

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН

Кафедра физической химии

КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Молекулярно-кинетические свойства свободнодисперсных систем

Броуновское движение – тепловое движение

Средняя кинетическая энергия частицы, принимающей участие в тепловом движении, независимо от ее размеров равна:

$$\bar{E} = \frac{m\bar{u}^2}{2} = \frac{3}{2}k_B T$$

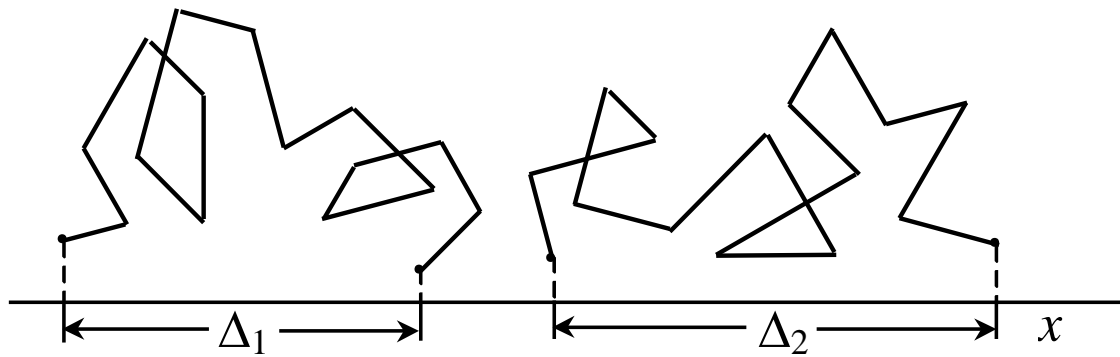
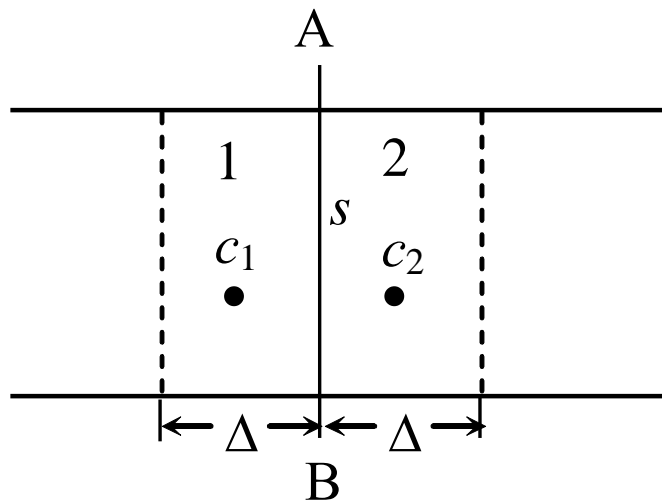


Схема броуновского движения

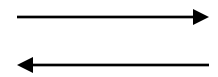
Средний квадратичный сдвиг частиц:

$$\bar{\Delta} = \left(\sum_i \frac{\Delta_i^2}{N} \right)^{1/2}$$

Δ_i – величины отдельных проекций сдвига, N – число измерений.



Броуновское движение:



и диффузия:

$$Q = -D \frac{dc}{dx} s t$$

(первое уравнение Фика)

$$D = \frac{k_B T}{B} = \frac{RT}{N_A B}$$

(уравнение
Эйнштейна)

$$Q = \frac{1}{2} c_1 \bar{\Delta} s - \frac{1}{2} c_2 \bar{\Delta} s = \frac{1}{2} (c_1 - c_2) \bar{\Delta} s$$

$$-dc/dx \approx (c_1 - c_2)/\bar{\Delta}, \quad \text{или} \quad (c_1 - c_2) = -\bar{\Delta} dc/dx$$

$$Q = -\frac{1}{2} \bar{\Delta}^2 \frac{dc}{dx} s$$

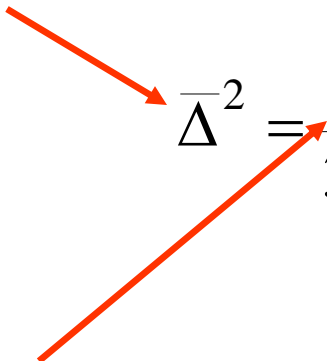
$$\bar{\Delta}^2 = 2Dt \quad \text{или} \quad \bar{\Delta} = \sqrt{2Dt}$$

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{2k_B T}{B} t = \frac{2RT}{N_A B} t$$

закон Стокса для сферических частиц $B = 6\pi r \eta \rightarrow \bar{\Delta}^2 = \frac{k_B T t}{3\pi r \eta}$

Справедливость этих соотношений была подтверждена классическими опытами Перрена и Сведберга на лиозолях, а де Бройля и Милликена – на аэрозолях в 1909 – 1910 г.г.

Сведберг с помощью ультрамикроскопа измерял средний сдвиг частиц золя золота в зависимости от времени и вязкости среды. Его результаты удовлетворительно совпадали с расчетами по уравнению:


$$\overline{\Delta}^2 = \frac{k_B T t}{3\pi r \eta}$$

Перрен исследовал броуновское движение коллоидных частиц гуммигута в воде и определил число Авогадро, которое близко к принятому сейчас значению.

Осмотические свойства дисперсных систем

$$\Pi = -\frac{RT}{\bar{V}_{M_1}} \ln a_1$$

Для разбавленных растворов:

$$\Pi = -\frac{RT}{\bar{V}_{M_1}} \ln x_1 = -\frac{RT}{\bar{V}_{M_1}} \ln(1 - x_2)$$

При малых x_2 :

$$\Pi = \frac{RTx_2}{\bar{V}_{M_1}} = \frac{RT}{M_2} c$$

где M_2 – молярная масса частиц, c – концентрация частиц, г/литр

Для частичных концентраций:

$$\Pi = \frac{\nu}{N_A} RT = \nu k_B T$$

Мембранное (доннановское) равновесие

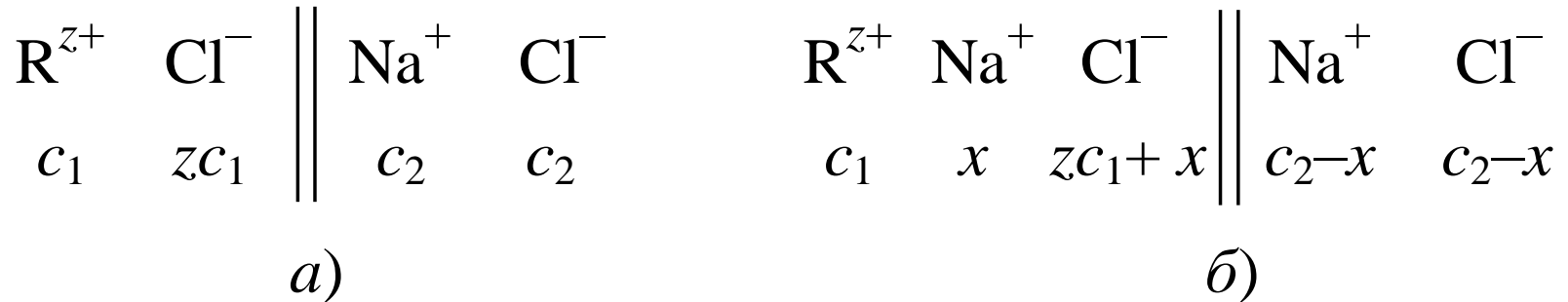


Схема мембранного равновесия:

a) исходное состояние; б) равновесное состояние

$$\mu_{\text{NaCl}}^{\text{I}} = \mu_{\text{NaCl}}^{\text{II}}$$

$$\mu_{\text{NaCl}}^{\circ} + RT \ln(a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-})^{\text{I}} = \mu_{\text{NaCl}}^{\circ} + RT \ln(a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-})^{\text{II}}$$

$$(a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-})^{\text{I}} = (a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-})^{\text{II}}$$

$$(zc_1 + x)x = (c_2 - x)^2$$

$$x = \frac{c_2^2}{zc_1 + 2c_2}$$

Два крайних случая:

$$1) zc_1 \gg 2c_2 \longrightarrow \frac{x}{c_2} = \frac{c_2}{zc_1}$$

$$2) zc_1 \ll 2c_2 \longrightarrow x = \frac{c_2}{2}$$

Седиментационно-диффузионное равновесие

$$F_g = mg = v\rho g$$

$$F_{\text{сед}} = F_g - F_A = v(\rho - \rho_0)g$$

$$F = F_{\text{сед}} - F_m = v(\rho - \rho_0)g - Bu$$

$$u = \frac{v(\rho - \rho_0)g}{B}$$

Для сферической частицы:

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

Константа седиментации:

$$S_{сед} = u/g$$

Для сферических частиц:

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

За единицу измерения этой константы принят
сведберг (1 Сб = 10^{-13} с).

