



Лекция 10

Дисперсные системы. Дисперсное состояние вещества



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Дисперсные системы – это системы, состоящие из частиц дисперсной фазы (раздробленного вещества) и дисперсионной среды (растворителя).

Существуют не коллоидные вещества, а коллоидное состояние веществ!



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Особенности коллоидного состояния

1. Высокая степень раздробленности вещества (дисперсности D):

Количественной мерой дисперсности служат:

- а) размеры частиц (a) – это наименьший размер частицы по любой оси координат;
- б) дисперсность (D) – степень раздробленности:

$$D = \frac{1}{a}, \quad [\text{см}^{-1}, \text{м}^{-1}]$$

- в) удельная поверхность границы раздела фаз ($S_{y\partial}$):

$$S_{y\partial} = \frac{S}{V} = \frac{S}{m}, \quad [\text{м}^2 \cdot \text{см}^{-3}; \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}], \text{ где}$$

S – суммарная поверхность дисперсной фазы, м^2 ;

V – общий объем дисперсной фазы, см^3 ;

m – общая масса дисперсной фазы, г..



2. Гетерогенность - это наличие 2-х, как минимум фаз: дисперсная фаза и дисперсионная среда.

Фазы образуют границу раздела и взаимодействуют между собой определенным образом.

3. Высокие значения свободной поверхностной энергии.

Эта энергия накапливается на границе раздела фаз за счет разрыва межмолекулярных связей при образовании новой поверхности, т.е. при диспергировании (дроблении) вещества.

4. Неустойчивость коллоидных систем, как следствие высокой поверхностной энергии.

5. Индивидуальность и невоспроизводимость коллоидных систем.





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



1. Классификация дисперсных систем по дисперсности:

- а) Грубодисперсные системы $a \geq 10^{-3}$ см;
- б) Микрогетерогенные: $10^{-5} \leq a \leq 10^{-3}$ см;
- в) Коллоидные растворы: $10^{-7} \leq a \leq 10^{-5}$ см;
- г) Истинные растворы: $a \leq 10^{-7}$ см.





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Зависимость величины удельной поверхности ($S_{уд}$) от дисперсности (размера частиц) можно выразить графически: имеет вид гиперболы:

I – молекулярные растворы или дисперсные системы;

II – ультрамикроретерогенные системы;

III – микроретерогенные системы;

IV – грубодисперсные системы;

