

# **ЛЕКЦИЯ 4**

## **Дисперсные системы**

### **План лекции:**

**1. Понятие дисперсных систем, классификация**

**2. Методы получения дисперсных систем.**

**Строение мицеллы характеристика коллоидных растворов.**

**4. Устойчивость дисперсных систем. Коагуляция**

# **Понятие дисперсных систем, классификация**

**Дисперсные системы – это такие гетерогенные системы, которые состоят хотя бы из двух фаз, одна из которых раздроблена (дисперсная фаза), а другая – непрерывная (дисперсионная среда). Между дисперсной фазой и дисперсионной средой образуется граница раздела. Особые свойства дисперсных систем обусловлены наличием большой межфазной поверхности. В связи с этим являются процессы, происходящие на поверхности границы раздела, а не внутри фазы.**

Раздробленность приводит к резкому увеличению поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Величина, характеризующая межфазовые границы поверхности раздела фаз называется **удельной поверхностью раздела фаз**. Если частицы сферические и одинакового размера, то число частиц в 1 кг дисперсной фазы определяется соотношением:

$$n = \left( \frac{4\pi r^3 \rho}{3} \right)^{-1}$$

где  $\rho$  – плотность вещества дисперсной фазы,  $\text{кг/м}^3$ ,  
 $r$  – радиус частицы, м

Зная, что поверхность сферической частицы равна  $4\pi r^2$ , получим:

- Для сферических частиц: 
$$S_{y\partial} = \frac{4\pi r^2}{4/3 \pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D$$

- Для кубических частиц: 
$$S_{y\partial} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l} = 6D$$

- Для цилиндрических частиц: 
$$S_{y\partial} = \frac{2\pi r h}{\pi r^2 h} = \frac{2}{r} = \frac{4}{d} = 4D$$

- В общем случае: 
$$S_{y\partial} = \frac{k}{a} = kD$$

где:  $k$  – коэффициент, зависящий от формы частиц.

**Фаза считается дисперсной, если вещество раздроблено хотя бы в одном направлении. Если вещество раздроблено только по высоте, образуются пленки, ткани, пластины и т. д. Если вещество раздроблено и по высоте и по ширине, образуются волокна, нити, капилляры. Если вещество раздроблено по всем трем направлениям, дисперсная фаза состоит из дискретных (отдельных) частиц, форма которых может быть самой разнообразной. Дисперсные системы можно классифицировать по многим признакам. В качестве основного классификационного признака можно выделить размер **частиц дисперсной фазы**:**

**-Грубодисперсные** ( $> 10$  мкм): сахар-песок, грунты, туман, капли дождя, вулканический пепел, магма и т. п.

**-Среднедисперсные** (0,1-10 мкм): эритроциты крови человека, кишечная палочка и т. п.

**-Высокодисперсные** (1-100 нм): вирус гриппа, дым, муть в природных водах, искусственно полученные золи различных веществ, водные растворы природных полимеров (альбумин, желатин и др.)

**-Ультрадисперсные** (1-10 нм): молекула гликогена, тонкие поры угля, золи металлов, полученные в присутствии молекул органических веществ, ограничивающих рост частиц, углеродные нанотрубки, магнитные нанонити из железа, никеля



**По агрегатному состоянию фаз В. Оствальд** предложил ставшую весьма распространенной классификацию, согласно которой различают девять систем. Существуют жидкие, газовые и твердые растворы. По своему агрегатному состоянию дисперсные системы могут быть: газообразными, жидкими, твердыми; по степени дисперсности – взвесями, коллоидными и истинными растворами.

| ДФ           | ДС           | Обозначение | Примеры                                                                             |
|--------------|--------------|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Твердая      | Газообразная | Т/Г         | Аэрозоли (пыль, дым, смог )                                                         |
|              | Жидкая       | Т/Ж         | Золи (золи металлов в воде, взвеси в природных водах – ВД), суспензии - ГД          |
|              | Твердая      | Т/Т         | Твердые коллоидные растворы (бетон, сплавы, цветные стекла, минералы – самоцветы)   |
| Жидкая       | Газообразная | Ж/Г         | Аэрозоли (туман, облака)                                                            |
|              | Жидкая       | Ж/Ж         | Эмульсии (молоко, крема, сырая нефть)                                               |
|              | Твердая      | Ж/Т         | Жидкость в пористых телах (адсорбенты, почвы)                                       |
| Газообразная | Газообразная | Г/Г         | Системы с флуктуациями плотности (атмосфера)                                        |
|              | Жидкая       | Г/Ж         | Газовые эмульсии, пены                                                              |
|              | Твердая      | Г/Т         | Пористые и капиллярные тела (адсорбенты, катализаторы, пемза, активированный уголь) |