Для высокодисперсных систем нужно считаться ещё и с диффузией

Два встречных потока:

$$i_{сед} = u v = \frac{v g (\rho - \rho_0) v}{B} \qquad i_{диф} = -D \frac{dv}{dx} = -\frac{k_B T}{B} \cdot \frac{dv}{dx}$$

Соотношение между двумя потоками:

$$\frac{i_{диф}}{i_{сед}} = -\frac{k_B T}{v g (\rho - \rho_0) v} \cdot \frac{dv}{dx}$$

Седиментационно-диффузионное равновесие

$$i_{\text{диф}} = i_{\text{сед}}$$

$$-k_B T \frac{dv}{dh} = v g (\rho - \rho_0) v$$

$$\frac{dv}{v} = - \frac{v g (\rho - \rho_0)}{k_B T} dh$$

$$\ln \frac{v_h}{v_0} = - \frac{v g (\rho - \rho_0)}{k_B T} h \quad v_h = v_0 \exp \left(- \frac{v g (\rho - \rho_0) h}{k_B T} \right)$$

Это – уравнение Лапласа, или барометрический закон Лапласа, или гипсометрический закон (hypsos – высота)

Способность дисперсной системы противостоять оседанию характеризуется *седиментационной устойчивостью*. Седиментационная устойчивость обеспечивается разными факторами, и в зависимости от них различают *кинетическую седиментационную устойчивость (КСУ)* и *термодинамическую седиментационную устойчивость (ТСУ)*.

$$КСУ = \frac{1}{S_{сед}} = \frac{9\eta}{2r^2(\rho - \rho_0)}$$

$$ТСУ \longrightarrow h_e = \frac{k_B T}{Vg(\rho - \rho_0)}$$

Седиментационный анализ дисперсности. Центрифугирование

Седиментационный анализ как разновидность дисперсионного анализа

Рассмотрим цилиндр с **монодисперсной** суспензией, в которой частицы дисперсной фазы в начальный момент равномерно распределены по высоте H . Общая масса дисперсной фазы равняется Q . За время наблюдения τ при скорости оседания u масса осевшего вещества составляет:

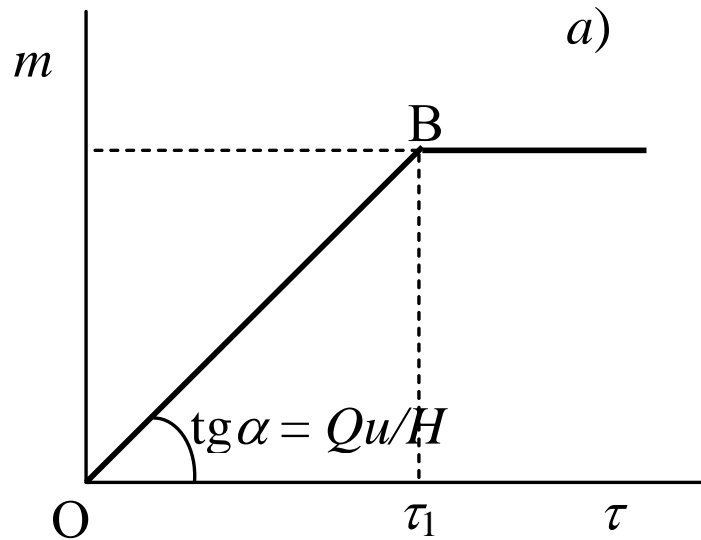
$$m = \frac{Q}{H} u \tau$$

$$m = \frac{2r^2 g(\rho - \rho_0) Q \tau}{9\eta H}$$

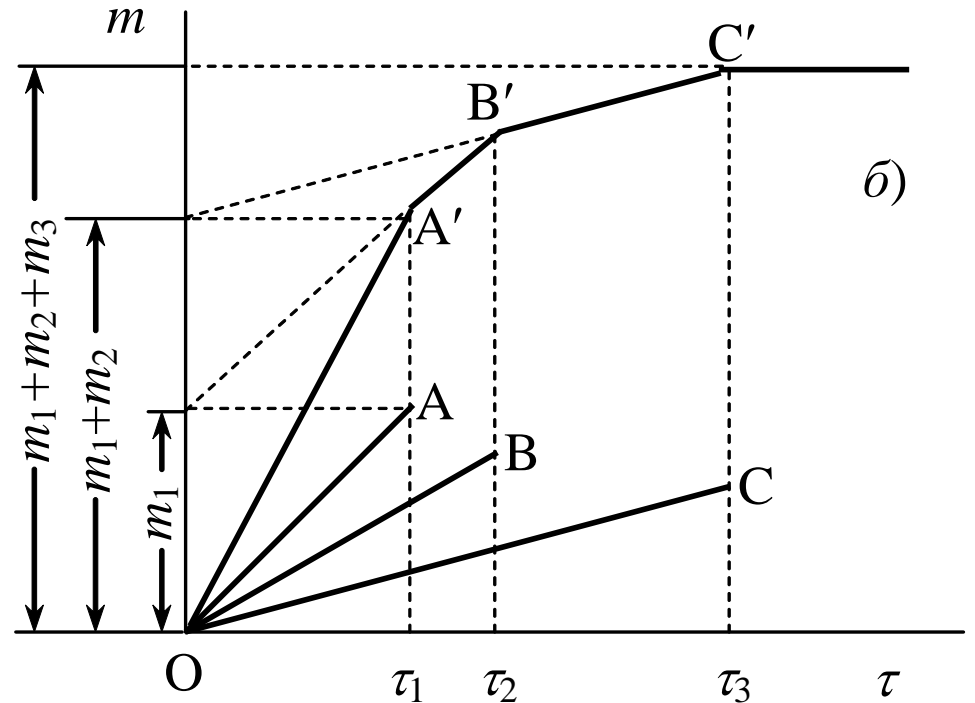
$$r = \sqrt{\frac{9\eta H}{2g(\rho - \rho_0)\tau}} = \sqrt{\frac{KH}{\tau}}$$

$$K = 9\eta / 2g(\rho - \rho_0)$$

Монодисперсная система



Полидисперсная система



Предполагаем, что полидисперсная система состоит из нескольких монодисперсных фракций

прямая OA' :

$$m = k_1 \tau + k_2 \tau + k_3 \tau + \dots = (k_1 + k_2 + k_3 + \dots) \tau,$$

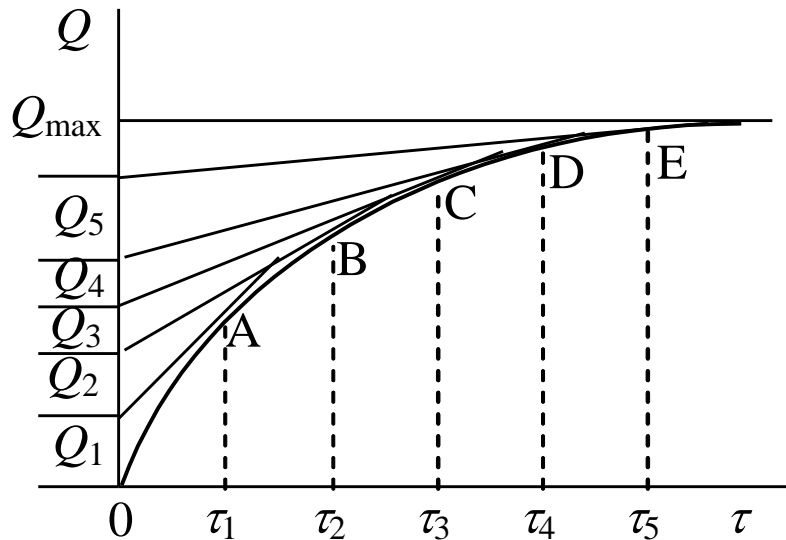
а после оседания первой фракции – прямая А'В':

$$m = m_1 + (k_2 + k_3 + \dots)\tau,$$

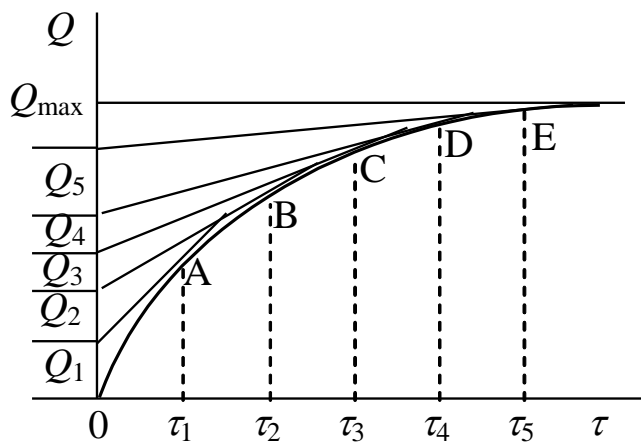
После оседания второй фракции

$$m = (m_1 + m_2) + (k_3 + k_4 + \dots)\tau,$$

Касательная к кривой седиментации в любой точке описывается уравнением *Одена*:



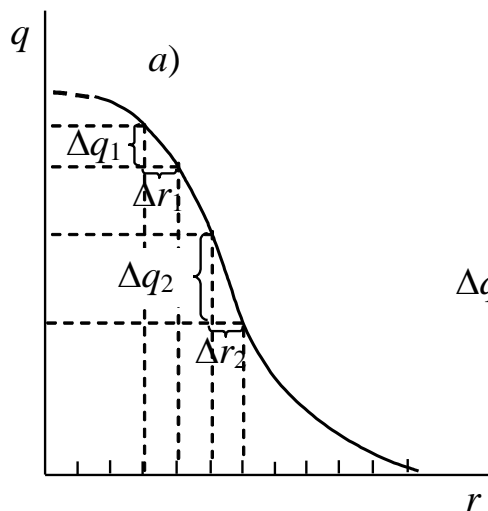
$$m = Q_i + \frac{dm}{d\tau} \tau_i$$



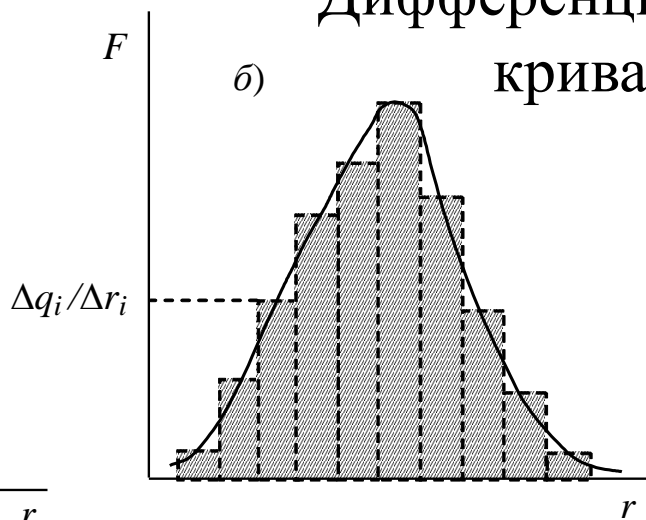
$$q_i = 100Q_i/Q_{max}$$

процентное содержание
 фракций с радиусом частиц r_i
 и большим ($r \geq r_i$)

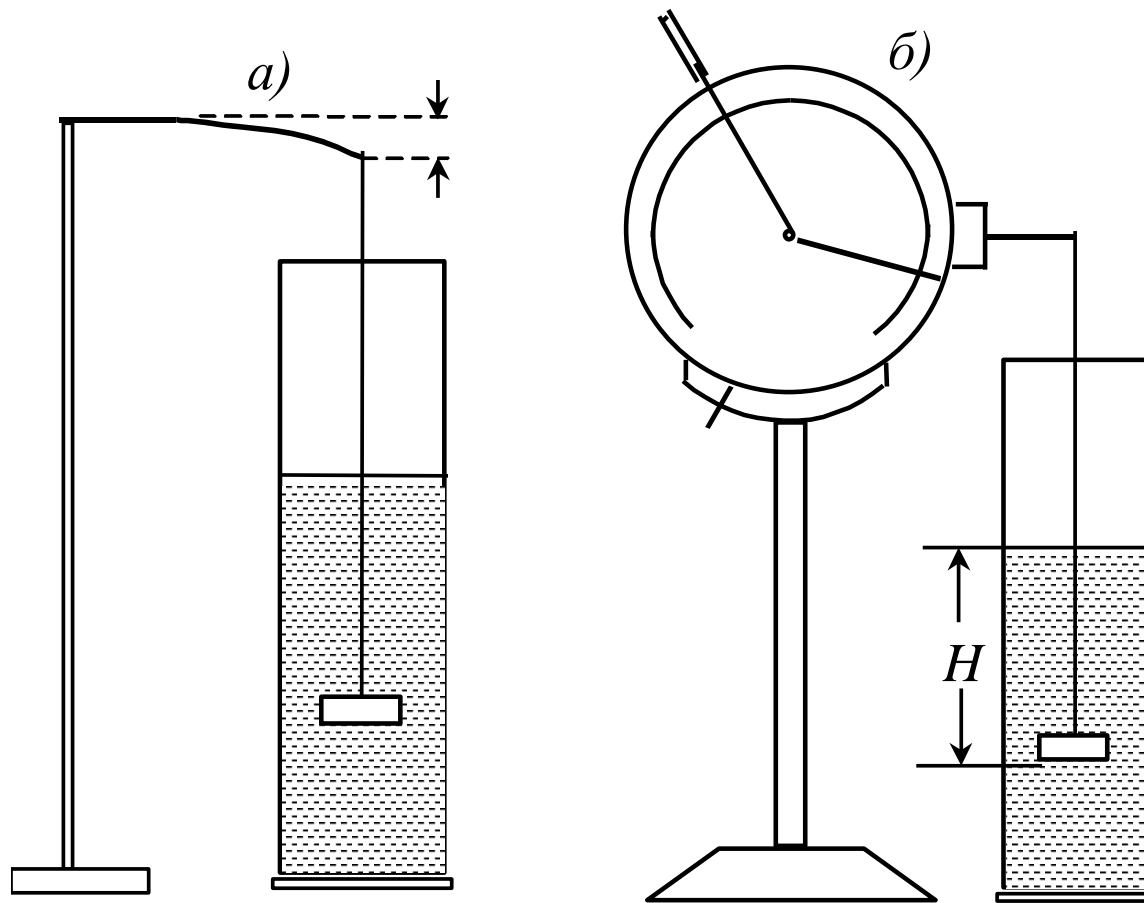
Интегральная
 кривая



Дифференциальная
 кривая



$$F = \Delta q / \Delta r$$



Седиментометры

Центрифугирование

$$F = v(\rho - \rho_0)a = v(\rho - \rho_0) u^2/R = v(\rho - \rho_0)\omega^2 R,$$

где v – объем частицы, R – радиус траектории, ω – угловая скорость, связанная с частотой вращения ν соотношением:
 $\omega = 2\pi\nu$.

$$F_m = 6\pi r \eta \frac{dx}{dt}$$

x – расстояние до центра вращения

В стационарном режиме, когда $F = F_m$:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0)\omega^2 x = 6\pi r \eta \frac{dx}{dt}$$

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) \omega^2 x = 6 \pi r \eta \frac{dx}{dt}$$

Это соотношение справедливо при условии, что $\omega^2 R \ll g$, и без учета диффузии.

Величина dx/dt – скорость седиментации. Интегрируя последнее уравнение, получаем:

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = \frac{2r^2 (\rho - \rho_0) \omega^2}{9\eta} \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{2r^2 (\rho - \rho_0) \omega^2}{9\eta} t$$

$$r = \left[\frac{9\eta \ln(x/x_0)}{2(\rho - \rho_0) \omega^2 t} \right]^{1/2}$$

Электрокинетические свойства дисперсных систем

Электрокинетические явления

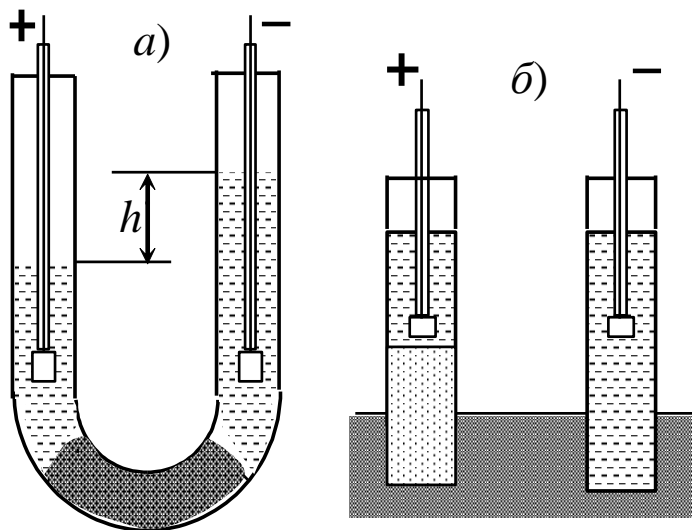
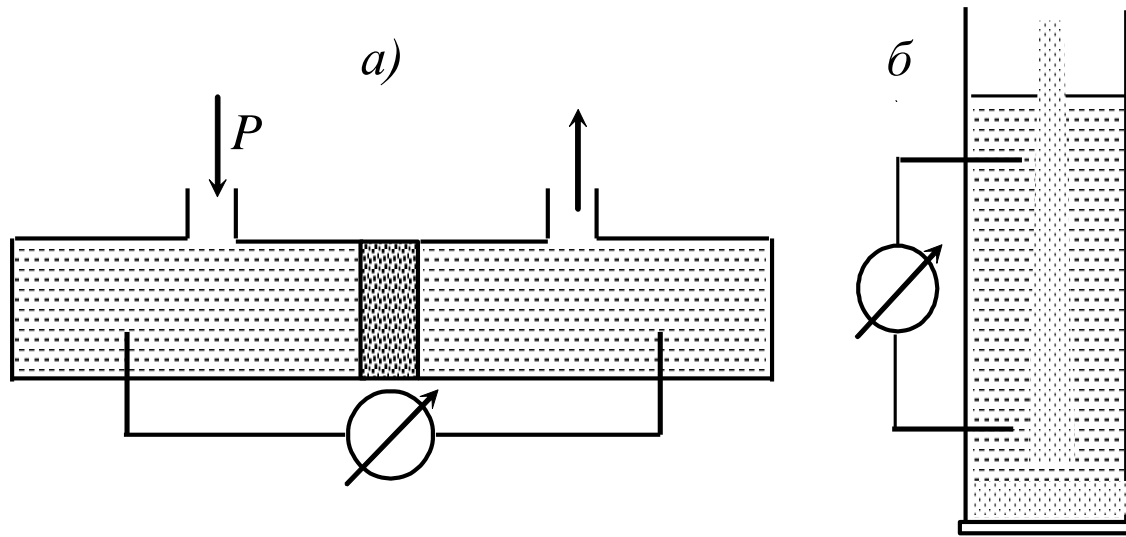


Схема электроосмоса (а) и электрофореза (б)

