

ФИЗИКО-ХИМИЯ
ДИСПЕРСНЫХ
СИСТЕМ.
ФИЗИКО-ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ
ЯВЛЕНИЙ.

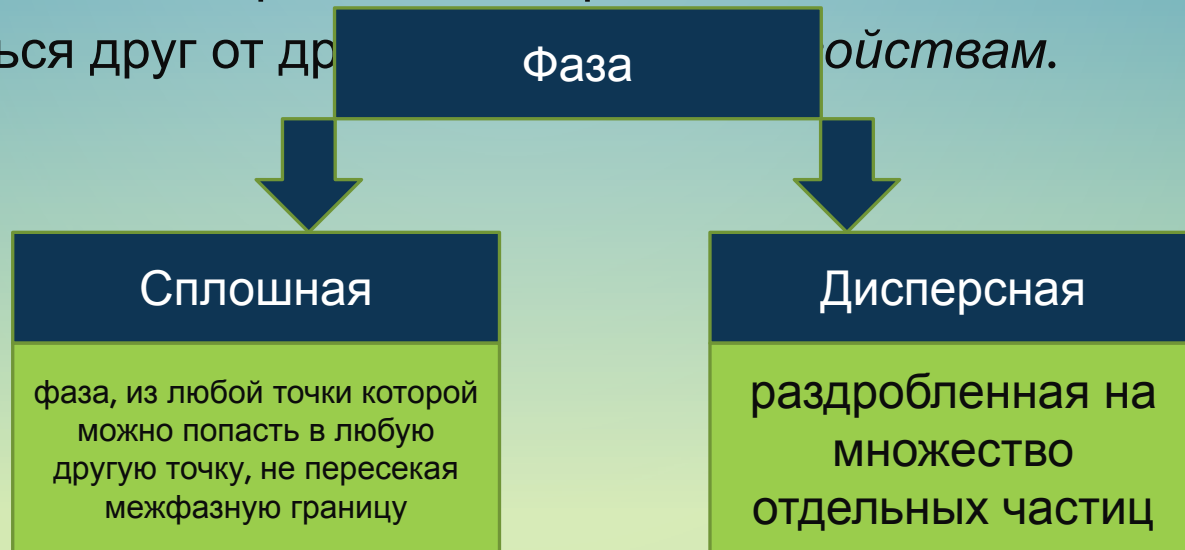


ВЫПОЛНИЛ
А: ОРЛОВА
ВН, ГР.138

2017 Г.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ – НАУКА О ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЯХ, ВОЗНИКАЮЩИХ НА ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА ФАЗ

- **Гетерогенная система** — *неоднородная система, состоящая из однородных частей (фаз), разделённых поверхностью раздела. Фазы могут отличаться друг от друга свойствами.*



- **Гомогенная** система может быть образована лишь *сплошной фазой*.
- **Гетерогенная** система может быть образована, как *сплошными*, так и *дисперсными*

НАПРИМЕР: Вода с помещенной в нее цинковой пластиной представляет собой гетерогенную систему, состоящую *из двух сплошных фаз*;

если же в воду насыпать цинковую пыль, или просто поместить отдельные гранулы цинка, то в такой системе *одна из фаз будет дисперсной*.

СПЛОШНЫЕ ФАЗЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ ЧАСТО НАЗЫВАЮТ СРЕДАМИ, НАПРИМЕР: "ЖИДКАЯ СРЕДА" , " ТВЕРДАЯ СРЕДА" , " ВОДНАЯ СРЕДА" И Т. П.

Дисперсные системы – гетерогенные системы, в которых одна из фаз представлена мелкими частицами, равномерно распределенными в объеме другой однородной фазы.