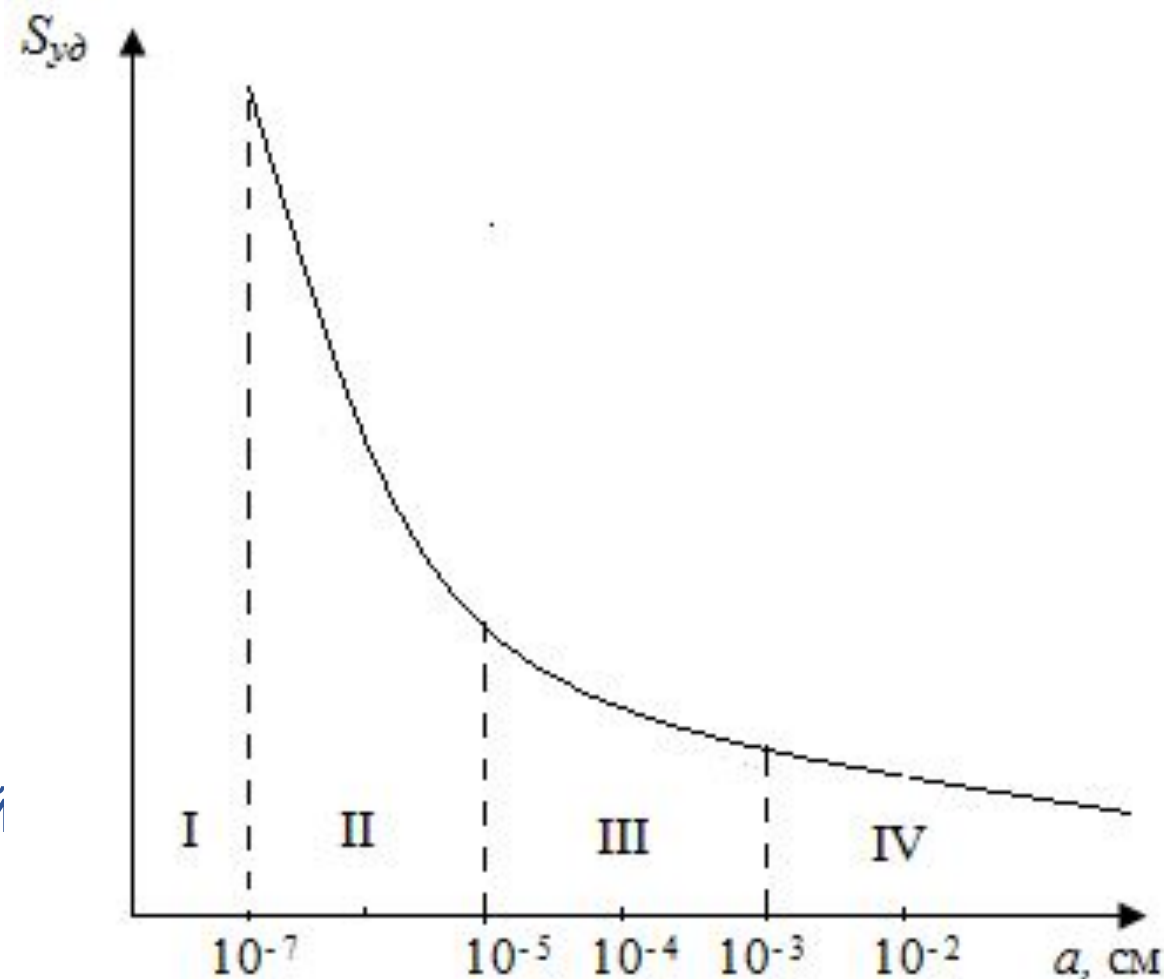


Рис. 1 Зависимость удельной системы от размера частиц





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

2. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды: Тип дисперсной системы обозначают двумя буквами: первая – дисперсная фаза; вторая – дисперсионная среда. Различают три агрегатных состояния: жидкое (Ж), твердое (Т) и газообразное (Г):

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза		
	Жидкая	Твердая	Газообразная
Жидкая	(ж/ж) эмульсии, кремы	(т/ж) золи, суспен- зии, гели, пас- ты	(г/ж) газовые эмуль- сии, пены
Твердая	(ж/т) твердые эмульсии, пористые тела	(т/т) твердые золи, сплавы, гор- ные породы	(г/т) твердые пены, пористые тела
Газообразная	(ж/г) аэрозоли, ту- маны, облака	(т/г) дым, пыль, порошки	(г/г) маловероятны, образуются за счет флуктуа- ции плотности



3. По интенсивности межмолекулярных взаимодействий на границе раздела фаз:

а) *Липофильные* коллоидные системы (любящий растворение) – это система, в которой наблюдается сильное межмолекулярное взаимодействие между молекулами дисперсной фазы и дисперсионной среды и при определенных условиях способна растворяться в ней .

б) *Липофобные* коллоидные системы – это системы в которых дисперсная фаза не взаимодействует с дисперсионной средой, т.е. проявляется слабое межфазное взаимодействие и имеет избыток свободной поверхностной энергии на межфазной поверхности.





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Получение лиофобных коллоидных систем

I. Методы диспергирования (диспергационные методы) – дробление крупных тел на более мелкие частицы:

1. механическое измельчение (дробилки, мельницы, ступки, вальницы, краскотерки, встряхиватели);
2. диспергирование ультразвуковыми колебаниями;
3. электрическое диспергирование под действием переменного и постоянного тока.

II. Методы конденсации:

1. Методы физической конденсации:
 - а. Метод конденсации паров;
 - б. Метод замены растворителя;
 - в. Метод пептизации.





2. Методы химической конденсации

Подбор условий химической конденсации:

- В результате химической реакции должно образоваться труднорастворимое соединение;
- Должно образоваться большое количество зародышей твердой фазы (частиц агрегата, на поверхности которых идет адсорбция всех остальных участников процесса);
- Один из компонентов берется в большей концентрации.

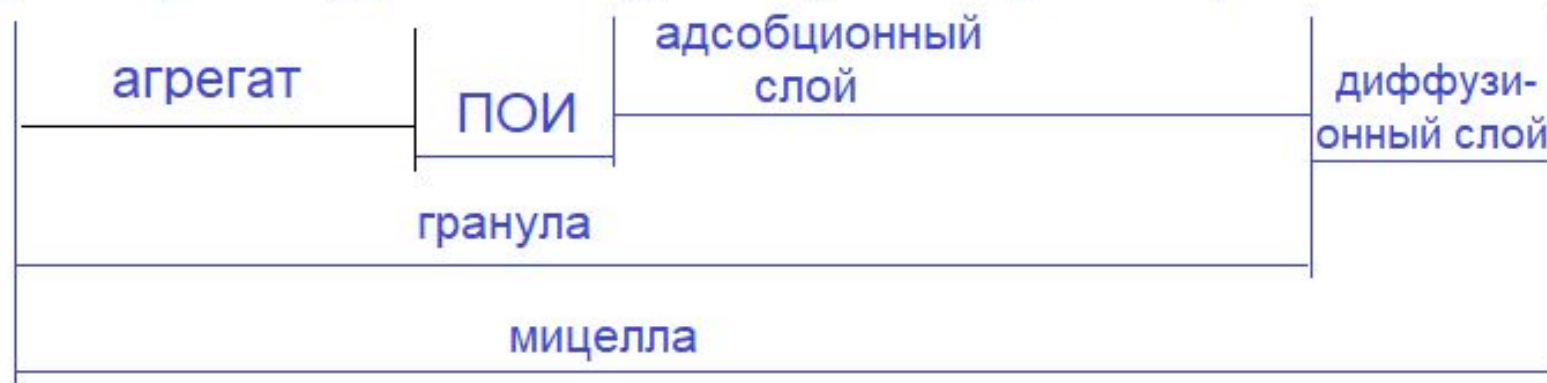
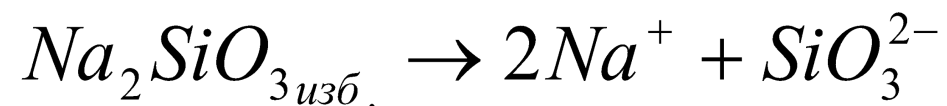
Эти условия лежат в основе образования мицелл.





