

Физическая и коллоидная химия

**ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.
ЛИОФОБНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ
СИСТЕМЫ
ЧАСТЬ 2**

Молекулярно-кинетические свойства



свойства, обусловленные числом (концентрацией) **частиц**, участвующих в тепловом движении.

В истинных растворах -
числом молекул или ионов

В дисперсных системах -
числом частиц дисперсной фазы

- ✓ размеры частиц в ДС (и молекул ВМС) много больше размеров обычных молекул,
- ✓ они двигаются медленнее;
- ✓ связанные с движением молекулярно-кинетические свойства менее выражены.

Изобретение ультрамикроскопа (1903) позволило непосредственно наблюдать движение отдельных коллоидных частиц и связать *интенсивность движения с размером частиц*



*

Молекулярно-кинетические свойства ДС – важнейший раздел коллоидной химии. «зримый отблеск мира молекулярного хаоса» (В. Оствальд).

Молекулярно-кинетические свойства (общие):

- диффузия,
- осмотическое давление,
- понижение давления пара над раствором,
- изменение температур кипения и замерзания

+ проявление в дисперсных системах

- броуновское движение,
- седиментация

Осмоз - движение
растворителя через
мембрану в направлении
выравнивания
концентраций



OSMOSIS

Diffusion of molecules from a place of higher concentration to a place of lower concentration until the concentration on both sides is equal

Осмотическое давление

В истинных растворах $P_{осм} = CRT$

C – молярная концентрация растворенного вещества (моль/м³)

В коллоидных растворах $P_{осм} = C_k RT$

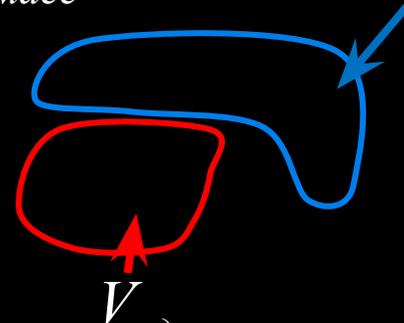
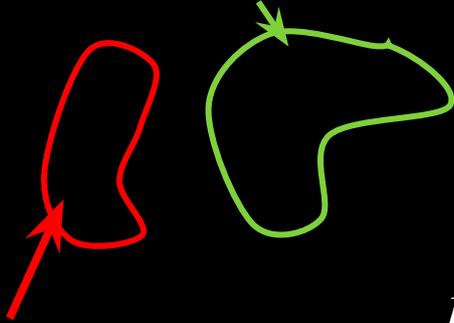
C_k – молярная концентрация частиц (моль частиц/м³)

Ск

моль коллоидных частиц
в единице объема системы

общее число частиц n

$C_{\text{масс}}$ массовая концентрация



число частиц (моль)

$m_{\text{ед}}$

масса частицы

$V_{\text{ед}}$

объем частицы



При равных $C_{\text{масс}}$
 $P_{\text{осм}}$ определяется размерами
частиц. При укрупнении частиц
(коагуляция) $P_{\text{осм}}$ уменьшается

$$\frac{P_{\text{осм1}}}{P_{\text{осм2}}} = \frac{r_2^3}{r_1^3}$$

Диффузия

распространение вещества вследствие теплового движения его частиц. Ведёт к равномерному распределению вещества по всему занимаемому им объёму (к выравниванию химического потенциала).

Коэффициент диффузии

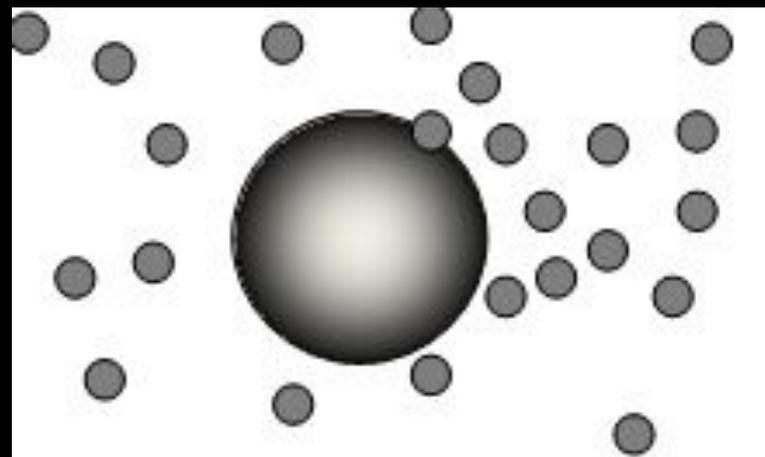
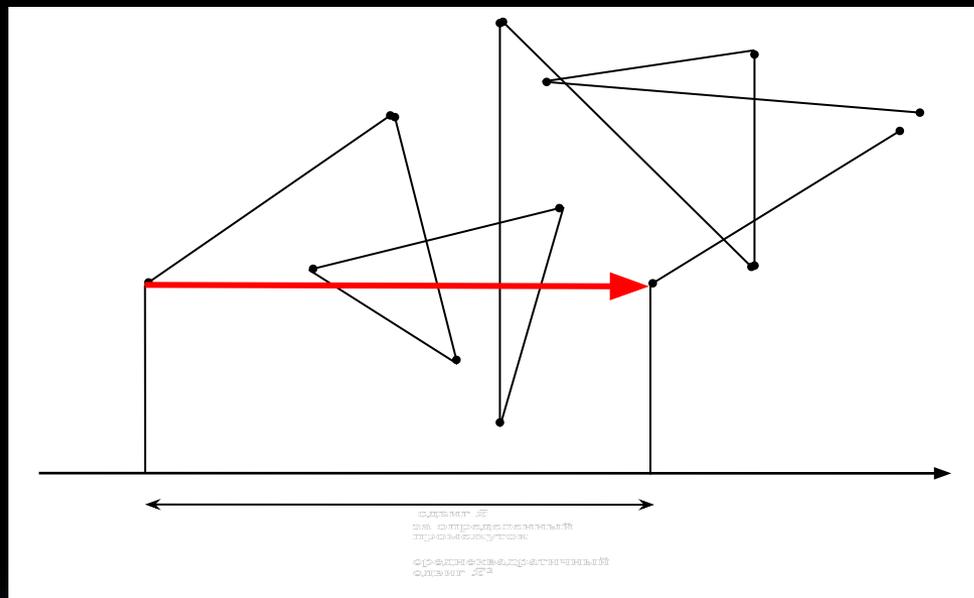
D — коэффициент диффузии ($\text{м}^2/\text{с}$)