СОСТАВ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ

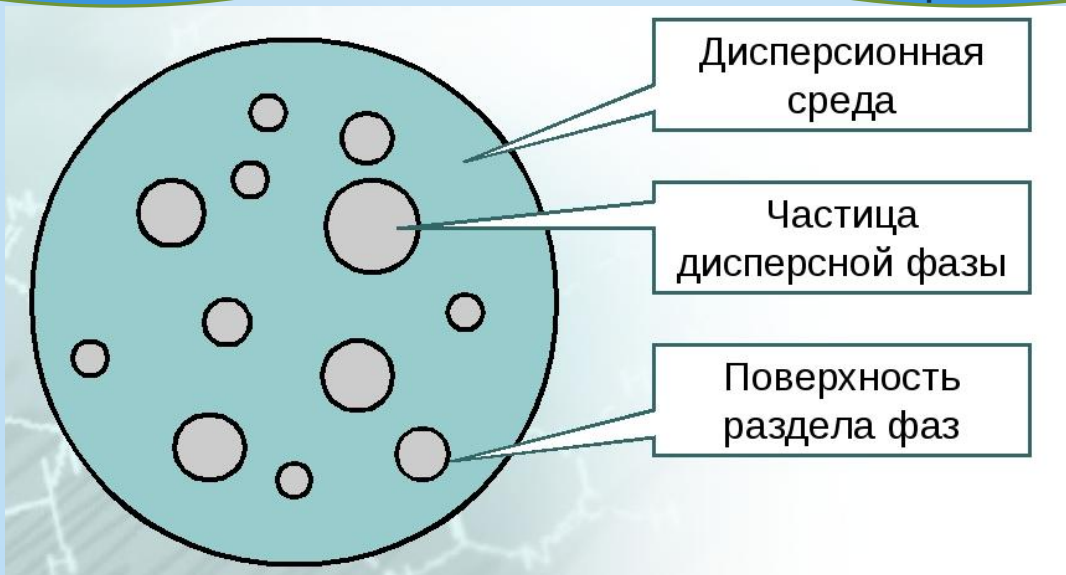
Дисперсная система

Дисперсная фаза

– мелкораздробленные частицы равномерно распределенные в дисперсной системе

Дисперсионная среда

– однородная непрерывная фаза, в которой распределены частицы дисперсной фазы



ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ ИСПОЛЬЗУЮТ СЛЕДУЮЩИЕ ВЕЛИЧИНЫ:

- 1. Поперечный размер частиц дисперсной фазы (a):
[a] = м

Для сферических частиц - это диаметр сферы (d), для частиц, имеющих форму куба - ребро куба (l)

- 2. **Дисперсность** (D) - величина, обратная поперечному размеру частиц: $D = 1/a$, m^{-1}
- 3. **Удельная поверхность** ($S_{уд}$). Это межфазная поверхность ($S_{1,2}$) в расчете на единицу объема дисперсной фазы (V) или её массы (m):

$$1. \quad S_{1,2} / V$$

КЛАССИФИКАЦИЯ ПО РАЗМЕРУ ЧАСТИЦ (ДИСПЕРСНОСТИ)

Размер	Название системы	Основные признаки:
$> 10^{-6}$	<i>Микрогетерогенные (грубодисперсные)</i> : эмульсии, суспензии, аэрозоли, пены.	гетерогенные; частицы не проходят через бумажный фильтр и ультрафильтры; частицы видны в оптический микроскоп; неустойчивы кинетически и термодинамически мутные;
$10^{-7} - 10^{-9}$	<i>Ультрамикрогетерогенные (коллоидно-дисперсные)</i> : золи.	гетерогенные; частицы проходят через бумажный фильтр и не проходят через ультрафильтры; частицы не видны в оптический микроскоп, видны в электронный микроскоп и ультрамикроскопом; относительно устойчивы кинетически, неустойчивы термодинамически; прозрачные, опалесцирующие – рассеивают свет;
$10^{-9} - 10^{-10}$	<i>Молекулярноионно-дисперсные</i> : истинные растворы низкомолекулярных соединений (НМС).	гомогенные; частицы проходят через бумажный фильтр и ультрафильтры; частицы не видны в современные микроскопы; устойчивы термодинамически и кинетически; прозрачные, оптически пусты.

ПО АГРЕГАТНОМУ СОСТОЯНИЮ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ И ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ:

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условное обозначение	Примеры дисперсных систем
Газ <i>(аэрозоли)</i>	Газ Жидкость Твердое тело	Г / Г Ж / Г Т / Г	Отсутствует Туман, облака Дым, пыль, порошки
Жидкость <i>(лиозоли)</i>	Газ Жидкость Твердое тело	Г / Ж Ж ₁ / Ж ₂ Т / Ж	Пена Эмульсии Взвеси, суспензии
Твердое тело <i>(солидозоли)</i>	Газ Жидкость Твердое тело	Г / Т Ж / Т Т ₁ / Т ₂	Пемза, хлеб Почва, грунт Минералы, сплавы

**ПО СТЕПЕНИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ С
ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДОЙ (ПО
МЕЖФАЗНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ):**

<i>Лиофобные системы:</i>	<i>Лиофильные системы:</i>
коллоидные растворы, суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли	растворы коллоидных ПАВ и высокомолекулярных соединений (ВМС)
<i>Слабое</i> взаимодействие между д.ф. и д.с.	<i>Сильное</i> взаимодействие между д.ф. и д.с.
Образуются за счет энергии извне	Образуются самопроизвольно
Термодинамически неустойчивы	Термодинамически устойчивы
Для устойчивости необходим стабилизатор	Устойчивы без стабилизатора

ПО НАЛИЧИЮ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ:

Свободнодисперсные системы:
лиозоли, суспензии, эмульсии,
аэрозоли.