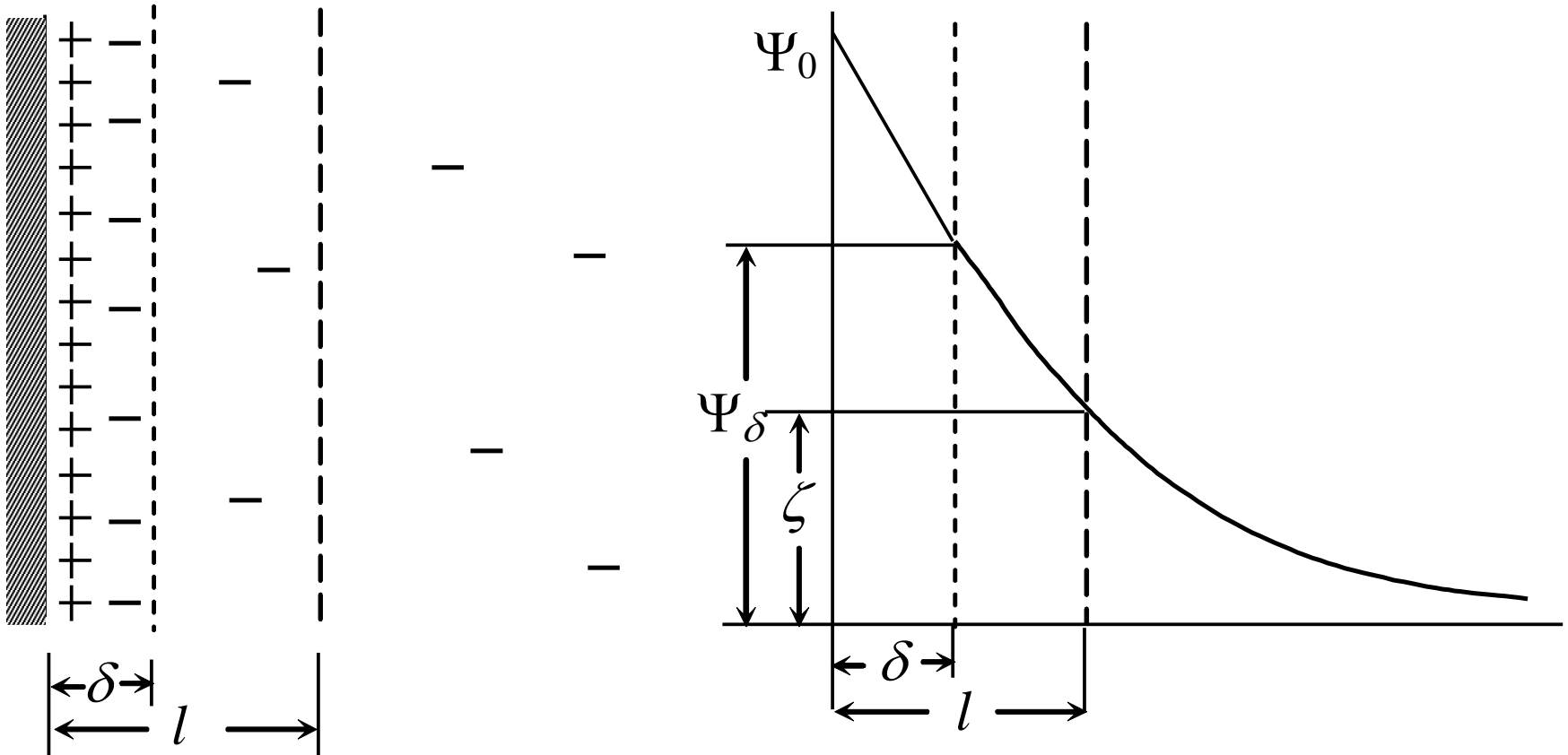
1808 г.: Ф. Ф. Рейсс



Эффект Квинке (*a*) и эффект Дорна (*б*)

Потенциал течения и потенциал оседания

Электрокинетический потенциал



Поверхность скольжения и ζ (дзета)-потенциал
(электрокинетический потенциал)

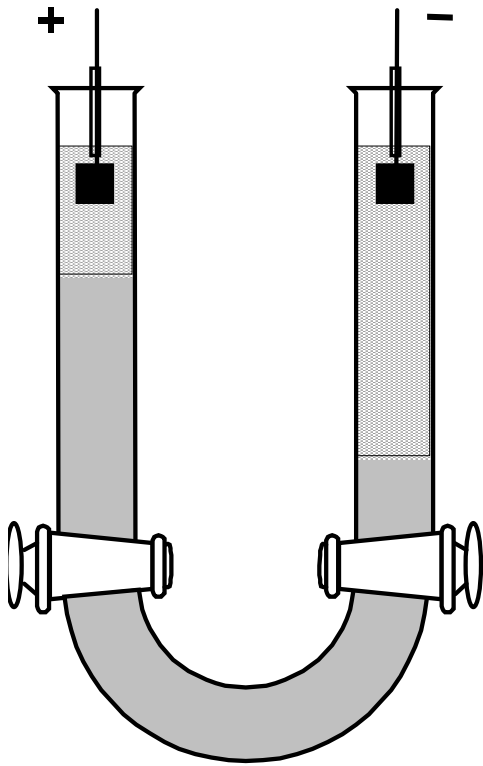


Схема прибора
для исследования
электрофореза

Электрофорез:

$$\zeta = \frac{h\eta l}{\tau\varepsilon_0\varepsilon_r V} = \frac{u\eta}{\varepsilon_0\varepsilon_r E}$$

$$u_0/E = \varepsilon_0\varepsilon_r \zeta / \eta \quad \leftarrow \begin{array}{l} \text{Электрофоретическая} \\ \text{ПОДВИЖНОСТЬ} \end{array}$$

Электроосмос:

$$\zeta = \frac{\eta u_0}{\varepsilon_0\varepsilon_r E}$$

Экспериментальные значения электрофоретической подвижности для многих дисперсных систем составляют около $5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$, а электрокинетического потенциала: $|\zeta| \sim 20\text{--}100 \text{ мВ}$.

В уравнениях Гельмгольца–Смолуховского не учтены два эффекта, которые влияют на скорость движения частиц, — *электрофоретическое торможение и релаксационный эффект.*

Практическое значение электрокинетических явлений

Электрофорез:

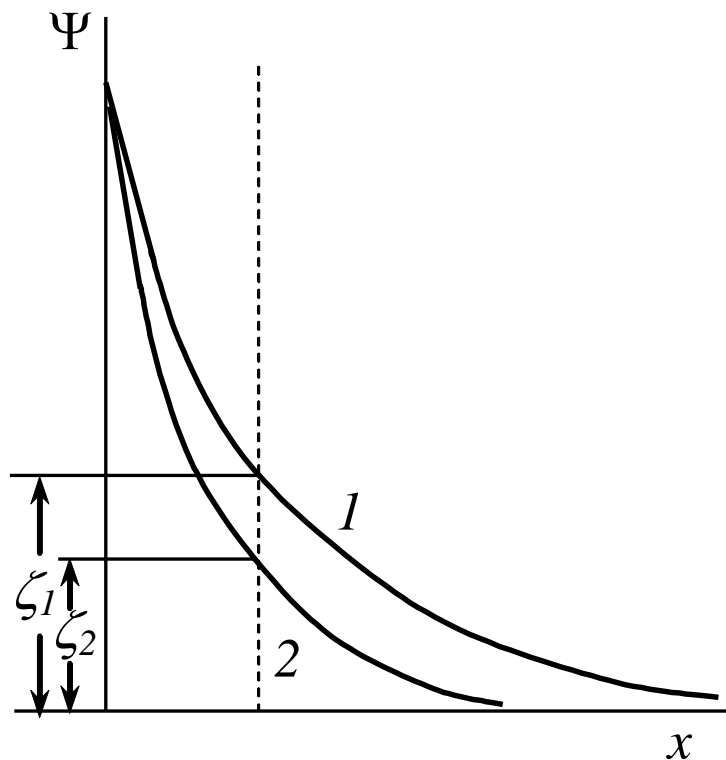
нанесение покрытий на различные поверхности
транспорт лечебных препаратов через кожу

Электроосмос используется главным образом для удаления влаги при осушке разных объектов (стен сооружений, сыпучих материалов, фарфоровой посуды, древесины, при строительстве дамб) и для пропитки материалов разными веществами.

