



Дисперсные системы: получение и свойства. Часть 2



-  дисперсная фаза
-  дисперсионная среда

© Дмитрий Широков

Устойчивость дисперсных систем

Под *устойчивостью* дисперсных систем понимают постоянство во времени степени дисперсности и распределения частиц по размерам, а также равномерное распределение частиц по объему дисперсионной среды. Внешне это проявляется в способности сохранять свой внешний вид, окраску, прозрачность, «однородность». Различают два вида устойчивости дисперсных систем — *седиментационную* и *агрегативную*.

Седиментационная устойчивость – это способность системы противостоять осаждению частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести. Этот вид устойчивости определяется соотношением сил тяжести и диффузии в системе.

Седиментационная устойчивость зависит в первую очередь от размера частиц. Грубодисперсные системы являются седиментационно неустойчивыми, так как в них силы тяжести преобладают над силами диффузии. Для коллоидных систем характерно равномерное распределение частиц по всему объему дисперсионной среды длительное время, так как в них силы диффузии преобладают над силами тяжести.

Агрегативная устойчивость – это способность системы противостоять укрупнению частиц дисперсной фазы. Укрупнение частиц в дисперсной системе приводит к нарушению седиментационной устойчивости и к выпадению осадка или расслаиванию системы. Большинство как грубодисперсных, так и коллоидных систем являются агрегативно неустойчивыми.

С точки зрения термодинамики это объясняется тем, что система стремится к минимуму свободной поверхностной энергии. Зависимость свободной поверхностной энергии G от площади поверхности частиц s определяется выражением: $G = s \cdot \sigma$

Поэтому для снижения G в дисперсных системах происходят явления, направленные на уменьшение поверхности частиц s , т. е. происходит их слипание.

Коагуляция

Укрупнение частиц дисперсной фазы за счет слипания называется *коагуляцией* (если частицы твердые) или *коалесценцией* (если частицы жидкие или газообразные).

Внешне этот процесс сопровождается помутнением или изменением окраски системы.

Коагуляцию вызывают следующими факторами:

- механическим воздействием (встряхивание, перемешивание раствора, увеличение концентрации);
- изменением температуры (повышение температуры приводит к коагуляции лиофильных зольей, а понижение – лиофобных зольей);
- пропусканием электрического тока (электрофорез или электроосмос);
- добавлением другого коллоидного раствора с другими противоионами (нейтрализация);
- добавление электролита.

Но наиболее эффективным фактором является *действие электролитов.*

Были установлены следующие закономерности коагуляции электролитами:

- 1. Коагулирующим действием обладают только те ионы, которые несут заряд, противоположный по знаку заряду коллоидной частицы.**
- 2. Любой электролит может вызвать коагуляцию в системе, если его концентрация превысит некоторый минимум, называемый порогом коагуляции.**

Порог коагуляции (γ) – это минимальное количество электролита, необходимое для начала явной и быстрой коагуляции.

3. Чем выше заряд иона, тем сильнее его коагулирующее действие (*правило Шульце–Гарди*). Пороги коагуляции электролитами, содержащими одно-, двух- и трехзарядные ионы, связаны соотношением:

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = 1 : 0,016 : 0,0013$$

Или: коагулирующая способность изменяется в соответствии 6-ой степени заряда ионов: $1^6:2^6:3^6 = 1:64:729$.

4. У ионов одинакового заряда порог коагуляции снижается с увеличением радиуса иона.

Взаимная коагуляция зольей

Взаимная коагуляция наблюдается при смешении зольей с разноименно заряженными частицами, которые притягиваются друг к другу с образованием агрегатов. Наиболее полно она наблюдается тогда, когда заряды частиц приблизительно равны.

■ Блок 3. Задача кейса.

■ Задание № 23.1

Сточные воды некоторого промышленного предприятия содержат соли тяжелых металлов, неорганические кислоты, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и другие загрязнители окружающей среды. Они в виде взвеси поступают на очистные сооружения. В процессе их очистки происходят процессы нейтрализации, коагуляции, осаждения, фильтрации и извлечения веществ, которые могут быть реализованы или использованы повторно.

В процессе очистки промышленных сточных вод происходит образование коллоидных растворов. Для их разрушения и коагуляции обычно применяются растворы электролитов. Если исходные сточные воды содержали соли алкилфосфорных кислот общей формулы $(RO)_2POONa$ (ПАВ анионоактивного характера), то наибольшей коагулирующей способностью будет обладать раствор ...

■ Варианты ответа

Укажите один вариант ответа

- $Cr_2(SO_4)_3$
- $(NH_4)_2SO_4$
- $CrCl_2$
- K_3PO_4



Задание 7 (укажите один вариант ответа).

Основным источником реактивной мощности является от процесса электролиза ...

Варианты ответов:

- 1) образование побочных высокомолекулярных продуктов
- 2) образование побочных низкомолекулярных продуктов
- 3) образование высокомолекулярных полимеров
- 4) образование продуктов невольного строения

Задание 8 (укажите один вариант ответа).

Процесс, протекающий при постоянной температуре и давлении в системе, называется ...

Варианты ответов:

- 1) изотермический
- 2) изобарический
- 3) адиабатический
- 4) изохорический

Задание 9 (укажите один вариант ответа).

При увеличении давления в системе в 3 раза скорость элементарной гомогенной реакции



Варианты ответов:

- 1) увеличится в 9

Строение коллоидной мицеллы

Мицелла – это частица, состоящая из микрокристалла дисперсной фазы, окруженного ионами (молекулами), сольватированными из дисперсионной среды.

Химические конденсационные методы основаны на выполнении различных реакций, в результате которых из пересыщенного раствора осаждается нерастворенное вещество.