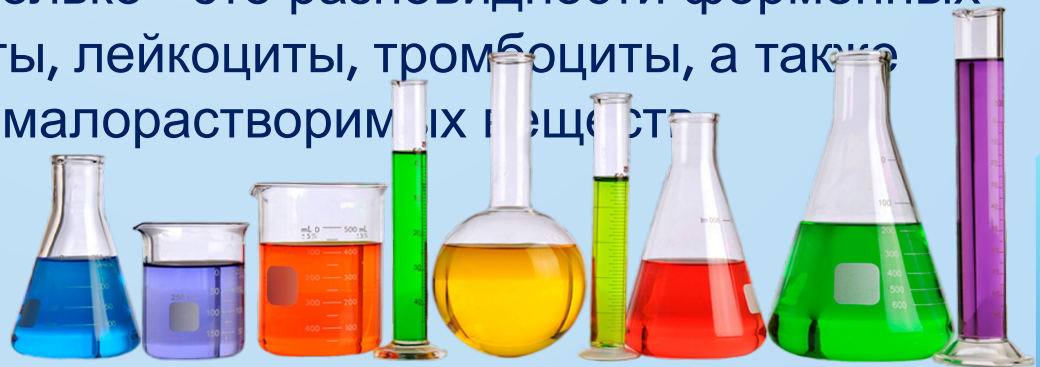
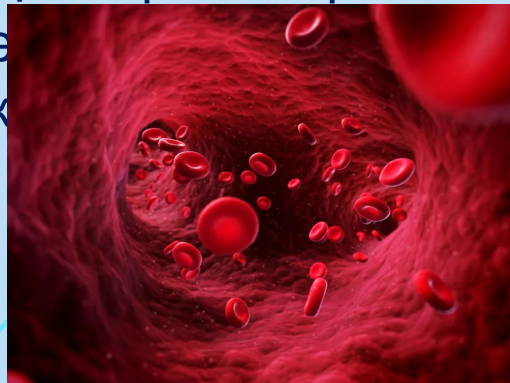
Частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться в объеме дисперсионной среды.

Связнодисперсные системы:
студни, пористые
капиллярные системы

Частицы дисперсной фазы имеют между собой устойчивые связи, образуя сплошную структуру (сетку каркас), внутри которой заключена дисперсионная среда

Медицинское значение

- Все сложные лекарственные формы по своей природе являются разнообразными дисперсными системами.
- В биологических жидкостях организма ряд веществ (фосфаты, жиры, липиды) находятся в коллоидном состоянии.
- Биологические объекты (мышечные и нервные клетки, кровь и др. биологические жидкости) можно рассматривать как коллоидные растворы.
- Дисперсионной средой крови является плазма - водный раствор неорганических солей и белков.
- Дисперсных фаз несколько - это разновидности форменных элементов, лейкоциты, тромбоциты, а также малорастворимых веществ.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Биологические структуры являются гетерогенными системами, состоящими не менее чем из двух фаз, разделяемых поверхностью раздела. Граница раздела фаз, *поверхность раздела*, отличается по *термодинамическим параметрам* от обеих фаз.
- Поэтому на поверхности раздела фаз имеют место **поверхностные явления** — поверхностное натяжение, сорбция, адсорбция, адгезия, смачивание, капиллярная конденсация и др.
- Так как многие *физиологические процессы* (дыхание, пищеварение и др.) протекают на поверхности биомембран, для их понимания требуется знание основных закономерностей *поверхностных явлений*.

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

- *Поверхностный слой, возникающий на границе различных фаз - самостоятельная фаза толщиной в несколько молекул;*
- В отдельных случаях поверхностный слой имеет толщину, равную диаметру молекулы, и его называют *мономолекулярным*;
- *Поверхностный слой нужно рассматривать как микрогетерогенную систему!*
- Поверхностный слой резко отличается по своим свойствам от свойств фаз, которые он разделяет.

- Силы, действующие на молекулы, находящиеся внутри жидкости, одинаковы со всех сторон, и их равнодействующая F равна нулю.
- Силы, действующие на молекулы поверхностного слоя границы раздела жидкости с ее паром, не одинаковы со стороны раствора (снизу и с боков) и газообразной фазы (сверху).
- Молекулярные взаимодействия сверху отсутствуют, равнодействующая сил F не равна нулю и направлена внутрь жидкой фазы. Для выхода молекул на поверхность требуется выполнить работу W_s против этой

• **Свободной поверхностной энергией (G_s)** называется термодинамическая функция, характеризующая энергию межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз с частицами каждой из контактирующих фаз.

• Свободная поверхностная энергия *зависит* от количества частиц на поверхности раздела и *прямо пропорциональна* площади раздела фаз и удельной энергии межфазного взаимодействия

Удельная свободная поверхностная энергия, которая характеризует энергию межфазного взаимодействия единицы поверхности раздела фаз, кДж/м²

Площадь поверхности раздела фаз, м²

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

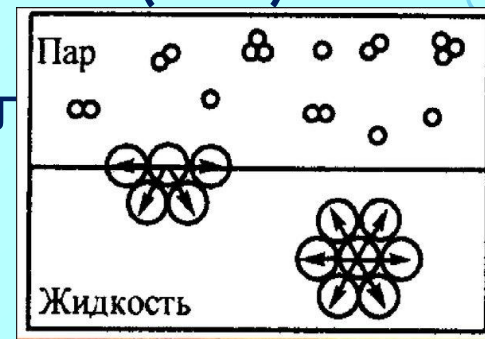
$$\left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}} \right]$$

Удельная свободная поверхностная энергия равна работе образования единицы поверхности раздела.