η — вязкость дисперсионной среды,

r — радиус частицы

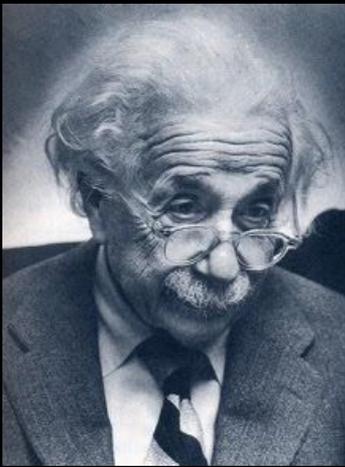
$$D \approx \frac{1}{r}$$

Броуновское движение частиц обусловлено беспорядочными ударами молекул дисперсионной среды (жидкости или газа).



сдвиг \bar{x}
за определенный промежуток

среднеквадратичный сдвиг \bar{x}^2

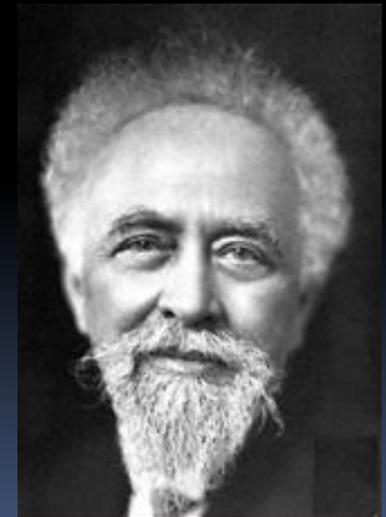


А. Эйнштейн, 1905 г.
М. Смолуховский,

Связь среднеквадратичного
сдвига частицы с коэффициентом
диффузии



Выполнимость этого уравнения показали
опыты Ж. Б. Перрена,
что явилось экспериментальным
подтверждением количественной теории
броуновского движения и
доказательством существования атомов
и молекул.



Ж. Б. Перрен

Седиментация – оседание частиц

В состоянии равновесия

$F_{тяж} = F_{сопр}$ (вязкость),
скорость оседания $u = const$



(через массу частицы)

$$\begin{aligned} F_{тяж} &= (m - m_0)g = \\ &= V(\rho - \rho_0)g = m \frac{(\rho - \rho_0)}{\rho} g \end{aligned}$$

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

(через радиус частицы)

ρ и ρ_0 — плотности частиц и среды

Седиментационный анализ – определение размера (массы) частиц по скорости оседания

Скорость u - путь, пройденный частицей (высота) h , деленный на время оседания τ .

Измеряя время, за которое частица оседает под действием силы тяжести на фиксированную высоту, можно вычислить размер отдельных частиц.

В поле силы тяжести определяются частицы 1-100мкм

частицы r 1 мкм оседают в поле силы тяжести на несколько см за сутки,
в центрифуге – несколько см за секунды



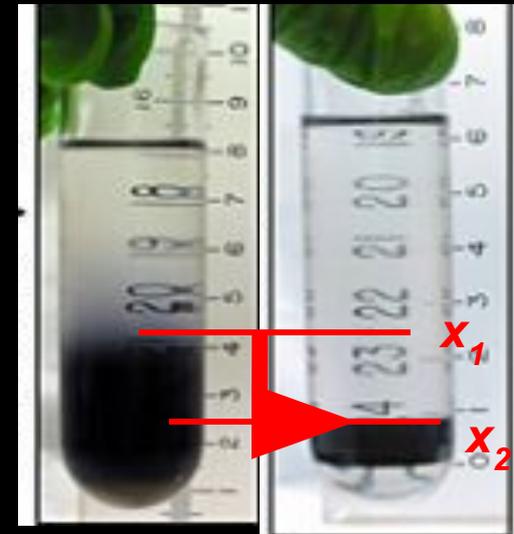
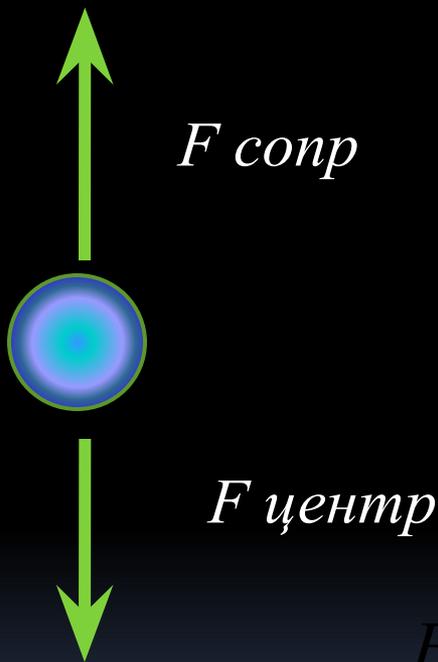
Лабораторная центрифуга
500-3000 об/мин



Ультрацентрифуга Optima L100 XP
100 000 об/мин
802 400 g

Седиментационный анализ в центробежном поле

Позволяет разделять и анализировать частицы с r менее 100 нм, включая макромолекулы белков, нуклеиновых кислот, липидов и др.



$$F_{центр} = m \frac{(\rho - \rho_o)}{\rho} \omega^2 x$$

$\omega^2 x$ – ускорение

$\omega = 2\pi\nu$ угловая скорость

ν частота вращения (оборотов в секунду).

