

Е. С. Мухачева, Е. С. Оробейко, С. В. Егоров

Коллоидная химия.

Шпаргалка



Е. С. Мухачева

Коллоидная химия. Шпаргалка

«Научная книга»

2009

Мухачева Е. С.

Коллоидная химия. Шпаргалка / Е. С. Мухачева — «Научная книга», 2009

Данное издание создано в помощь студентам вузов, которые хотят быстро подготовиться к экзаменам и сдать сессию без проблем. Пособие составлено с учетом Государственного образовательного стандарта.

© Мухачева Е. С., 2009

© Научная книга, 2009

Содержание

1. Возникновение и основные этапы развития коллоидной химии. Предмет и объекты исследований коллоидной химии	5
2. Основные особенности дисперсных систем. Особенности ультрамикрорегерогенного состояния (наносостояния)	7
3. Различные типы классификации дисперсных систем. Лиофильные и лиофобные дисперсные системы	9
4. Дисперсность. Удельная поверхность дисперсных систем, методы ее измерения	10
5. Коллоиды. Примеры коллоидных систем, их распространенность в природе и значение для современной технологии	12
6. Оптические методы исследования дисперсных систем (нефелометрия, турбидиметрия)	14
7. Оптические свойства коллоидов. Статическое рассеяние света. Оптическая анизотропия	16
8. Поглощение света дисперсными системами, уравнение Бугера-Ламберта-Бера. Определение размеров коллоидных частиц	17
9. Поверхностные явления. Роль поверхностных явлений в процессах, протекающих в дисперсных системах	19
10. Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия. Поверхностное натяжение. Адсорбция	21
11. Термодинамическое описание разделяющей поверхности	23
12. Адсорбция. Площадь, приходящаяся на одну молекулу в адсорбционном слое	25
13. Хроматографический адсорбционный анализ	27
Конец ознакомительного фрагмента.	28

С. В. Егоров, Е. С. Оробейко, Е. С. Мухачева

Коллоидальная химия, шпаргалка

1. Возникновение и основные этапы развития коллоидной химии. Предмет и объекты исследований коллоидной химии

Возникновение науки коллоидной химии связано с исследованиями английского химика *Т. Грэма*. После пионерских исследований *М. Фарадея* (1857 г.), когда впервые были получены устойчивые коллоидные растворы высокодисперсного золота, в 1861 г. Грэм изучал диффузию разных веществ в водных растворах и обнаружил, что некоторые из них (желатин, агар-агар и т. п.) диффундируют в воде намного медленнее, чем, например, соли и кислоты. Также эти вещества при пересыщении растворов не кристаллизовались, а формировали студнеобразную, клейкую массу. Эти вещества Т. Грэм назвал коллоидами (от греч. *kolla* – «клей», *eidōs* – «вид»). Так появилось название науки – **«коллоидная химия»**. Т. Грэм выдвинул гипотезу о существовании в природе двух противоположных классов химических веществ – кристаллоидов и коллоидов. Эта идея заинтересовала многих ученых, и **во второй половине XIX в.** началось бурное развитие коллоидной химии. В России в это время коллоидной химии также уделялось большое внимание, во многом под влиянием *Д. И. Менделеева*. Исследования температурной зависимости поверхностного натяжения органических жидкостей (1861 г.) привели Менделеева к открытию понятия критической температуры веществ. Менделеев высказал также идею о связи между поверхностным натяжением и другими свойствами вещества. В эти годы были открыты многие вещества с коллоидными свойствами, разработаны различные методы очистки и стабилизации коллоидов, созданы методы их исследования. По мере открытия новых коллоидов на смену гипотезе Т. Грэма в первой половине XX в. пришла **концепция универсальности коллоидного (дисперсного) состояния вещества**: «Коллоидное состояние не является обусловленным особенностями состава вещества. При определенных условиях каждое вещество может находиться в коллоидном состоянии». Эту концепцию сформулировал профессор Санкт-Петербургского горного института *П. П. Веймарн* в **1906–1910 гг.** Он показал, что типичные коллоиды (например, желатин) можно выделить в кристаллическом виде и, напротив, из кристаллоидных веществ можно приготовить коллоидный раствор (например, поваренной соли в бензоле). Произошло смещение приоритетов коллоидной химии. Главным направлением стало изучение дисперсного (коллоидного) состояния веществ. Примерно к 1920-м гг. фундаментальные проблемы коллоидной химии условно разделили на три группы: состав, строение и свойства коллоидных частиц; взаимодействие частиц с дисперсной средой; контактные взаимодействия частиц друг с другом, приводящие к образованию коллоидных структур. В этот период были открыты основные законы коллоидной химии – закон броуновского движения и диффузии коллоидных частиц (*А. Эйнштейн*), гетерогенной природы коллоидных растворов (*Р. Зигмонди*), седиментационно-диффузионного равновесия дисперсий в поле силы тяжести (*Ж. Перрен*) и в центрифуге (*Т. Сведберг*), светорассеяния (*Дж. Рэлей*), коагуляции зольей электролитами (*Г. Шульце и В. Гарди*). Появление во второй половине XX в. высокоразрешающих методов изучения строения веществ (ЯМР, электронной и атомно силовой микроскопии, компьютерного моделирования, фотон-корреляционной спектроскопии и др.) позволило перейти к систематическому исследованию строения

и свойств коллоидных систем. Современное определение данной науки гласит: **коллоидная химия** – это учение о свойствах и превращениях веществ в дисперсном и ультрадисперсном состояниях и поверхностных явлениях в дисперсных системах. Объекты исследования коллоидной химии имеют высокоразвитую поверхность и представляют собой различные золи, суспензии, эмульсии, пены, поверхностные пленки, мембраны и пористые тела, наноструктурированные системы (нанотрубки, пленки Ленгмюра-Блоджетт, гибридные органо-неорганические композиционные материалы, нанокompозиты).