Поверхностное натяжение зависит от **природы контактирующих веществ и температуры.**

Все возможные **поверхности раздела** в зависимости от агрегатного состояния граничащих фаз **делят на:**

- *подвижные поверхности* раздела между жидкостью и газом (**ж-г**),
- двумя несмешивающимися жидкостями (**ж-ж**)
- и *неподвижные поверхности* раздел твердым телом и газом (**т-г**),
- твердым телом и жидкостью (**т-ж**),



Подвижные поверхности

Частицы поверхности раздела постоянно обновляются вследствие теплового движения молекул каждой фазы

Коэффициент поверхностного натяжения=

= Удельная свободная поверхностная энергия

Для возд./вода= 72.8 Дж/м²

С повышением температуры - понижается.

Неподвижные поверхности

Удельную свободную поверхность в этом случае оценивают по способности твердой поверхности к смачиванию.

Любая система в соответствии со вторым законом термодинамики стремится самопроизвольно перейти в такое состояние, в котором она обладает минимальным запасом энергии Гиббса G , поэтому и все поверхностные явления идут самопроизвольно только в тех случаях, когда свободная поверхностная энергия системы уменьшается. Однокомпонентная жидкая система может понизить запас поверхностной энергии Гиббса только одним путем — принять форму, при которой поверхность раздела фаз минимальна ($S \rightarrow \min$). Минимальной же поверхностью обладает сфера, чем объясняется форма капель практически любой жидкости — воды, ртути, органических растворителей.

К самопроизвольным поверхностным процессам, за счет уменьшения площади поверхности, также относятся: **коалесценция** — слияние капель жидкости или пузырьков газа — и **коагуляция** — слипание частиц в дисперсных системах

Методы определения поверхностного натяжения

Методы определения поверхностного натяжения делятся на статические и динамические. В статических методах поверхностное натяжение определяется у сформировавшейся поверхности, находящейся в равновесии.

Статические методы:

Метод поднятия в капилляре

Метод Вильгельми

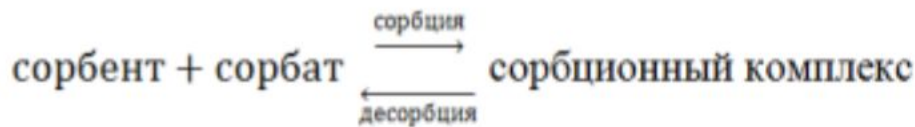
Метод лежащей капли

Метод определения по форме висящей капли.

Метод вращающейся капли

- Раствор как двух- (или более) компонентная система может понизить запас поверхностной энергии Гиббса и другим способом — **концентрированием на границе раздела фаз компонента с меньшим поверхностным натяжением**, то есть *за счет уменьшения удельной поверхностной энергии* ($\Delta < 0$). К этим явлениям относятся *сорбция* и ее последствия — *смачивание, эмульгирование* и др.

- **Сорбция** — это гетерогенный процесс самопроизвольного поглощения твердым телом или жидкостью вещества из окружающей среды. Вещества, поглощающие соединения из окружающей среды, называются *сорбентами*, а поглощаемое вещество — *сорбатом*. Чаще всего



процессом, в результате чего наряду с ней протекает

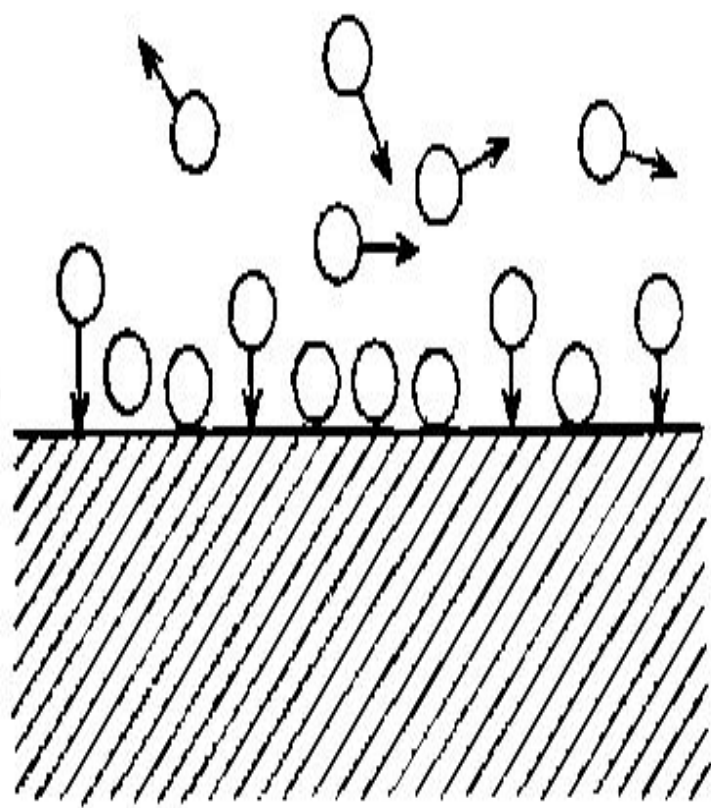
- Сорбция, сопровождаемая самопроизвольным изменением концентрации растворенного вещества на границе раздела фаз называется **адсорбцией**.