**Взвеси** — гетерогенные системы, нестабильные во времени. Частицы их очень малы и сохраняют все свойства фазы. Взвеси расслаиваются, причем диспергированная фаза или выпадает в виде осадка, или всплывает в зависимости от соотношения плотностей.

**Коллоидные растворы** — микрогетерогенные системы, занимают промежуточное положение между истинными растворами и взвесями. Свойства растворов зависят от концентрации. В истинном растворе распределенное в среде вещество диспергировано до атомного или молекулярного уровня. **Истинные растворы** устойчивы и не разделяются при сколь угодно долгом стоянии.

В соответствии с кинетическими свойствами дисперсной фазы т.е. по подвижности частиц ДФ, различают свободnodисперсные и связnodисперсные системы.

***Свободnodисперсные*** – частицы ДФ не связаны между собой, находятся на больших расстояниях друг от друга и могут свободно перемещаться относительно друг друга (суспензии, эмульсии, золи).

***Связnodисперсные*** – частицы ДФ связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил, образуя в ДС пространственные сетки или каркасы (капиллярно–пористые тела, мембраны, гели, пасты, концентрированные эмульсии и пены, порошки).

По силе межфазного взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды выделяют **лиофильные и лиофобные системы**, эта классификация применима только для систем с жидкой дисперсионной средой.

**-Лиофильные системы:** для них характерно сильное взаимодействие частиц ДФ с молекулами ДС. Лиофильные дисперсные системы образуются самопроизвольно вследствие процесса сольватации. Термодинамически агрегативно устойчивы: мицеллярные растворы ПАВ, критические эмульсии, водные растворы природных ВМС, например, белков (желатина, яичного белка), полисахаридов (крахмала).

**Лиофобные системы.** Для них характерно слабое взаимодействие частиц ДФ с молекулами ДС. Самопроизвольно не образуются, для их образования необходимо затратить работу. Термодинамически агрегативно неустойчивы (т. е. имеют тенденцию к самопроизвольной агрегации частиц дисперсной фазы), их относительная устойчивость (так называемая метастабильность) обусловлена кинетическими факторами (т. е. низкой скоростью агрегации). В качестве примера можно взять эмульсии, суспензии, золи.

Если в качестве ДС используется вода, то системы называются гидрофильными и гидрофобными.

## Лиофильные

Сильное взаимодействие между  
ДФ и ДС

Термодинамически устойчивые  
(равновесные)  $\Delta G \leq 0$

Можно получить самопроизвольным  
диспергированием

Примеры: растворы желатина,  
водорастворимых белков в воде,  
каучука в бензоле, мыло в воде,  
коллоидные ПАВы, критические  
эмульсии и т.д

## Лиофобные

Слабое межфазное взаимодействие

Термодинамически не устойчивы  
(неравновесные)  $\Delta G > 0$

Для получения нужно затратить  
работу

Примеры: золи Me в воде, частицы  
м.р.с и оксидов (AgI, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) в воде,  
капли воды в органической жидкости  
(нефти) и др.

По виду ДФ системы бывают:

**Корпускулярные** – частицы ДФ имеют коллоидные размеры по всем трем измерениям. Это твердые частицы, капли, пузырьки.

**Фибриллярные** (волоконистые) – частицы ДФ имеют коллоидные размеры по двум измерениям (нити, волокна, поры, капилляры).

**Ламинарные** (пленочные) – частицы ДФ имеют коллоидные размеры по одному измерению (мембраны, пленки).

Дисперсные системы чаще бывают полидисперсными, т.е. состоят из частиц различных размеров.



# **Методы получения дисперсных систем.**

Дисперсные системы получают с необходимым набором физических и химических свойств (состав, агрегатное состояние, размер, форма, структура, поверхностные свойства).