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

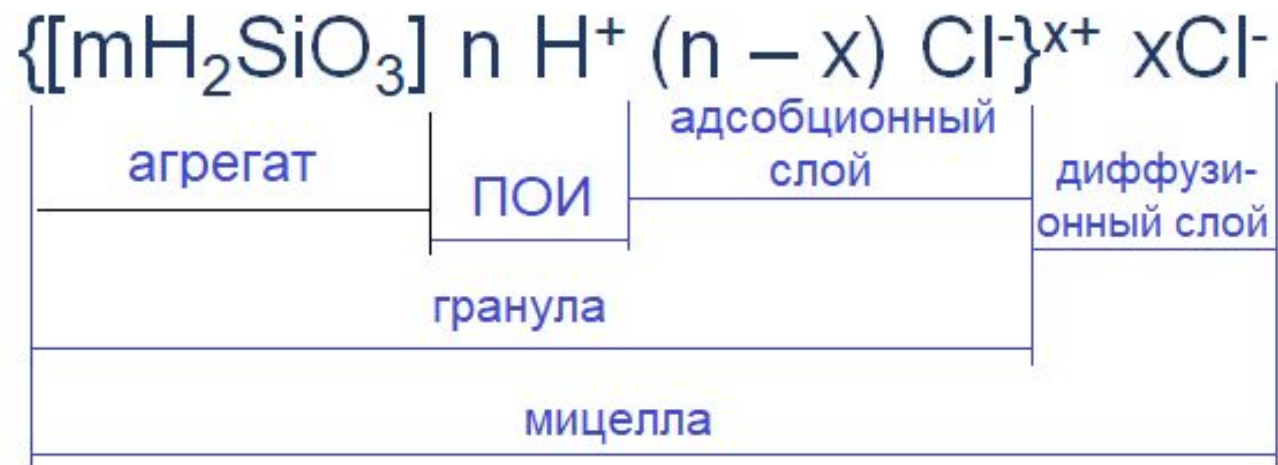
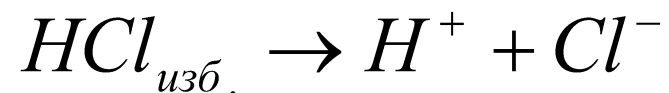
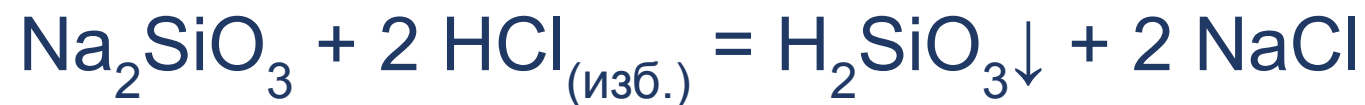
Например: Образование золя кремниевой кислоты





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Например: Образование золя кремниевой кислоты





Правило Фаянса – Панета:

Потенциалопределяющими ионами (ПОИ) будут ионы, входящие в состав агрегата и находящиеся в избытке в растворе.

или

На поверхности кристалла, выросшего из данного раствора, преимущественно адсорбируются те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки и присутствуют в избытке в растворе. Вместе с ними или вместо них могут адсорбироваться ионы изоморфные ионам решетки кристалла.





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



На поверхности твердого тела при контакте с жидкостью самопроизвольно возникает избыточный электрический заряд, который компенсируется противоионами. В результате на границе раздела фаз ТВ – Ж формируется двойной электрический слой (ДЭС). ДЭС возникает, как результат стремления поверхностной энергии к минимуму и связано с особыми свойствами границы раздела ТВ – Ж.





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Теория Гельмгольца (1879 г)

Суть: ДЭС рассматривается как плоский конденсатор, связанный с поверхностью твердого тела, а противоположные ионы находятся в жидкости на очень малом расстоянии.

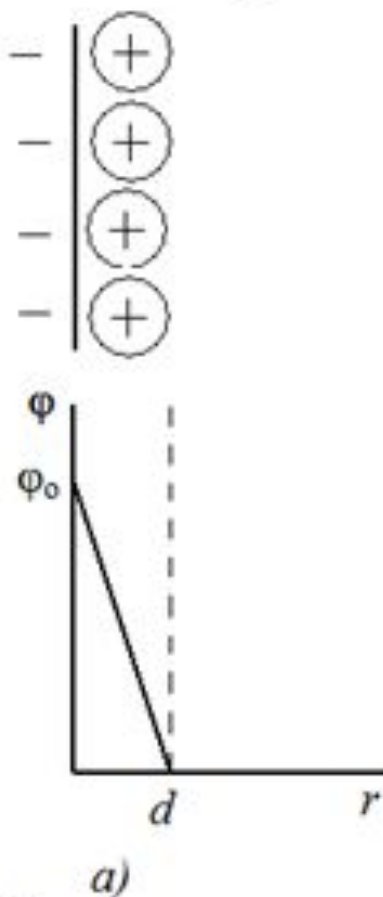


Рис. 2. Строение двойного электрического слоя: а) – по Гельмгольцу



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Потенциал φ в такой системе резко падает, а значение поверхностного заряда определяется формулой:

$$(1) \quad g = \frac{\varepsilon}{4\pi d} \varphi_0$$

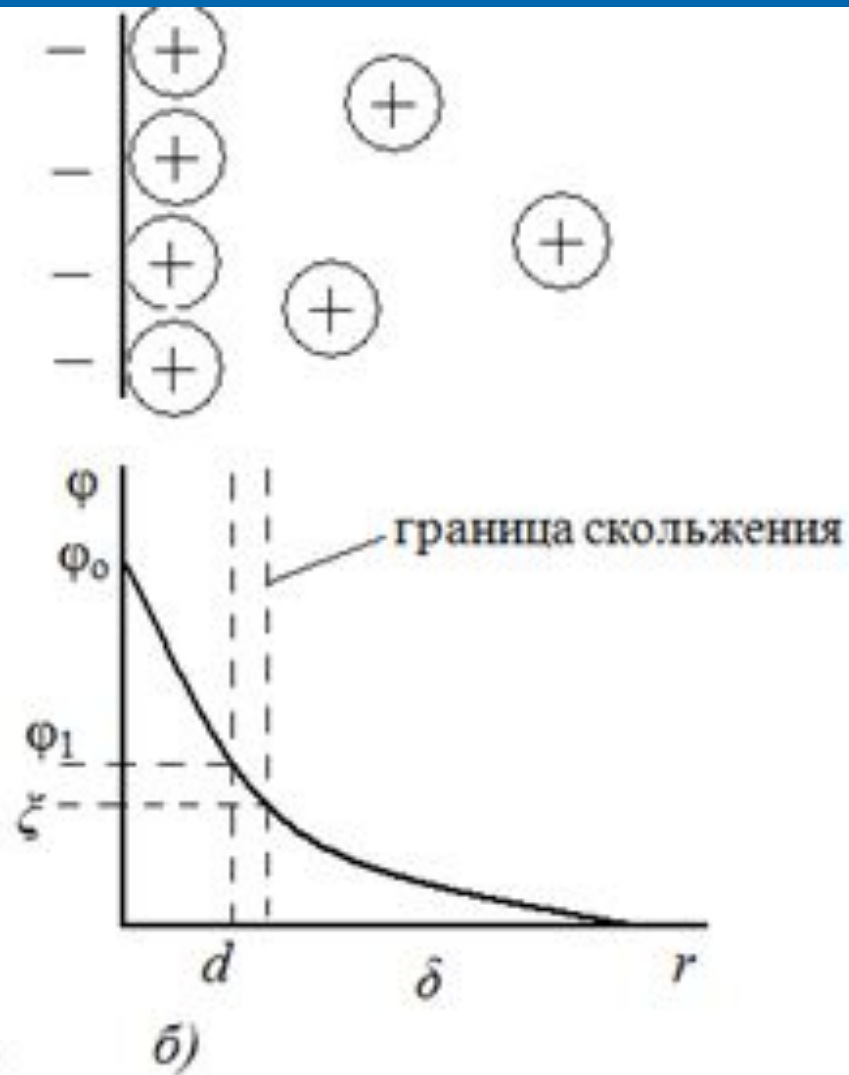
где ε – абсолютная диэлектрическая проницаемость среды;

φ_0 – разность потенциалов между дисперсной фазой и дисперсионной средой;

d – расстояние между слоями.



Теория ДЭС Гуи-Чепмена (1910 – 1913 гг.)



б) – по Гуи-Чепмену; вверху – структура ДЭС, внизу – зависимость потенциала от расстояния



В теории Гуи-Чепмена использовали следующие допущения:

- Размеры ионов не учитываются, т.е. рассматриваются как простые точечные заряды;
- Диэлектрическая проницаемость среды не зависит от расстояния от поверхности раздела фаз.

Данная теория в большинстве случаев правильно описывает ДЭС, но не учитывается специфическая адсорбция ионов поверхностью, а рассматривается лишь кулоновское взаимодействие между заряженными частицами.

Эти недостатки были устранены в теории Штерна.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