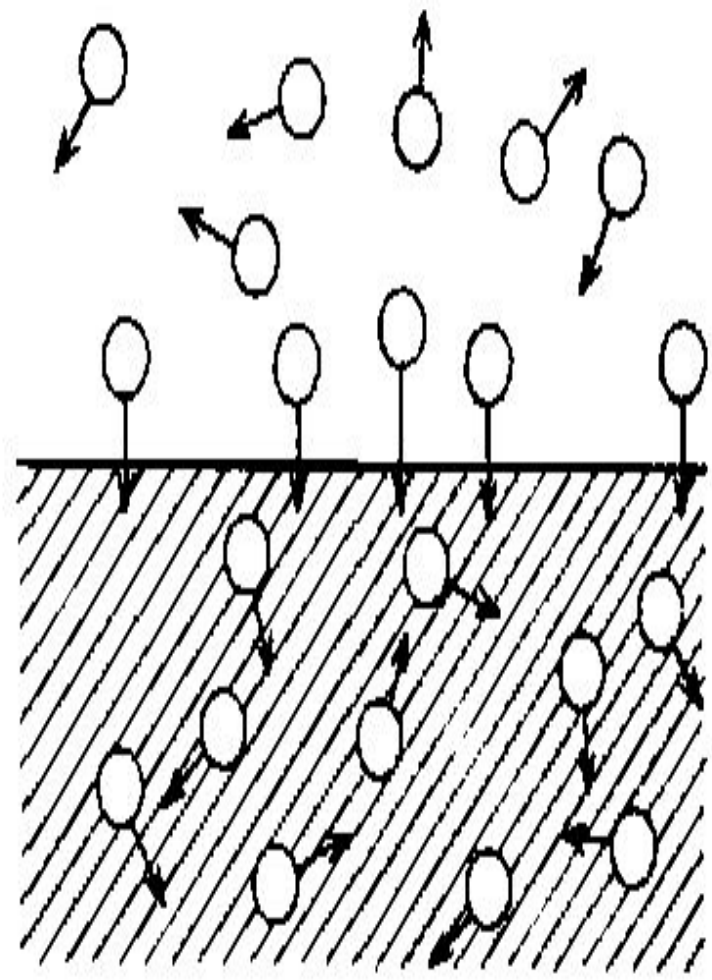
- Поглотитель в этом случае принято называть **адсорбентом**, а поглощаемое вещество **адсорбтивом** или **адсорбатом**.

- Величину удельной адсорбции (Γ) измеряют количеством молей адсорбтива, приходящихся на единицу площади поверхности или массы адсорбента (моль/см² или моль/г, соответственно).
- Процесс сорбции, который сопровождается самопроизвольной диффузией вещества (адсорбата) по всему объему сорбента (абсорбента),

Поверхность

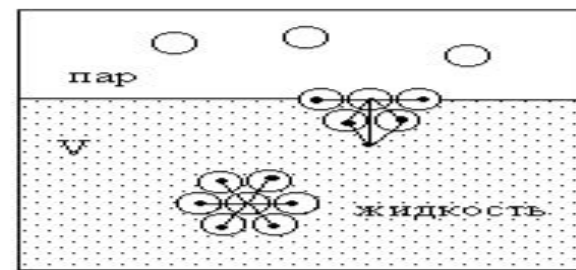


Адсорбция



Абсорбция

Уравнение Гиббса



$$\Gamma = - \frac{a}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da}$$

Γ - количество адсорбированного вещества [моль/м²]
 a - равновесная активность вещества в объеме раствора [моль/л]
 R - универсальная газовая постоянная = 8,31 Дж/моль.град(K)

$\frac{d\sigma}{da}$ - поверхностная активность растворенного вещества.

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} > 0 \quad \Gamma < 0, \text{ т.е. } \uparrow c \quad \uparrow \sigma \text{ (ПИБ)}$$

C вещества в поверхностном слое < C вещества в объёме фазы

σ - удельная свободная поверхностная энергия, характеризующая энергию межфазового взаимодействия единицы площади поверхности раздела фаз кДж/м²

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} < 0 \quad \Gamma > 0, \text{ т.е. } \uparrow c \quad \downarrow \sigma \text{ (ПАВ)}$$

C вещества в поверхностном слое > C вещества в объёме фазы

ПРИРОДА АДСОРБЦИОННЫХ СИЛ

- Потенциал, который обуславливает взаимодействие одной молекулы адсорбента с одним атомом неполярного адсорбтива, можно

$$\theta = -Cr^6 + Br^{12}$$

- r – расстояние между центрами частиц;
- C – константа дисперсионного притяжения;
- B – константа, которая характеризует энергию сил отталкивания.