Отношение скорости оседания dx/dt к ускорению $\omega^2 x$ называют *коэффициентом седиментации*



Коэффициент седиментации — важная характеристика, используемая при определении молекулярной массы полимеров и белков:

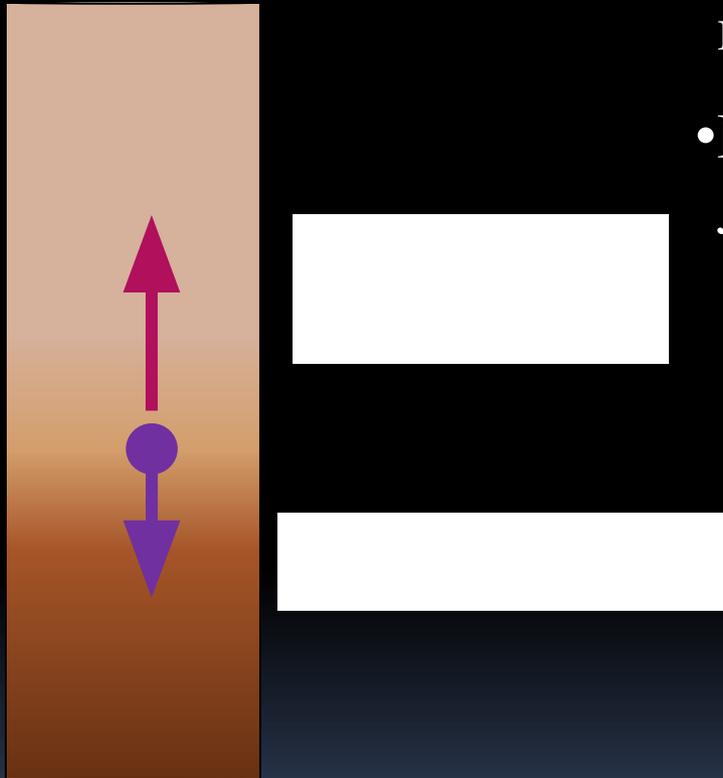
Theodor **Svedberg**.

$$M = \frac{RTS}{D} \cdot \frac{\rho}{(\rho - \rho_0)}$$

$$1 \text{ S (Сведберг)} = 10^{-13} \text{ с}$$

Седиментационная устойчивость – устойчивость к оседанию

- Вследствие оседания на дне сосуда концентрация частиц увеличится, а в верхней части уменьшится.
- Гипсометрический закон Лапласа — Перрена



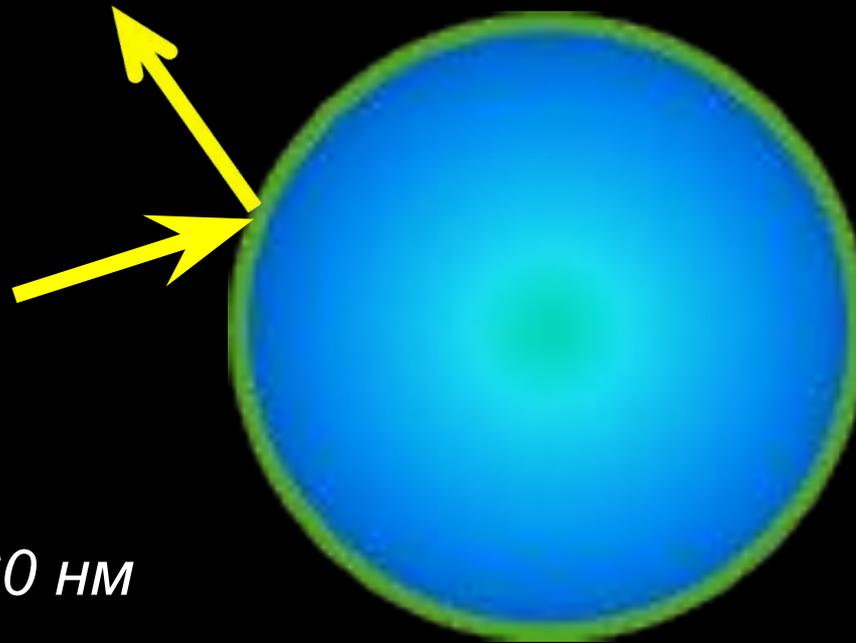
$h_{1/2}$ - гипсометрическая высота на которой концентрация частиц уменьшается в 2 раза