Рассмотрим образование золя и строение мицеллы на примере йодида серебра. Реакция протекает в соответствии со схемой:



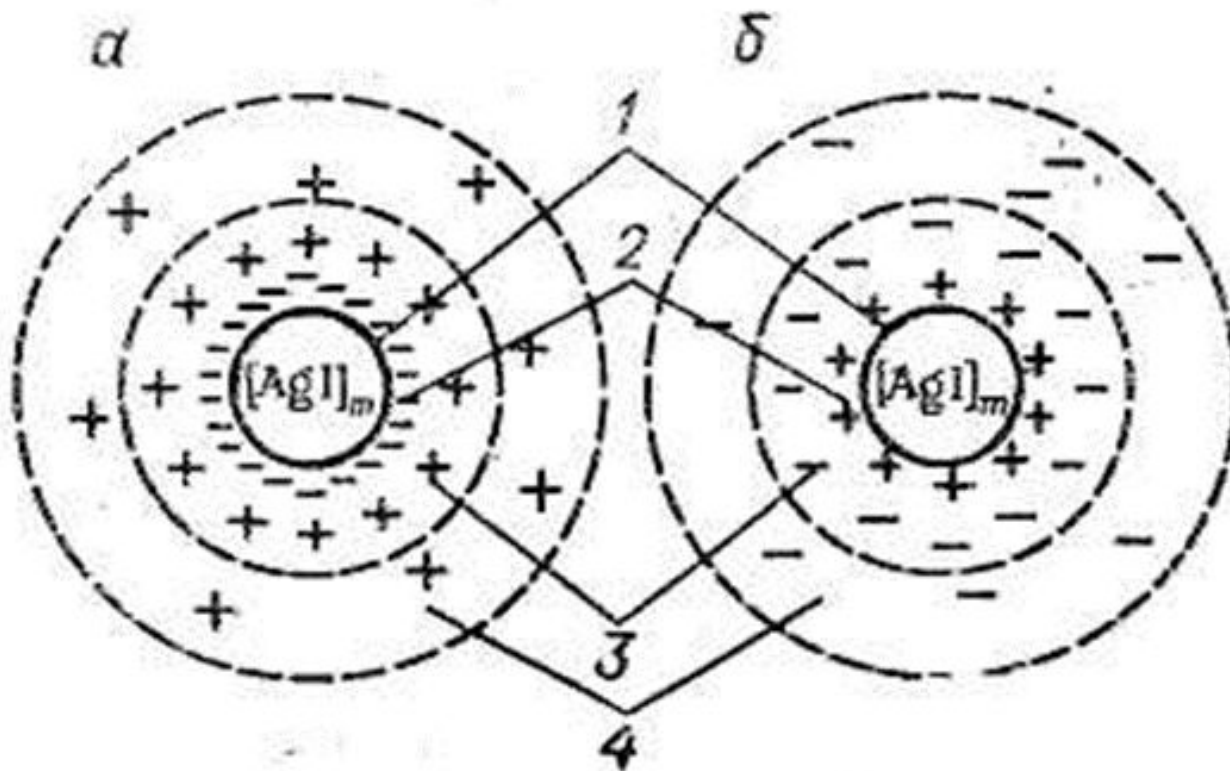
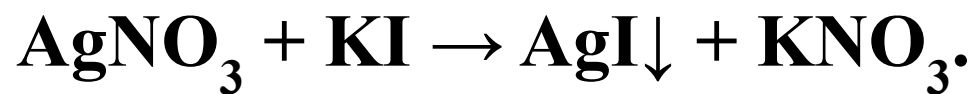
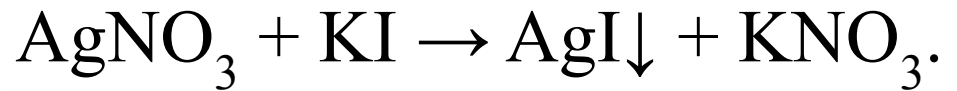
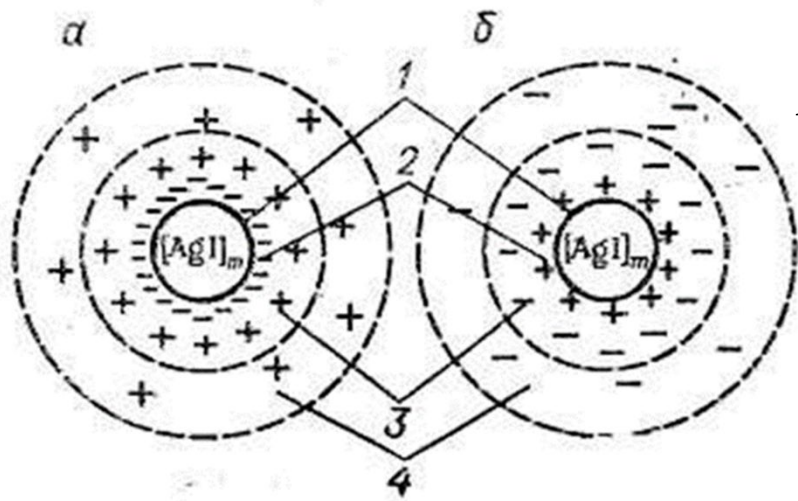


Рисунок - Строение мицеллы йодида серебра:
а – отрицательно заряженная коллоидная частица;
б – положительно заряженная коллоидная частица

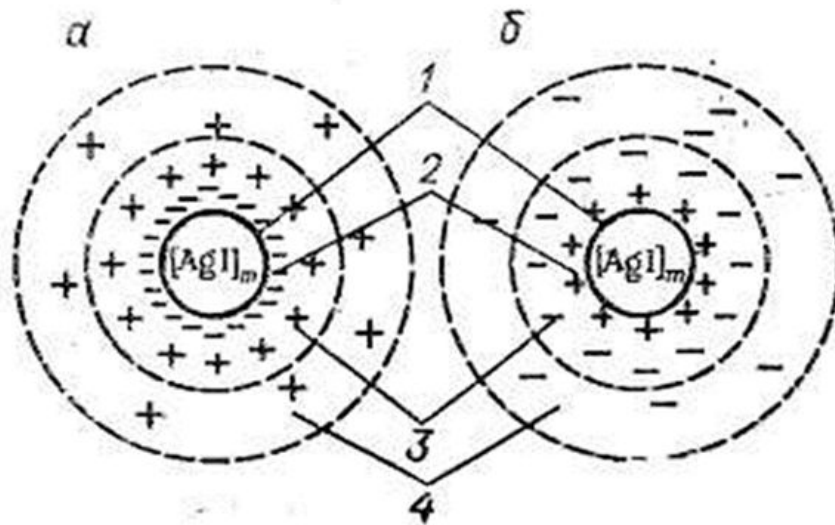


В центре мицеллы находится кристаллическое тело 1, называемое *агрегатом*.