- *На сравнительно отдаленных расстояниях* должны преобладать **силы притяжения**, а *на расстояниях близких* – **силы отталкивания**.
- Также на определенных расстояниях эти силы должны быть **равными**, что будет соответствовать *минимуму свободной энергии*.
- При адсорбции дисперсионные силы действуют одновременно между каждой неполярной частицей.
- Если адсорбент состоит из ионов, то к действию уже известных дисперсионных сил может прибавляться действие индукционных сил притяжения диполей которые индуцированы в молекулах адсорбтива электрическим полем, которое, в свою очередь, создается ионами решетки адсорбента.

- Если на полярном адсорбенте происходит адсорбция полярных молекул адсорбтива, то диполи в этом случае поляризуют атомы адсорбента, т. е. как бы индуцируют в них электрические моменты. Вследствие такого влияния индукционное взаимодействие добавляется к дисперсионному.
- Само индукционное взаимодействие обычно мало и в зависимости от диполя молекулы адсорбтива и поляризуемости адсорбента может достигать больших значений. В случае, если молекулы адсорбируются на адсорбенте, который имеет на поверхности ионы или диполи, возникает т. н. взаимодействие ионов или диполей адсорбтива с электростатическим полем самого адсорбента.
- При этом молекулы адсорбтива могут даже ориентироваться в поле адсорбента, при этом происходит ориентационное кулоновское взаимодействие. Обычно бывает, что энергии индукционного и ориентационного взаимодействия меньше энергии дисперсионного взаимодействия, и поэтому принимается, что энергия межмолекулярного притяжения определяется энергией дисперсионного притяжения.

- Также причиной адсорбции может служить образование водородной связи. Связь такого типа может возникать при адсорбции на адсорбентах, которые содержат на поверхности гидроксильные группы таких молекул, как молекулы воды, спиртов, аммиака и аминов. При образовании водородной связи энергия взаимодействия адсорбтива с адсорбентом может быть довольно большой, и теплота, которая выделяется при такой адсорбции, значительно больше теплоты адсорбции веществ, которые сходны по форме и размеру молекул, но не образуют водородной связи.

Избирательная адсорбция

Избирательная адсорбция не сопровождается выделением в раствор эквивалентного числа других ионов того же знака; твердая фаза при этом приобретает электрический заряд. Это приводит к тому, что вблизи поверхности под действием сил электростатического притяжения группируется эквивалентное число ионов с противоположным зарядом, т.е. образуется двойной электрический слой. Взаимодействие концентрирующихся на поверхности зарядов приводит к понижению поверхностной энергии системы.

Избирательная адсорбция - это процесс фиксации на твердой поверхности ионов одного знака заряда при сохранении подвижности ионов противоположного знака. Процесс подчиняется правилам Панета и Фаянса.

Правило Панета-Фаянса

Правило Фаянса-Пескова :

«На твердой поверхности агрегата в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

- входят в состав агрегата;
- способны достраивать кристаллическую решетку агрегата;
- образуют малорастворимое соединение с ионами агрегата;
- изоморфны с ионами агрегата.»

Определить знак заряда поверхности AgI(крист.) полученного по реакции:
$$\text{AgNO}_3(\text{p}) + \text{KI}(\text{p}) = \text{AgI}(\text{крист.}) + \text{KNO}_3(\text{p})$$

а) $n\text{AgNO}_3 = n\text{KI}$: поверхность осадка не заряжена;

б) $n\text{AgNO}_3 > n\text{KI}$:

избыток $\text{AgNO}_3 \Leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$

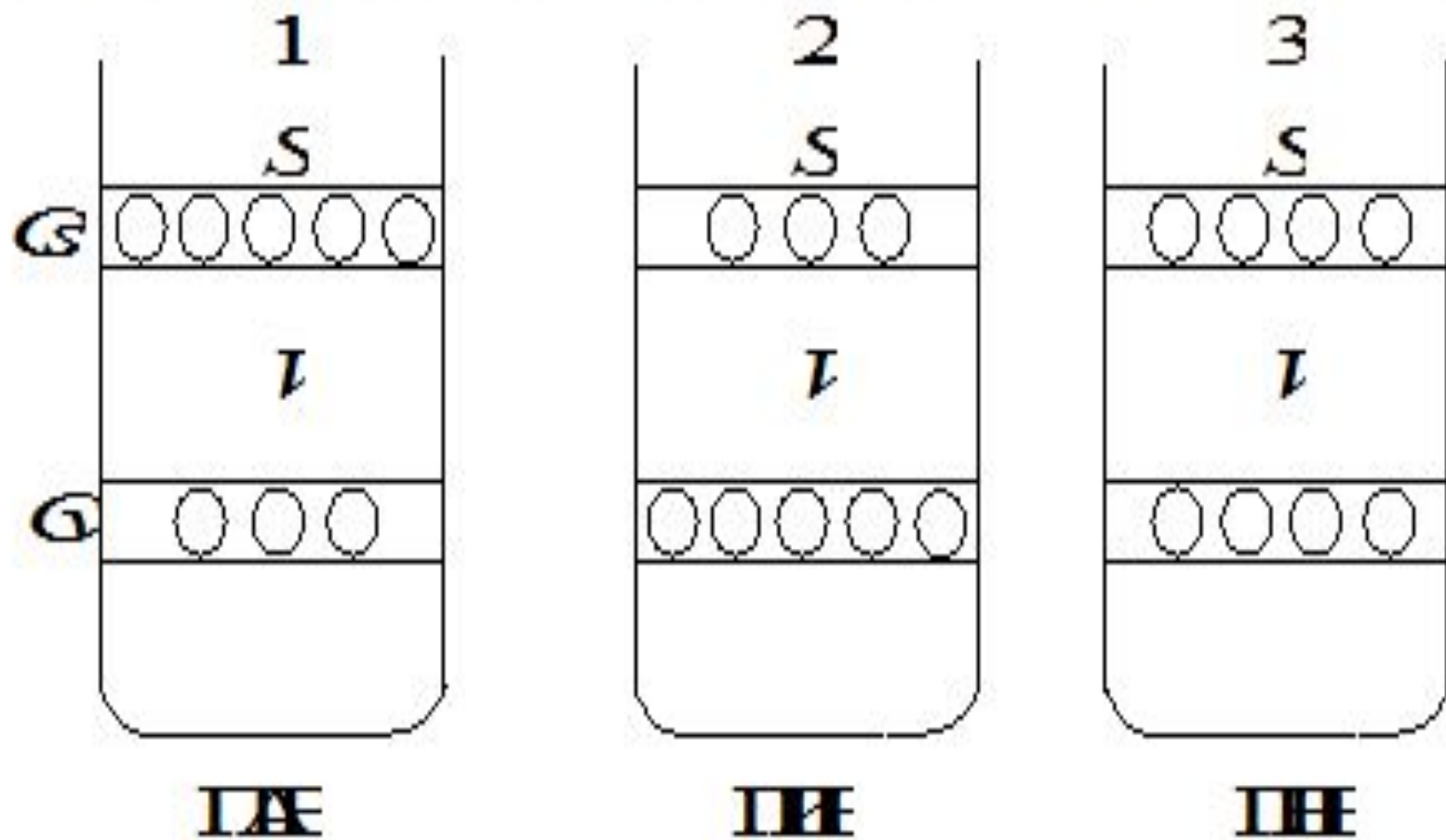


в) $n\text{AgNO}_3 < n\text{KI}$:

избыток $\text{KI} \Leftrightarrow \text{K}^+ + \text{I}^-$



- Адсорбция на границе *жидкость-газ* связана со свойствами растворённого вещества – уменьшать или увеличивать поверхностное натяжение на границе раздела фаз.
- Вещества, уменьшающие поверхностное натяжение и соответствующие способствующие уменьшению энергии Гиббса (ПАВ), концентрируются преимущественно у поверхности раздела фаз.
- Вещества, повышающие поверхностное натяжение (ПИВ), накапливаются преимущественно в объёме фазы (концентрация выше, чем в поверхностном слое).
- Вещества, не влияющие на поверхностное натяжение (ПНВ), распределяются и по поверхностному слою, и по объёму фазы.
- $\Gamma = n/m$, где n – количество адсорбата, моль; m – масса адсорбента.



Возможные случаи распределения растворенного вещества между поверхностным слоем и объемом жидкой фазы (воды).

C_s – концентрация растворенного вещества в поверхностном слое;

C_v – концентрация растворенного вещества в объеме фазы

ПАВ, ПИВ, ПНВ

1. **Поверхностно-активные вещества (ПАВ):** уменьшают σ растворителя.

σ раствора $<$ σ растворителя; $g > 0$.

ПАВ: *спирты, органические кислоты, сложные эфиры, белки, холестерин, жиры, липиды, мыла.*

2. **Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ):** увеличивают σ растворителя.

σ раствора $>$ σ растворителя; $g < 0$.

