



## ПЯ и ДС (Лекция IV)

Оптические свойства дисперсных систем. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

*М.Ю. Плетнёв, д.х.н.*

# ПЛАН ЛЕКЦИИ

Оптические свойства дисперсных систем. Взаимодействие света с веществом. Физическая сущность рассеяния света, опалесценция. Рассеяние поляризованного и неполяризованного света малыми и большими частицами. Уравнение Рэлея и его анализ. Оптические методы исследования дисперсных систем. Нефелометрия и турбидиметрия; фотон-корреляционная спектроскопия. Поглощение света дисперсными системами. Уравнение Бугера-Ламберта-Бера. Оптическая плотность и мутность. Фиктивная абсорбция света в коллоидных системах.

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем. Броуновское движение, его причины и общенаучное значение. Диффузия. Первый и второй законы Фика. Связь между средне-квадратичным сдвигом частиц и коэффициентом диффузии. Уравнение Эйнштейна-Смолуховского. Диффузионно-седиментационное равновесие. Гипсометрический закон. Седиментация в гравитационном поле. Седиментационное уравнение незаряженной частицы. Ультрацентрифуга. Кинетическая и термодинамическая седиментационная устойчивость.

***М.Ю. Плетнёв, доктор хим. наук***

*Кафедра коллоидной химии*

# При прохождении электромагнитной световой волны через золь наблюдаются следующие явления:

- Поглощение (абсорбция) света
- Преломление света
- Отражение света
- Рассеяние света (его зримым результатом является

опалесценция)  
**Абсорбция света** веществом описывается известным уравнением Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon \cdot l)$$

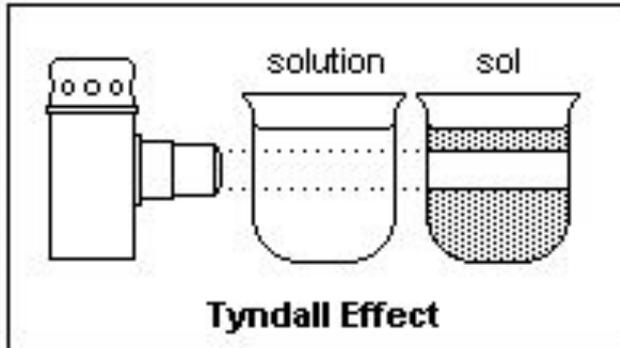
где  $I$  – интенсивность прошедшего света,  $I_0$  – интенсивность падающего света,  $l$  – толщина поглощающего слоя,  $\varepsilon$  – постоянная абсорбции, зависящая от природы вещества, длины световой волны и не зависящая от концентрации раствора.

При прохождении света через коллоидную систему поглощение света происходит и дисперсионной средой, и дисперсной фазой. Если дисперсионная среда для света данной длины волны прозрачна, то поглотитель – только раздробленное вещество, и закон ЛББ будет иметь вид:

$$I = I_0 \exp(-E l c)$$

$c$  – концентрация вещества;  $E$  – постоянная абсорбции, отнесенная к единичной концентрации.

# Рассяние света в коллоидных системах



Эффект Тиндаля в золе серебра.

Источник: Inet.

При прохождении узкого пучка света через кювету с гидрозолем в темном помещении наблюдается **светорассеяние** в виде размытого светящегося луча (*конуса Тиндаля*).

В разбавленном неокрашенном коллоидном растворе (например, серебра), *освещенном белым светом*, *рассеяние* проявляется как слабое голубоватое свечение раствора (*опалесценция*).

Если такую систему наблюдать в поле зрения *проточного ультрамикроскопа* на темном неосвещенном фоне, то рассеяние от частиц заметно в виде светящихся точек.

Под ультрамикроскопом в очень разбавленном растворе можно сосчитать число светящихся частиц (точек) в слое известного объема и тем самым определить частичную концентрацию (аэро)золя.

# Уравнение Рэлея

Если радиус частиц меньше длины полуволны падающего света  $r < \lambda / 2$ , то интенсивность света, рассеянного во все стороны одной частицей, пропорциональна интенсивности падающего света  $I = AI_0$  или:

$$I = I_0 24\pi^3 \frac{v \cdot \nu^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего на частицу света,  $v$  — частичная концентрация,  $V$  — объем частицы или иного рассеивающего центра,  $n_2$  и  $n_1$  — показатели преломления, соответственно, дисперсной фазы и дисперсионной среды;  $\lambda$  — длина волны.

Эта формула, полученная *Дж. У. Рэлеем*, справедлива для не поглощающих свет (бесцветных), незаряженных золь при условии, что радиус частиц меньше длины полуволны падающего света  $r < \lambda / 2$ .

