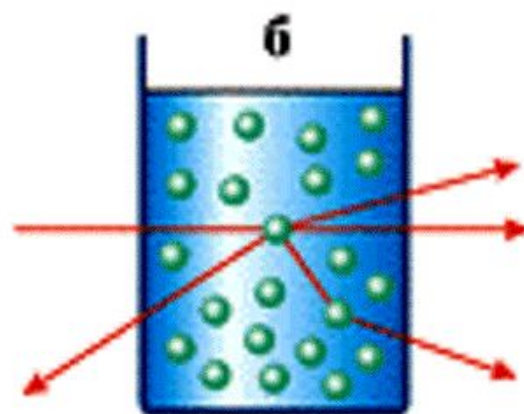
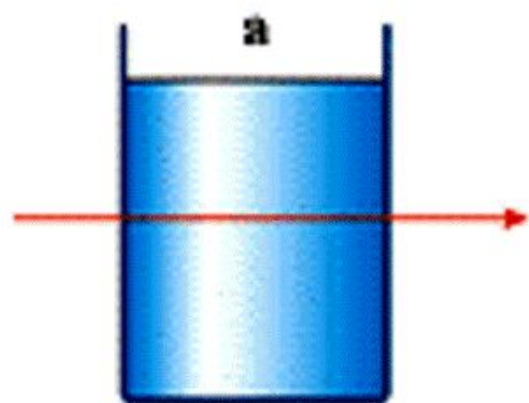
Напомним , что видимая часть спектра находится в следующем диапазоне длин волн :

$\lambda_{\text{красн.}} = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}$  , а  $\lambda_{\text{фиолет.}} = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}$  ,

следовательно , **вся область коллоидного состояния вещества лежит вне этих пределов**



## ЭФФЕКТ ТИНДАЛЯ





## Уравнение Релея :

$$I_p = I_0 \frac{24 \pi^3 C_d v^2 * (n_1^2 - n_0^2)^2 * (1 + \cos^2 \theta)}{\lambda^4 a^2 * (n_1^2 + 2n_0^2)^2}, \quad \text{где :}$$

$I_p$  и  $I_0$  – интенсивности падающего и рассеяного света ;  
 $n_1$  и  $n_0$  – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды ;

$\lambda$  - длина волны падающего света ;  $v$  – объем частицы ;

$a$  - расстояние от центра частицы до точки наблюдения ;

$\theta$  - угол между направлениями падающего и рассеянного света ;

$C_d$  – частичная концентрация , т.е. число частиц в  $1 \text{ см}^3$  объема системы .

Запишем уравнение ( III.12 ) в более простой форме ,  
(убрав все , что можно в константу **K** ) :

$$( III.13 ) \quad I_p = I_0 * K * C_d * v^2 / \lambda^4$$

и проведем некоторый его анализ :

1) Для частиц определенного размера  $I_p$  прямо пропорциональна концентрации золя. Этим можно воспользоваться для определения концентрации дисперсной фазы, измеряя светорассеяние нефелометром.

2) Интенсивность рассеянного света  $I_p$  прямо пропорциональна квадрату объема, (т.е.  $r^6$  ). Следовательно , светорассеяние уменьшается как с уменьшением, так и с увеличением размера частиц (в этом случае оно переходит в отражение света) ; таким образом именно в области коллоидного состояния вещества наблюдается максимум интенсивности

3) Интенсивность рассеянного света  $I_p$  обратно пропорциональна  $\lambda^4$ , т.е. рассеиваются главным образом более короткие волны (**синяя область**), а проходят через систему лучше более длинные (**красная область**).

Если бесцветную коллоидную систему облучать белым светом, то сбоку мы увидим голубую окраску, а в направлении проходящего света – красную.

Именно этим объясняется голубой цвет морской воды, голубой цвет неба днем, и напротив, оранжево-красный цвет заката или восхода Солнца.

По этим же причинам лампы синего цвета применяют для светомаскировки, когда нужно, чтобы они оставались незамеченными с самолетов; а фонари желтого и красного цвета для сигналов опасности (запрещающий сигнал светофора).