2. Основные особенности дисперсных систем. Особенности ультрамикрорегетерогенного состояния (наносостояния)

Дисперсные системы образованы из двух или более фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними, причем хотя бы одна из фаз – **дисперсная фаза** – распределена в виде мелких частиц (кристалликов, капель, пузырьков и т. п.) в другой, сплошной фазе – **дисперсионной среде**. Примерами являются горные породы, грунты, почвы, дымы, облака, атмосферные осадки, растительные и животные ткани и др. Важнейшей особенностью дисперсных систем является **гетерогенность**. **Характерная особенность дисперсных систем** – сильно развитая межфазная поверхность и, как следствие, высокая свободная энергия, поэтому обычно дисперсные системы (кроме лиофильных) термодинамически неустойчивы. Они обладают повышенной адсорбционной способностью, химической, а иногда и биологической активностью. Для дисперсных систем характерно увеличение поверхности с ростом дисперсности и возрастание роли поверхностных явлений. Дисперсные системы характеризуются очень большой удельной поверхностью W дисперсной фазы.

$$W < K / d r,$$

где K – безразмерный коэффициент (для сферических и кубических частиц $K = 6$); r – плотность дисперсной фазы.

Другие важнейшие термодинамические параметры, характеризующие коллоидные системы, это удельная свободная поверхностная энергия σ (поверхностное натяжение), поверхностная энтропия h и удельная адсорбция Γ . **Важная особенность** дисперсных систем заключается в том, что значительная доля всей массы и свободной энергии системы сосредоточены в межфазных поверхностных слоях. С этой особенностью связаны свойства – **невоспроизводимость** (или **индивидуальность**) **системы** в связи с неодинаковой поверхностью частиц дисперсной фазы, обладающих разной поверхностной энергией даже при одинаковой удельной поверхности; **структурообразование**, связанное с тенденцией к термодинамической неустойчивости. Фундаментальным свойством дисперсных систем является их способность к постепенной эволюции, которая связана с природой дисперсного состояния вещества, в первую очередь с термодинамической неравновесностью. Избыток свободной энергии, обусловленной наличием высоко развитой поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой, стимулирует протекание различных процессов (физических, физико-химических), приводящих к уменьшению свободной энергии Гельмгольца F . Такой признак, как **лабильность**, является следствием термодинамической неустойчивости и склонности к уменьшению свободной энергии путем образования менее дисперсных структур. **Основная характеристика** дисперсных систем – размеры частиц (или **дисперсность**), что определяется отношением общей площади межфазной поверхности к объему дисперсной фазы. По этому признаку выделяют грубодисперсные (низкодисперсные) (частицы имеют размер от 10^{-4} см и выше) и тонкодисперсные (высокодисперсные) (частицы имеют размер от 10^{-4} до 10^{-5} – 10^{-7} см), или коллоидные системы (коллоиды). Предельная степень дисперсности, при которой коллоидная система сохраняет главное свойство – гетерогенность, лежит в интервале от 1 до 100 нм. Ультрадисперсные частицы занимают промежуточное положение между молекулами (атомами, ионами) и макроскопическими телами (фазами). Размер дисперсной фазы частицы d близок к предельно возможному, тем сильнее будут сказываться масштабные эффекты – зависимость свойств от размера частиц. Если у систем со средней степенью дисперсности поверхностное

натяжение σ определяется только химическим составом, то для наносистем уже необходимо учитывать зависимость поверхностного натяжения от размеров дисперсных частиц.

3. Различные типы классификации дисперсных систем. Лиофильные и лиофобные дисперсные системы

Дисперсные системы гетерогенны и состоят из двух фаз, одна из которых (**дисперсная фаза**) в виде частиц различной величины распределена в другой фазе – сплошной **дисперсионной среде**. Дисперсные системы классифицируют прежде всего по размеру частиц дисперсной фазы (или по степени дисперсности). Кроме того, их разделяют на группы, различающиеся по природе и агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды (могут быть твердыми, жидкими и газообразными), по структуре и по характеру межфазных взаимодействий. Если дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой – твердые частицы, система называется взвесью, или суспензией; если дисперсная фаза представляет собой капельки жидкости, то систему называют эмульсией. Среди дисперсных систем выделяют также пены (газ диспергирован в жидкости), аэрозоли (жидкость – в газе) и пористые тела (твердая фаза, в которой диспергированы газ либо жидкость). Сокращенно тип дисперсной системы в зависимости от агрегатного состояния записывают в виде дроби, где дисперсная фаза находится в числителе, а дисперсионная среда – в знаменателе (например, Т/Т (твердые коллоидные растворы – минералы, сплавы), Т/Ж (золи – суспензии), Т/Г (аэрозоли – пыли, дымы); Ж/Т (пористые тела – гели), Ж/Ж (эмульсии), Ж/Г (аэрозоли – туманы); Г/Т (пористые и капиллярные системы), Г/Ж (пены – газовые эмульсии)). Системы Г/Г обычно не фигурируют в классификации, т. к. необходимое условие образования дисперсной системы – ограниченная растворимость вещества в среде.

По степени дисперсности обычно выделяют следующие классы дисперсных систем.

Грубодисперсные системы – системы, размер частиц дисперсной фазы в которых превышает 10^{-3} см.

Микрогетерогенные системы – размер частиц колеблется от 10^{-5} до 10^{-3} см.