На агрегате адсорбируются ионы 2, способные достраивать его кристаллическую решетку (согласно правилу Пескова-Фаянса). Эти ионы сообщают агрегату электрический заряд и называются *потенциалопределяющими*.

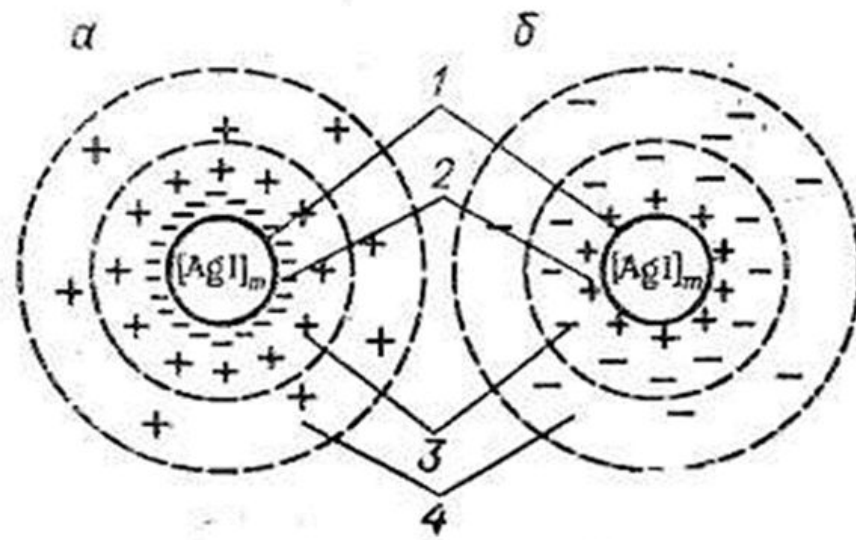
Агрегат + потенциалопределяющие ионы = ядро мицеллы.

Заряд ядра мицеллы равен сумме электрических зарядов потенциалопределяющих ионов.



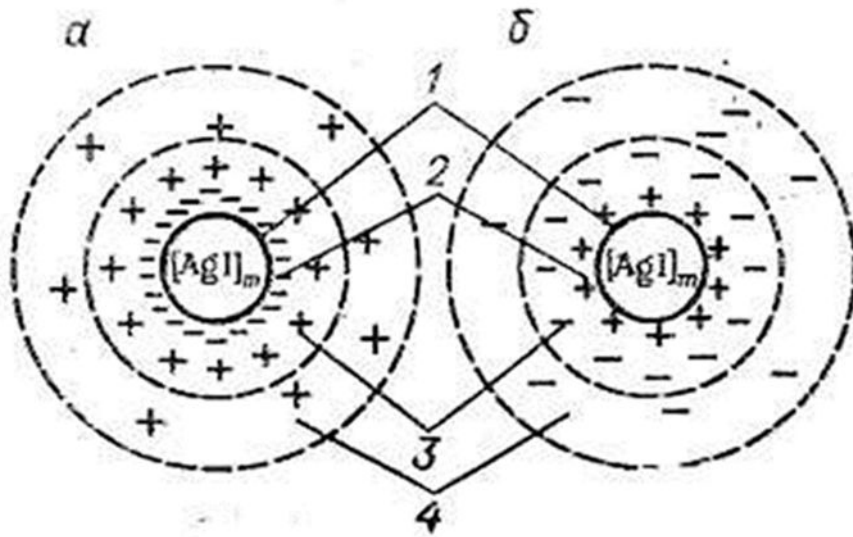
Ядро создает вокруг себя электрическое поле, под действием которого к нему из раствора притягиваются *противоионы*, образующие вокруг ядра *диффузионный слой 4* и частично входящие в состав *адсорбционного слоя 3*.

Ядро совместно с адсорбционным слоем противоионов называется *коллоидной частицей*.



Электрический заряд коллоидной частицы равен алгебраической сумме электрических зарядов потенциалопределяющих ионов и противоионов адсорбционного слоя.

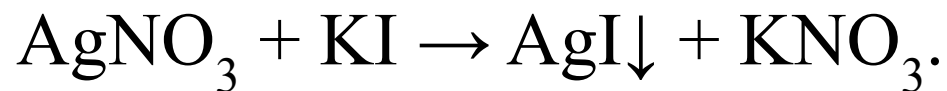
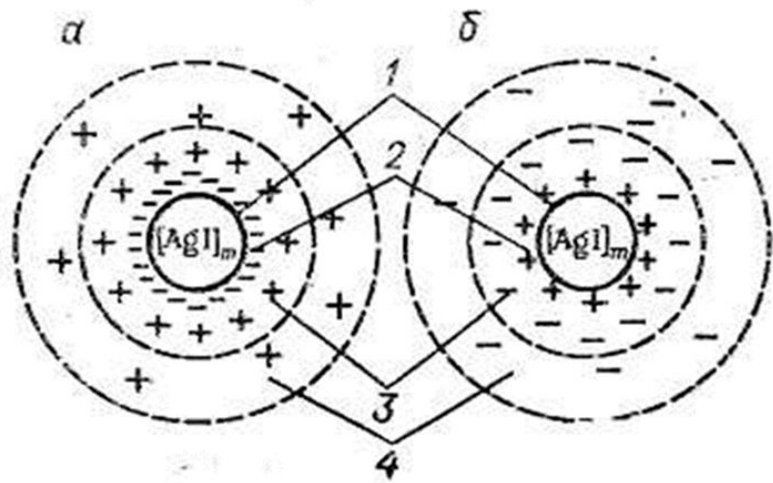
Таким образом, знак заряда коллоидной частицы соответствует знаку электрических зарядов потенциалопределяющих ионов.



