



Белорусский государственный университет  
Химический факультет

# Физическая и коллоидная химия

Кривова Марина Григорьевна  
ст.преп, к.х.н.

# Лекция 10

## Свойства дисперсных систем

- ❖ Молекулярно-кинетические
  - Броуновское движение
  - Диффузия
  - Осмос
  - Седиментация
- ❖ Оптические
  - Светорассеяние
- ❖ Электрические
  - Электрокинетические явления

# Молекулярно-кинетические свойства ДС

Молекулярно-кинетические свойства - свойства, обусловленные хаотическим тепловым движением частиц

- ❖ диффузия
- ❖ броуновское движение
- ❖ осмос

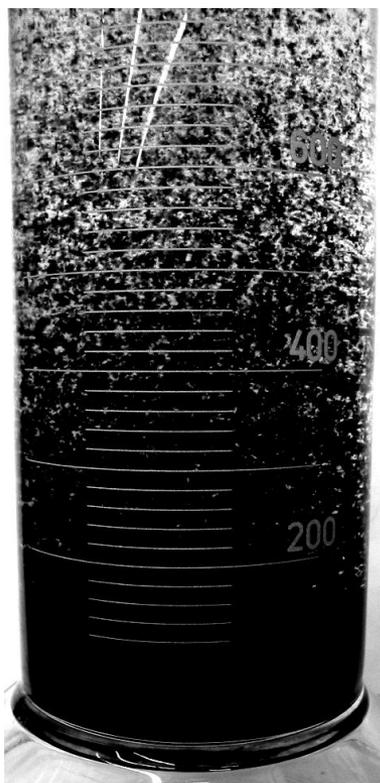
Коллоидные системы занимают **промежуточное положение** между **неподвижными** макроскопическими телами и **вечно движущимися** молекулами

*Зависят ли МК свойства от природы частиц?*

*Коллигативность?*

# Седиментация

**Седиментация** - процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием силы тяжести



- ❖ **Скорость** седиментации
- ❖ **Конечное (равновесное) распределение** частиц

*Все ли частицы осядут?*

*От чего зависит скорость седиментации?*

# Седиментация

## Силы, действующие на частицу

Сила тяжести	$F_g = mg = V_r \rho g$
Сила Архимеда	$F_a = V_r \rho_o g$
Сила трения	$F_{тр} = U_{сед} \cdot B$

$$B = 6\pi \cdot r \cdot \eta$$

$$F_{сед} = F_{тр} \quad \longrightarrow$$

$$U_{сед} = \frac{2r^2 (\rho - \rho_o) g}{9\eta}$$

❖ Сила, вызывающая седиментацию:

$$F_{сед} = F_g - F_a = V_r (\rho - \rho_o) g$$

$$F_{сед} = m_{отн} g$$

# Седиментация

$$U_{sed} = \frac{m_{отн} g}{B}$$

**От чего зависит  
скорость  
седиментации?**

## Основные характеристики

**Скорость  
седиментации**

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

**Константа  
седиментации**

$$1 S (1 Сб) = 10^{-13} c$$

$$S_{sed} = \frac{m_{отн}}{B} = \frac{U_{sed}}{g}$$

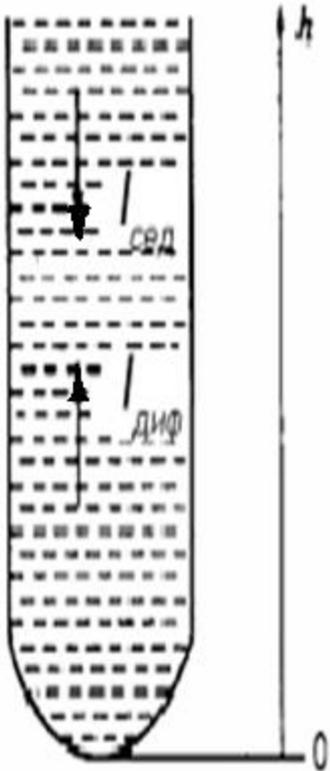
**Время  
седиментации**

$$t = \frac{h}{U_{sed}}$$

**Результат  
седиментации?**

# Седиментационно-диффузионное равновесие

## Седиментация и БД+диффузия – кто кого?



$I_{сед} \gg I_{диф}$	$r \geq 10^{-5} \text{ м}$	Седиментационно неустойчива
$I_{сед} \ll I_{диф}$	$r \leq 10^{-7} \text{ м}$	Седиментационно устойчива
$I_{сед} \approx I_{диф}$	?	Седиментационно- диффузионное равновесие