Оптические свойства дисперсных систем

Взаимодействие дисперсной системы со светом



отражение света поверхностью частиц



если $a > \lambda$

т.е. если $a > 760$ нм

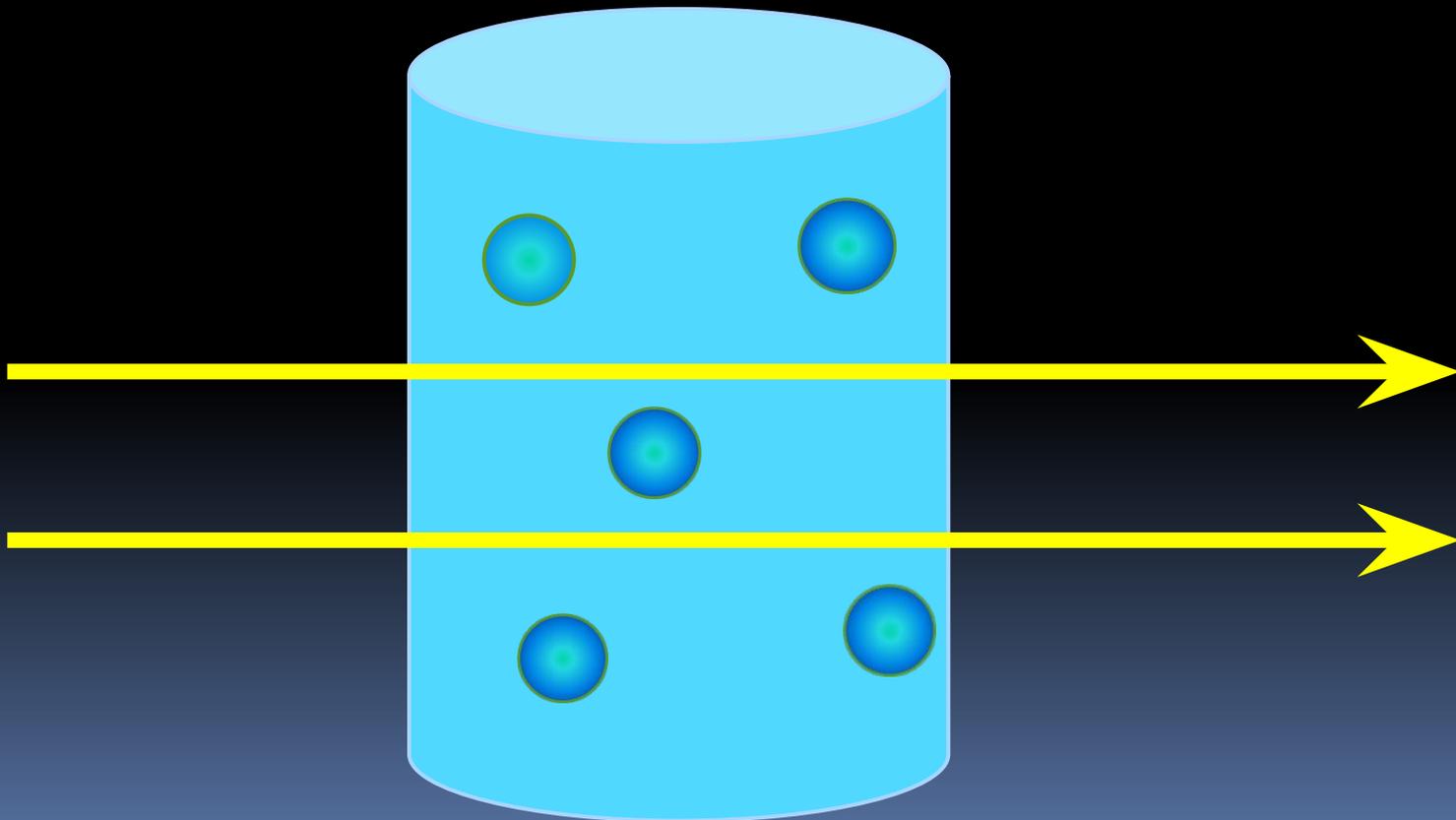
грубодисперсные
системы



прохождение света через систему
если $a \ll \lambda$

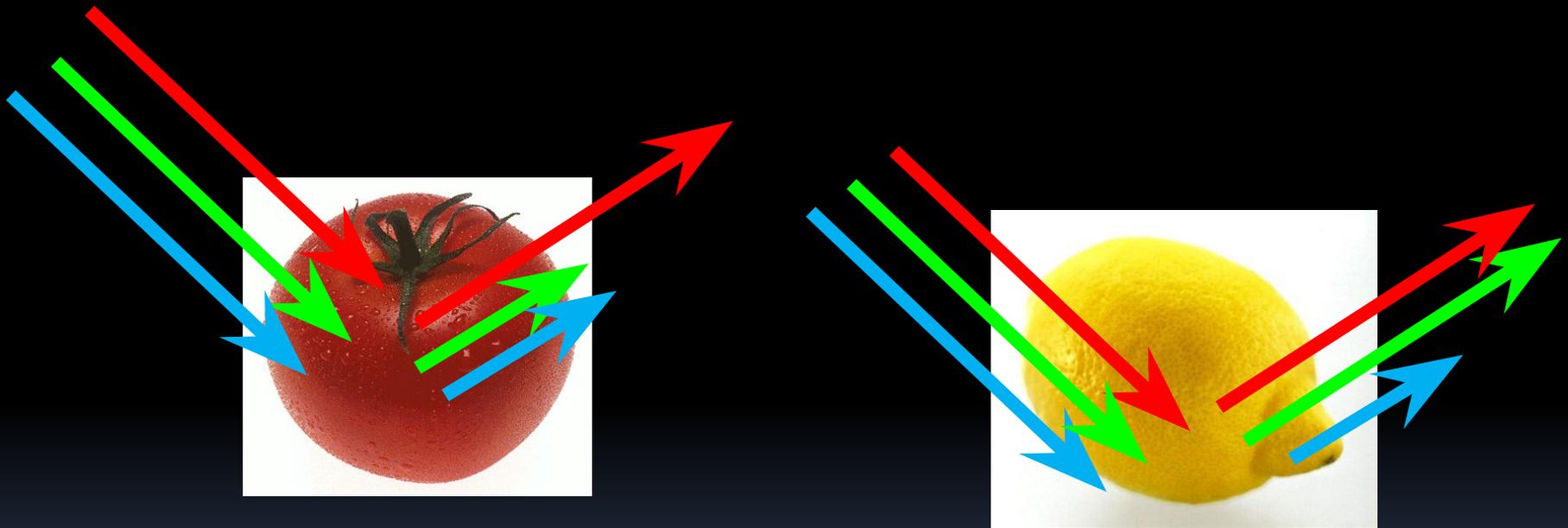
(менее 10 нм = **низкомолекулярные растворы** =
дисперсионная среда,

малая концентрация частиц дисперсной фазы)



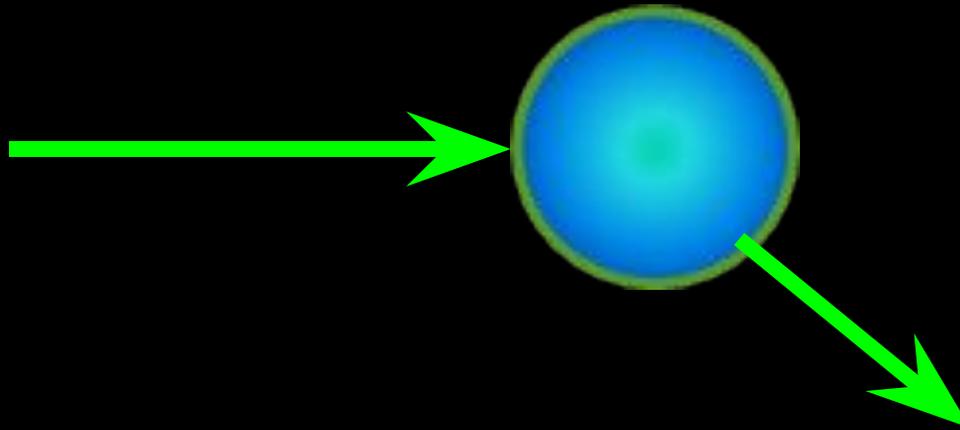
поглощение света

Частицы могут абсорбировать (поглощать) или весь падающий свет или его часть. Воспринимается оставшаяся часть спектра.