1. Диспергационные методы (грубодисперсные)
2. Конденсационные методы (высокодисперсные и ультрадисперсные частицы)
3. Пептизации (высокодисперсные и ультрадисперсные частицы)

## **ДИСПЕРГАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ**

При диспергировании меняется размер частиц и их форма. Диспергирование происходит с затратой внешней работы, расходуемой на преодоление межмолекулярных сил при дроблении вещества.

**В зависимости от вида внешней работы, методы диспергирования делятся на механические, ультразвуковые и электрическое диспергирование.**

**Очень тонкое раздробление (до 0,1 – 1 микрона) достигается на специальных коллоидных мельницах**

## **КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ**

**Конденсационные методы – это способы получения коллоидных систем путём объединения молекул, ионов в агрегаты коллоидных размеров. Механизм конденсации включает:**

- 1. Стадия зародышеобразования - возникновение зародышей (центров кристаллизации) в пересыщенном растворе; зародыши образуются тем легче, чем больше в растворе центров зародышеобразования (чужеродных частиц).**
- 2. Рост зародышей.**

**3.Формирование слоя стабилизатора (слоя противоионов), определяющего устойчивость полученной дисперсной системы. Различают физические и химические конденсационные методы. В основе **физической конденсации** лежит конденсация молекул одного вещества – будущей дисперсной фазы в другом веществе – будущей дисперсионной среде. Частицы дисперсной фазы в таких золях получают заряженными отрицательно.**

**Другой путь – конденсация из паров. Исходное вещество находится в паре, понижение температуры приводит к тому, что пар становится пересыщенным и частично конденсируется, образуя дисперсную фазу.**

При **химической конденсации** вещество, образующее дисперсную фазу, получается в результате химической реакции. Для получения высокодисперсных золь концентрированный раствор одного компонента добавляют к разбавленному раствору другого компонента при постоянном перемешивании.

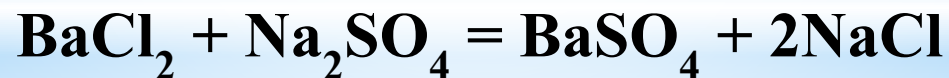
### **МЕТОД ПЕПТИЗАЦИИ**

*Пептизация* — метод, основанный на переводе в коллоидный раствор осадков, первичные размеры которых уже имеют размеры высокодисперсных систем.

**Суть метода: свежавыпавший рыхлый осадок переводят в золь путем обработки пептизаторами. По мере хранения осадков происходят явления рекристаллизации и старения, приводящие к сращиванию частиц друг с другом, что препятствует пептизации.**

### **СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛЫ**

**Строение коллоидной частицы суспензоида рассмотрим на примере коллоидного раствора сульфата бария, полученного методом химической конденсации при взаимодействии хлорида бария с сульфатом натрия в избытке последнего.**



**В основе коллоидной частицы лежит ядро – ( $m\text{BaSO}_4$ ) это большое число (порядка 1000) атомных или молекулярных частиц малорастворимого вещества. При избытке одного из реагентов на поверхности ядра начинается процесс адсорбции ионов из раствора. Адсорбция - это процесс самопроизвольного увеличения концентрации частиц на поверхности раздела фаз. Определить, какой из ионов будет адсорбироваться на поверхности ядра можно по правилу Фаянса- Паннета: в первую очередь на поверхности твердого тела адсорбируются ионы, входящие в состав его кристаллической решетки или изоморфные им.**

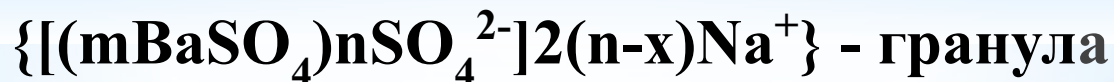


В данном случае в растворе находится избыток сульфата натрия, который диссоциирует на катионы натрия и сульфат-анионы:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

В первую очередь на поверхности ядра будут адсорбироваться сульфат-анионы, образующие слой потенциалопределяющих ионов.