ПИВ: *неорганические кислоты, основания, соли, глицерин, α - аминокислоты.*

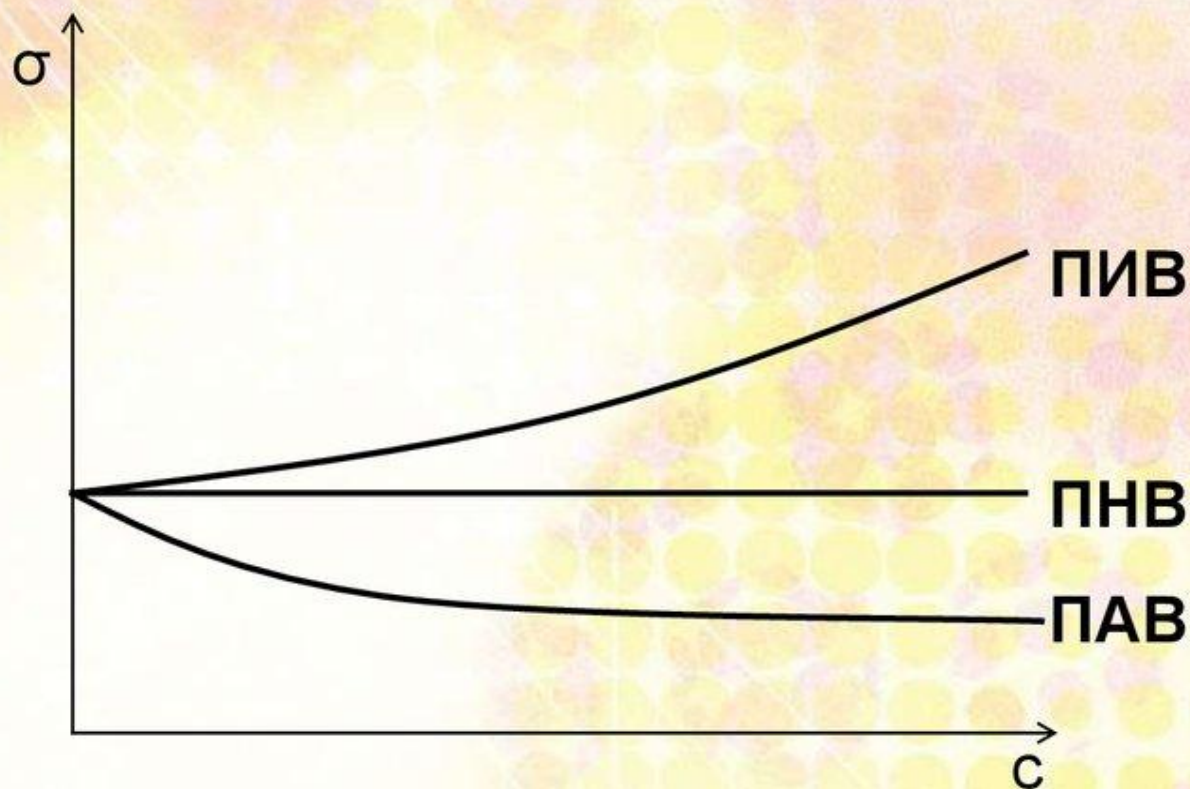
3. **Поверхностно-неактивные вещества (ПНВ):** не изменяют поверхностное натяжение растворителя.

σ раствора $=$ σ растворителя; $g = 0$.

ПНВ: *сахароза.*

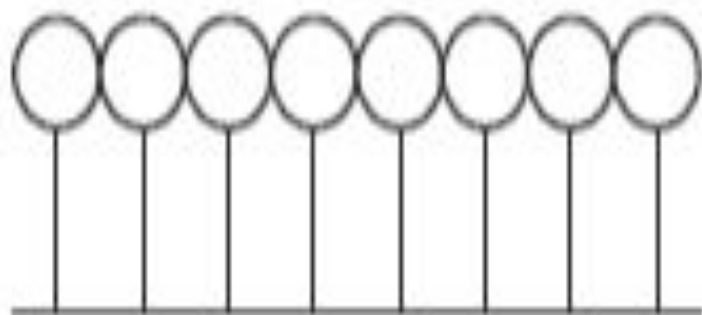
Изотерма поверхностного натяжения

Зависимость σ от концентрации растворенного вещества при постоянной температуре – **изотерма поверхностного натяжения**.



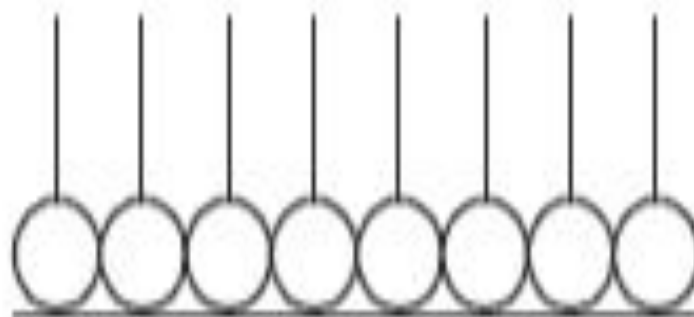
Строение молекулы ПАВ:

вода



уголь

бензол



силикагель

*Ориентация молекул ПАВ при адсорбции
на полярном и неполярном адсорбентах*



Спасибо за

внимание!