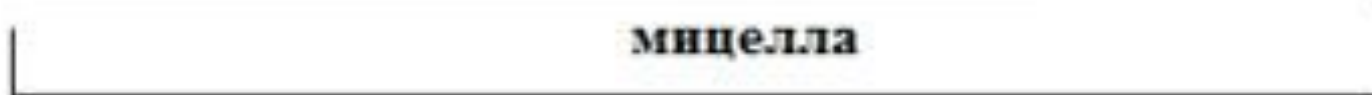
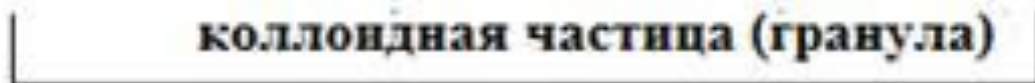
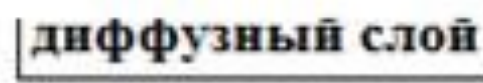
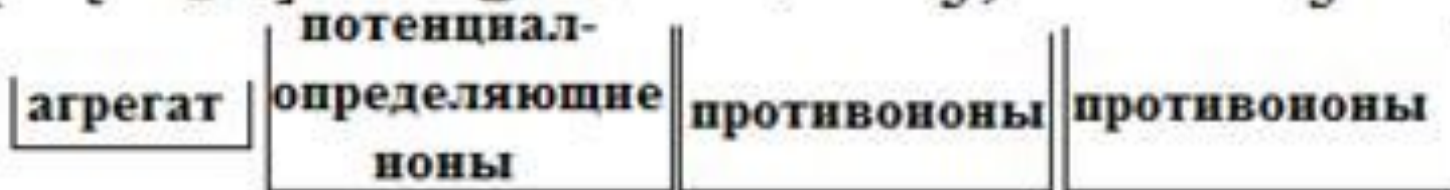
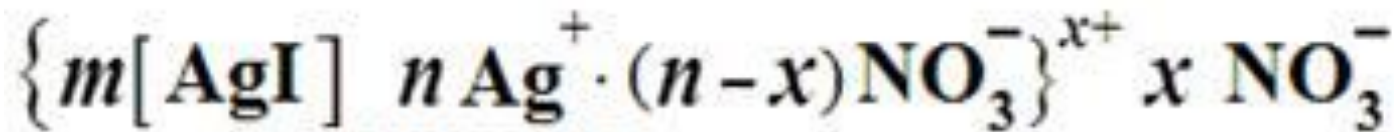
Противоионы диффузионного слоя мицеллы, относительно свободно перемещаются в объеме дисперсионной среды и сольватированы молекулами вещества этой среды.

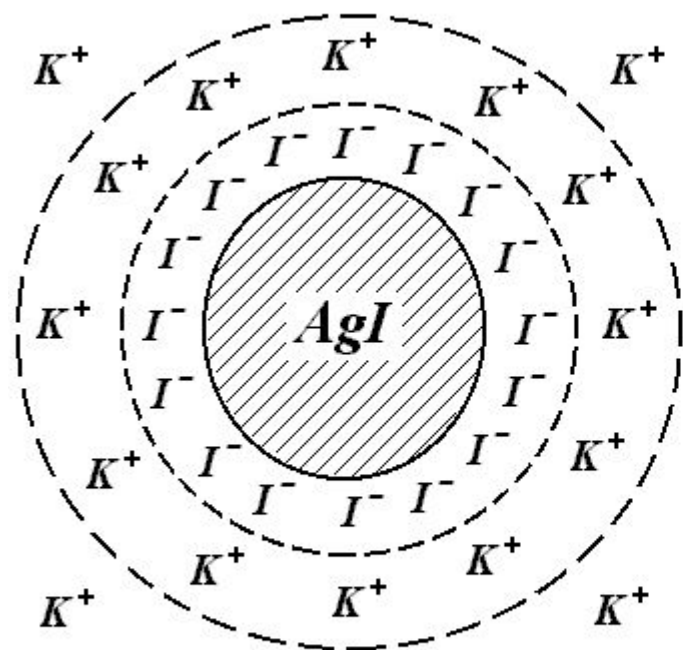
Частица совместно с диффузионным слоем противоионов составляет мицеллу.

Суммарный заряд мицеллы равен нулю.