- Объект кажется красным, когда поглощено зеленые и синее излучение.
- Объект кажется желтым, когда поглощено синее излучение.

рассеяние света - изменение направления
СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ
если $a \approx \lambda$. **высоко- и среднедисперсные системы**

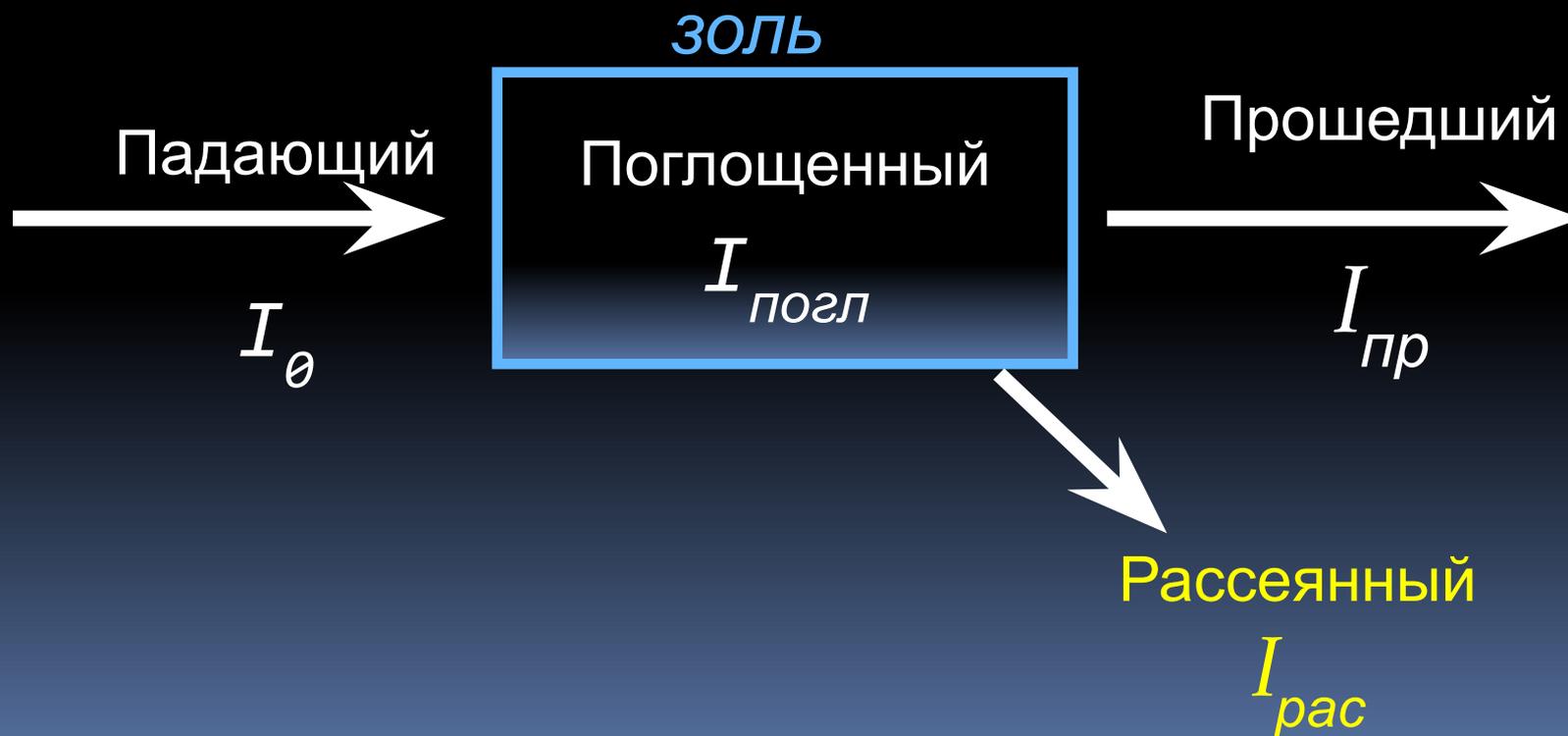


Оптические свойства коллоидных систем отличаются как от свойств грубодисперсных систем, так и от свойств истинных растворов низкомолекулярных веществ.

Отличия связаны с **рассеянием света**

В высоко- и среднедисперсной системе падающий свет распределяется на три части: поглощенный, рассеянный и прошедший

(I – интенсивность светового потока)



Характерные проявления оптических свойств дисперсных систем

- опалесценция,
- эффект Тиндаля,
- окраска

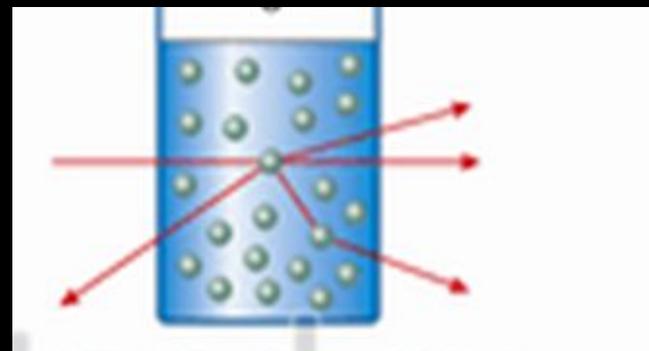
окраска определяется

- рассеянием света (если нет поглощения света)
- поглощением (адсорбцией) света.