4) **Опалесценция** зависит от разности показателей преломления дисперсной фазы и среды , поэтому если выбрать систему , где показатели преломления почти одинаковы (например, эмульсия глицерина в  $\text{CCl}_4$  ), то такая система не рассеивает свет и кажется прозрачной .

Явление **опалесценции** внешне очень похоже на явление **флуоресценции** , которое обнаруживается у многих растворов красителей (эозина и флуоресцина) .

Однако эти явления совершенно различны по существу :

Флуоресценция –состоит в том, что молекулы вещества селективно поглощают свет определенной длины волны и превращают его в другой , с большей длиной волны .

Опалесценцию в коллоидной системе вызывает любой свет , тогда как флуоресценцию только свет определенной длины волны , характерной именно для данного вещества .

## Абсорбция ( поглощение ) света .

При прохождении света через раствор **интенсивность** на выходе **может стать меньше** по двум причинам :

а) **за счет поглощения** света растворителем или растворенным веществом, что характерно уже для истинных растворов ;

в случае коллоидных растворов есть и вторая причина –

б) **за счет светорассеяния.**

Для истинных растворов соотношение интенсивностей прошедшего (  $I_{пр}$  ) и падающего света (  $I_0$  ) зависит от толщины поглощающего слоя  $L$  и подчиняется закону

Бугера - Ламберта :

$$(III.14) \quad I_{пр} = I_0 e^{-kL},$$

где :  $k$  - коэффициент поглощения

Бэр показал , что для раствора с абсолютно бесцветным и прозрачным растворителем коэффициент поглощения пропорционален молярной концентрации растворенного вещества :

$$(III.15) \quad k = \varepsilon c .$$

Подставив (III.15) в (III.14) , получим выражение для закона Бугера- Ламберта – Бэра :

$$(III.16) \quad I_{\text{пр}} = I_0 e^{-\varepsilon c L} ,$$

а прологарифмировав , получим :

$$(III.17) \quad \ln I_0 / I_{\text{пр}} = \varepsilon c L = D ,$$

где величина **D** называется **оптической плотностью** раствора или **экстинкцией** .

Молярный коэффициент поглощения  $\epsilon$  является величиной постоянной, характерной для данного вещества, зависящей от длины волны света, температуры, природы растворенного вещества и растворителя, но не зависящим от концентрации раствора (кроме тех случаев, когда изменения концентрации приводят к изменению химических свойств системы, например, к гидролизу).

Легко заметить, что при  $c = 1$  и  $L = 1$ ,  
величина  $\epsilon = \ln I_0 / I_{пр}$ .

Если раствор не поглощает света, тогда  $\epsilon = 0$ , а значит,  
 $I_0 = I_{пр}$ .

Закон Бугера- Ламберта – Бэра может быть применен к коллоидным растворам, но с учетом того , что помимо абсорбции , в коллоидных растворах происходит **“фиктивная абсорбция”** , вызванная светорассеянием .

В этом случае формула (III.16) превращается в

$$(III.18) \quad I_{пр} = I_0 e^{-(\varepsilon + k) c L} ,$$

где **k** - коэффициент фиктивной абсорбции .

Если золь не окрашен , то  $\varepsilon = 0$  и тогда уравнение (III.18) превращается в уравнение