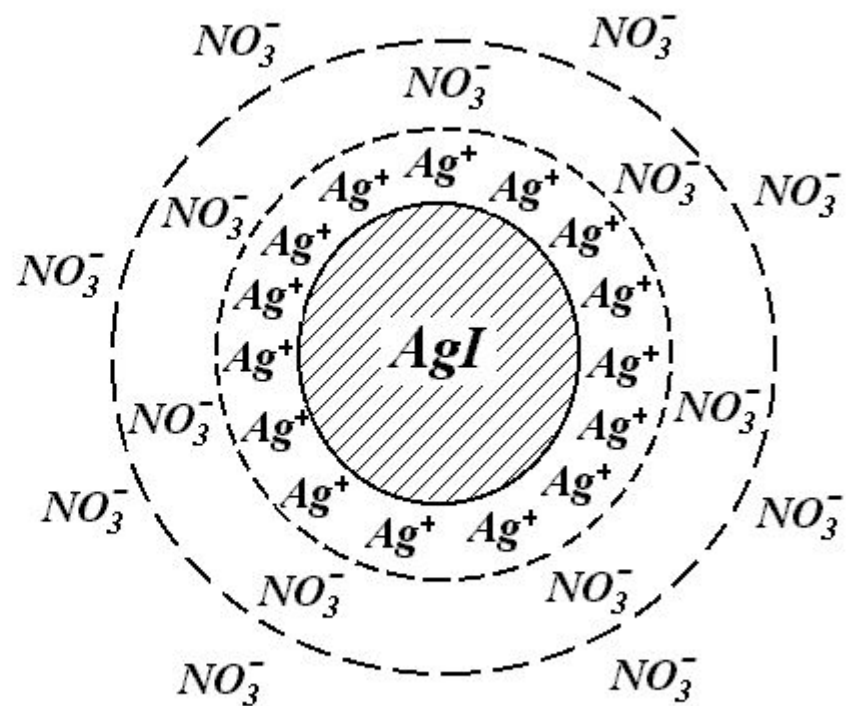


Формула мицеллы





a



б

Электрокинетические свойства дисперсных систем

- 1. Электрофорез**
- 2. Электроосмос**

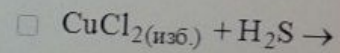
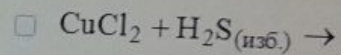
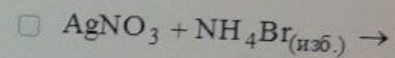
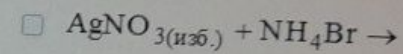
■ Блок 2. Модуль: Дисперсные системы. Коллоидные растворы

■ Задание № 22

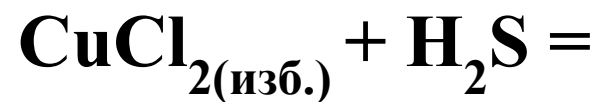
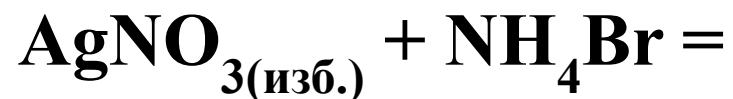
Коллоидная частица, обладающая положительным зарядом, образуется в реакциях, схемы которых имеют вид ...

■ Варианты ответа

Укажите не менее двух вариантов ответов



Коллоидная частица, обладающая положительным зарядом, образуется в реакциях, схемы которых имеют вид:



**Электрокинетические свойства
дисперсных систем: электрофорез,
электроосмос и их применение
(самостоятельно)**

**Оптические свойства коллоидных систем.
Дифракционное рассеяние света.
Опалесценция. Конус Тиндаля. Оптические
методы исследования дисперсных систем**

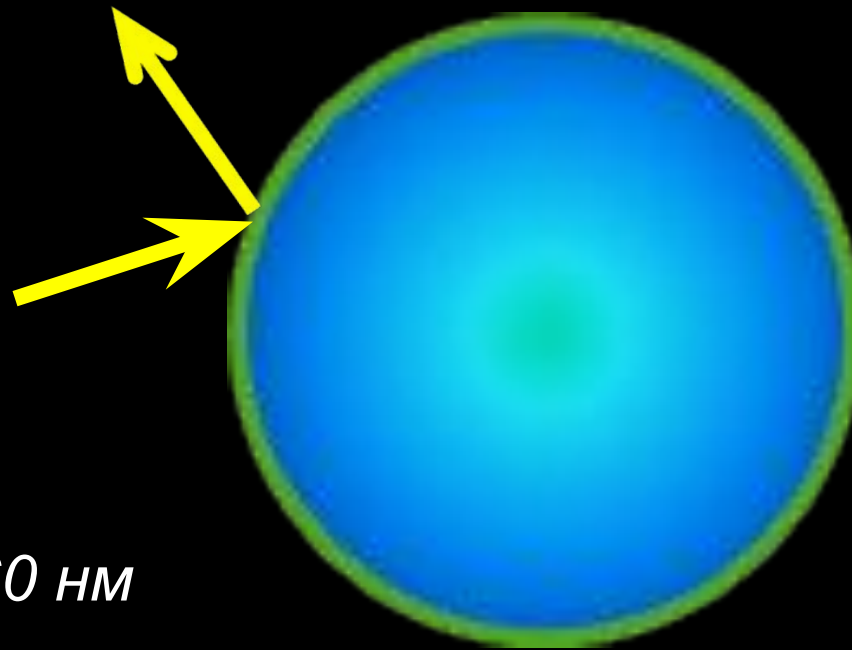
Оптические свойства коллоидных растворов

Для коллоидных растворов диаметр частиц примерно равен длине волны падающего света.



В этом случае преобладает дифракционное рассеяние света, так как каждая коллоидная частица становится вторичным источником света.