# Седиментационно-диффузионное равновесие

Седиментационно-диффузионное равновесие - равновесие между процессами седиментации и диффузии, в результате которого достигается **неоднородное, но постоянное распределение частиц** по высоте столба

$$\ln \frac{v_0}{v_h} = \frac{m_{отн} \cdot g}{k_B \cdot T} h$$

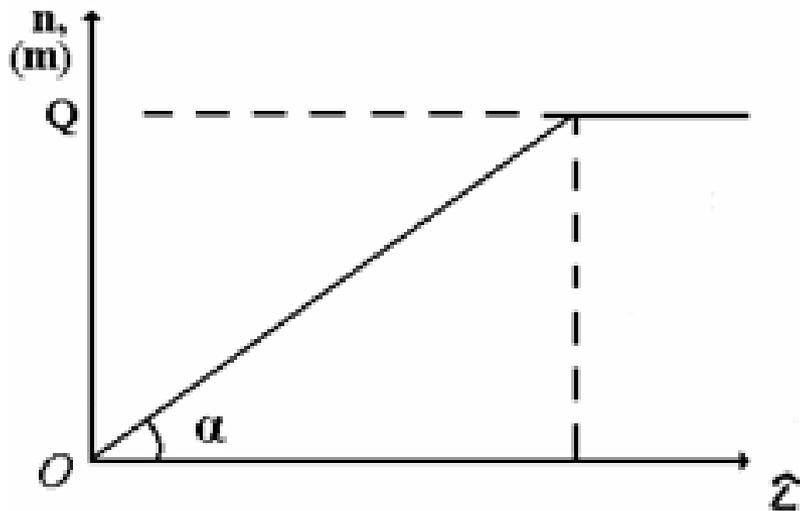
=

$$\ln \frac{v_0}{v_h} = \frac{M}{RT} \left( 1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) gh$$

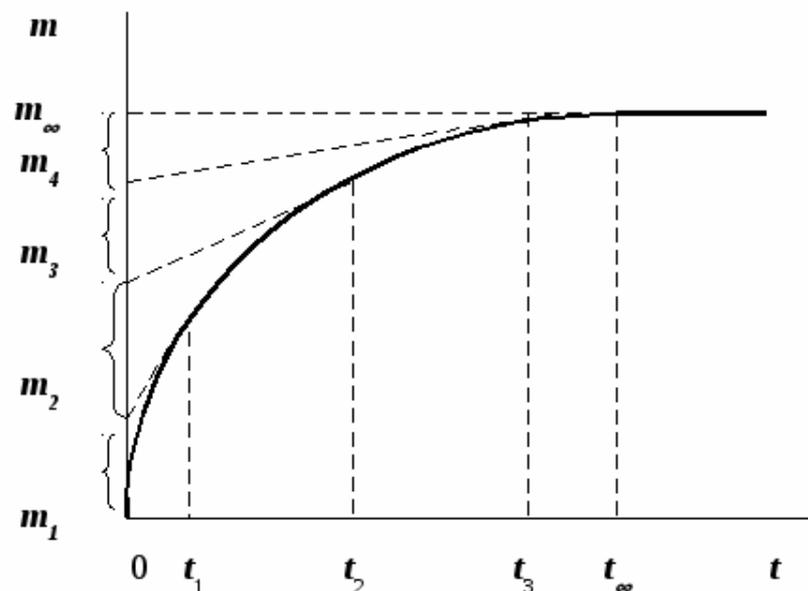
гипсометрический закон распределения частиц  
(закон Лапласса-Перрена-Больцмана)

Мелкие частицы -> в верхних слоях,  
Более крупные частицы -> в нижних слоях

# Седиментационные кривые



Монодисперсные системы



Полидисперсные системы

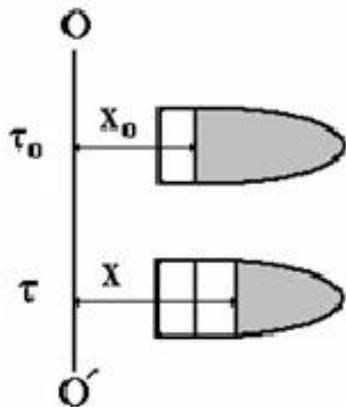
$$r = \sqrt{\frac{U_{sed} \cdot 9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}$$