Из уравнения Рэлея следует, что при прочих равных интенсивность светорассеяния быстро растет с уменьшением длины волны. Также интенсивность зависит от размера частиц и их концентрации  $v$ .

Уравнение Рэлея справедливо для ДС с частицами правильной сферической формы.

В грубодисперсных системах преобладает не рассеяние, а отражение света. При  $r \geq \lambda$  рассеяние заменяется отражением.

# Рассяние света в коллоидных системах

Определение размеров частиц дисперсных систем, не подчиняющихся уравнению Рэлея, производят по формуле Геллера:

$$D_{\lambda} = K\lambda^{-\alpha}$$

где  $D_{\lambda}$  – оптическая плотность;  $\lambda$  – длина волны падающего света;  $\alpha$  – коэффициент, величина которого меняется от 1 до 4 в зависимости от диаметра частиц;  $K$  – постоянная.

Эта зависимость имеет практическое значение, так как позволяет по экспериментально определенным величинам  $d_{\lambda}$  при нескольких значениях  $\lambda$ , определить размеры частиц золя. Для этого достаточно построить прямую в координатах  $\lg D_{\lambda} - \lg \lambda$ ; тангенс угла наклона прямой равен коэффициенту  $\alpha$  (это легко показать, прологарифмировав основное уравнение:  $\lg D_{\lambda} = \lg K - \alpha \lg \lambda$ ). Далее по калибровочной кривой Геллера для латексов, построенной в координатах  $\alpha - Z$ , находят средний диаметр частиц исследуемой системы.

Коэффициент  $\alpha$  можно определить по методу Теорелла: пользуясь всего двумя светофильтрами, получают два значения  $D_{\lambda}$  для двух длин волн (желательно, чтобы различие в величинах  $\lambda$ , было возможно большим), а затем, пользуясь соотношением:

$$\frac{D_{\lambda_1}}{D_{\lambda_2}} = \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^{\alpha}$$

находят коэффициент  $\alpha$ .

# Нефелометрия

Среди универсальных и широко распространенных методов дисперсионного анализа систем, к которым применимо уравнение Рэлея, используются:

- ✓ **Турбидиметрия** – измерение мутности (по уменьшению интенсивности прошедшего света).
- ✓ **Нефелометрия** – измерение интенсивности света  $I$ , рассеянного под тем или иным углом.

В обоих случаях расчет размера частиц по уравнению Рэлея, как правило, не производится. Чаще оптические свойства исследуемой ДС сопоставляют со свойствами системы с известной концентрацией и размером частиц.

Интенсивность света, рассеянного некоторым объемом  $W$  коллоидного раствора, пропорциональна произведению  $(c \cdot W)$ , т. е. общему числу рассеивающих частиц. На этой закономерности основан метод нефелометрии. В приборе нефелометре имеются две кюветы переменного объема  $W_1$  и  $W_2$ . В одну из них помещают раствор с известной концентрацией  $c$  в другую — с неизвестной концентрацией  $c_x$ . Объемы в кюветах  $W_1$  или  $W_2$  подгоняются таким образом, чтобы выполнялось равенство:

$$c_x = \frac{c \cdot W_1}{W_2}$$

Фурье-спектроскопия  
(фотон-корреляционная  
спектроскопия)

Метод динамического (квазиупругого  
лазерного) светорассеяния

# Броуновское движение

Тепловое движение частиц дисперсной фазы было названо **броуновским** в честь *Р. Броуна*, английского ботаника. Он первым наблюдал непрерывное, хаотичное движение мелких частиц цветочной пыльцы (затем и спор грибов), взвешенных в воде, в поле оптического микроскопа.

Это движение происходит под действием ударов молекул дисперсионной среды, находящихся в состоянии теплового движения.

**Демонстрация броуновского движения:**

<http://www.aip.org/history/einstein/brownian.htm>

<http://www.youtube.com/watch?v=iB7Eu7U73qg&feature=related>

<http://www.youtube.com/watch?v=s6EPQJfXpb4&feature=related>

# Молекулярно-кинетические свойства ДС

Частицы ультрамикроретерогенных систем (золей, аэрозолей) участвуют в тепловом движении и подчиняются тем же молекулярно-кинетическим законам, которые действуют в отношении атомов и молекул. Это позволяет экспериментально определять размер, массу и концентрацию частиц дисперсной фазы. Особенность: в силу бóльшей массы, частицы зелей движутся существенно медленнее молекул дисперсионной среды. Поэтому и диффузия в ультрамикроретерогенных системах протекает существенно медленнее, чем в истинных растворах.