отражение света поверхностью частиц



если $a > \lambda$

т.е. если $a > 760$ нм

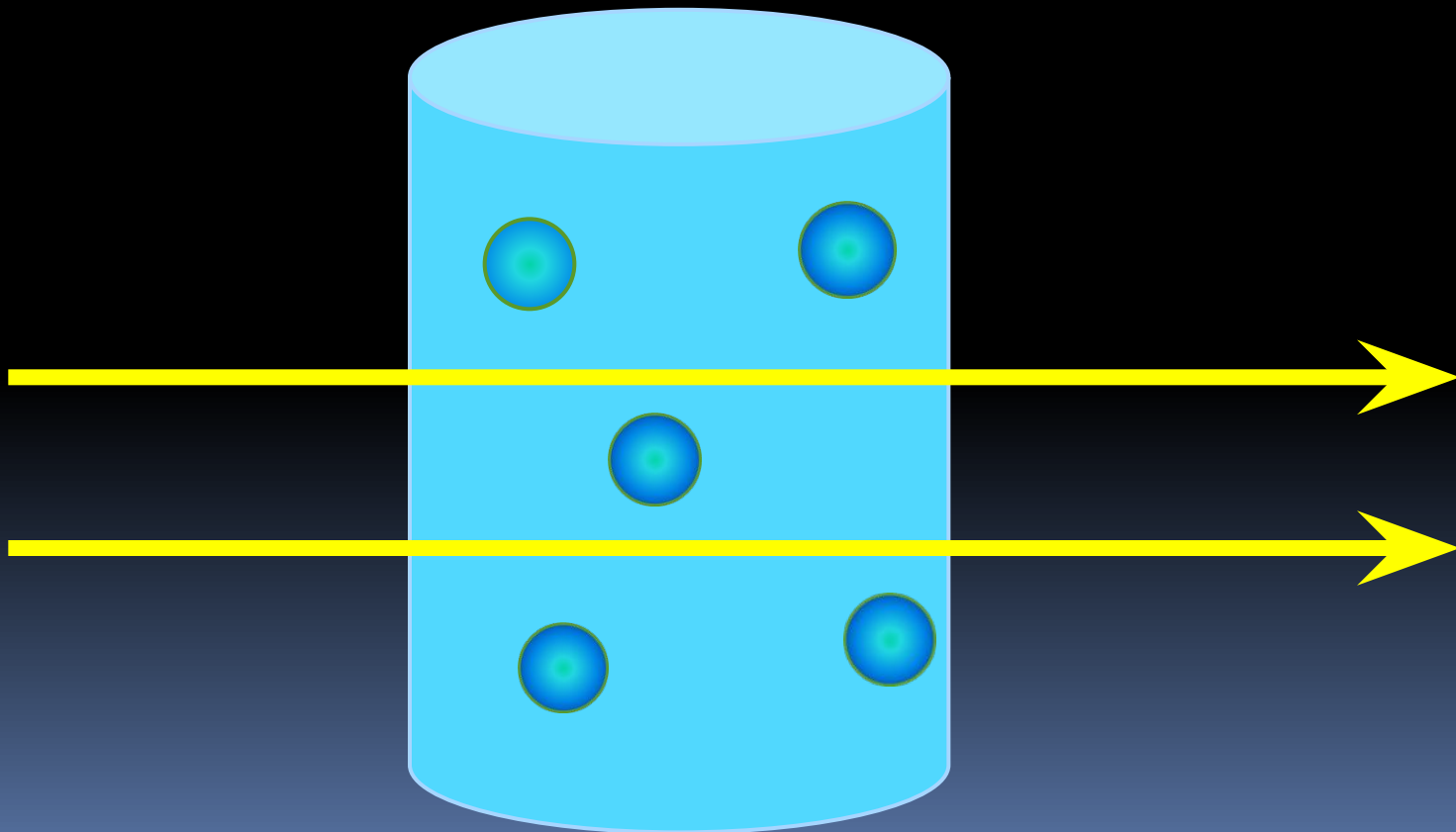
грубодисперсные
системы



прохождение света через систему
если $a \ll \lambda$

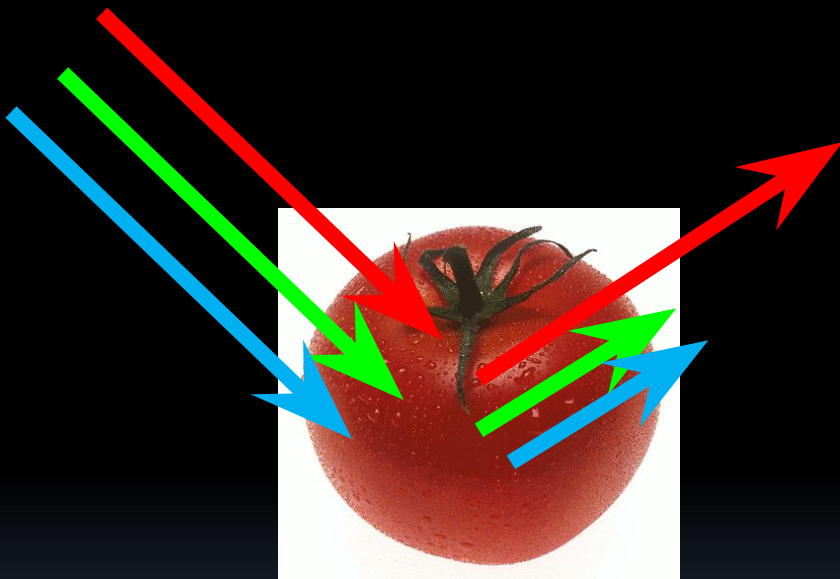
(менее 10 нм = **низкомолекулярные растворы** =
дисперсионная среда,

малая концентрация частиц дисперсной фазы)



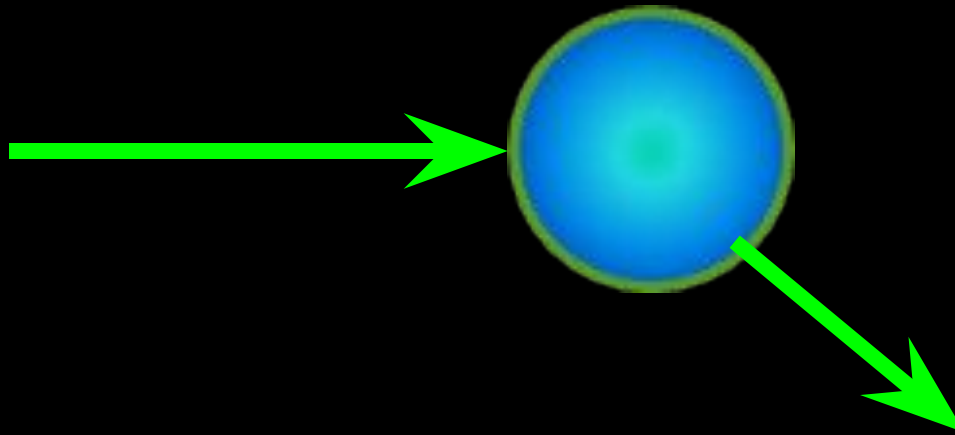
поглощение света

Частицы могут абсорбировать (поглощать) или весь падающий свет или его часть. Воспринимается оставшаяся часть спектра.