Ультрамикрогетерогенные системы – размер частиц колеблется от 10^{-7} до 10^{-5} см; их называют также **высокодисперсными**, или **коллоидными системами**. Коллоидные системы характеризуются гетерогенностью, т. е. наличием поверхностей раздела фаз и очень большим значением удельной поверхности дисперсной фазы. Высокодисперсные системы обычно называют золями. Иногда выделяют **молекулярно-дисперсные** (ионно-дисперсные) системы, которые, строго говоря, являются истинными растворами, т. е. гомогенными системами, поскольку в них нет поверхностей раздела фаз. По структуре все дисперсные системы подразделяют на **свободnodисперсные**, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой (суспензии, эмульсии, золи), и **связанодисперсные**, в которых одна из фаз структурно закреплена (гели, пены). Дисперсные системы подразделяют на две группы, отличные по характеру межфазных взаимодействий между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды. В зависимости от этого они могут быть **лиофобными** или **лиофильными**. Для них характерно слабое межмолекулярное взаимодействие вещества дисперсной фазы со средой, а для вторых – сильное. Это взаимодействие приводит к образованию сольватных (в случае воды – гидратных) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц, процесс называется сольватацией (гидратацией). К лиофобным коллоидам относятся системы, в которых частицы дисперсной фазы слабо взаимодействуют с дисперсионной средой; эти системы могут быть получены только с затратой энергии и устойчивы лишь в присутствии стабилизаторов. Лиофобные и лиофильные дисперсные системы различаются также структурой частиц, составляющих дисперсную фазу. Для лиофобных коллоидов единицей структуры является сложный многокомпонентный агрегат переменного состава – мицелла, для лиофильных растворов – **макромолекула**.

4. Дисперсность. Удельная поверхность дисперсных систем, методы ее измерения

Основная характеристика дисперсных систем – размеры частиц, или **дисперсность**. Дисперсные системы делят на грубодисперсные (низкодисперсные) и тонкодисперсные (высокдисперсные), или **коллоидные системы** (коллоиды). В грубодисперсных системах частицы имеют размер от 10^{-4} см и выше, в коллоидных – от 10^{-4} до $10^{-5} - 10^{-7}$ см. Дисперсность определяется по трем измерениям тела, либо характеризуется величиной, обратной минимальному размеру и названной дисперсностью, либо через удельную площадь поверхности $S_{уд}$ (отношение межфазной поверхности к объему тела). Количественной характеристикой дисперсности (раздробленности) вещества является степень дисперсности (степень раздробленности D) – величина, обратная размеру дисперсных частиц a : $D = 1/a$, где a равно диаметру сферических или волокнистых частиц, или длине ребра кубических частиц, или толщине пленок. Все частицы дисперсной фазы имеют одинаковые размеры – монодисперсная система. Частицы дисперсной фазы неодинакового размера – полидисперсная система. Соотношение между поверхностью и объемом характеризует удельная поверхность:

$$S_{уд} = S / V.$$

Для частиц сферической формы она равна:

$$S_{уд} = 4 \pi r^2 / (4 / 3 \pi r^3) = 3 / r = 6 / d.$$

Для частиц кубической формы –

$$S_{уд} = 6l^2 / l^3 = 6 / l,$$

где r – радиус шара; d – его диаметр; l – длина ребра куба.

Дисперсность D связана с удельной поверхностью $S_{уд}$:

$$S_{уд} = S / V = k / d = kD,$$

где V – объем дисперсной фазы, мл.

Для сферических частиц уравнение принимает вид:

$$S_{уд} = \frac{\pi d^2}{\left(\frac{1}{6}\right) \pi d^3} = 6D,$$

k – коэффициент формы частиц; d – диаметр частицы, м².

Формула для расчета удельной поверхности ($S_{уд}$) системы с шарообразными частицами:

$$S_{уд} = nS_0 = \frac{4 \pi r^2}{\frac{4}{3} \pi r^3} = \frac{3}{r} \text{ (м}^{-1}\text{)},$$

где n – число частиц, м³; S_0 – поверхность каждой частицы.

$$S_{уд} = n_1 S_0 = \frac{3}{r \rho} (\text{м}^2/\text{кг}),$$

где n_1 – число частиц, кг; r – плотность вещества, г/см³.

Корреляционная спектроскопия рассеянного света: в определенном оптическом объеме V_0 , подсчитывают число частиц n . Зная концентрацию частиц C и n , находят объем частицы $\bar{V} : \bar{V} = C / (vd)$,

где d – плотность дисперсной фазы.

Зная объем, можно вычислить радиус частиц:

$$r = \sqrt{\bar{V}} \text{ и } r = 3\sqrt{3\bar{V} / 4\pi} .$$

Зная радиус частиц, можно вычислить удельную поверхность $S_{уд}$.

5. Коллоиды. Примеры коллоидных систем, их распространенность в природе и значение для современной технологии

Дисперсионные микрогетерогенные системы, частицы дисперсной фазы которых имеют размеры 10^{-7} – 10^{-9} м и равномерно распределены в дисперсной среде, называют **коллоидными растворами**.

1. **Суспензоиды** (или **лиофобные коллоиды**, необратимые коллоиды). Так называют коллоидные растворы металлов, их оксидов, гидроксидов, сульфидов и других солей. Первичные частицы дисперсной фазы коллоидных растворов этих веществ по внутренней структуре не отличаются от структуры соответствующего вещества и имеют кристаллическую решетку. Суспензоиды – типичные коллоидные системы с сильно развитой межфазной поверхностью. От суспензий они отличаются более высокой дисперсностью, но, как и суспензии, не могут длительно существовать в отсутствие стабилизатора дисперсности. Для получения устойчивых коллоидных растворов добавляют стабилизатор дисперсной системы ионной или молекулярной природы. Ионная стабилизация связана с присутствием электролитов, создающих ионные пограничные слои между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Высокомолекулярные соединения (белки, полипептиды, поливиниловый спирт), добавляемые для стабилизации, называют защитными коллоидами. Адсорбируясь на границе раздела фаз, они образуют в поверхностном слое сетчатые структуры, создающие структурно-механический барьер, препятствующий объединению частиц дисперсной фазы. Структурно-механическая стабилизация имеет решающее значение для стабилизации взвесей, паст, пен, концентрированных эмульсий. Осадки, остающиеся при их выпаривании, не образуют вновь золя при контакте с дисперсионной средой. Вязкость этих зольей незначительно отличается от вязкости дисперсионной среды.