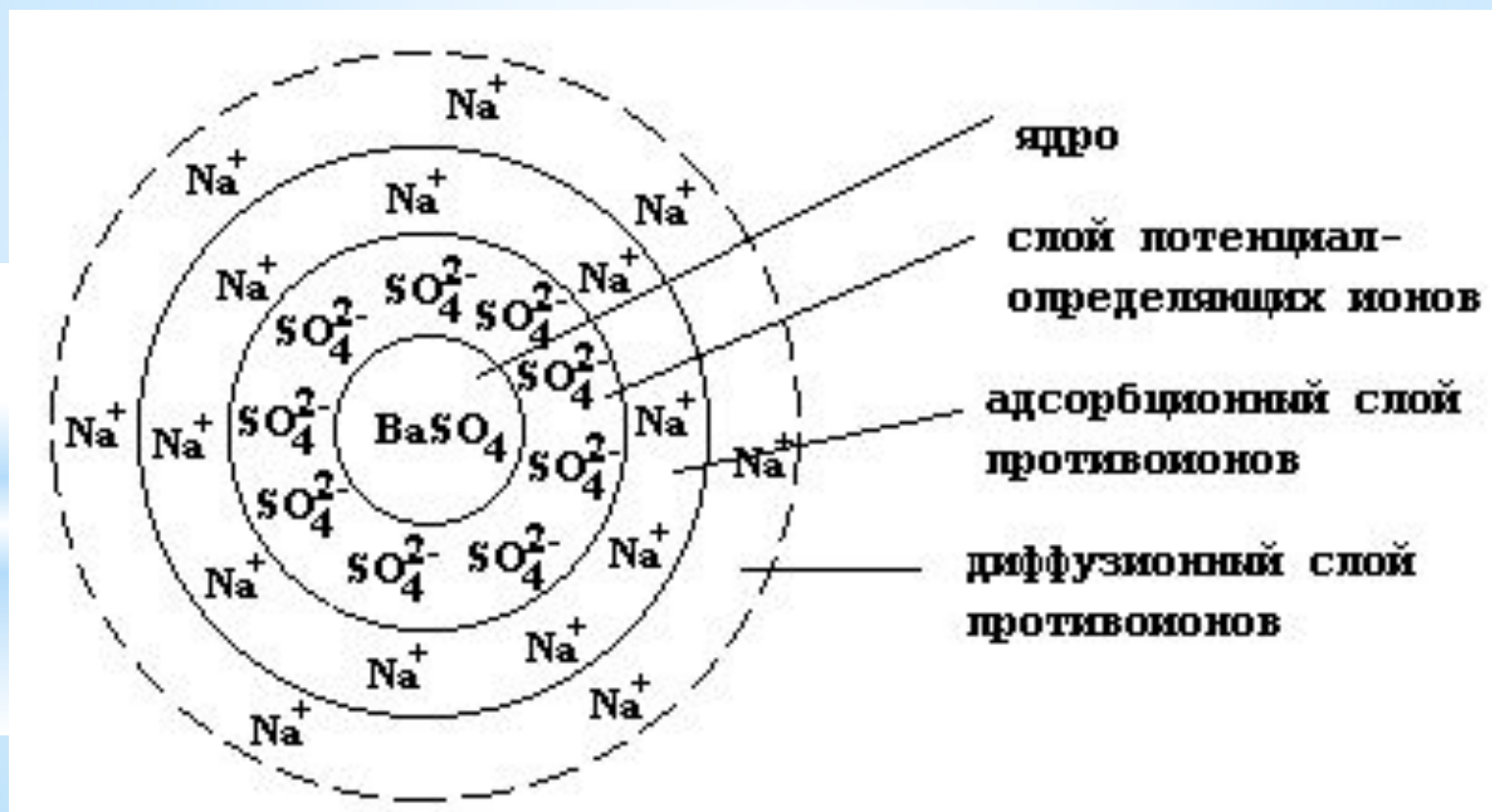
Заряженная поверхность агрегата притягивает из раствора катионы натрия, которые образуют два слоя противоионов: адсорбционный, жестко связанный с поверхностью, и диффузионный, частицы которого могут обратимо переходить в раствор. Совокупность ядра и двух адсорбционных слоев называется гранулой, которая собственно и является **коллоидной частицей**.