$$r = K \sqrt{\frac{H}{\tau}}$$

**Как заставить коллоидные частицы оседать быстрее?**

# Центрифугирование



Думанский; Сведберг

Седиментация в гравитационном поле	Седиментация в центробежном поле
$U_{сед} = \frac{m_{отн} g}{B}$	$U_{сед} = \frac{m_{отн} \cdot \omega^2 \cdot x}{B}$
$\ln \frac{v_o}{v_h} = \frac{M}{RT} \left( 1 - \frac{\rho_o}{\rho} \right) gh$	$\ln \frac{x}{x_o} = \frac{m_{отн}}{B} \omega^2 t$
$r = \sqrt{\frac{U_{сед} \cdot 9\eta}{2(\rho - \rho_o)g}}$	$r = \sqrt{\frac{9\eta \cdot \ln(x/x_o)}{2(\rho - \rho_o)\omega^2 t}}$
?	0,05-1 мкм

# Краткие выводы

1. Седиментация – это оседание частиц дисперсной фазы в гравитационном поле. Характерна для грубо- и среднедисперсных систем (суспензий, эмульсий с размером частиц  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  м).
2. Если экспериментально определить скорость седиментации, можно легко рассчитать радиус частиц
3. Частицы, которые медленно седиментируют в гравитационном поле (размер частиц  $5 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-6}$  м), можно заставить оседать под действием центробежной силы в ультрацентрифуге.
4. Диффузионно-седиментационное (или просто седиментационное) равновесие устанавливается при равенстве диффузионного и седиментационного потоков и приводит к распределению частиц по высоте в соответствии с их размерами

# Основные формулы по МКС

## 1. Броуновское движение и диффузия

$$\overline{\Delta^2} = 2D \cdot t \quad ; \quad D = \frac{k_B T}{B} = \frac{k_B T}{6\pi r \eta} \quad ; \quad u_{\text{тепла движ}} = \frac{\overline{\Delta}}{t} \quad ; \quad R = k_B \cdot N_A \quad \Rightarrow \quad N_A = \frac{R}{k_B}$$

---

## 2. Осмос

$$\pi = c_v \cdot k_B \cdot T \quad ; \quad c_v = \frac{c_m}{m_r} = \frac{c_m}{V_r \cdot \rho_r} \quad ; \quad c_m = \frac{m_{\text{ДФ}}}{V_{\text{ДФ}} + V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{ДФ}}}{\frac{m_{\text{ДФ}}}{\rho_r} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_o}}$$

---

$$S_{y\delta} = \frac{S_{\text{общ}}}{m} = \frac{3}{\rho \cdot r} \quad ; \quad \text{дисперсность: } \overline{D} = \frac{1}{d} = \frac{1}{2r}$$

# Основные формулы по МКС

## 3. Седиментация

$$S = \frac{m_{отн}}{B} \quad ; \quad m_{отн} = V_r (\rho_r - \rho_o) \quad \Rightarrow \quad m_{отн} = V_r \cdot \rho_r - V_r \cdot \rho_o \cdot \frac{\rho_o}{\rho_r} = m_r \left( 1 - \frac{\rho_o}{\rho_r} \right) \Rightarrow \quad m_{отн} = \frac{M}{N_A} \left( 1 - \frac{\rho_o}{\rho_r} \right)$$

а) в гравитационном поле

$$u_{сед} = \frac{h}{t} = \frac{m_{отн} \cdot g}{B} \Rightarrow u_{сед} = \frac{2r^2 (\rho - \rho_o) \cdot g}{9\eta} \quad ; \quad \ln \frac{v_h}{v_o} = \frac{m_{отн} \cdot g \cdot h}{k_B \cdot T}$$

б) в центробежном поле

$$u_{центр} = \frac{m_{отн} \cdot \omega^2 \cdot h}{B} \Rightarrow u_{центр} = \frac{2r^2 (\rho - \rho_o) \cdot \omega^2 \cdot h}{9\eta} \quad ; \quad \ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{m_{отн} \cdot \omega^2 \cdot (t_2 - t_1)}{B}$$

$$\text{Уравнение Сведберга: } M = \frac{2 \cdot R \cdot T \ln \frac{c_2}{c_1}}{(1 - V\rho_o) \omega^2 (h_2^2 - h_1^2)}$$