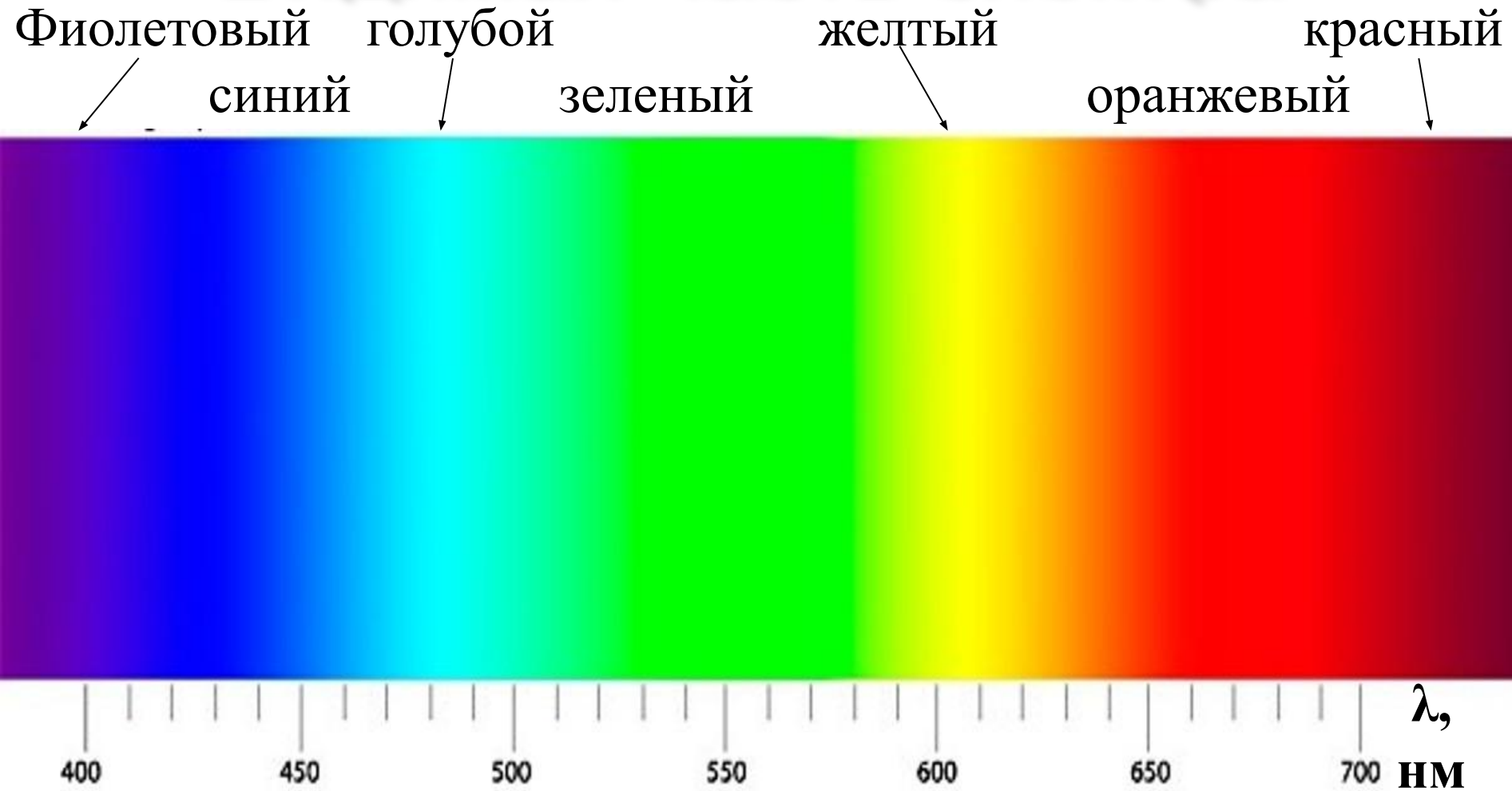
$$(III.19) \quad I_{пр} = I_0 e^{-k c L} ,$$

где коэффициент **k** имеет тот же физический смысл , что и **мутность  $\tau$**  ( величина , представляющая собой коэффициент ослабления света в результате светорассеяния при прохождении луча через слой раствора определенной толщины ).

Оптические свойства дисперсных систем в первую очередь используются для **дисперсионного анализа** , т.е определения размеров и формы частиц в системе

К оптическим методам относятся световая и электронная микроскопия , а также ультрамикроскопия . Световая микроскопия применима только для микрогетерогенных систем , с размерами частиц не менее 0,5 мкм (  $5 \cdot 10^{-5}$  см ) . Частицы меньшего размера уже не отражают , а рассеивают свет видимой части спектра .

# Видимая часть спектра



Как видно из этого рисунка, область длин волн видимого света лежит в интервале 400 — 700 нм.

( а область коллоидного состояния начинается от 100 нм.)