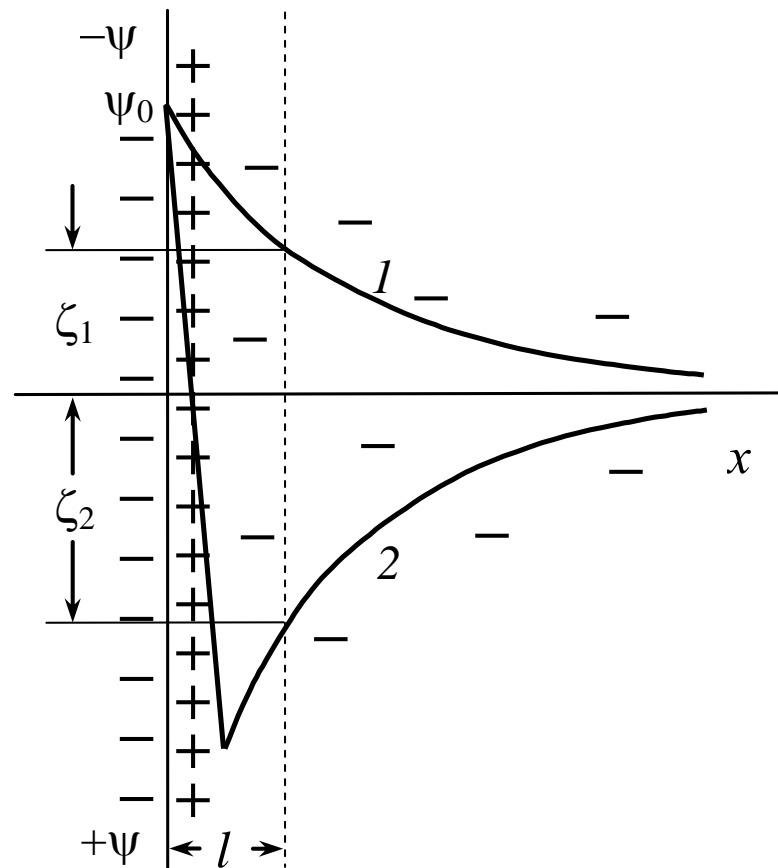
Потенциалы течения и седиментации наблюдаются на производствах, которые связаны с транспортировкой жидкостей и сыпучих материалов, например, при перекачке разных технологических жидкостей, нефти, бензина. На концах трубопроводов и аппаратуры могут возникать достаточно большие разности потенциалов, которые влекут искровые разряды и вызывают взрывы и пожары.

На эффекте Квинке основан принцип действия сейсмодатчиков.

Влияние электролитов и других факторов на электрокинетический потенциал

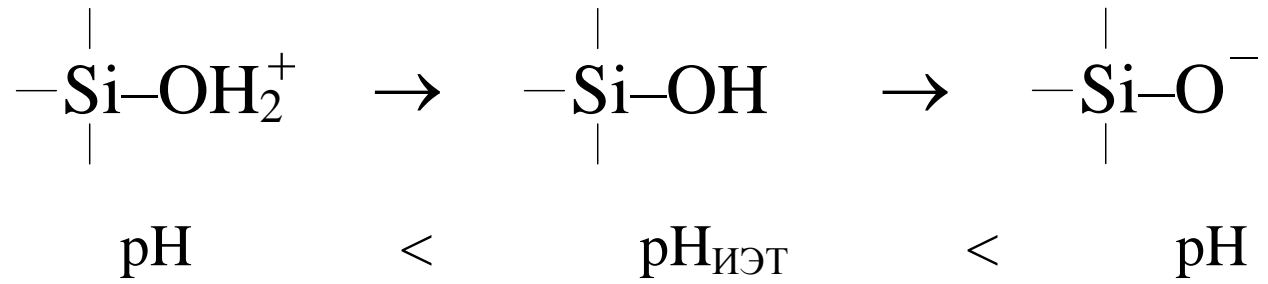


Без адсорбции



Со специфической адсорбцией

Влияние pH на дзета-потенциал



ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Поглощение света и закон Бугера

Некоторые золи интенсивно окрашены. Например, при толщине слоя жидкости 1 см присутствие желтого гидрозоль сульфида мышьяка или красного гидрозоль золота можно обнаружить визуально по их окраске даже при очень сильном разведении (одна часть As_2S_3 в $8 \cdot 10^5$ частей воды, и одна часть Au в $1 \cdot 10^8$ частей воды).

Однако существуют множество бесцветных золь.

В то же время истинные растворы многих веществ бывают интенсивно окрашенными.

Как отличить синий истинный раствор медного купороса в воде от синего гидрозоль берлинской лазури?

Почему “белые” бесцветные гидрозоль серы и канифоли при наблюдении сбоку имеет голубоватый оттенок?

Можно ли увидеть отдельную мицеллу золя?

Как уловить начальную стадию коагуляции золя – слипание первичных частичек?

Как объяснить “мерцание” состарившегося гидрозоль V_2O_5 и суспензии PbI_2 в воде, происходящее при перемешивании раствора стеклянной палочкой?

Рассеяние света коллоидными системами

Характер поглощения света: **консумптивное** (от англ. consumption), и **консервативное** – когда часть энергии электромагнитных колебаний снова испускается в виде электромагнитных колебаний (путем рассеяния света, флуоресценции, комбинационного рассеяния света).

$$-dI = k I dl$$

 коэффициент ослабления

$$- \int_{I_0}^{I_{np}} \frac{dI}{I} = k \int_0^l dl$$

$$I_{np} = I_0 \cdot e^{-kl}; \quad A = \lg(I_0/I_{np})$$

I_{np}/I_0 - коэффициент пропускания света

$$A = 0.4343 \ln(I_0/I_{np}) = 0.4343kl$$

$$I_{np} = I_0 \cdot e^{-kl} = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cl}$$

ε - коэффициент поглощения

$$A = \varepsilon cl$$

Закон Бугера – Ламберта – Бера

Если ослабление света происходит за счет его рассеяния, а раствор достаточно разбавленный (частицы оптически не взаимодействуют и не происходит многократного рассеяния), то коэффициент k заменяется на коэффициент τ , который называется показателем рассеяния, или **мутностью**:

$$I_{np} = I_0 \cdot e^{-\tau l}$$

$$I_{np} = I_0 \cdot e^{-(k+\tau)l}$$



τ

Термин **опалесценция** происходит от слова opalus – латинского названия минерала опал, который имеет молочно-голубоватый или желтовато-белый цвет.

Наблюдения Фарадея

Конус Тинделла

Понятие об оптически пустых средах

Прохождение светового луча через материальную среду приводит к поляризации атомов и молекул: электромагнитная волна вызывает смещение зарядов в атомах и молекулах.

Под действием электромагнитного поля световой волны возникает поляризация среды, и молекулы приобретают переменный дипольный момент.

Поляризация происходит с частотой, равной частоте падающего света.

В соответствии с электромагнитной теорией, такой диполь сам является источником нового излучения с такой же частотой.

В однородной среде интерференция вторичных волн приводит, в соответствии с принципом Гюйгенса–Френеля, к распространению света только в первоначальном направлении.

В неоднородной среде, содержащей частицы дисперсной фазы или другую неоднородность (например, макромолекулы), поляризующиеся иначе, чем молекулы среды, не возникает полного гашения.

Каждая частица ведет себя как самостоятельный источник света, в результате чего возникает дифракция света.

Если падающий свет монохроматичен, то и рассеянный свет также монохроматичен с той же длиной волны.

Внешне опалесценция может напоминать флуоресценцию.

Различить их можно, используя светофильтры.

$$I_{np} = I_0 - I_{pac}.$$

$$I_{np}/I_0 = 1 - (I_{pac}/I_0).$$

Поскольку $\ln(I_{np}/I_0) = -\tau l$, а рассеивается незначительная часть первичной интенсивности (I_{pac} и I_0), то из разложения функции в ряд следует:

$$\ln [1 - (I_{pac}/I_0)] \cong - (I_{pac}/I_0),$$

$$I_{pac} = I_0 \cdot \tau l$$

Теория рассеяния света: Рэлей, 1889–1894

Условия:

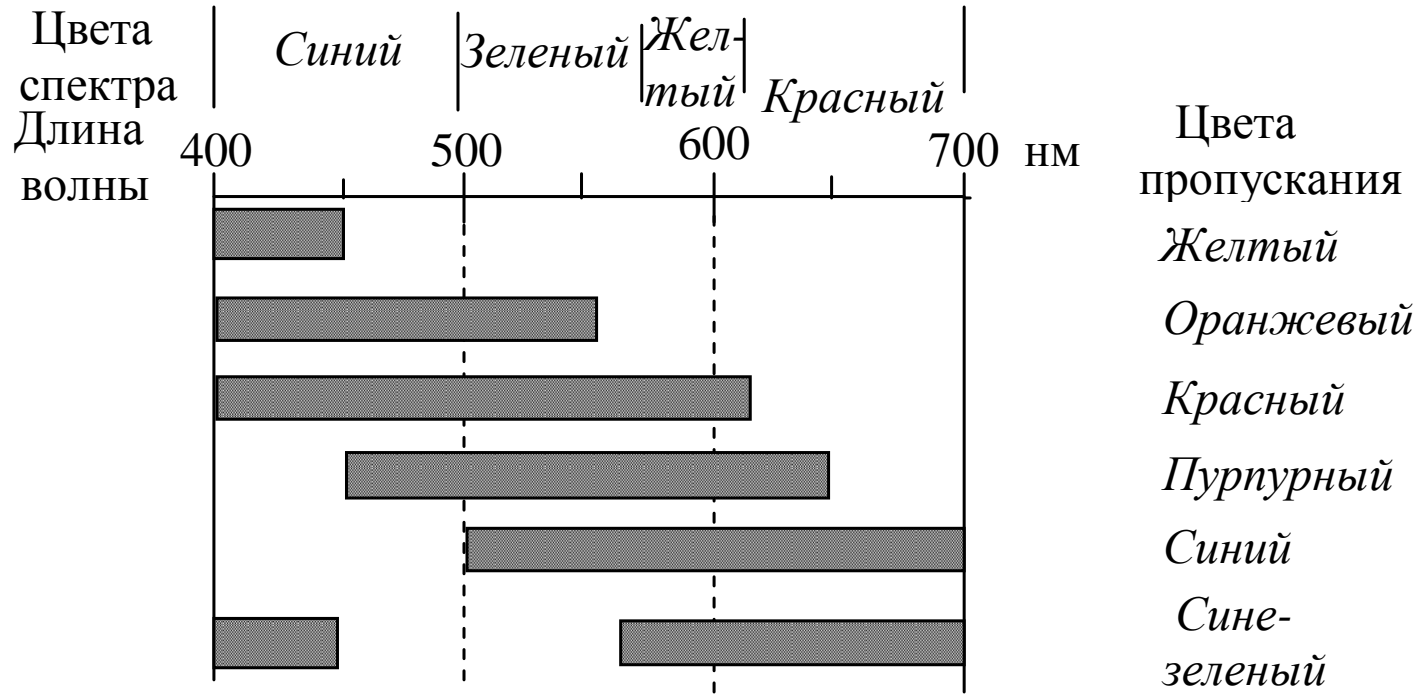
- 1) монохроматический свет
- 2) небольшой объем
- 3) разбавленная дисперсная система
- 4) малые сферические непроводящие частицы бесцветного вещества (“релеевские” частицы).