**Диффузией** называют самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц по всему объему раствора или газа в результате теплового движения.

Процесс диффузии идет самопроизвольно, т.к. он сопровождается ростом энтропии системы. Равномерное распределение вещества в пределах системы отвечает ее наиболее равновесному состоянию.

Количественно скорость диффузии описывается *первым законом Фика*:

$$I_d = D \cdot dn/dx.$$

Диффузионный поток  $I_d$  – перенос вещества в направлении  $x$  – пропорционален градиенту концентрации. Коэффициент пропорциональности – коэффициент диффузии  $D$  ( $\text{м}^2/\text{с}$ ).

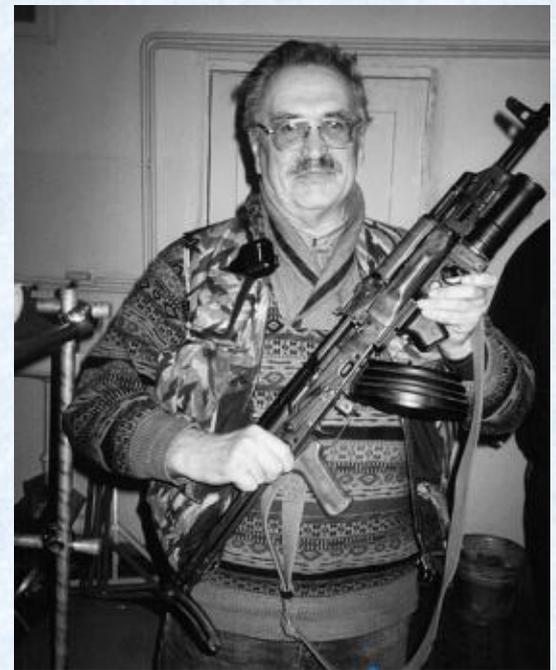
А. Эйнштейном было показано, что коэффициент диффузии связан с размерами частиц, участвующих в броуновском движении:

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

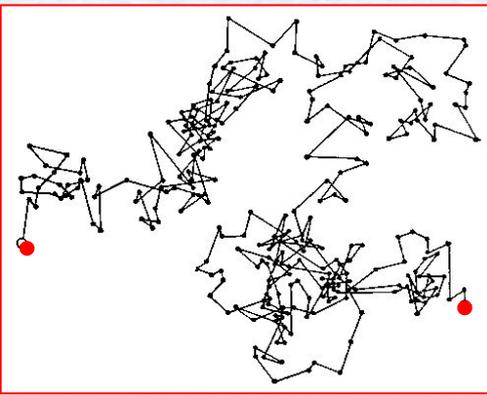
# Шедевризмь

**«...давно ясно, что рак — болезнь того безумного варианта развития цивилизации, который мы имеем. Бороться нужно, прежде всего, за чистый воздух, воду, продукты питания и т.д.»**

***Владимир Христофоров***



# Уравнение Эйнштейна-Смолуховского



Для движения частиц в броуновском движении траектория является ломаной линией неопределенной конфигурации.

Перемещение частиц фиксируют, например, с помощью микрофотосъемки. Количественной мерой перемещения частицы при броуновском движении является **величина среднего смещения** (или сдвига) частицы  $\Delta$  за некоторый промежуток времени  $t$ .

Смещением или сдвигом частицы называют расстояние между проекциями начальной и конечной точек траектории на ось в выбранном направлении. Перемещение частиц может происходить в любом направлении, и его характеризуют среднеквадратичным значением:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}},$$

где  $n$  – число смещений (число отрезков ломаной линии);  $\Delta_i$  – отдельные проекции смещения частицы на ось  $x$ . А. Эйнштейном и М. Смолуховским было показано, что среднее значение квадрата смещения сферической частицы за время  $t$  равно

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{RT}{3\pi\eta r N_A} t,$$

# Уравнение Эйнштейна-Смолуховского

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

$$\overline{\Delta}^2 = 2D\tau$$

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

Из уравнения Эйнштейна-Смолуховского следует, что величина  $\Delta^2$  обратно пропорциональна радиусу частицы  $r$ . Это означает, что чем крупнее частица, тем меньше величина ее смещения. Смысл к-та диффузии:

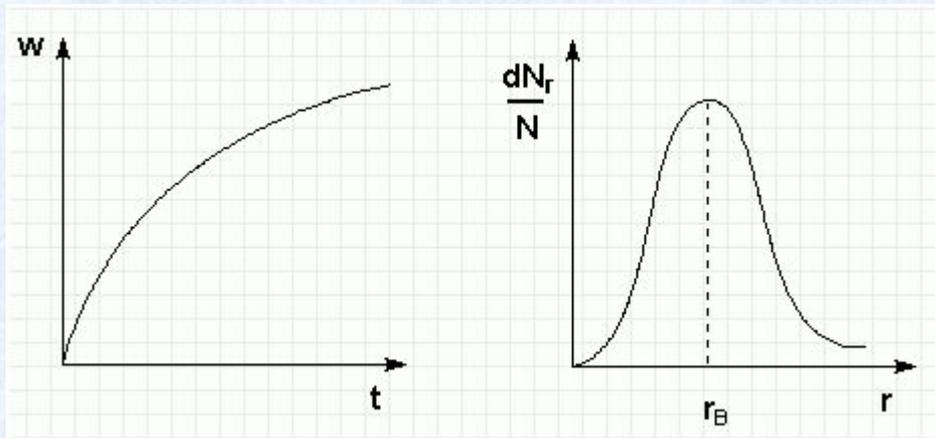
$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A},$$

С увеличением размера частиц прежде всего прекращается поступательное броуновское движение, а затем – вращательное.

# Седиментация

**Седиментация** (от лат. *sedimentum* — осадок) — оседание взвешенных в жидкости твердых частиц под действием силы тяжести.

На явлении седиментации основан седиментационный анализ — определение величины и относительного содержания частиц различных размеров по скорости оседания. Седиментация широко используется в технике при классификации порошков и для обогащения полезных ископаемых. По результатам опыта строят кривые седиментации и распределения частиц по размерам.



Методы седиментации и ультрацентрифугирования применяются для изучения полидисперсности коллоидных систем, обусловленной существованием в коллоидных системах частиц различных размеров.

# Седиментация

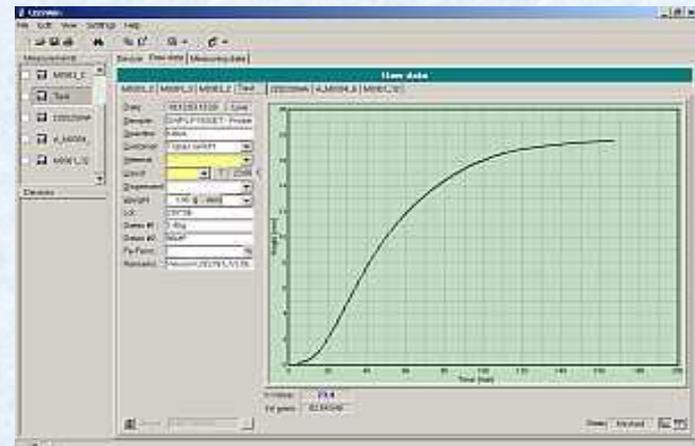
Скорость стационарного оседания частиц не зависит от их природы, а определяется размером частиц, разностью плотностей частиц и среды  $\Delta\rho = \rho - \rho_0$  и вязкостью среды  $\eta$ . Скорость оседания сферических частиц с радиусом  $r$  описывается уравнением Стокса:

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

Измерив скорость оседания частиц  $v$ , можно вычислить радиус частиц. На этом основан седиментационный анализ размеров грубодисперсных частиц в порошках, суспензиях, эмульсиях, различных взвесьях и т.п. Размер (радиус) частиц вычисляют по формуле:

$$r = K\sqrt{v},$$

где  $K = \sqrt{9\eta/[2(\rho - \rho_0)g]}$ .



# Гипсометрический закон Лапласа

Взвешенные в газовой или жидкой среде частицы находятся под влиянием двух противоположно направленных процессов:

- ✓ Осаждением под действием силы тяжести (*седиментации*)
- ✓ Диффузионного переноса

Т.е., диффузионно-седиментационное равновесие – игра теплового движения и седиментации. На высоте  $h$  концентрация частиц  $n_h$  радиусом  $r$  описывается *гипсометрическим законом (барометрическая формула)*

*Лапласа:*

$$n_h = n_0 \exp\left(-\frac{4 \pi r^3 \Delta \rho g h}{3 RT}\right),$$

или

$$h = \frac{3 RT \ln(n_0 / n_h)}{4 \pi r^3 \Delta \rho g}$$

При  $h = 0$  концентрация частиц -  $n_0$ . Уравнения являются математической формулировкой гипсометрического закона Лапласа. Для количественной характеристики кинетической устойчивости часто принимают высоту  $h_{1/2}$ , на которой концентрация частиц изменится ровно в два раза, т.е.  $n_{1/2} = n_0/2$ .

В случае эмульсий М/В – не оседание, а всплытие частиц.

# Пожалуйста, задавайте вопросы