Обычный оптический микроскоп



# Разрешающая способность обычного микроскопа

$\lambda$

$$(III.20) \quad d = \frac{\lambda}{2 n \sin (\alpha/2)} \quad \text{где :}$$

$\lambda$  – длина волны применяемого света;  $n$  – показатель преломления среды, в которой производится измерение;  $\alpha$  - угол , образованный крайними лучами , идущими от частицы в окуляр наблюдателя .

Длина волны видимого света (400 – 700 ) нм .

Даже, если использовать все возможности формулы (20):

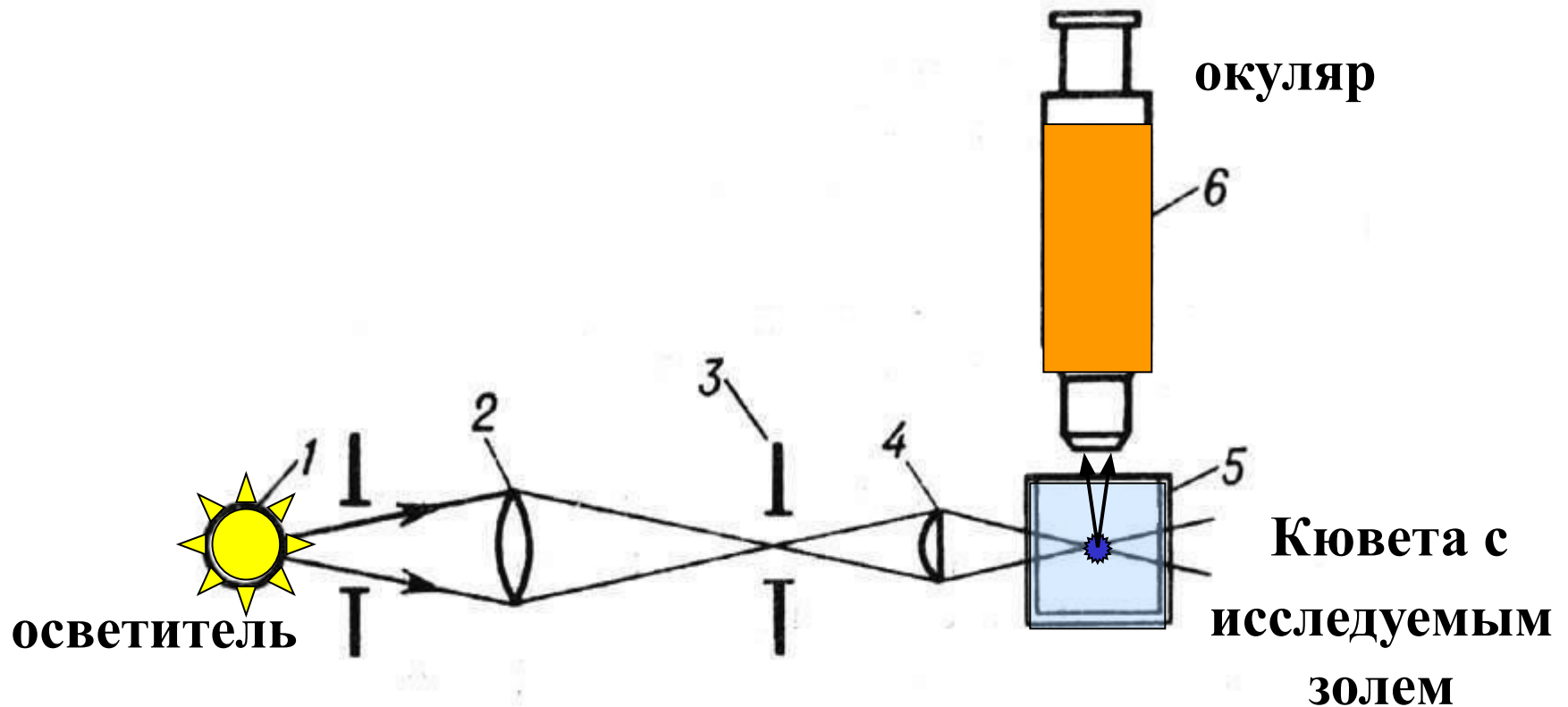
а) считать , что  $\alpha = 180^0$  ;    б) использовать масляную иммерсию , увеличив показатель преломления  $n$  до 1,5