2. **Мицеллярные коллоиды**. Их называют также полуколлоидами (семиколлоидами). Они возникают при достаточной концентрации дифильных молекул низкомолекулярных веществ путем их ассоциации в мицеллы сферической или пластинчатой формы. Мицеллы представляют собой скопления правильно расположенных молекул, удерживаемых преимущественно дисперсионными силами. Образование мицелл характерно для водных растворов моющих веществ, например мыл и синтетических моющих веществ, некоторых органических красителей, дубящих веществ (таннидов), алкалоидов. В других средах, например в этаноле, эти вещества образуют молекулярные растворы.

3. **Молекулярные, или лиофильные коллоиды**. Их называют обратимыми, т. к. после выпаривания их растворов и добавления новой порции растворителя сухой остаток вновь переходит в раствор. К ним относятся природные и синтетические высокомолекулярные вещества с молекулярной массой от 10 000 до нескольких миллионов. Молекулы этих веществ имеют размеры коллоидных частиц, поэтому такие молекулы называют макромолекулами. Для получения растворов молекулярных коллоидов достаточно привести сухое вещество в контакт с подходящим растворителем. Неполярные макромолекулы растворяются в углеводородах (например, каучуки – в бензоле), а полярные макромолекулы – в полярных растворителях (например, некоторые белки – в воде). Их растворы имеют значительную вязкость, возрастающую с увеличением концентрации растворов. Повышение концентрации макромолекулярных растворов, добавки веществ, понижающих растворимость полимера, и часто понижение температуры приводят к застудневанию – превращению сильно вязкого раствора в сохраняющий форму твердообразный студень. Растворы полимеров с сильно вытянутыми макромолекулами застудневают при небольшой концентрации раствора. Так, желатин и агар-агар обра-

зуют студни и гели в 0,2–1,0 %-ных растворах. Высушенные студни способны вновь набухать (существенное отличие от гелей).

Коллоиды широко распространены в природе, технике и быту.

6. Оптические методы исследования дисперсных систем (нефелометрия, турбидиметрия)

Если пропустить пучок сходящихся лучей через коллоидный раствор, то наблюдается образование светящегося конуса. Этот эффект в честь автора назван **эффектом Тиндаля**. Явление Тиндаля наблюдается не только у коллоидных, но и у всех дисперсных систем, степень дисперсности которых сравнима со степенью дисперсности коллоидов. Эффект объясняется тем, что пучок параллельных лучей, попадая на поверхность частицы, линейные размеры которой велики по сравнению с длиной световой волны, вызывают отражение по законам геометрической оптики. Если же длина волны падающего света превышает линейные размеры частицы примерно в 10 раз, то произойдет дифракция световой волны, вызывающая светорассеяние, причем рассеяние света в пространстве симметрично и называется рэлеевским рассеянием. Рассеяние света частицами больших размеров сильнее, но неравномерно: оно больше в направлении движения луча падающего света. Теория рассеяния света применима при измерении интенсивности как рассеянного света (собственно нефелометрия), так и ослабленного, вследствие рассеяния, проходящего света (турбидиметрия).

Приборы для изучения рассеяния света дисперсными системами делятся на нефелометры и турбидиметры; в качестве последних используются также абсорбциометры, колориметры и спектрофотометры.

Нефелометрами называются приборы, непосредственно измеряющие интенсивность света, рассеянного в определенном направлении (или, реже, в различных направлениях). В фотоэлектрических колориметрах (например, ФЭК-Н-57, ФЭК-56-2) также предусмотрены приспособления для использования их как нефелометров. **Нефелометрия** – это совокупность методов измерения интенсивности рассеянного в данной среде видимого или ультрафиолетового света с целью определения концентрации, размера и формы диспергированных частиц в дисперсных системах. После калибровки по суспензиям с известными концентрациями с помощью нефелометрии можно определять концентрацию дисперсной фазы, что используется в химическом анализе. Первоначально метод нефелометрии применялся для анализа некоторых естественно мутных объектов (например, речной воды). Позже для определения концентрации растворенных веществ стали использоваться искусственные суспензии. Например, для определения сульфатов в воде получают при помощи BaCl_2 суспензию BaSO_4 , интенсивность светорассеяния которой измеряют в нефелометре, а затем по калибровочному графику находят концентрацию ионов SO_4^{2-} . Метод применяется для определения нефтепродуктов в воде, при анализе фармацевтических, пищевых и иных продуктов.

Измеряя интенсивность светорассеяния в растворах при разных концентрациях, также определяют молекулярные массы полимеров. Угловая зависимость светорассеяния для больших частиц, а также степень поляризации рассеянного света дают информацию о форме частиц (или макромолекул). Кроме того, нефелометрия используется при исследовании эмульсий и других коллоидных систем, в метеорологии, физике моря при изучении некоторых биологических объектов. Нефелометрический анализ пригоден для определения веществ в области концентраций 10^{-5} – $10^{-4}\%$ с точностью около $\pm 5\%$.