$$2\pi r < 0.3\lambda; \quad \lambda = 400\text{--}750 \text{ нм}; \quad r < 20\text{--}40 \text{ нм}$$

В итоге:

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

Дополнительные цвета

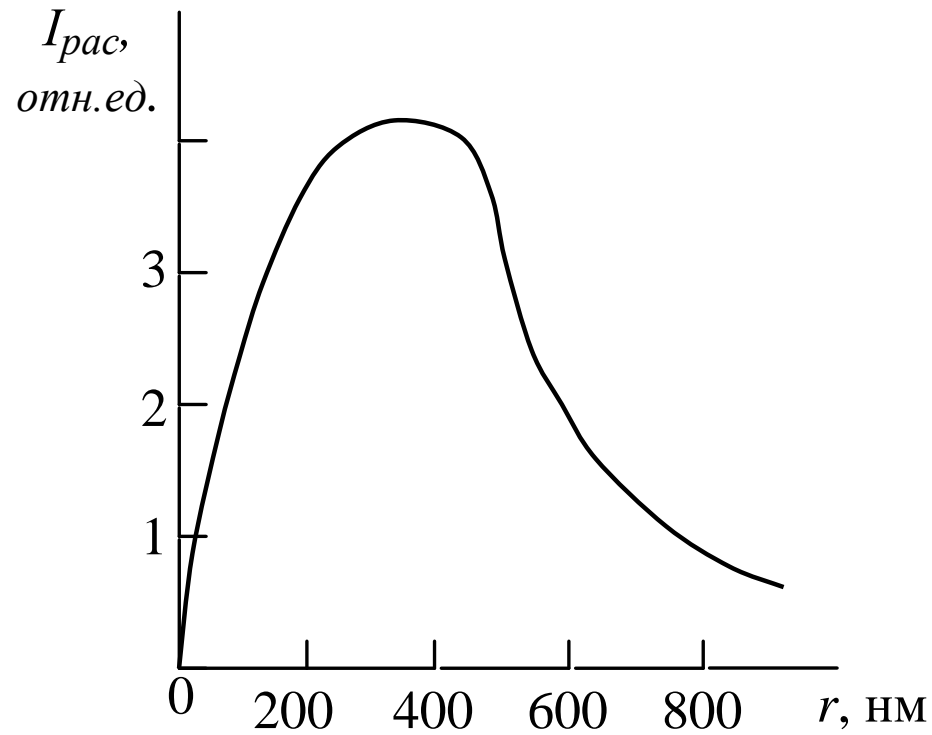


Синий цвет неба в ясный полдень

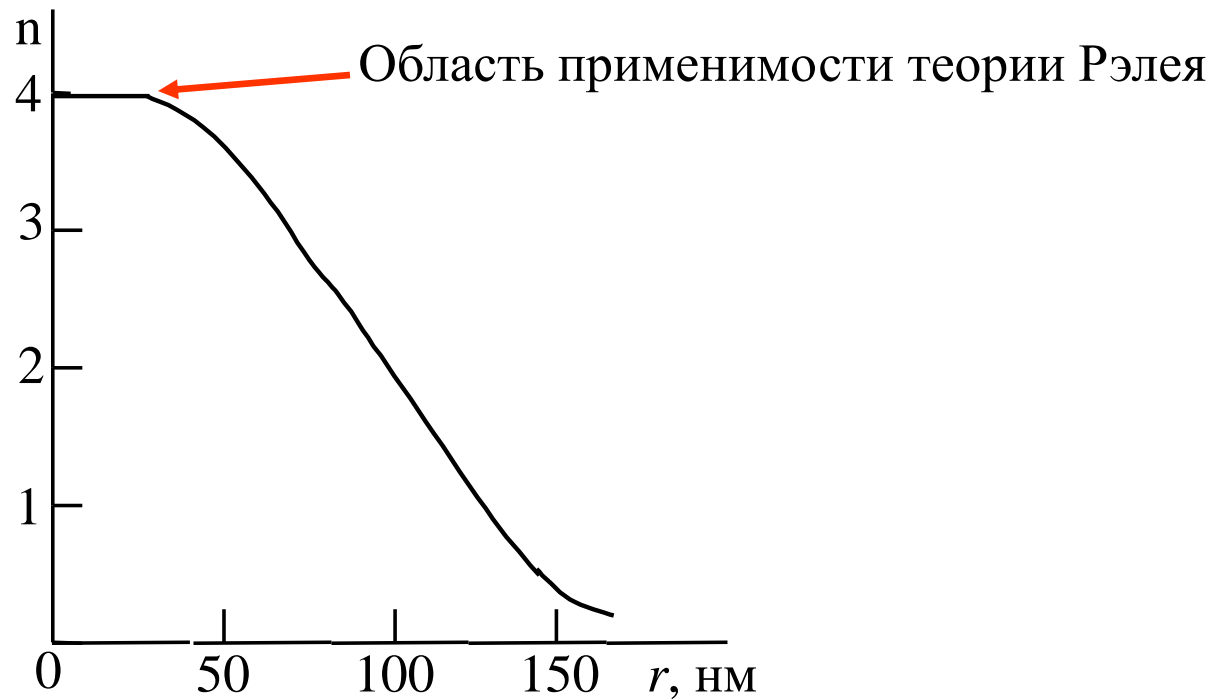
Багровый цвет восходов и закатов

Цвет «белых» золь при освещении сбоку

Цвет «белых» золь в проходящем свете



Зависимость интенсивности
рассеяния света от размера частиц



Зависимость n от r

Уравнение Хеллера:

$$A = \text{const} \cdot \lambda^{-n},$$

$n = 0$, то $\cdot \lambda^{-n} = 1$: отражение света

Опалесценция на флуктуациях концентрации и уравнение Дебая

Согласно теории флуктуаций Эйнштейна–Смолуховского средний квадрат флуктуаций концентрации в объеме V равен:

$$\overline{\Delta c^2} = \frac{ck_B T}{V(d\Pi/dc)}$$

Флуктуации показателя преломления раствора считают пропорциональными флуктуациям концентрации:

$$\overline{\Delta n^2} = \frac{ck_B T}{V(d\Pi/dc)} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$$

При малой разнице Δn показателей преломления:

$$\left(\frac{n_1^2 - n_o^2}{n_1^2 + 2n_o^2} \right)^2 \approx \frac{4}{9} \left(\frac{n_1 - n_o}{n_o} \right)^2 = \frac{4(\Delta n)^2}{9n_o^2}$$


Считают, что $\overline{\Delta n^2} = (\Delta n)^2$. Наиболее вероятны сферические флуктуации, поэтому рассеяние монохроматического света можно описать уравнением Рэлея.

$$\tau = \frac{32}{3} \pi^3 \frac{n_o^2}{\lambda^4} \cdot \frac{ck_B T}{(d\Pi/dc)} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$$

$$\Pi = \frac{RT}{M}c + B_2c^2 + \dots$$

$$\frac{d\Pi}{dc} = \frac{RT}{M} + 2B_2c + \dots$$

Уравнение
Дебая


$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\Pi}{dc} = \frac{1}{M} + \frac{2B_2}{RT}c + \dots$$

где:

$$H = \frac{32}{3} \pi^3 \frac{n_0^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$$

Ультрамикроскопия и нефелометрия

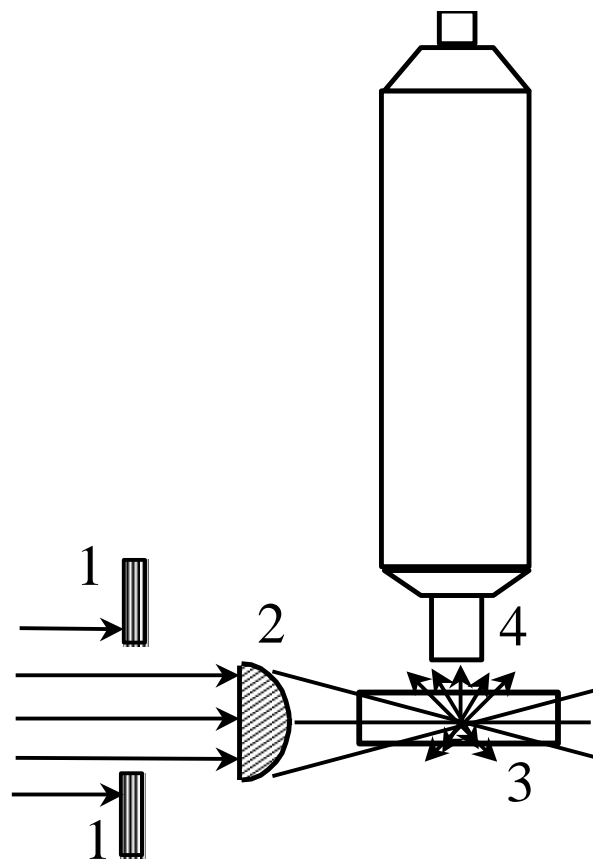
Разрешающая способность микроскопа:

$$d = \lambda / [2n \sin(\alpha/2)]$$

разрешающая способность оптического микроскопа достигает $2 \cdot 10^{-7}$ м.