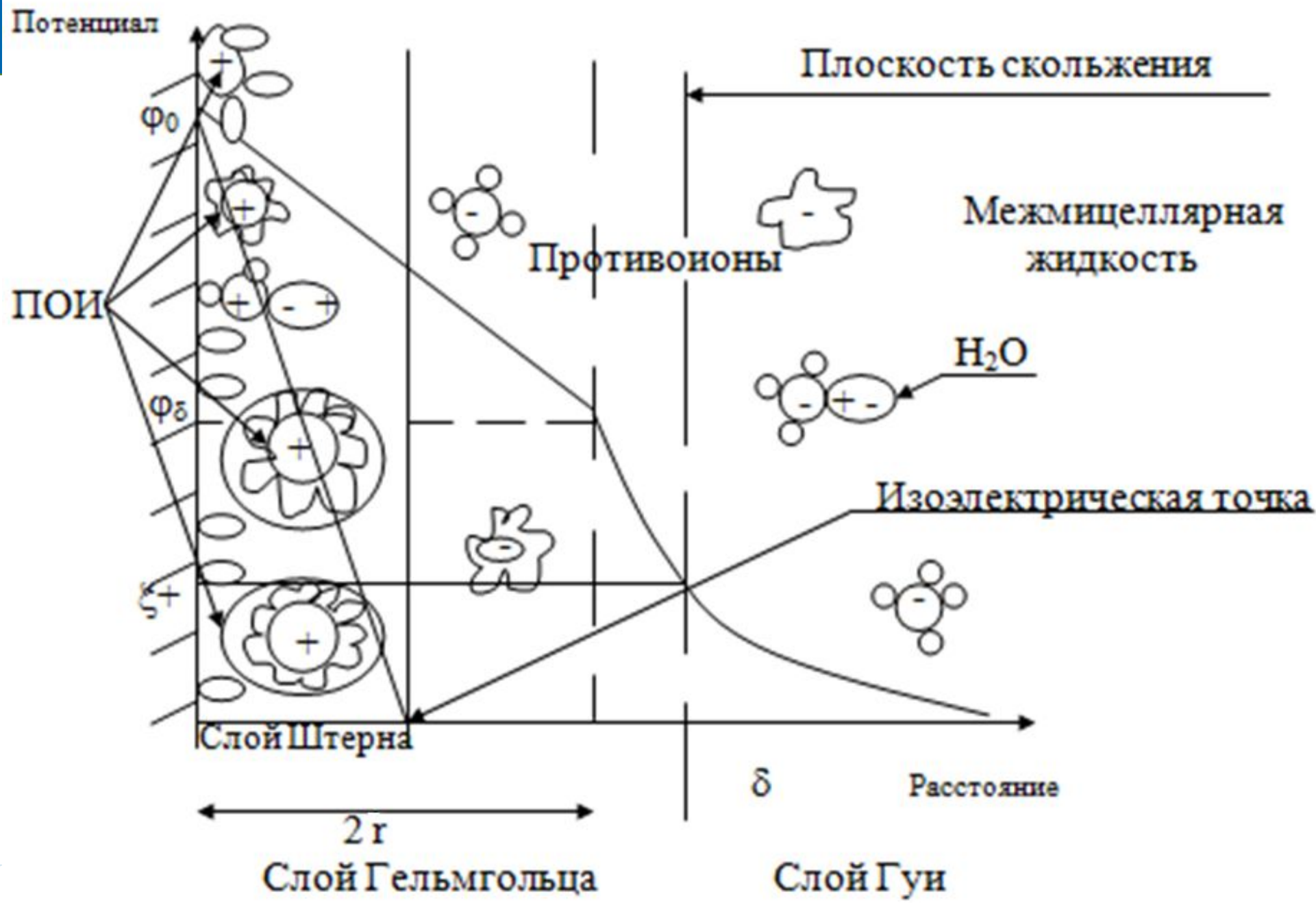
Основные положения теории Штерна

1. Ионы, образующие ДЭС имеют конечные размеры;
2. Между ионами и поверхностью твердой фазы идет электростатическое и адсорбционное взаимодействие, что характеризуется соответственно φ и ξ потенциалом.





Теория строения ДЭС Штерна:





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Зависимость электрокинетического потенциала от концентрации электролита:

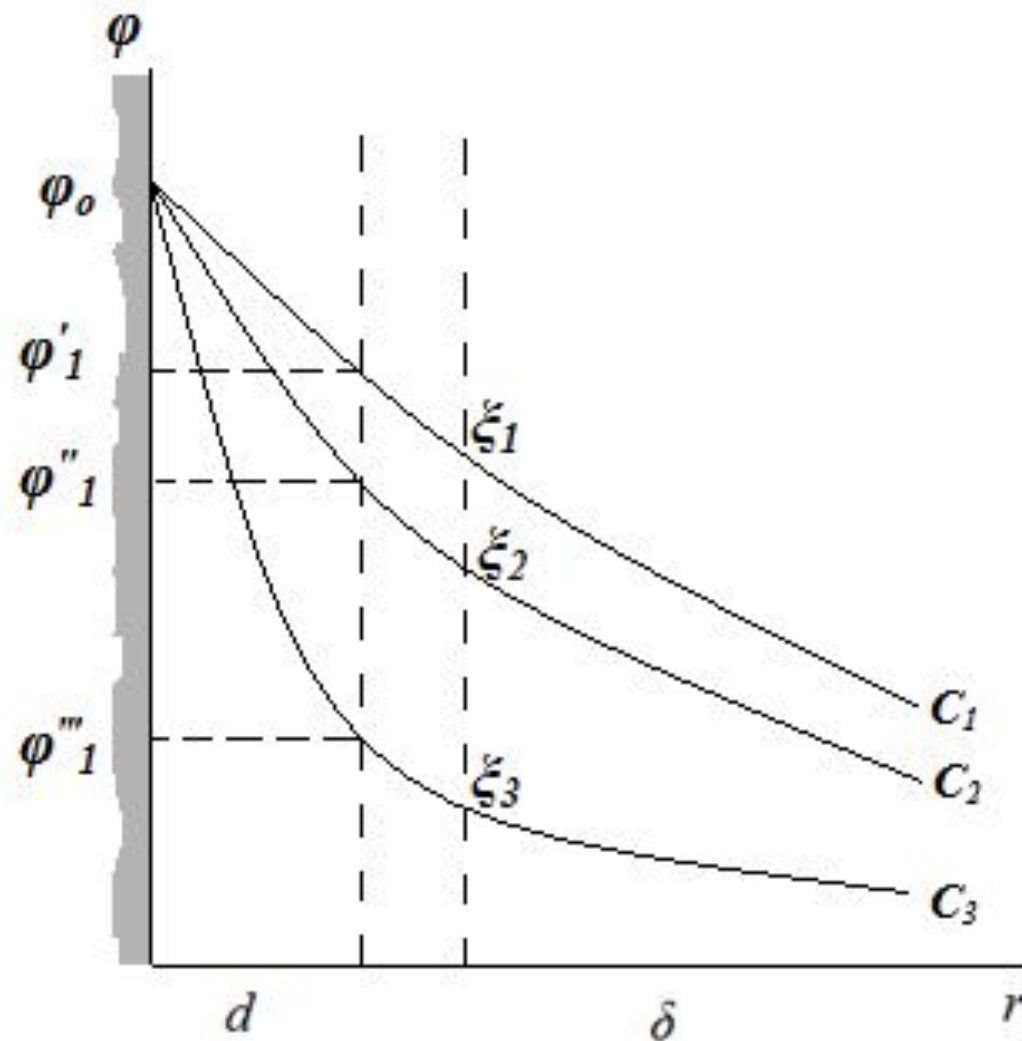


Рис. 4 $C_3 > C_2 > C_1$ при этом $\xi_3 < \xi_2 < \xi_1$



Методы определения электрокинетического ξ потенциала:

1. Электрокинетические;
2. Метод подвижной границы;
3. Микроскопические и ультрамикроскопические методы;
4. Электроосмотические.





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

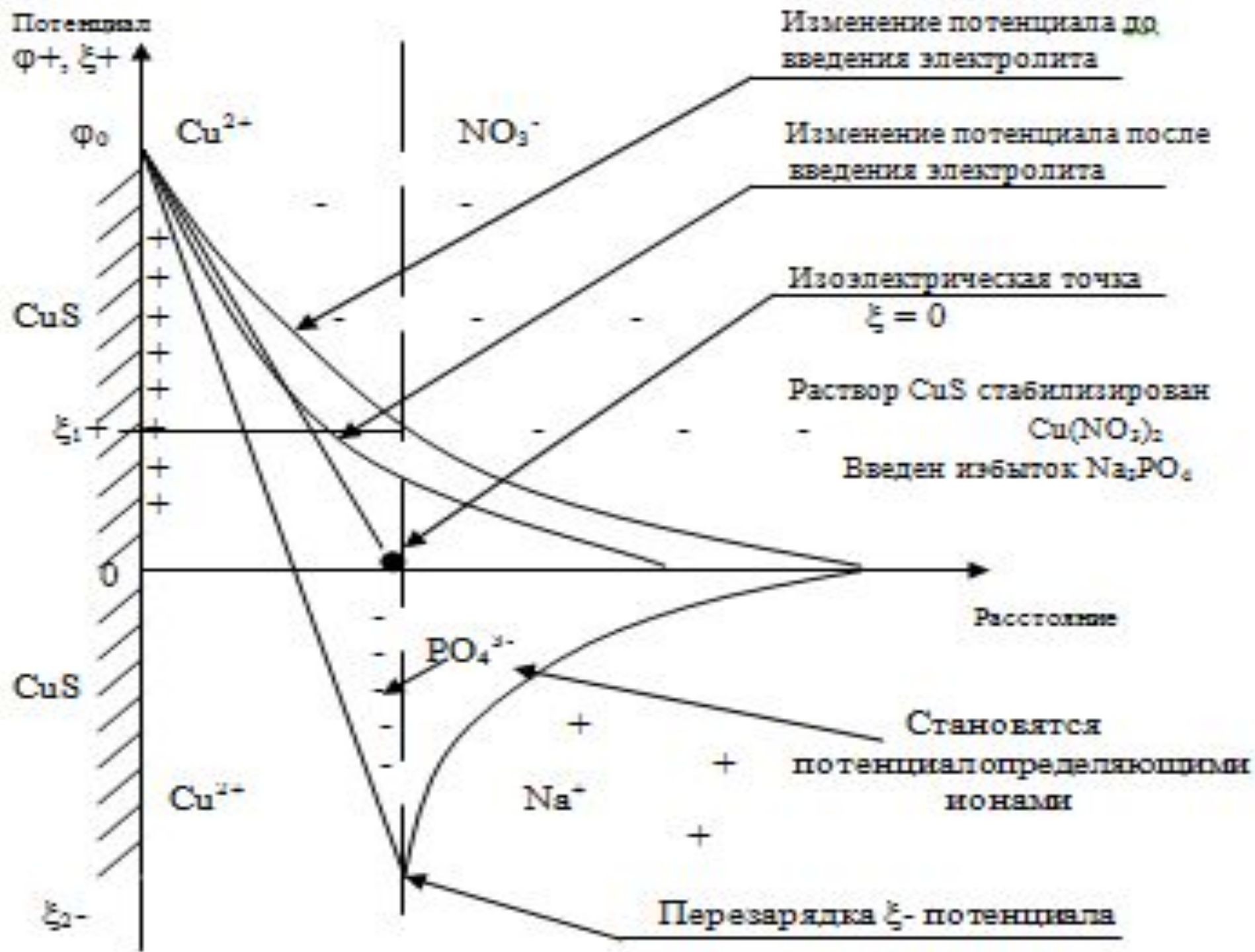
Действие индифферентных электролитов на ДЭС:



Индифферентные (безразличные) электролиты – электролиты, не имеющие ионов, способных достраивать кристаллическую решетку коллоидной частицы.

Такие электролиты снижают электрокинетический потенциал в результате увеличения концентрации противоионов и сжатия двойного электрического слоя (ДЭС).