Турбидиметры измеряют общее рассеяние света под всеми углами по уменьшению интенсивности света, прошедшего через суспензию, образованную частицами определяемого вещества в жидкой фазе (по эффективной абсорбции света), и могут применяться лишь для бесцветных зелей. Из-за малой точности турбидиметрия используется только для определения компонентов, для которых нет удовлетворительных фотометрических и других методов анализа. По методам регистрации все приборы делятся на визуальные и фотоэлектрические с раз-

личными типами фотоэлементов и фотоумножителей. Фотоумножители применяются обычно в нефелометрах, поскольку в них необходимо измерять весьма слабые световые потоки.

7. Оптические свойства коллоидов. Статическое рассеяние света. Оптическая анизотропия

Взаимодействие света с дисперсными системами имеет ряд особенностей, связанных с рассеянием света частицами дисперсной фазы. При прохождении светового пучка через оптически неоднородную среду – дисперсную систему – обычно наблюдается светящийся конус (конус Тиндаля), видимый на темном фоне. Такое рассеяние света коллоидными растворами называется **эффектом Тиндаля**. Он характерен для растворов коллоидных систем (например, золь металлов, табачного дыма), в которых частицы и окружающая их среда различаются по показателю преломления. Если размеры частиц меньше половины длины волны света, то происходит рассеяние света в результате его дифракции. Область видимого света характеризуется длиной волн от 760 до 400 нм. Поэтому в молекулярных и коллоидных системах видимый свет рассеивается, а в проходящем свете эти растворы прозрачны. Наибольшей интенсивности рассеяние света достигает в коллоидных системах, для которых светорассеяние является характерной качественной особенностью. Обнаружение в растворе пути луча источника света при рассматривании раствора перпендикулярно к направлению этого луча позволяет отличить коллоидный раствор от истинного. Если же длина волны падающего света превышает линейные размеры частицы примерно в 10 раз, то произойдет дифракция световой волны, вызывающая светорассеяние, причем рассеяние света в пространстве симметрично и называется рэлеевским рассеянием по имени исследователя. *Дж. Рэлей* создал теорию светорассеяния коллоидных растворов и предложил уравнение, характеризующее этот процесс.

Дж. Рэлеем был рассмотрен простейший случай рассеяния света при следующих условиях:

- 1) малой концентрации дисперсной системы;
- 2) малом размере частиц (отношение длины волны падающего света λ к радиусу частицы r не менее 10);
- 3) изометричной форме частиц.

8. Поглощение света дисперсными системами, уравнение Бугера-Ламберта-Бера. Определение размеров коллоидных частиц

Уравнение Рэлея справедливо для монодисперсных разбавленных коллоидных растворов при размерах частиц дисперсной фазы $r < 40\text{--}70$ нм. Более общие выводы о рассеянии света, справедливые для систем всех степеней дисперсности, сформулированы в теории **Г. Ми**. В данной теории учитывается, что при больших размерах частиц картина рассеяния света осложняется возникающими электрическими и магнитными полями. Максимум рассеяния согласно Г. Ми имеет место при размерах частиц около $0,25\lambda$, где λ – длина волны видимой части спектра.

Явления рассеяния и поглощения света связаны также с такими свойствами, как окраска растворов, концентрация растворенного вещества. Поглощение света имеет избирательный характер. Поглощение света для молекулярных растворов определяется по **уравнению Бугера-Ламберта-Бера**:

$$I = I_0 e^{-kcd},$$

где I и I_0 – интенсивность падающего света и света, прошедшего через раствор; k – коэффициент поглощения, зависящий от природы растворенного вещества и длины волны; c – концентрация поглощенного вещества; d – толщина слоя раствора.

Из данного уравнения можно вывести соответствующие уравнения для определения относительной прозрачности и относительного поглощения:

$$I / I_0 = e^{-kcd},$$

$$(I_0 - I) / I_0 = 1 - e^{-kcd}.$$

Для коллоидных растворов в уравнение Бугера-Ламберта-Бера вносят поправку, которая необходима для учета рассеяния света. Количество рассеянного света эквивалентно дополнительному количеству поглощенного света. В связи с этим приведем модифицированную формулу, в которой учитывается явление светорассеяния:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{kcv^2}{\lambda^2}\right),$$

где v – объем коллоидной частицы.

Из последнего уравнения можно вывести формулу для расчета размеров коллоидной частицы. Предположим, что частица имеет правильную сферическую форму.

Тогда радиус этой частицы будет определяться так:

$$r = \left((9\lambda^2 \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) / kcd)^{1/2} / 16\pi^2 \right)^{1/6}.$$

Эмпирически радиус частицы в жидком растворе можно определить методом ультрамикроскопии. Для этого при помощи микрометрической окулярной шкалы выделяют определен-

ный объем коллоидного раствора, в котором визуально подсчитывают количество коллоидных частиц. Если известна масса частицы, то, учитывая плотность диспергированного вещества, можно определить объем и размеры частицы.

Поскольку ультрамикроскоп позволяет косвенно судить о форме коллоидных частиц, то необходимо принять во внимание две формулы. Если форма частицы представляет собой куб, то справедливо, что

$$L = \left(\frac{CV}{vd} \right)^{0,5},$$

если частица представляет собой сферу, то

$$D = \left(\frac{3CV}{4\pi vd} \right)^{1/3},$$

где C – массовая концентрация коллоидного раствора; V – выделенный оптический объем; v – число частиц в объеме V ; L – ребро куба; D – диаметр сферы.

9. Поверхностные явления. Роль поверхностных явлений в процессах, протекающих в дисперсных системах

Своеобразие дисперсных систем определяется большой удельной поверхностью дисперсной фазы и физико-химическим взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды на границе раздела фаз. С повышением дисперсности вещества все большее значение имеют его свойства, определяемые **поверхностными явлениями**, т. е. совокупностью процессов, происходящих в межфазовой поверхности. Эти свойства обусловлены избытком свободной энергии поверхностного слоя, особенностями его структуры и состава.