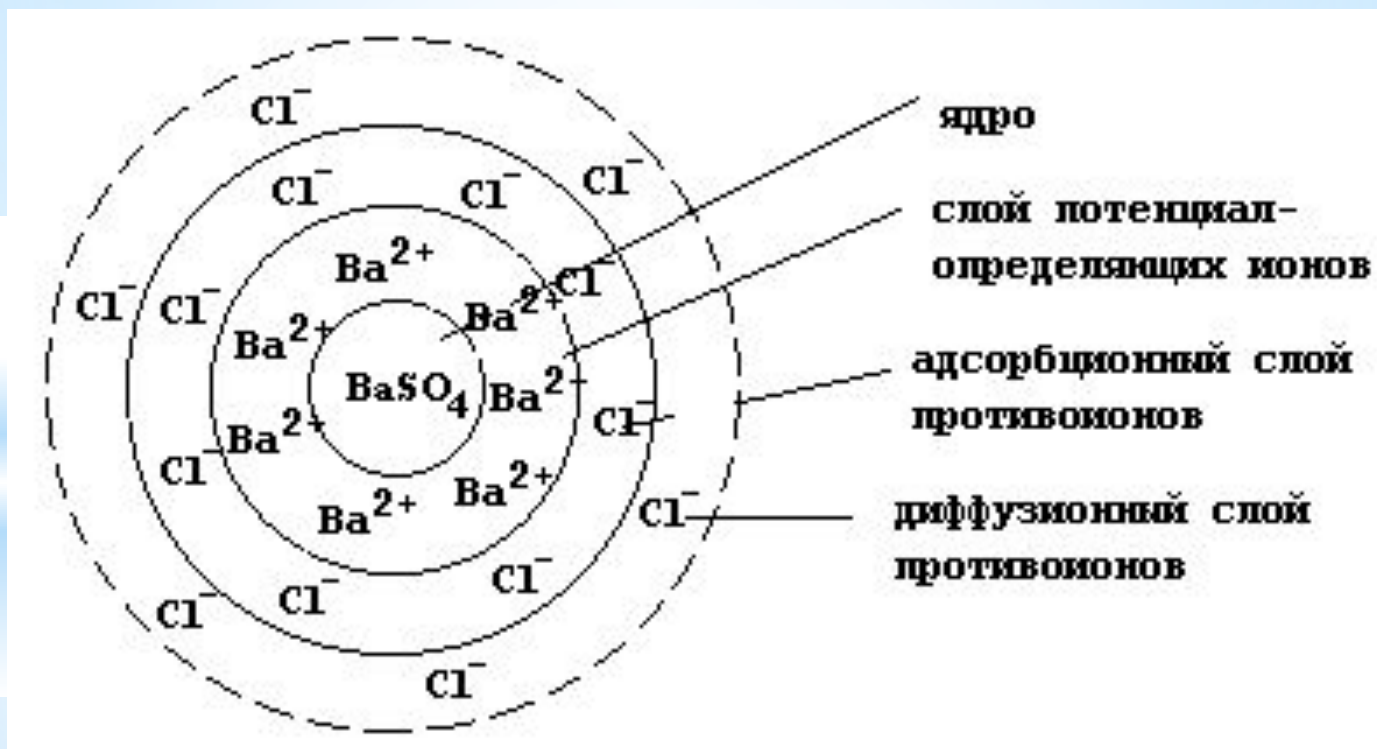
Гранула и диффузионный слой противоионов образуют **мицеллу**.

$\{[(m\text{BaSO}_4)_n\text{SO}_4^{2-}]2(n-x)\text{Na}^+\}^{-2x}2x\text{Na}^+$  - мицелла

Схематически строение коллоидной частицы можно представить следующим образом:



Проведение реакции в избытке хлорида бария приведет к тому, что в роли потенциалопределяющих ионов будут выступать катионы бария, а слои противоионов будут образованы хлорид-анионами. Гранула в данном случае заряжена положительно  $\{[(m\text{BaSO}_4)_n\text{Ba}^{2+}]2(n-x)\text{Cl}^{-}\}^{+2x}2x\text{Cl}^{-}$ , а мицелла имеет следующее строение:



**Наличие электрического заряда у гранулы вызывает перемещение коллоидной частицы в электрическом поле. Данное явление называется электрофорезом. Перемещение в электрическом поле ионов диффузионного слоя, увлекающих за собой растворитель, называется электроосмосом.**



## **Методы очистки дисперсных систем**

**Полученные золи часто содержат низкомолекулярные примеси (чужеродные электролиты), способные разрушать коллоидные системы. Для очистки от примесей используют: диализ, электродиализ, ультрафильтрацию.**

***Диализ* – извлечение из зольных низкомолекулярных веществ чистым растворителем с помощью полупроницаемой перегородки (мембраны), через которую не проходят коллоидные частицы.**

***Электродиализ* – диализ, ускоренный применением внешнего электрического поля.**

***Ультрафильтрация* – электродиализ под давлением (гемодиализ).**



## **Устойчивость дисперсных систем. Коагуляция**

**Устойчивость — способность дисперсной системы сохранять неизменным свой состав во времени, а также внешний вид: окраску, прозрачность, «однородность». Устойчивость классифицируют на седиментационную (кинетическую) и агрегативную. Седиментационная устойчивость определяется способностью системы противодействовать оседанию частиц. Седиментационная устойчивость зависит от размеров частиц дисперсной фазы. Если размер их менее 1000 нм, то система обладает высокой седиментационной устойчивостью.**



**Агрегативная устойчивость определяется способностью дисперсной системы противодействовать слипанию частиц, то есть сохранять межфазовую поверхность.**

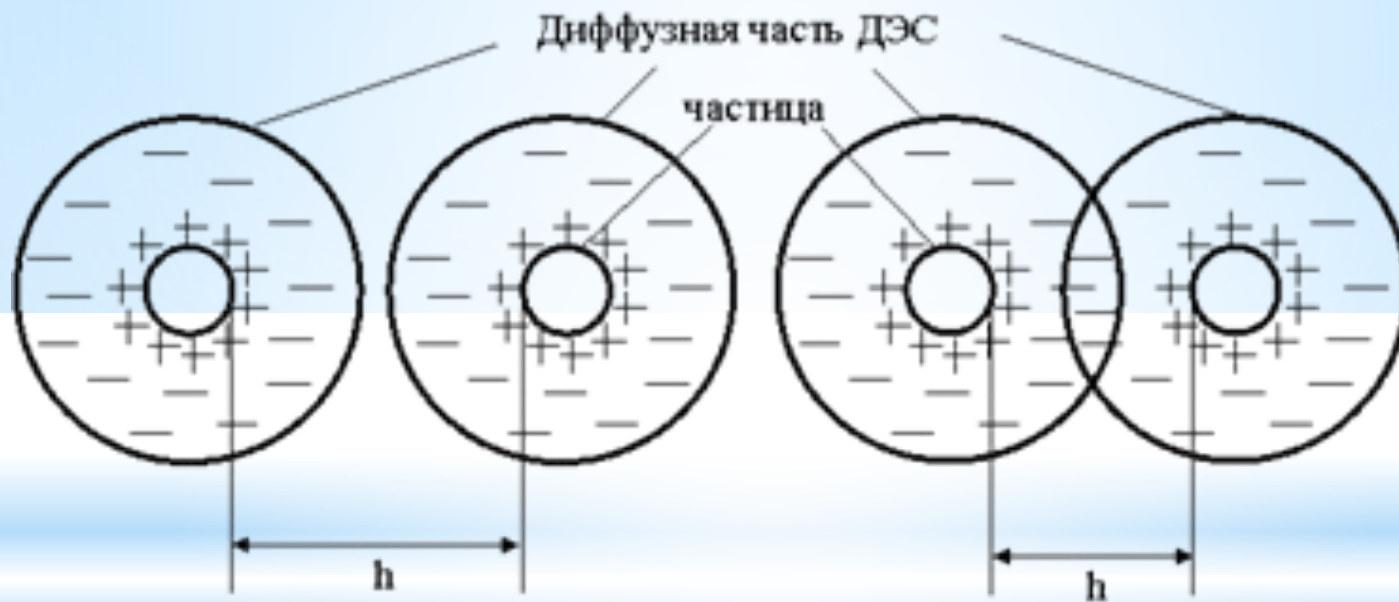
**По влиянию добавок электролитов на устойчивость коллоидные системы можно разделить на два класса: лиофобные и лиофильные системы. Дисперсные системы, для которых характерно выражение:**

$$T\Delta S > \Delta H$$

**термодинамически устойчивы и называются лиофильными. Эти системы могут образовываться путем дробления более крупных тел, их межфазовое поверхностное натяжение очень мало. Леофильные коллоидные системы коагулируют, если концентрация прибавляемого электролита велика.**