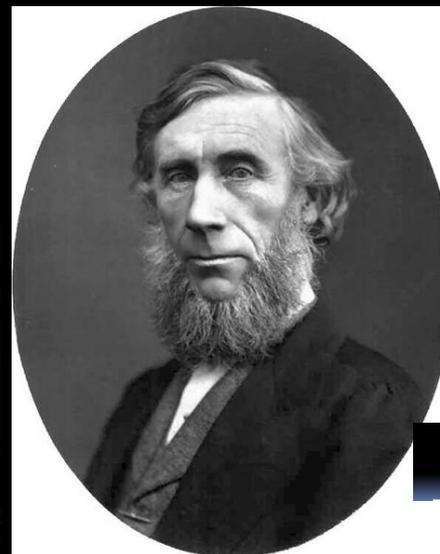
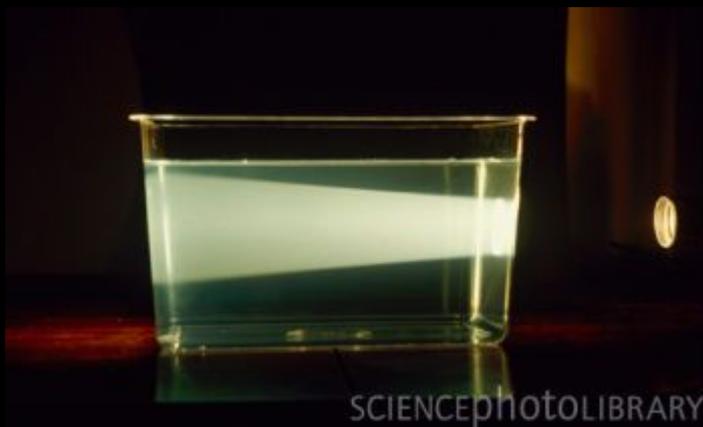
Опалесценция

переливчатое свечение,
наблюдается при боковом
освещении.

Связано с рассеянием света



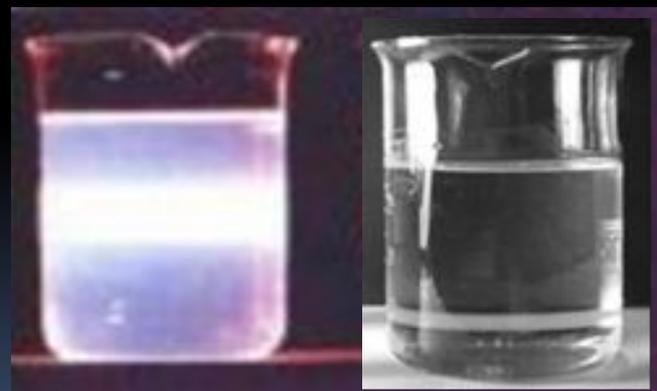
Эффект Тиндаля



John
Tyndall

Эффект связан с рассеянием света

При освещении коллоидного раствора сбоку пучком света наблюдается яркий светящийся след — *конус Тиндаля*, или *эффект Тиндаля*).



в случае низкомолекулярного раствора жидкость кажется оптически пустой

Эффект Тиндаля в воздушной среде



Интенсивность рассеяния света

уравнение
Рэля

Строго –
для $a \leq 0,1\lambda$

$I_{рас}$ — интенсивность рассеянного света ;

I_0 — интенсивность падающего света;

λ — длина волны падающего света;

n_1 и n_2 — показатели преломления дисп. среды и
дисп. фазы;

V — объем одной частицы ($V = \pi d^3/6$);

c — массовая концентрация,

ρ — плотность частиц дисперсной фазы.

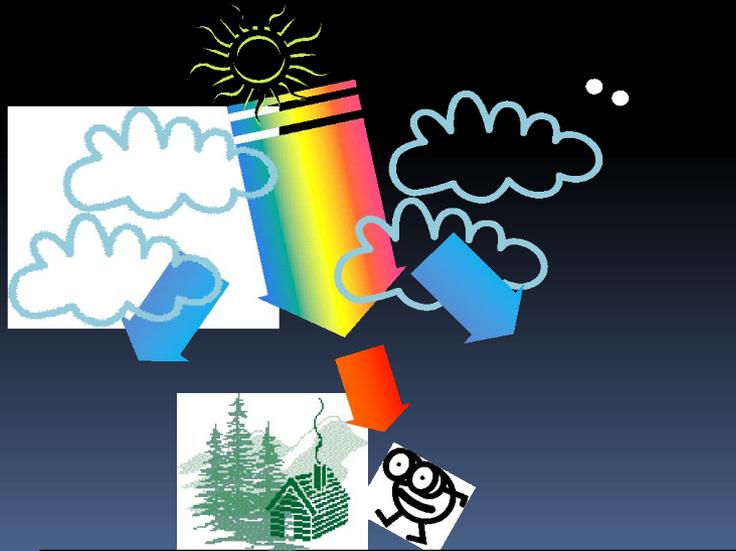
Измеряя $I_{рас}$ можно экспериментально определить концентрацию C или их размер d

Нефелометрия .

Приборы, применяемые для измерения интенсивности рассеянного света $I_{рас}$ — нефелометры.



Лучше рассеивается короткая (красная) часть спектра



Оптические методы исследования дисперсных систем



Разрешающая способность (различимое расстояние между точками) :

- λ — длина волны;
- n — показатель преломления среды;
- α — угол между крайними лучами, попадающими в объектив.