Поверхностные явления могут иметь физический характер или сопровождаться химическими превращениями; они протекают на жидких (легкоподвижных) и твердых межфазных границах. Поверхностные явления, связанные с действием поверхностного натяжения и вызываемые искривлением жидких поверхностей раздела, называются также **капиллярными явлениями**. К ним относятся:

- 1) **капиллярное всасывание жидкостей в пористые тела;**
- 2) **капиллярная конденсация, установление равновесной формы капель;**
- 3) **установление газовых пузырей;**
- 4) **установление менисков.**

Свойства поверхности контакта двух твердых тел или твердого тела с жидкой и газовой средами определяют условия таких явлений, как **адгезия, смачивание, трение**.

Молекулярная природа и свойства поверхности могут коренным образом изменяться в результате образования поверхностных мономолекулярных слоев или фазовых (полимолекулярных) пленок. Такие изменения часто происходят вследствие физических процессов (**адсорбции, поверхностной диффузии, растекания жидкости**) или химического взаимодействия компонентов соприкасающихся фаз. Любое «модифицирование» поверхностного (межфазного) слоя обычно приводит к усилению или ослаблению молекулярного взаимодействия между контактирующими фазами. Физические или химические превращения в поверхностных слоях сильно влияют на характер и скорость гетерогенных процессов – **коррозионных, каталитических, мембранных** и др. Поверхностные явления отражаются и на типично объемных свойствах тел. Так, уменьшение свободной поверхностной энергии твердых тел под действием адсорбционно-активной среды вызывает понижение их прочности (**эффект Ребиндера**).

Особую группу составляют поверхностные явления, обусловленные наличием в поверхностном слое электрических зарядов:

- 1) **электроадгезионные явления;**
- 2) **электрокапиллярные явления;**
- 3) **электродные процессы.**

Поверхностные явления имеют место в любой гетерогенной системе, состоящей из двух или нескольких фаз, поэтому их роль в природных и технологических процессах чрезвычайно велика. Во взаимосвязи броуновского движения и поверхностных явлений протекают все процессы, приводящие к изменению размеров частиц высокодисперсной фазы (**коагуляция, коалесценция, пептизация, эмульгирование**). В грубодисперсных и макрогетерогенных системах на первый план выступает конкуренция поверхностных сил и внешних механических воздействий. Поверхностные явления, влияя на величину свободной поверхностной энергии и строение поверхностного слоя, регулируют зарождение и рост частиц новой фазы в пересыщенных парах, растворах и расплавах, взаимодействие коллоидных частиц при форми-

ровании разного рода дисперсных структур. На глубину и направление процессов, обусловленных поверхностными явлениями, часто решающим образом влияют ПАВ, меняющие в результате адсорбции структуру и свойства межфазных поверхностей.

10. Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия. Поверхностное натяжение. Адсорбция

Свойства участка фазы, примыкающего к поверхности раздела фаз, отличаются от свойств фазы в объеме: частицы на поверхности каждой фазы образуют особую **поверхностную фазу**, свойства которой отличаются от свойств внутренних областей фазы. Частицы на поверхности находятся в другом окружении по сравнению с частицами, находящимися в объеме фазы, т. е. взаимодействуют как с однородными частицами, так и с частицами другого рода. Поэтому средняя энергия g_s частицы на поверхности раздела фаз отличается от средней энергии такой же частицы в объеме фазы g_v (причем энергия частицы на поверхности может быть как больше, так и меньше энергии частицы в объеме). Характеристикой поверхностной фазы является **поверхностная энергия** G_s – разность средней энергии частицы, находящейся на поверхности, и частицы, находящейся в объеме фазы, умноженная на число частиц на поверхности N_s :

$$G_s = N(g_s - g_v).$$

Очевидно, что общая величина поверхностной энергии фазы будет определяться величиной ее поверхности S . Поэтому для характеристики поверхности раздела, отделяющей данную фазу от другой вводится понятие **поверхностного натяжения** δ – отношение поверхностной энергии к площади поверхности раздела фаз:

$$\sigma = \frac{G_s}{S}.$$

Как и поверхностная энергия фазы, поверхностное натяжение может иметь положительное или отрицательное значение. Оно положительно, если находящиеся на поверхности частицы взаимодействуют с частицами этой же фазы сильнее, чем с частицами другой фазы (и, следовательно, $g_s > g_v$). Согласно принципу минимума свободной энергии любая фаза будет стремиться самопроизвольно уменьшить свою поверхностную энергию, поэтому в случае положительного поверхностного натяжения ($\delta > 0$) фаза стремится уменьшить свою поверхность. Если $\delta < 0$, поверхностная энергия фазы будет уменьшаться при увеличении площади поверхности. Влияние поверхностного слоя фазы на ее свойства определяется долей частиц, находящихся на поверхности, от общего числа составляющих данную фазу частиц, т. е. **величиной удельной поверхности фазы** S/V (поверхности, приходящейся на единицу объема). **Свободную энергию фазы** G можно представить как сумму поверхностной G_s и объемной G_v энергий, пропорциональных площади поверхности и объему фазы:

$$G = G_s + G_v = \delta S + KV.$$

Разделив это выражение на объем фазы, получаем:

$$\frac{G}{V} = \sigma \frac{S}{V} + K.$$

Из последнего уравнения следует, что при неизменном объеме фазы вклад поверхностной энергии в общую энергию фазы возрастает с увеличением удельной поверхности или сте-

пени дисперсности фазы. Если степень дисперсности фазы невелика, вкладом поверхностной энергии в полную энергию фазы обычно пренебрегают. Вклад поверхностного слоя в свойства фазы и системы учитывают при изучении **дисперсных систем** – гетерогенных систем, одна из фаз которых является сплошной (**дисперсионная среда**), а другая – раздробленной (**дисперсная фаза**).