Первый ультрамикроскоп был сконструирован в 1903 году Г. Зидентопфом и Г. Зигмонди. Видны не сами частицы, а свет, рассеянный ими.

Схема щелевого ультрамикроскопа: 1 – щелевая диафрагма; 2 – фокусирующая линза; 3 – кювета; 4 – объектив микроскопа



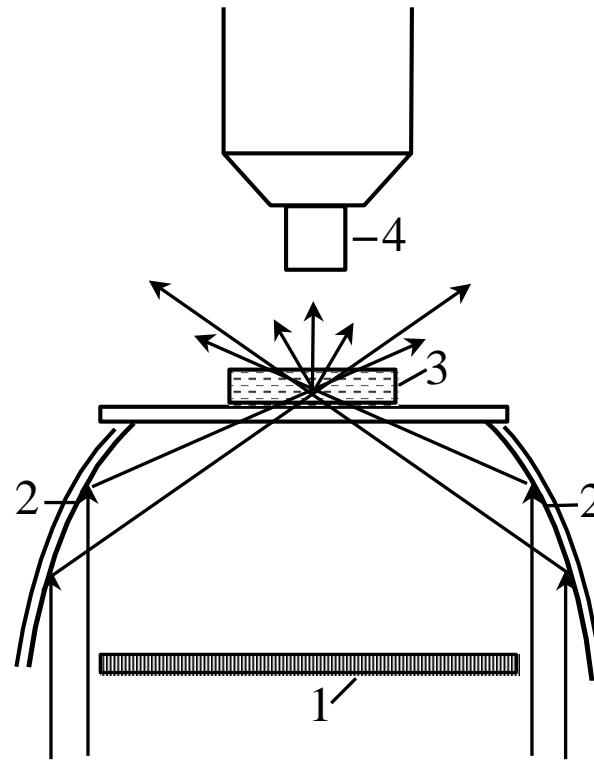


Схема конденсора темного поля: 1 – центральная диафрагма; 2 – отражающие поверхности; 3 – кювета; 4 – объектив микроскопа

$$C_x = C_{станд} \frac{h_{станд}}{h_x}$$

$$V_x = V_{станд} \frac{h_{станд}}{h_x}$$

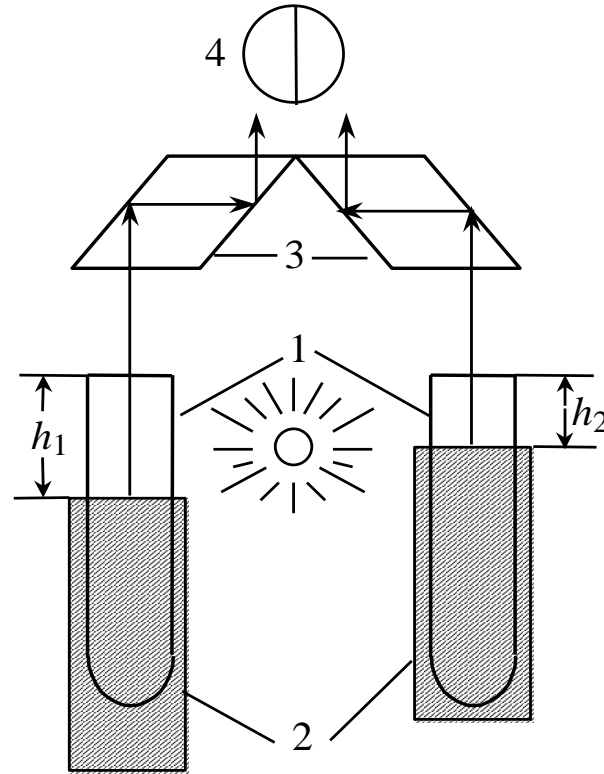


Схема нефелометра:

1 – пробирки с золями; 2 – экраны; 3 – призмы; 4 – окуляр

Турбидиметрия и спектр мутности

$$\tau = \frac{2,303A}{l}$$

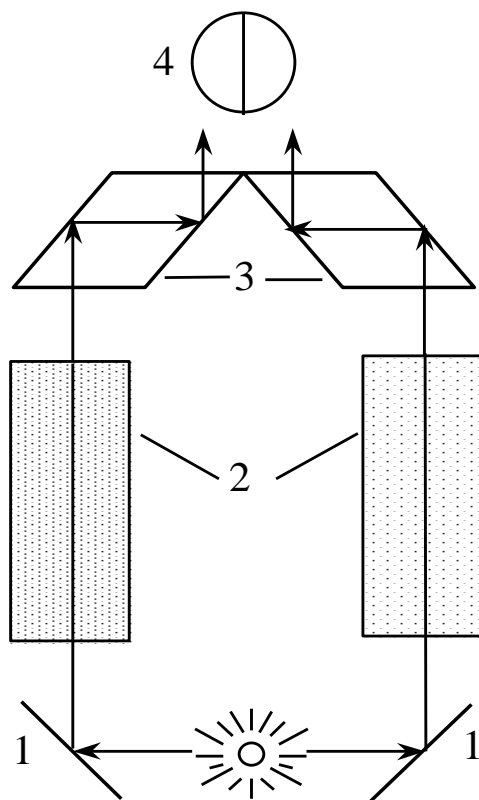


Схема турбидиметра:

1 – зеркала; 2 – кюветы; 3 – призмы; 4 – окуляр

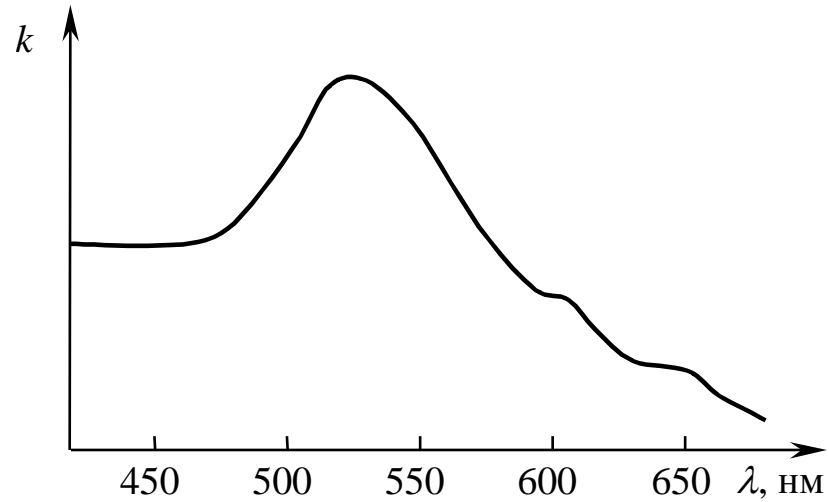
метод спектра мутности

$$\tau = \text{const}' \cdot \lambda^{-n}, \quad \lg \tau = \text{const}'' - n \lg \lambda$$

Метод спектра мутности очень полезен при исследовании так называемых “плохо определенных” дисперсных систем, сведения о которых очень важны для атмосферной оптики, океанологии, бактериологии и других областей.

. Метод спектра мутности позволяет получить сведения о свойствах (распределение частиц по размерам, концентрацией, показателем преломления) разнообразных дисперсий (например, коллоидных ПАВ, белков, ДНК, липосом, вирусов, митохондрий).

Окраска золей металлов



Спектр полного поглощения света красным гидрозолем золота

r частиц, нм:	≈ 20	$\approx 40-50$
$\lambda_{\text{макс погл}}$, нм:	≈ 530	$\approx 590 - 600$
цвет:	красный	синий

Плазмонный резонанс заключается в возникновении специфической полосы поглощения в видимой области, которая обусловлена малым размером частиц.

Плазмонная полоса поглощения возникает в том случае, если размеры частицы становятся меньше длины свободного пробега электронов в массивном металле (несколько десятков нанометров).

Для большинства металлов плазмонная частота отвечает УФ диапазону, но для наночастиц Au, Ag и Cu плазмонные частоты лежат в видимой области спектра.

Влияние ориентации частиц на оптические эффекты

Показатели преломления в некоторых кристаллах зависят от направления; в результате, падающий луч при выходе из кристалла раздваивается.

Это явление называется *двойным (двоющим) лучепреломлением*; оно обусловлено анизотропией структуры.

Ориентация может происходить при наложении внешних полей: электрического (эффект Керра), магнитного (эффект Котона–Мутона), а также акустического. Кроме того, двойное лучепреломление анизометрических частиц возникает в потоке (динамооптический эффект Максвелла).