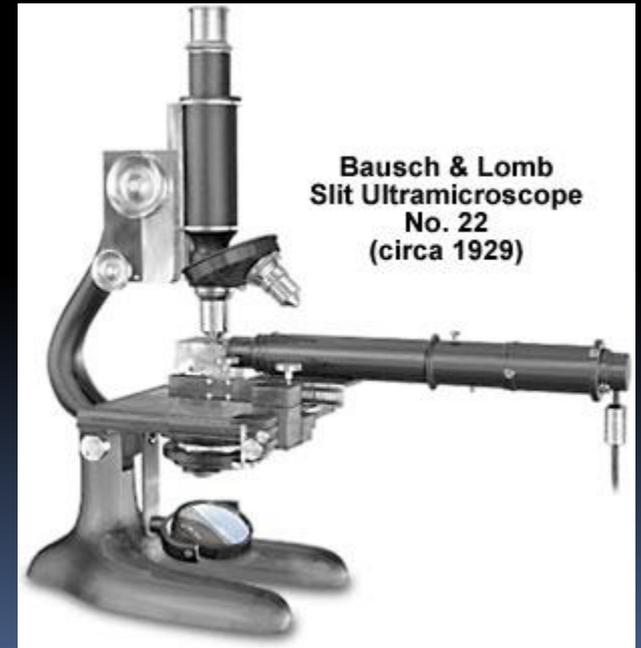
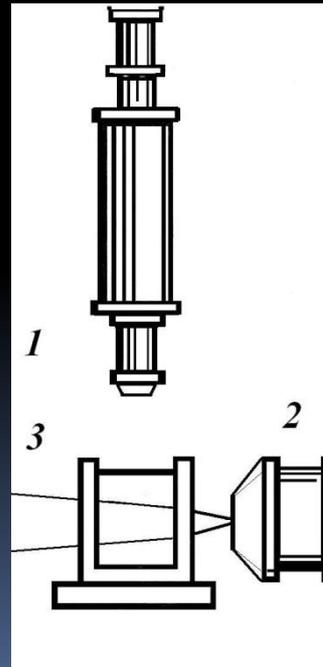
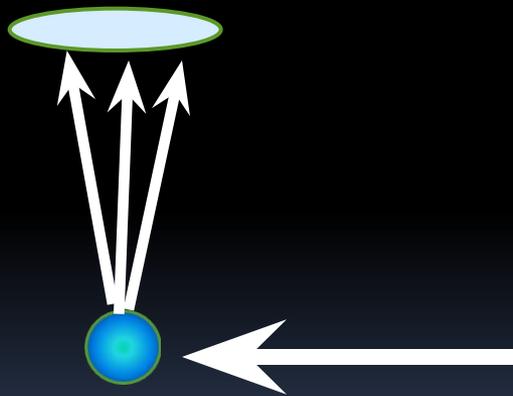
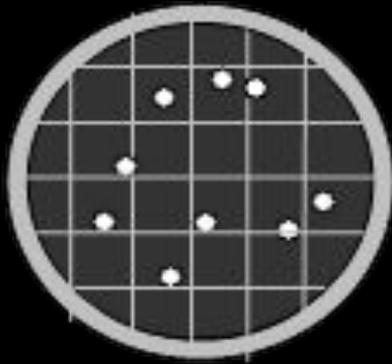
$$S = \frac{\lambda}{2A} = \frac{760_{\text{нм}}}{1 \cdot 1,5} = 253_{\text{нм}}$$

- $A = n \sin(\alpha/2)$ - числовая апертура объектива. $A \approx 1-1.5$

- $S > 100$ нм - среднедисперсные системы

Ультрамикроскоп

На высокодисперсную систему сбоку направляют с луч света и с помощью обычного микроскопа наблюдают рассеянный отдельными частицами свет. Каждая частица отмечается наблюдателем как светящееся пятнышко на темном фоне.



Richard A. Zsigmondy
 Properties of colloids
 Nobel Lecture, December 11, 1926

Even in prehistoric times the peoples must have become familiar with the properties of colloidal solutions and with their changes. The curdling of milk and the clotting of blood were certainly known to our oldest ancestors.

Colloids have appeared, though sometimes only temporarily, also in chemical operations as carried out by the alchemists, the iatro-chemists and the classical chemists.

Even in the Middle Ages the properties of "aurum potable" were observed, and of works of the older chemists of the classical period mention may be made of only one investigation by the Swedish scientist Carl Wilhelm Scheele who was at the time the greatest of them all and who described in his work *Om Brunsten eller magnesia nigra* not only the discovery of three elements and their compounds, but also a colloidal solution of manganese dioxide in hydrochloric acid with the following words:

"När Salt-syran stätt ofver Brunsten uti kolden, bekom hon en dunkel rod-brun farg (par. 6, a). Emedan Brunstenen, utan at forbinda sig med phlogiston, icke gifver nagon farg-los solution, sa foljer, att Salt-syran kan losa honom utan detta principium: Men en sadan solution har antingen en bla eller rod farg (par. 14, No.4). Fargen ar har mera brun an rod; orsaken ar, at i denna roda solution de aldra finaste delar af Brunsten simma, hvilka icke sa latt sjunka; ty utom dessa fina partiklar, ar denna solution rod, och rodt blandadt med svart, gor brunt. Brunsten har fastat sig sa lost vid Acidum salis, at vatten kan praecipitera honom, och detta praecipitat forhallar sig som ordinar Brunsten. Da nu blandningen af Brunsten och Spiritus salis sattes i digestion, upkom frasning ock lukt af Aqua regis (par. 6, b)."

For the benefit of the reader who might not understand the Swedish text I give here the translated extract from the German translation of the Proceedings of the Royal Swedish Academy of Sciences from *Neueste Entdeckungen in der Chemie* (Latest discoveries in chemistry), by D.L. Crell, Vol. 1, page 127, Weygandsche Buchhandl., Leipzig, 1781:

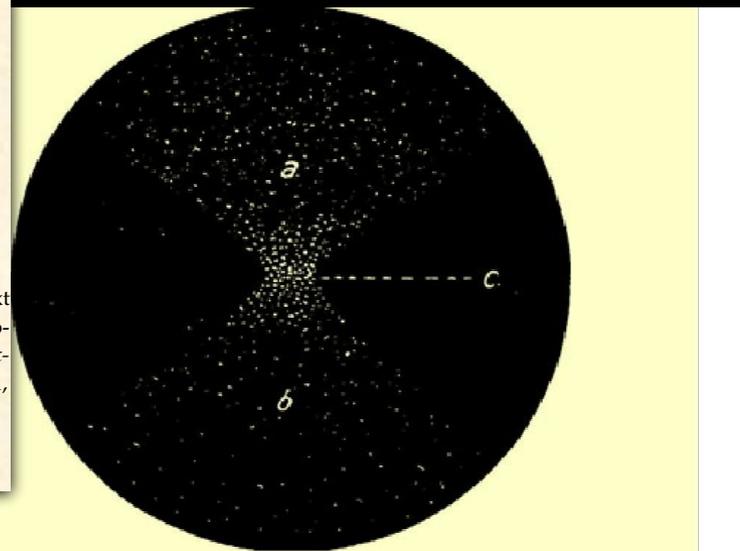
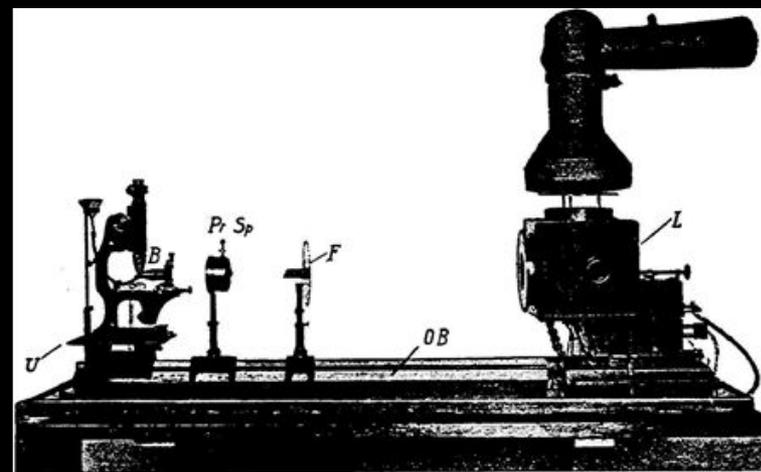
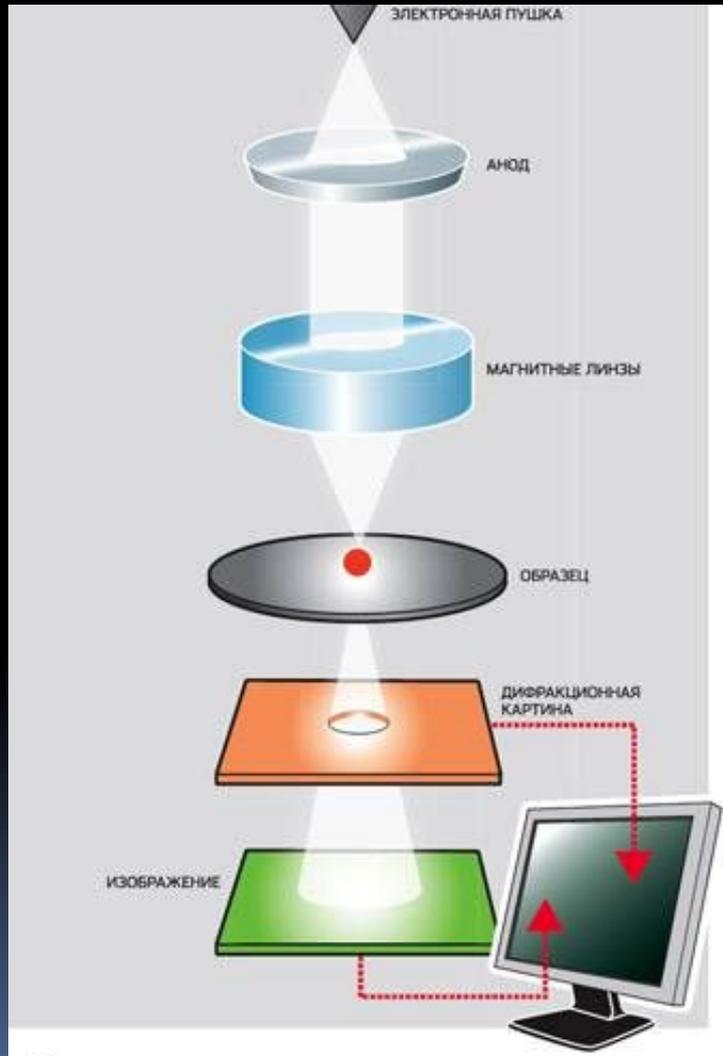


Fig. 3. Ultramicroscopic picture when using the bilateral slit *PrSp*. The picture of the slit is at C, the narrowest constriction.

Электронный микроскоп

Длина волны электрона $5 \cdot 10^{-11}$ м.

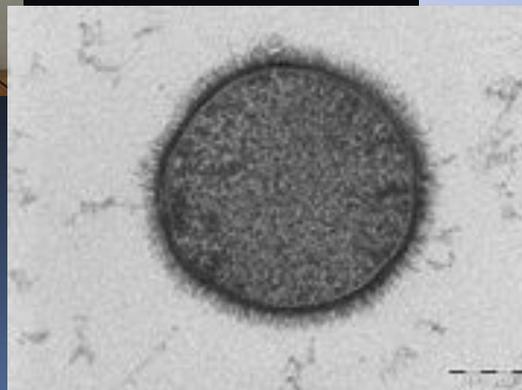


(теоретически)

на практике 0,2-0,3 нм

Ход лучей в целом такой же, как в обычном микроскопе, а роль оптических стеклянных или кварцевых линз в нем выполняют электромагниты. Получаемое изображение фиксируется на экране.

Просвечивающие электронные микроскопы

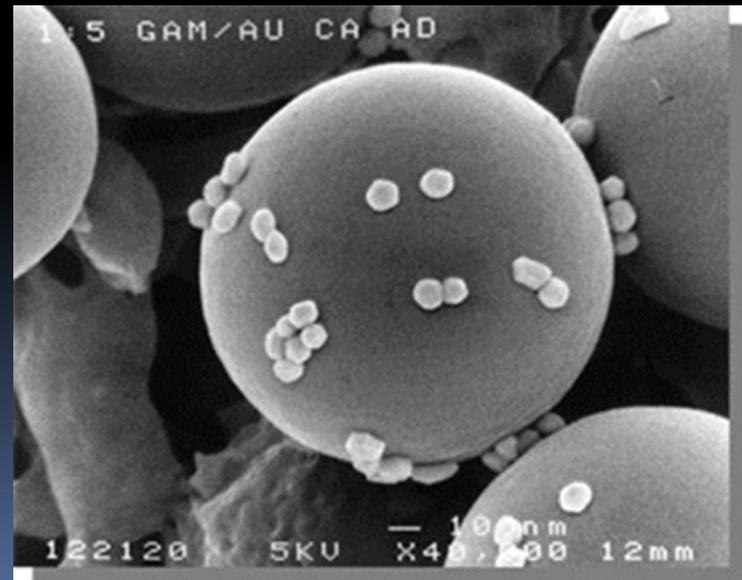


Сканирующий электронный микроскоп

Принцип работы :
сканирование поверхности
образца электронным пучком,
анализ отраженных от
поверхности частиц и
возникающего излучения



трехмерный
эффект
воспроизведения
рельефа образца



Наблюдение дисперсных систем