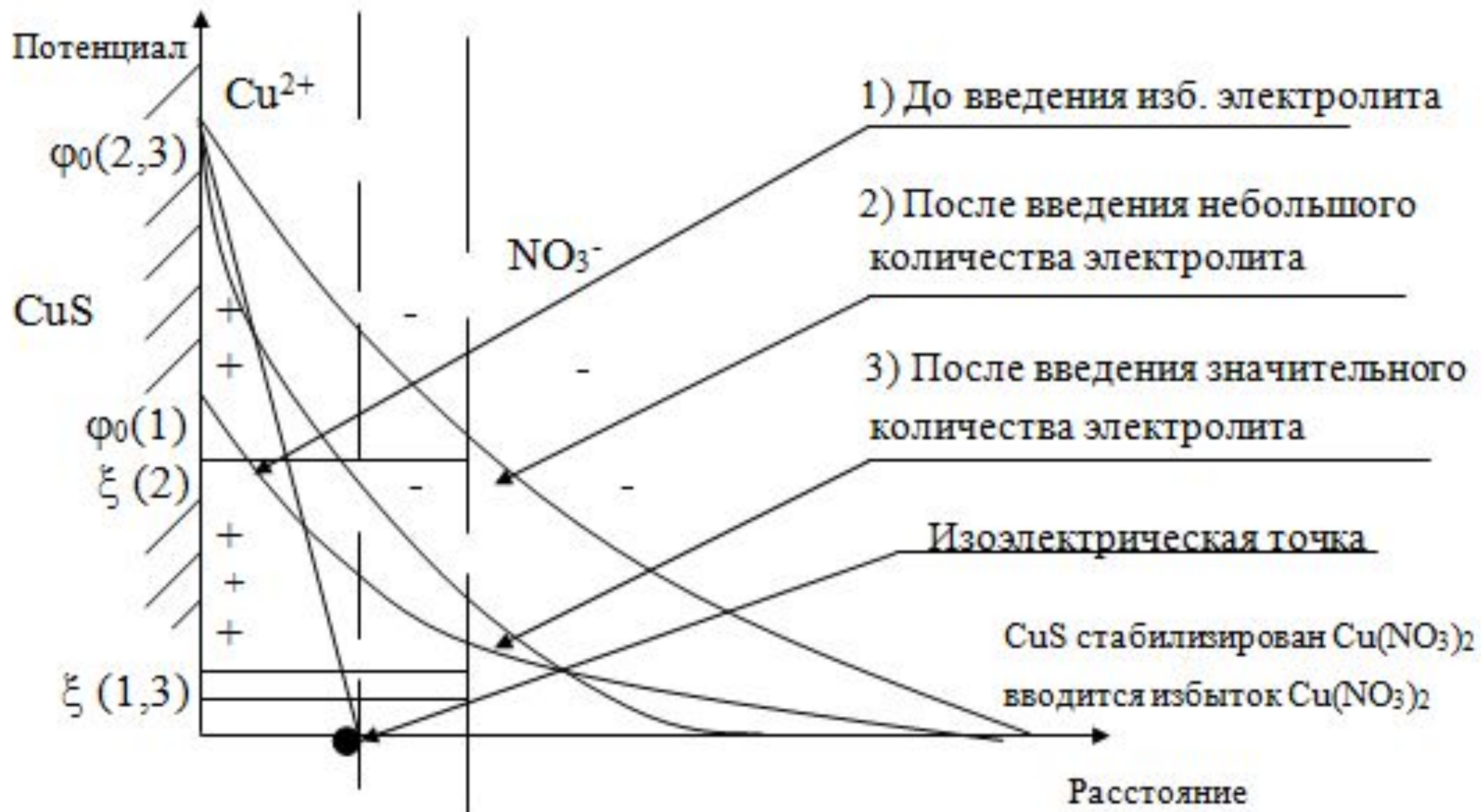
Действие неиндифферентных электролитов на ДЭС:

Неиндифферентные электролиты – электролиты, один из ионов которых способен достраивать кристаллическую решетку дисперсной фазы.

Потенциалопределяющий ион этого электролита может повышать потенциал ϕ_0 и ξ , а находящийся с ним в паре противоион способен сжимать двойной электрический слой (ДЭС).