- Объект кажется красным, когда поглощено зеленые и синее излучение.

рассеяние света - изменение направления
СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ
если $a \approx \lambda$. **высоко- и среднедисперсные системы**

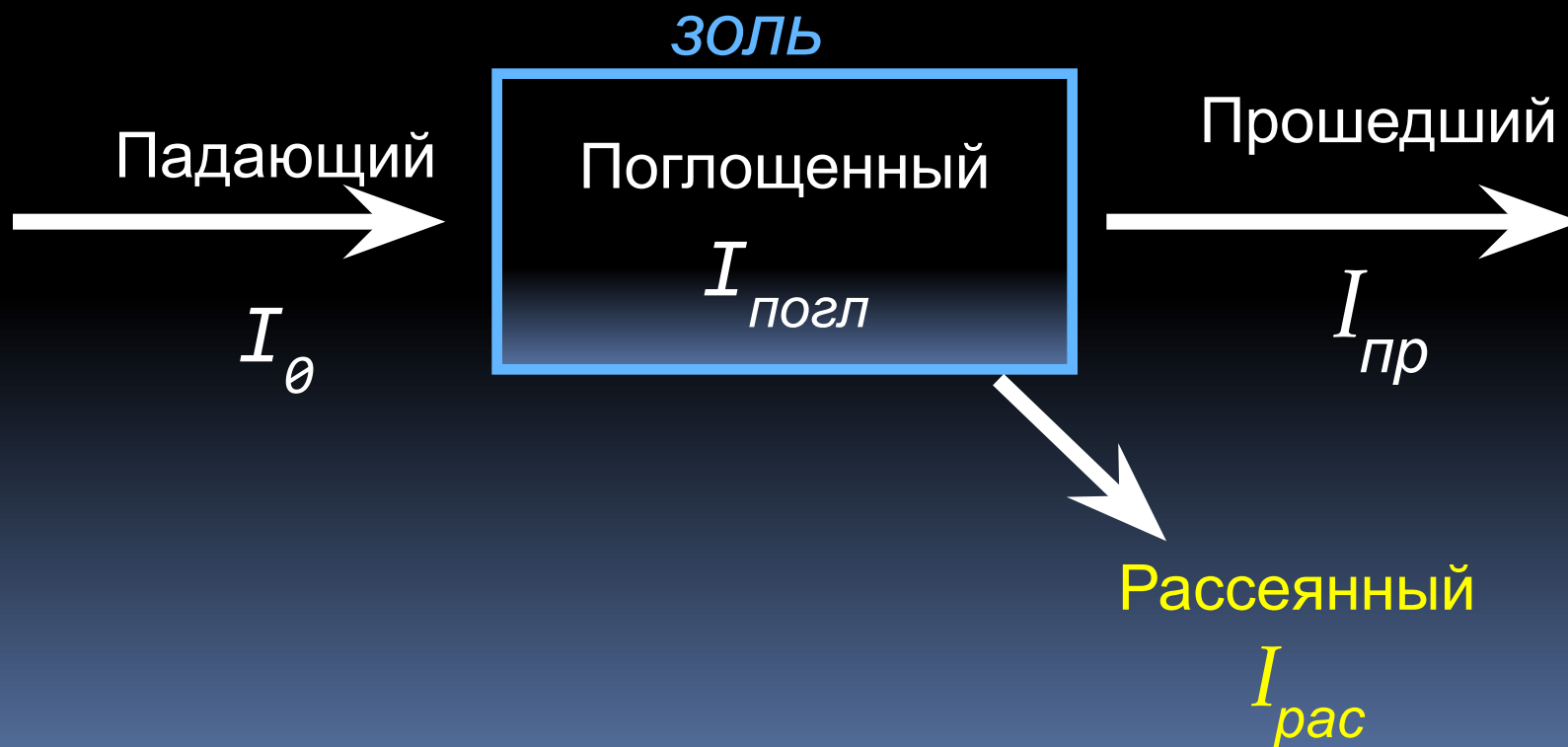


Оптические свойства коллоидных систем отличаются как от свойств грубодисперсных систем, так и от свойств истинных растворов низкомолекулярных веществ.

Отличия связаны с **рассеянием света**

В высоко- и среднедисперсной системе падающий свет распределяется на три части: поглощенный, рассеянный и прошедший

(I – интенсивность светового потока)



Характерные проявления оптических свойств дисперсных систем

- опалесценция,
- эффект Тиндаля,
- окраска

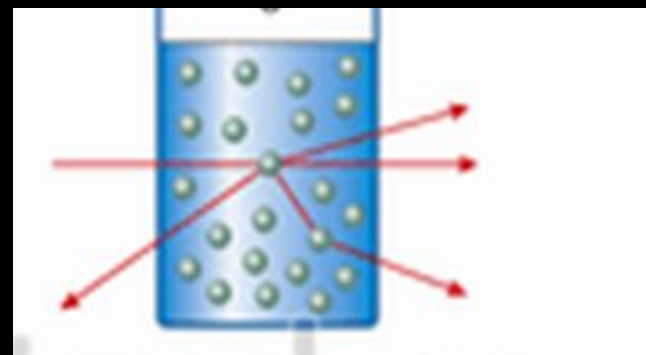
окраска определяется

- рассеянием света (если нет поглощения света)
- поглощением (адсорбцией) света.

Опалесценция

переливчатое свечение,
наблюдается при боковом
освещении.