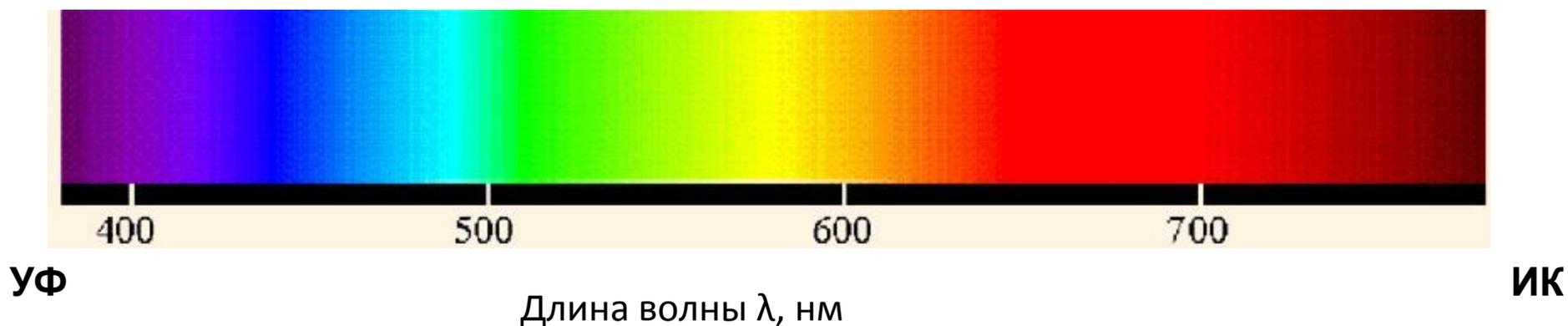
# Лекция 14

## Свойства дисперсных систем

- ❖ Дополнения по коагуляции
- ❖ Молекулярно-кинетические
  - Броуновское движение
  - Диффузия
  - Осмос
  - Седиментация
- ❖ Оптические
  - Светорассеяние
- ❖ Электрические
  - Электрокинетические явления

# Оптические свойства ДС

Свет – электромагнитное излучение, воспринимаемое человеческим глазом



*Каждый охотник желает знать, где сидит фазан*

При попадании света в дисперсную среду могут наблюдаться:

- ❖ Поглощение
- ❖ Отражение
- ❖ Преломление
- ❖ Прохождение
- ❖ Светорассеяние
- ❖ Дифракция

*Какие параметры светового потока могут при этом измениться?*

# Оптические свойства ДС

**Светорассеяние** – преобразование светового потока определенного направления в потоки всевозможных **направлений**

**Чем короче длина волны падающего света, тем больше рассеяние!**

400 нм - синий  
780 нм - красный



**Рассеивается синий** (направление вбок),  
**Проходит красный**

**Светорассеяние максимально, если**

1. размер частиц  $\ll \lambda$
2. расстояние между частицами  $\gg \lambda$

$$I = 24\pi^3 I_0 \frac{\nu^2}{\lambda^4 x^2} \left( \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \sin^2 \alpha$$

**Уравнение Рэля**

**Условия применимости?**

*Атмосфера Земли,  
восход и заход Солнца,  
световая сигнализация для тумана?*

# Оптические свойства ДС

Грубо- и среднедисперсные	Высоко- дисперсные
Непрозрачные – отражают свет	Прозрачные опалесцирующие – рассеивают свет, дают конус Тиндаля
Видны в микроскоп (т.к. есть отражение света)	Нужен ультрамикроскоп (боковое освещение)

*Поглощение света?*

# Упражнение

Какие явления возникают при прохождении света через:

- a) истинный раствор канифоли в этиловом спирте
- b) истинный раствор красителя метиленового голубого
- c) золь берлинской лазури (синий цвет)
- d) золь канифоли (белый цвет)
- e) золь золота
- f) суспензию карбоната кальция (белый цвет)
- g) суспензию гидроксида меди (синий цвет)

Какие параметры светового потока при этом изменяются?

# Оптические методы анализа коллоидных систем

**Ультрамикроскопия:** при наблюдении в микроскоп сбоку коллоидные частицы видны на темном фоне как световые точки, находящиеся в броуновском движении

- ❖ средний размер частиц
- ❖ представление об их форме

**Нефелометрия** – метод исследования, основанный на измерении интенсивности светорассеяния коллоидной системой

- ❖ размер частиц
- ❖ концентрацию дисперсной фазы
- ❖ изучение коагуляции



Белорусский государственный университет  
Химический факультет

# Физколлоидная химия

Кривова Марина Григорьевна  
ст. преп, к.х.н.

Минск, 2014