**Системы, термодинамически неустойчивы из-за избытка поверхностной энергии называются лиофобными. Имеется четко выраженная граница раздела фаз. В лиофобных системах при добавлении электролитов резко увеличивается скорость коагуляции. Устойчивость лиофобных золь обусловлена электрическим зарядом их частиц. Количественные соотношения, характеризующие устойчивость лиофобных золь в удовлетворительном согласии с экспериментом, были получены на основе физической теории устойчивости и коагуляции.**

**Электростатическое отталкивание между одноименно заряженными частицами происходит в том случае, если они подходят друг к другу на достаточно близкое расстояние, их двойные электрические слои перекрываются и отталкиваются.**



**До перекрытия свободная энергия систем оставалась неизменной, а давление в зазоре между телами было равно давлению в объеме жидкости.**

**После перекрытия свободная энергия системы изменяется, а в прослойке жидкости между двумя телами возникает направленное в сторону этих тел давление, названное Б.В. Дерягиным расклинивающим. Положительное расклинивающее давление препятствует сближению частиц, давление в тонком слое жидкости меньше давления в объеме жидкости. Жидкость из объема устремится в тонкую прослойку, поэтому для сближения двух тел прикладывают дополнительные усилия. Когда давление в слое жидкости больше давления в объеме (отрицательное расклинивающее давление), жидкость будет вытекать из зазора, а частицы - самопроизвольно сближаться.**

**Физическая теория устойчивости была разработана советскими учеными Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау и голландскими учеными Е. Фервеем и Дж. Овербеком. По первым буквам фамилий этих ученых теория названа теорией ДЛФО. В соответствии с теорией ДЛФО соотношение энергий отталкивания и притяжения определяют устойчивость или коагуляцию систем. Коагуляция – процесс слипания частиц под действием сил межмолекулярного притяжения, образование более крупных агрегатов с потерей седиментационной и фазовой устойчивости и последующим разделением фаз – разрушением дисперсной системы.**

**Различают быструю коагуляцию, при которой все сближения частиц, находящихся в броуновском движении, завершаются их слипанием и скорость не зависит от концентрации электролита. При медленной коагуляции вследствие того, что на поверхности коллоидных частиц частично сохраняется двойной электрический слой, сольватная оболочка и т. д., слипание частиц происходит лишь при некоторых сближениях и скорость зависит от концентрации коагулирующего электролита.**



**Коагулирующим действием в электролите обладают не все ионы, а только те, которые имеют заряд, одинаковый с зарядом противоиона мицеллы. Таким образом, для золь с отрицательно заряженными частицами коагулирующими ионами являются катионы, а для золь с положительными частицами – анионы. Для начала коагуляции необходимо превысить некоторую минимальную концентрацию электролита в золе. Эта величина  $\gamma$ , получившая название порога коагуляции, выражаемая в моль/л или моль-экв/л, отвечает за сжатие двойного электрического слоя до той степени, когда он перестает служить энергетическим барьером, предохраняющим частицы от слипания.**

**В 1882 г. Шульце установил, что коагулирующая сила иона тем больше, чем выше его валентность. Эта зависимость была подтверждена Гарди и получила название первого правила Шульце-Гарди, или правило значимости. Для ионов одинаковой валентности порог коагуляции тем ниже, чем выше порядковый номер этого иона (второе правило Шульце-Гарди). При рассмотрении коагуляции коллоидных систем различают два предельных случая: нейтрализационную коагуляцию, когда потеря устойчивости происходит в результате разрядки коллоидных частиц и уменьшения их поверхностных  $\varphi_0$ -потенциалов; концентрационную коагуляцию, при которой потеря устойчивости связана не с падением  $\varphi_0$ -потенциала, а вызвана сжатием диффузного двойного электрического слоя.**