**всё равно не удастся довести нижний предел разрешающей способности до верхней границы коллоидной области , т.е. до  $1 * 10^{-5}$  см .**

В 1903 г. **Р. Зигмонди** и Р. Зидентопфом был изобретен оптический **ультрамикроскоп**, в котором дисперсная система освещается сбоку мощным потоком света, в результате образуется как бы конус Тиндаля от каждой частицы. С помощью ультрамикроскопа **Р. Зигмонди** удалось установить, что в коллоидных растворах (золях) **желтого металла** частицы желтого цвета имеют размеры 20 нм, красного – 40 нм, а синего – 100 нм.

В 1925 году он становится лауреатом **Нобелевской** премии по химии **«за установление гетерогенной природы коллоидных растворов и за разработанные в этой связи методы, имеющие фундаментальное значение в современной коллоидной химии»**.

# Схема ультрамикроскопа



Применение ультрамикроскопа позволяет наблюдать частицы с размерами до 20-40 нм, т.е. значительную часть коллоидной области.

***Ещё более высокой разрешающей способностью обладают современные электронные микроскопы (рис.VI.3), в которых световой пучок заменяется потоком электронов.***

Согласно уравнению де Бройля : (VI.1II)

$$\lambda = h / mv , \text{ где:}$$

$\lambda$  – “длина волны электрона”, как движущейся частицы, имеющей помимо массы и волновую природу ;  
 $m$  и  $v$  – его масса и скорость ;  $h$  – постоянная Планка.

**Сильное электрическое поле с разностью потенциалов порядка 50 кВ ускоряет электроны до такой степени, что их длина волны соответствует нескольким ангстремам.**

**Правда, у  
электронной  
микроскопии есть  
свои недостатки:  
в них нельзя  
наблюдать  
гидрозоли и  
аэрозоли, а также  
живые объекты.  
Несмотря на это,  
электронная  
микроскопия  
остается одним из  
самых современных  
методов  
исследования  
дисперсных систем.**



А вот и снимок, сделанный электронным микроскопом:

Кто это ???



Как ни странно, но это .... обычная.... **блоха.**

Тем не менее, когда в 60-е годы прошлого века впервые заговорили о **нанотехнологиях**, сразу встал вопрос о возможности наблюдения за поведением отдельных атомов.

*"Какими будут свойства материалов, если мы действительно сможем располагать атомы так, как нам нужно?"* задал свой вопрос будущий Нобелевский лауреат Ричард Фейнман.