На границе конденсированной фазы с газом поверхностное натяжение всегда положительно, поскольку частицы конденсированной фазы взаимодействуют друг с другом сильнее, чем с молекулами газа. Конденсированная фаза будет стремиться уменьшить свою поверхностную энергию, уменьшая либо площадь поверхности фазы (поэтому капля жидкости в невесомости принимает форму сферы), либо поверхностное натяжение. Процесс самопроизвольного изменения концентрации вещества у поверхности раздела двух фаз называется **адсорбцией**.

11. Термодинамическое описание разделяющей поверхности

Разделяющая поверхность – это геометрическая поверхность, которая воспроизводит форму поверхности разрыва и располагается параллельно последней. Если представить идеализированную систему в которой каждая из интенсивных величин имеет характерные для данной объемной фазы значения, и сравнить ее с реальной системой, то различия соответствующих экстенсивных параметров в данных системах представляют собой поверхностные избытки. Например, состав поверхностного слоя определяется избыточным числом молей компонентов n_i^s .

Для нахождения последнего необходимо рассмотреть изменение концентрации компонента системы вдоль нормали, направленной из одной фазы в другую. В реальных системах данное изменение выражается функцией $C(x)$, которая представляет собой кривую и имеет постоянные величины в глубине фаз. В идеализированной системе данная функция представлена двумя прямыми, доходящими до разделяющей поверхности. Состав поверхностного слоя будет выражен формулой:

$$n_i^s = s \int_{x\beta}^{x\alpha} C_i dx - s [C^\beta (x\beta - x\alpha) + C^\alpha (x\alpha - x\beta)],$$

где n_i^s – избыток количества вещества в поверхностном слое; $x\beta$ и $x\alpha$ – объемы разделяемых фаз;

C^β и C^α – концентрация вещества в реальной и идеализированной системах; s – площадь поверхности раздела.

Итак, параметр n_i^s выражает избыток компонента, связанный со «сгущением» интенсивного параметра в области поверхностного слоя, – концентрации C . Аналогично в виде избытков выражаются все термодинамические функции поверхностного слоя. Так, энергия поверхностного слоя определяется как разность ее значений в реальной и идеализированной системах:

$$U^s = U - (U^\alpha + U^\beta)$$

или

$$U = U^s + U^\alpha + U^\beta.$$

Члены правой части этих выражений различаются тем, что U^α и U^β являются полными количествами энергии в двух объемных фазах, а U^s представляет собой поверхностный избыток.

Аналогичные выражения записывают для других термодинамических функций: энтальпии, энтропии свободных энергий **Гельмгольца и Гиббса**.

Достоинством данного метода описания поверхностного слоя является отсутствие необходимости уточнения его границ. Функции, выражающие избытки, являются инвариантными в отношении толщины поверхностного слоя, однако они зависят от положения разделяющей поверхности.

Поверхностный слой может подвергаться воздействию изменений температуры и состава. Поэтому необходимо принять во внимание в качестве переменных поверхностные

энтропию S^s и состав n^s , в результате будет получено фундаментальное уравнение для энергии разделяющей поверхности:

$$dU^s = T^s dS^s + \sigma ds + \sum \mu^s dn^s,$$

где dU^s – внутренняя энергия поверхностного слоя T^s – температура разделяющей поверхности;

S^s – энтропия поверхностного слоя; σ – коэффициент пропорциональности, численно равный поверхностному натяжению; s – площадь поверхностного слоя; μ^s – химический потенциал поверхностного слоя; n^s – состав поверхностного слоя.

Данное уравнение находят путем вычитания уравнений для двух объемных фаз из выражения для внутренней энергии U всей системы. Согласно теории Гиббса для плоского поверхностного слоя последнее уравнение справедливо при любом положении разделяющей поверхности; для искривленной поверхности к нему добавляются члены, связанные с кривизной.

12. Адсорбция. Площадь, приходящаяся на одну молекулу в адсорбционном слое

Адсорбция (от лат. ad – «на, при» и sorbeo – «поглощаю») – это поглощение вещества из газообразной среды или раствора поверхностным слоем жидкости или твердого тела, следствием которого является самопроизвольное концентрирование веществ вблизи поверхности раздела фаз. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется **адсорбентом**, а поглощаемое из объемной фазы вещество – **адсорбатом**. После адсорбции внутреннее притяжение частично компенсируется притяжением со стороны адсорбционного слоя, и поверхностное натяжение уменьшается. Слой жидкости, который прилегает к поверхности и равен по толщине радиусу сферы молекулярного взаимодействия, называется **поверхностным слоем**. Молекулы жидкости в поверхностном слое находятся под действием сил притяжения соседних молекул. Равнодействующая этих сил притяжения направлена в глубь жидкости, передвижение молекул из глубины жидкости в поверхностный слой требует затрат работы на преодоление сил межмолекулярного сцепления (**когезии**). Работа, выполняемая для увеличения поверхности жидкости на единицу, называется **поверхностным натяжением**. Поверхностное натяжение можно рассматривать как силу, которая действует на единицу длины контура, который ограничивает поверхность и пытается ее сократить по нормали к касательной к поверхности. Поверхностное натяжение измеряется в Дж/м² или Н/м. Работа по образованию новой поверхности, которая происходит в условиях изотермического или обратимого процесса (максимальная работа), осуществляется за счет изменения изохорно-изотермического потенциала.