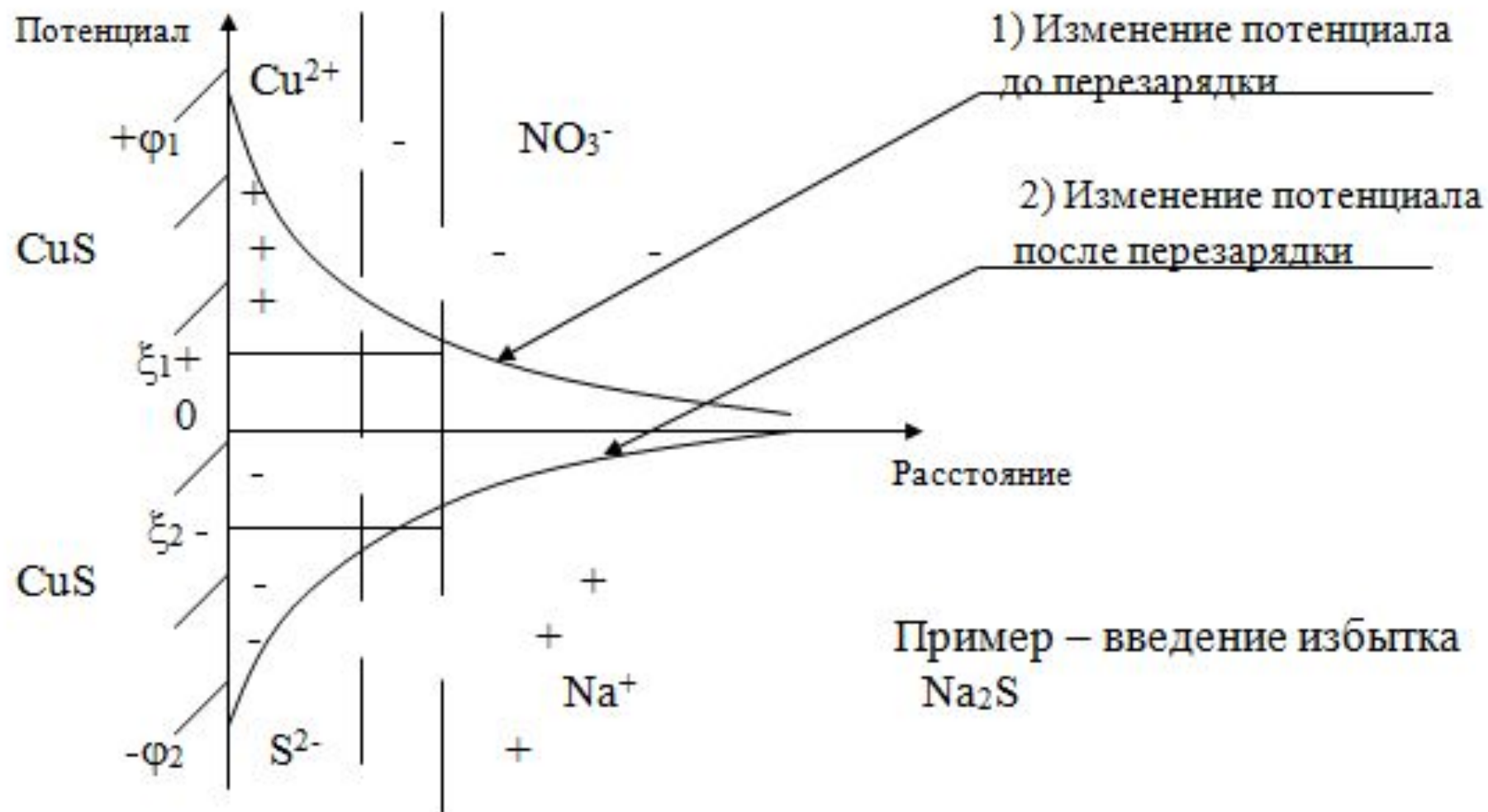
СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Перезарядка дисперсной фазы с помощью неиндифферентного электролита:





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Устойчивость коллоидных систем

Седиментационная устойчивость – это устойчивость системы по отношению к силе тяжести, т.е. к оседанию.

Собственно коллоиды седиментационно устойчивы. Седиментационно неустойчивы только грубодисперсные системы.

Агрегативная устойчивость – это способность системы к сохранению дисперсности индивидуальных частиц дисперсной фазы.

Потеря агрегативной устойчивости сопровождается объединением частиц с их последующим осаждением, т.е. сопровождается разделением фаз, разрушением коллоидной системы.

Процесс слипания частиц в более крупные агрегаты с потерей агрегативной и, в дальнейшем, седиментационной устойчивости, называется *коагуляцией*.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Процесс слипания частиц дисперсной фазы в более крупные агрегаты с потерей агрегативной устойчивости и далее седиментационной **называется коагуляцией.**

При этом получают осадки, отличающиеся природой (плотные, творожистые, хлопьевидные и т.п.) называют **коагулятами.**





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Порог коагуляции (C_K) - это минимальная концентрация электролита, способная вызывать коагуляцию.

$$C_K = \frac{C_{эл} V_K}{V_{золя} + V_K}$$

Многочисленные исследования показали, что коагулирующим является ион, заряд которого по знаку совпадает со знаком противоионов в ДЭС и коагуляция наступает в тот момент, когда заряд частицы становится равным нулю, т.е. в изоэлектрической точке.

Величина, обратная порогу коагуляции (C_K) называется **коагулирующей способностью** (V_K) :

$$V_K = \frac{1}{C_K}$$

- это объем золя, скоагулированный одним моль-ионом электролита.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Правило Шульце-Гарди:

Коагулирующее действие оказывает ион, имеющий тот же знак заряда, что и противоионы в двойном электрическом слое мицеллы. Коагулирующая способность возрастает пропорционально некоторой высокой степени его заряда.

Дерягин и Ландау установили, что эта степень равна (6) шести.

Т.о., если принять порог коагуляции одновалентного иона за единицу, то соотношение порогов коагуляции в зависимости от заряда коагулирующего иона можно выразить в виде соотношения:

$$C_K^I : C_K^{II} : C_K^{III} = 1 : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729} = 729 : 11,4 : 1$$



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Устойчивость коллоидных систем увеличивается в присутствии молекул ПАВ, полимеров (белков), действие которых характеризуется **защитным числом** – это масса полимера в мг, защищающего 10 мл золя при добавлении 1 мл 10% раствора электролита хлорида натрия.

Например: Золотое число; железное число, что означает тип золя.

Желатин обладает высоким защитным действием, поскольку З.Ч. = 0,01 – 0,1 мг.





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Спасибо за внимание!
Вопросы?