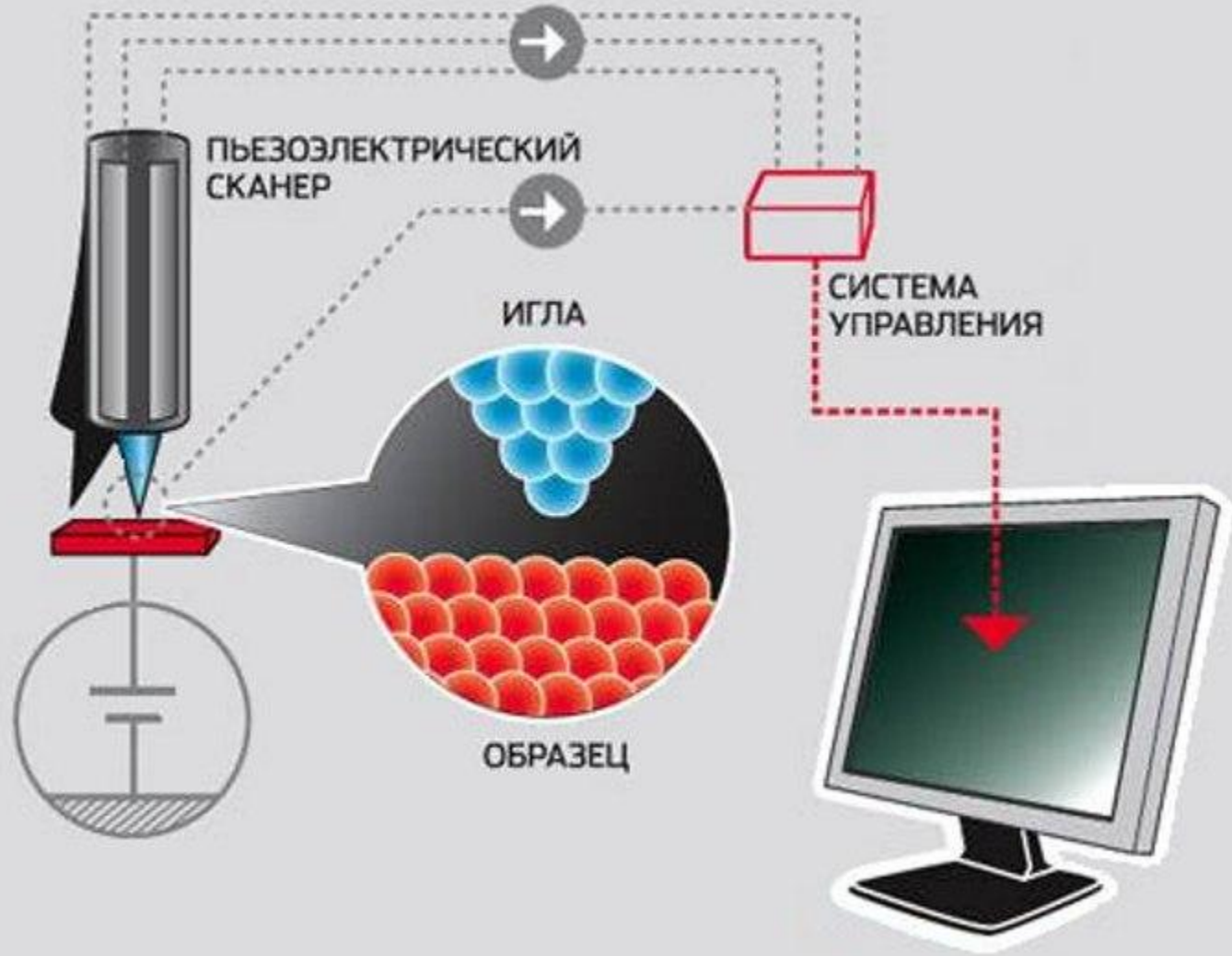
Он же и подсказал одно из ключевых условий для открытия и исследований таких объектов:  
**"Стократное превышение достигнутого разрешения электронного микроскопа",**

Но и оптический и электронный микроскоп дают лишь плоскую картинку. Увидеть трёхмерную структуру микромира удалось только тогда, когда на смену оптическому лучу пришла тончайшая игла. Вначале принцип механического сканирования с помощью микрозонда нашёл применение в **сканирующей туннельной микроскопии (СТМ)** — 1981 г. , а затем на этой основе был разработан более универсальный метод **атомно-силовой микроскопии (АСМ)**.