Для единицы поверхности (S):

$$\frac{-A_{\max}}{S} = \frac{\Delta F}{S} = \sigma.$$

Поверхностное натяжение представляет собой свободную энергию единицы поверхности. Запас свободной поверхностной энергии гетерогенной системы с межфазной поверхностью раздела S : $F = \sigma \times s$. Самопроизвольное стремление к уменьшению F системы может быть реализовано или путем уменьшения межфазной поверхности (например, при коагуляции), или за счет уменьшения поверхностного натяжения раствора. Если растворенное вещество способно уменьшать поверхностное натяжение раствора, то оно будет концентрироваться (адсорбироваться) на поверхностном слое. Эти вещества называют **поверхностно-активными веществами (ПАВ)**. Связь между адсорбцией и поверхностным натяжением выражается уравнением Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \times \frac{d\sigma}{dc},$$

где Γ – удельная адсорбция растворенного вещества в моль/м², т. е. избыточная концентрация растворенного вещества в поверхностном слое раствора в сравнении с его объемной

концентрацией c ; s – поверхностное натяжение раствора, Дж/м²; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

Производная (изменение поверхностного натяжения с концентрацией) называется **поверхностной активностью** растворенного вещества. Такие вещества называются **поверхностно-инактивными веществами (ПИАВ)**. Изменение поверхностного натяжения по сравнению с поверхностным натяжением растворителя описывается эмпирическим уравнением Шишковского:

$\sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + Ac) < 0$, где A и B – эмпирические константы. Продифференцировав, имеем:

$$\Gamma = -\frac{A}{RT} \times \frac{Ac}{1 + Ac}.$$

$$\Gamma \rightarrow \Gamma_{\infty} = \frac{B}{RT}$$

– удельная адсорбция при максимально заполненной поверхности (граничная удельная адсорбция). Отсюда $B = \Gamma_{\infty}RT$. Площадь, которую занимает одна молекула в адсорбированном слое:

$$S = 1 / \Gamma_{\infty}N.$$

13. Хроматографический адсорбционный анализ

Явление адсорбции получило широкое применение. Одним из способов использования данного явления является **хроматография**. Хроматографический адсорбционный анализ был разработан русским ученым **М. С. Цветом**. Сущность метода заключается в следующем: через слой адсорбента пропускают раствор, содержащий несколько веществ. Отдельные вещества в растворе обладают различной способностью к адсорбции, поэтому они располагаются в разных частях адсорбционного слоя. Вещества, которые обладают большим сродством к адсорбенту, задерживаются в верхней части слоя, вещества с меньшей адсорбируемостью располагаются ниже. В результате происходит разделение сложной смеси на отдельные составные компоненты.

Методом хроматографического адсорбционного анализа впервые был разделен пигмент растительного листа. Пигмент образуют хлорофилл, ксантофилл и каротин. Путем повторной хроматографии хлорофилл был также разделен на хлорофилл а и хлорофилл б. Зеленый пигмент был извлечен низкокипящим бензином, полученный элюат был отфильтрован измельченным углекислым кальцием. После фильтрации в колонке наблюдалось образование различно окрашенных слоев, которые называются хроматограммой. Слои могут перекрывать друг друга или быть отделенными.

В адсорбционной хроматографии принято различать два ее основных вида: **молекулярную хроматографию** и **ионообменную хроматографию**. В первом случае имеет место различная адсорбируемость молекул различных веществ, во втором – неодинаковая адсорбируемость различных ионов.

Ионообменная хроматография основана на способности сорбентов не только поглощать, но и обменивать поглощенные ими компоненты на другие, которые находятся в жидкой среде. К таким сорбентам следует отнести гидросиликаты (цеолиты и пермутиты), а также ионообменные смолы, или иониты. Иониты обладают ограниченной набухаемостью, практически нерастворимы в воде. Частицы ионообменных смол состоят из неподвижного аниона (катиона) и подвижного катиона (аниона). Последние способны обмениваться на другие подвижные ионы. Обмен ионов сорбента и раствора происходит в эквивалентных соотношениях. Если подвижные ионы являются катионами, то ионит называют **катионитом**, если, наоборот, подвижностью обладают анионы, то ионит является **анионитом**. Существуют также биполярные иониты, или **амфолиты**, они проявляют свойства катионитов и анионитов. Метод ионной хроматографии может применяться для изучения сложных природных объектов, составными частями которых являются вещества, находящиеся в коллоидном состоянии. Одним из таких объектов является почва. Как правило, почвенные коллоидные частицы заряжены отрицательно, поэтому имеет место катионный обмен. При движении почвенной влаги наблюдается разделение катионов, встречающихся в почве. Анализируя почвенные хроматограммы, удалось глубже понять сущность происходящих процессов. Так, например, при образовании подзолистых почв имеет место закрепление ионов водорода в верхних частях, а катионы щелочноземельных металлов проникают в нижние слои почвы. Таким образом, верхние слои почвы закисляются. Достоинство метода хроматографии является возможность разделять сложные смеси, не меняя химический состав компонентов. Это важно при исследовании биологических жидкостей, содержащих малоустойчивые органические соединения, состав и строение которых зависят от незначительного изменения температуры, кислотности и других факторов. Хроматографический анализ применяется для выделения из растворов веществ, концентрация которых очень мала: гормонов, интерферонов, витаминов и др. Этот метод позволяет разделить сходные по своим свойствам вещества, разделение которых химическими методами представляет собой большие трудности (аминокислоты, редкоземельные металлы).

Конец ознакомительного фрагмента.

Текст предоставлен ООО «ЛитРес».

Прочитайте эту книгу целиком, [купив полную легальную версию](#) на ЛитРес.

Безопасно оплатить книгу можно банковской картой Visa, MasterCard, Maestro, со счета мобильного телефона, с платежного терминала, в салоне МТС или Связной, через PayPal, WebMoney, Яндекс.Деньги, QIWI Кошелек, бонусными картами или другим удобным Вам способом.