Электронная микроскопия и другие методы исследования

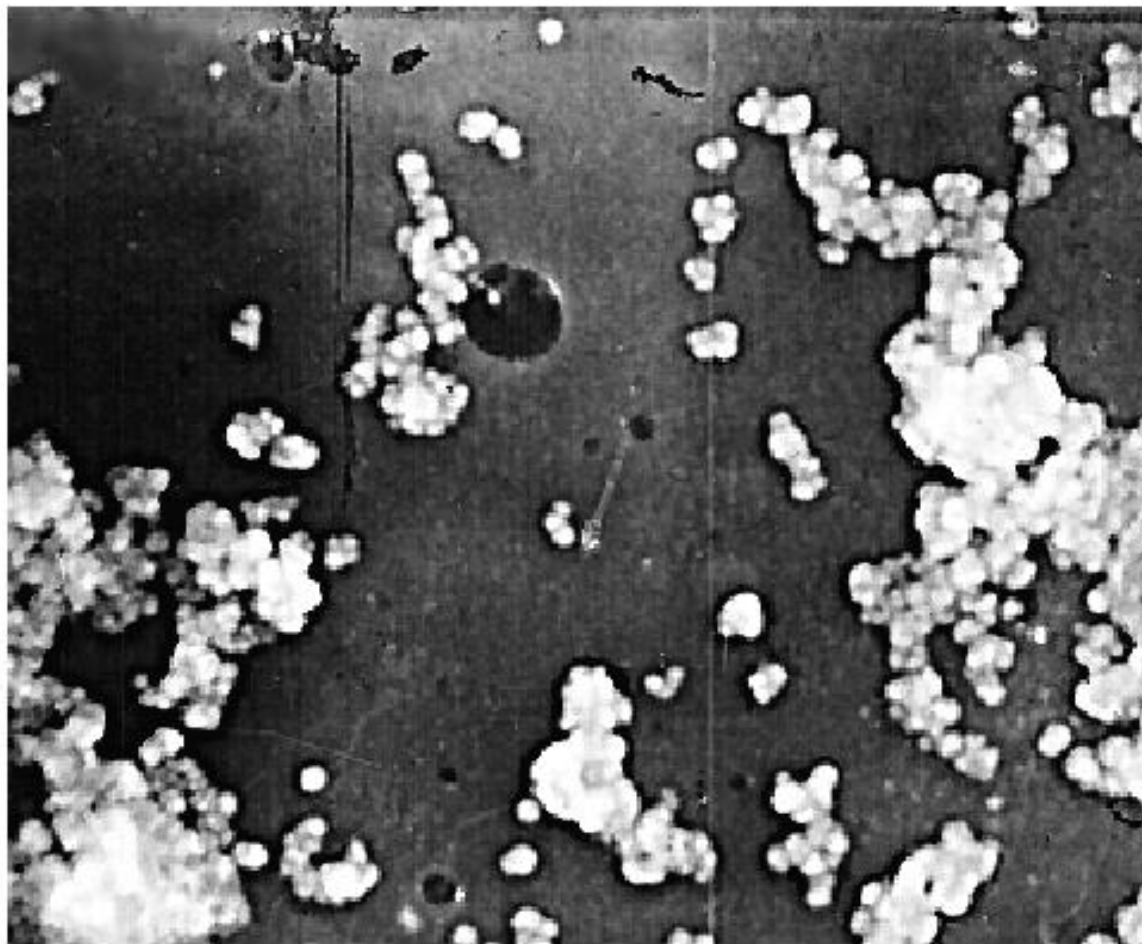


Figure 4 Transmission electron micrograph of C₆₀ colloidal particles ($\times 70000$) obtained from a sol with a fullerene concentration of 0.13 g dm^{-3} (negative image).

Динамическое рассеяние света

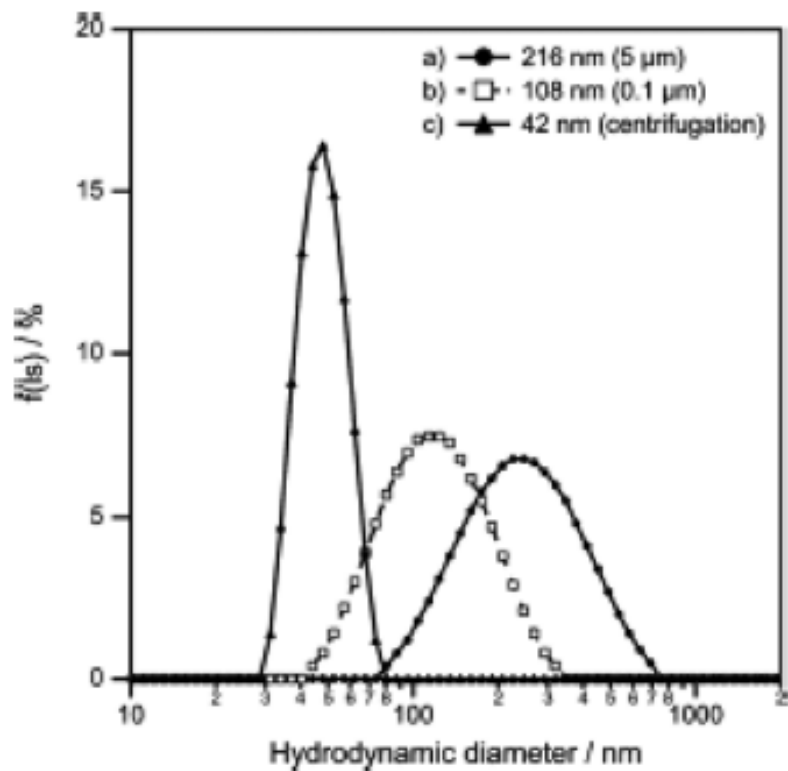


Figure 20. Size distributions of the C₆₀ nanoparticles of MARS/nC₆₀ fractionated by filtration and centrifugation: (a) stock dispersion, (b) obtained by filtration of stock dispersion with a membrane filter of 0.1 μm pore size, and (c) obtained by centrifugation of stock dispersion at 8000g for 1 h. Reprinted from ref 334. Copyright 2010 American Chemical Society.

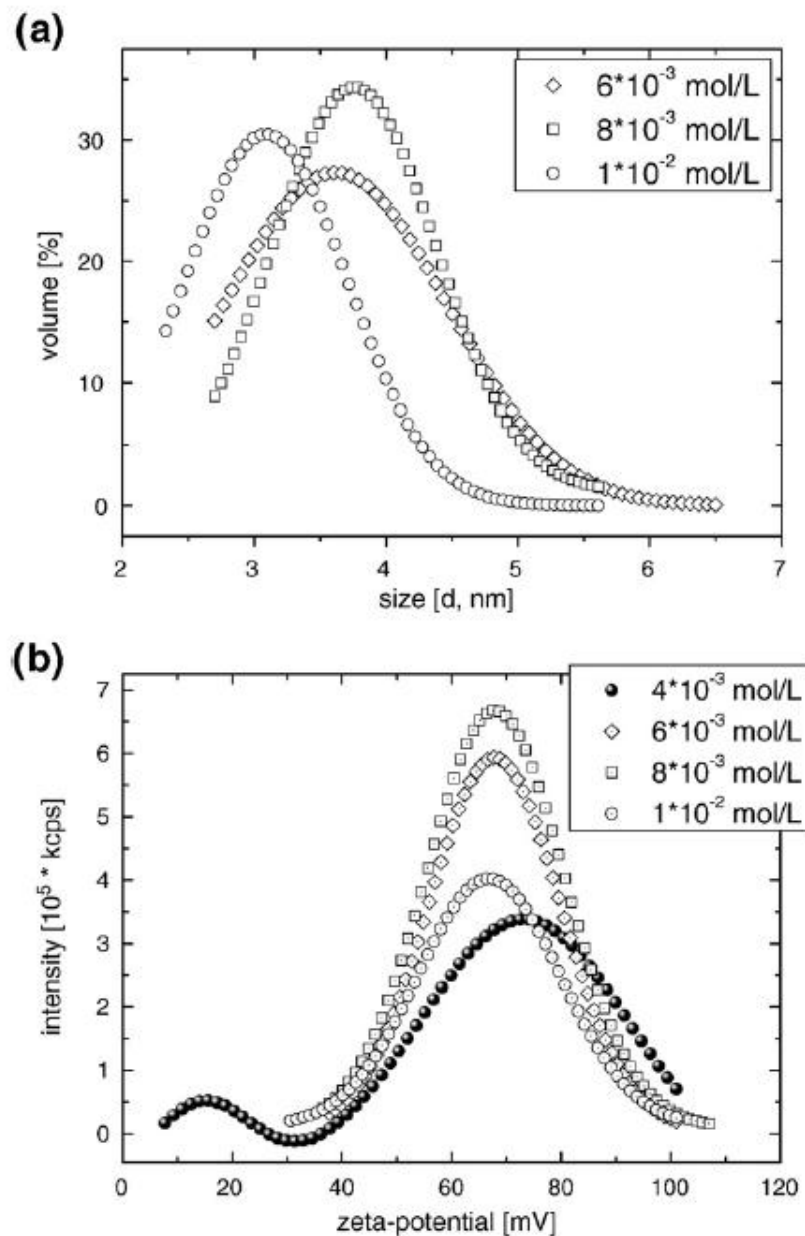


Fig. 6. The fitting curves of the volume size distribution (a) and light scattering intensity zeta-potential distribution (b) of tetraammoniumcalix[4]arene nano-aggregates dispersed in aqueous solutions.