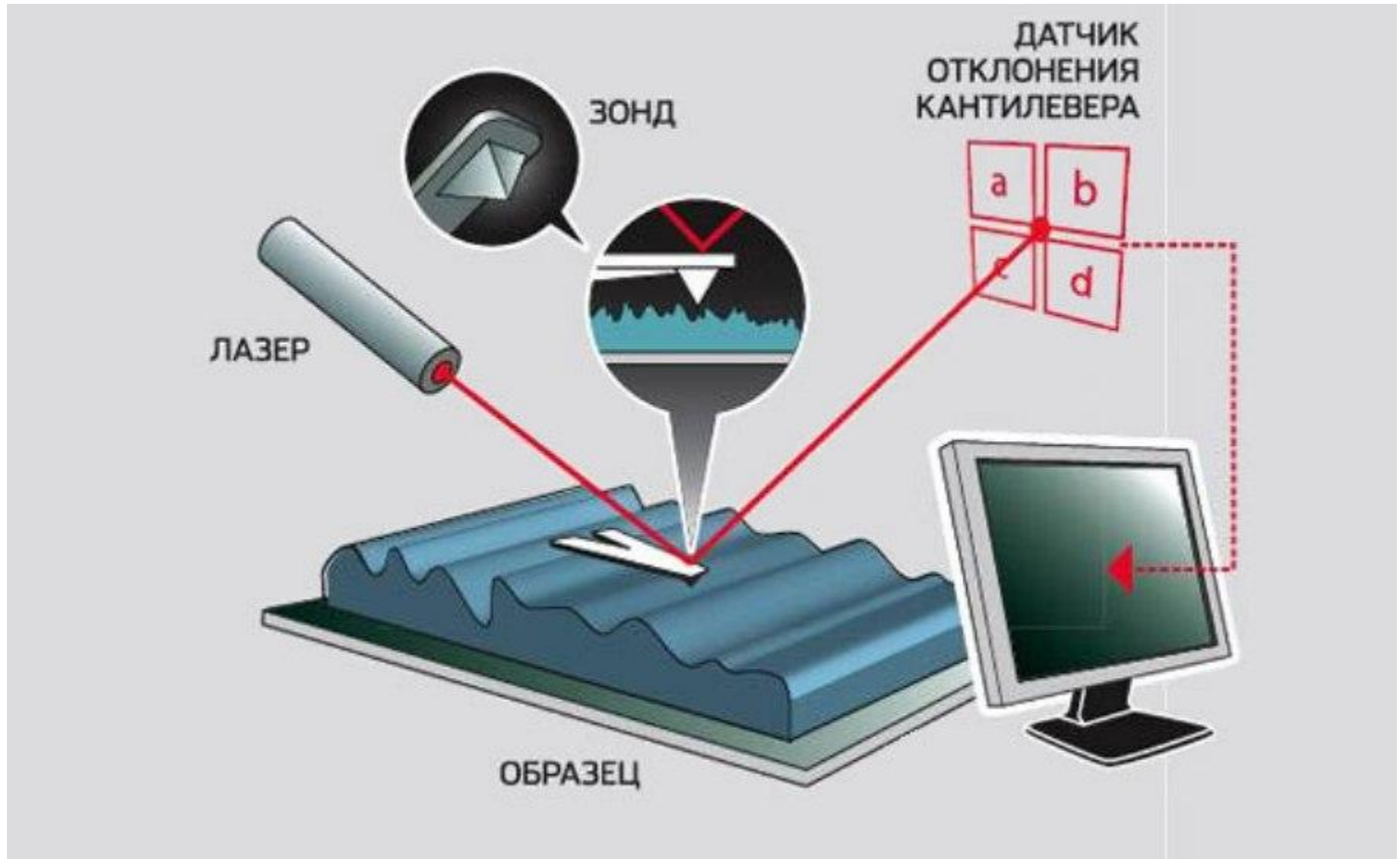
Атомно-силовая микроскопия позволяет анализировать на атомном уровне структуру самых разных твёрдых материалов — стекла, керамики, пластиков, металлов. Измерение можно проводить не только в вакууме, но и на воздухе, в атмосфере любого газа и даже в капле жидкости.



# Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ)



# Атомно-силовой микроскоп (АСМ).

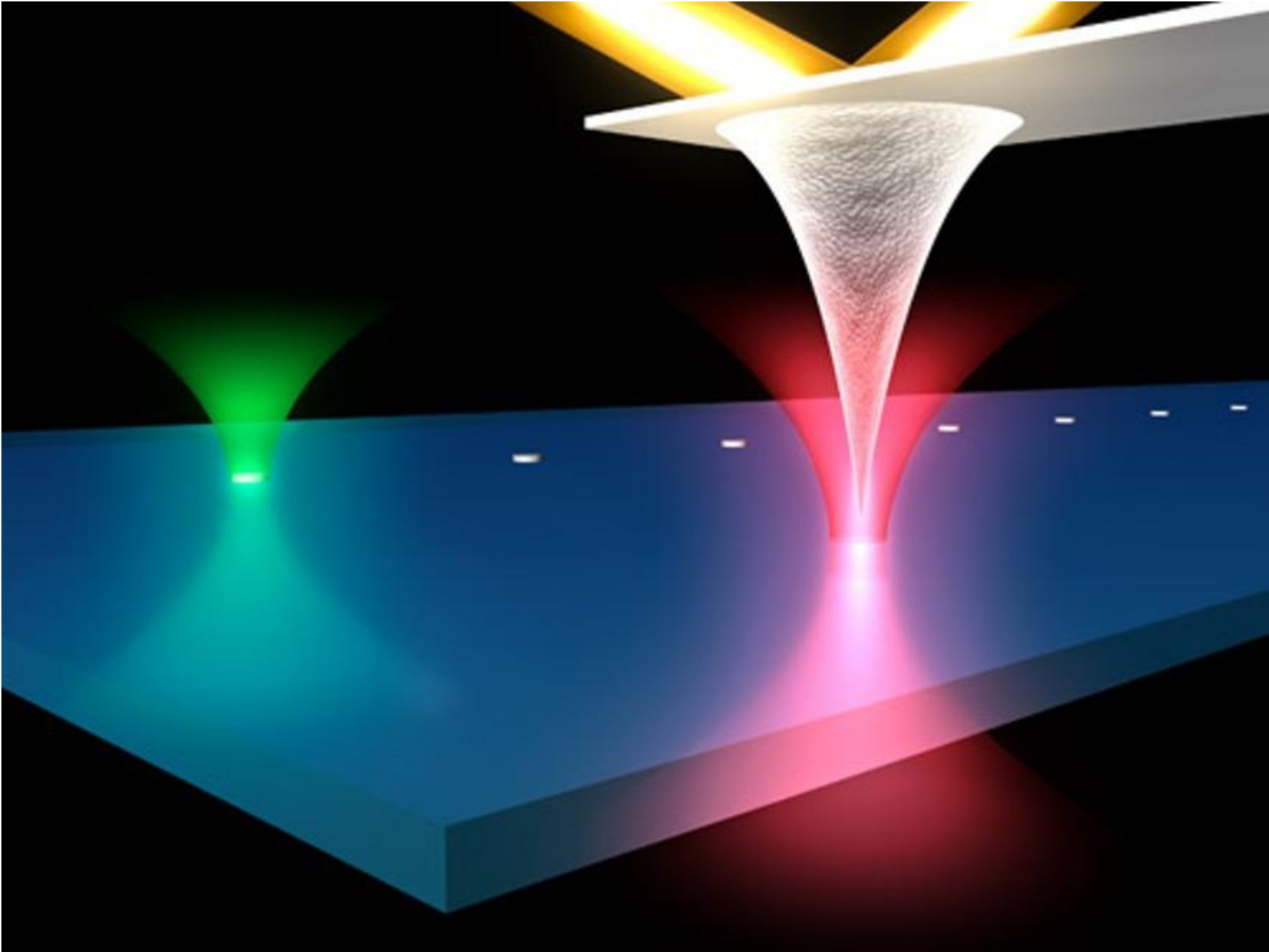


Микрозонд представляет собой тонкую пластинку-консоль (её называют **кантилевером**, от английского слова „*cantilever*“ — консоль, балка).

На конце кантилевера расположен микрозонд — острый шип (радиус закругления от 1 до 10 нм).

При перемещении микрозонда вдоль поверхности образца острие шипа приподнимается и опускается, очерчивая микрорельеф поверхности, подобно тому, как скользит по грампластинке патефонная игла. На выступающем конце кантилевера (над шипом) расположена зеркальная площадка, на которую падает и от которой отражается луч лазера, и эти отклонения отражённого луча регистрируется фотодетектором.

Смещая зонд по горизонтали, можно с помощью компьютера построить трёхмерное изображение.



Разрешающая способность метода составляет примерно 0,1–1 нм по горизонтали и 0,01 нм по вертикали.

Так ученые из исследовательской лаборатории ИВМ в Цюрихе применив атомно-силовой микроскоп в сверхвысоком вакууме при очень низкой температуре ( $-268\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), получили изображение химической структуры молекулы органического вещества **пентацен**, молекула которого состоит из пяти бензольных колец, соединенных между собой гранями и выстроенных в линию.