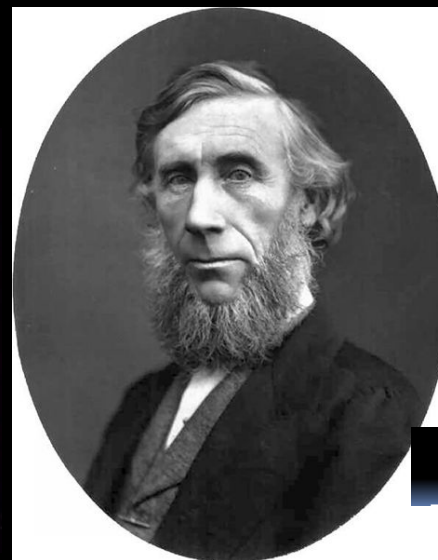
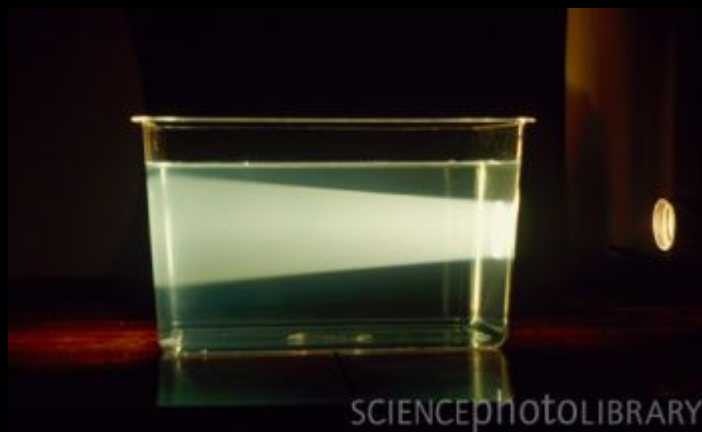
Связано с рассеянием света



Визуально наблюдают опалесценцию, т.е. окраска коллоидных растворов в рассеянном свете (при рассмотрении сбоку) и в проходящем свете неодинакова.

Конус Тиндаля **при рассмотрении сбоку имеет голубой оттенок, на просвет – красный.**

Эффект Тиндала



John
Tyndall

Эффект связан с рассеянием света

При освещении коллоидного раствора сбоку пучком света наблюдается яркий светящийся след — *конус Тиндала*, или *эффект Тиндала*).



в случае низкомолекулярного раствора жидкость кажется оптически пустой

Эффект Тиндаля в воздушной среде

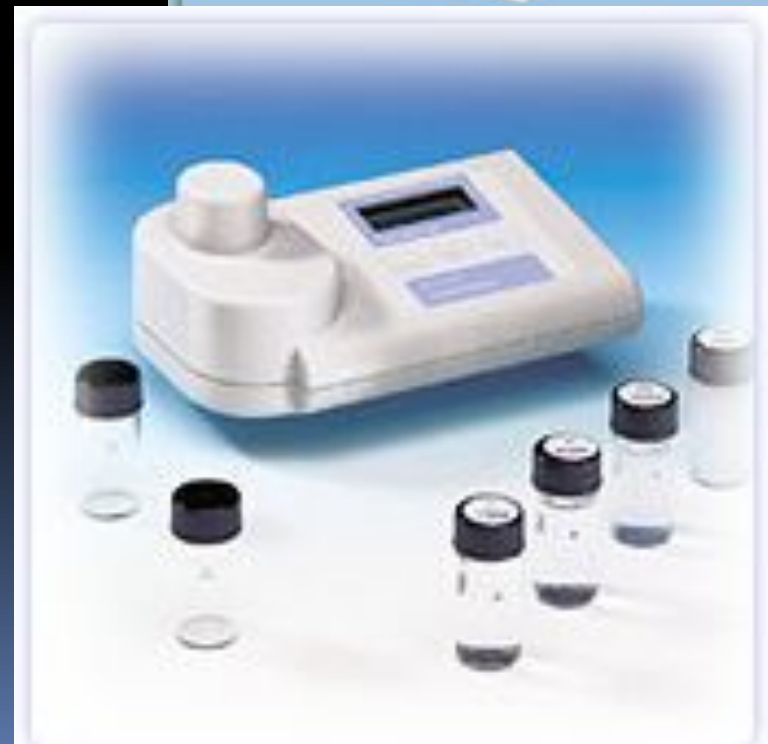


Измеряя $I_{рас}$ можно экспериментально определить концентрацию C или их размер d

Нефелометрия .

Приборы, применяемые для измерения интенсивности рассеянного света $I_{рас}$ — нефелометры.

Нефелометрия — метод, используемый для изучения дисперсных систем по интенсивности рассеянного света, которая прямо пропорциональна частичной концентрации коллоидных частиц.



Оптические методы исследования дисперсных систем



Разрешающая способность (различимое расстояние между точками) :

- λ — длина волны;
- n — показатель преломления среды;
- α — угол между крайними лучами, попадающими в объектив.

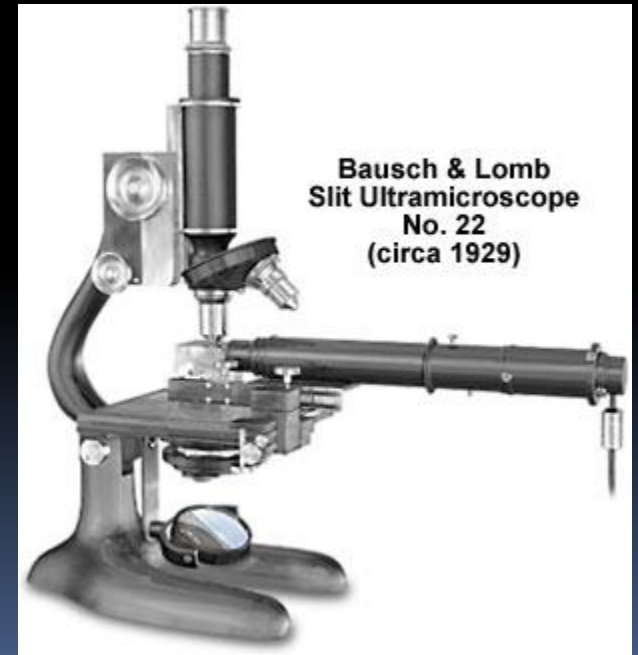
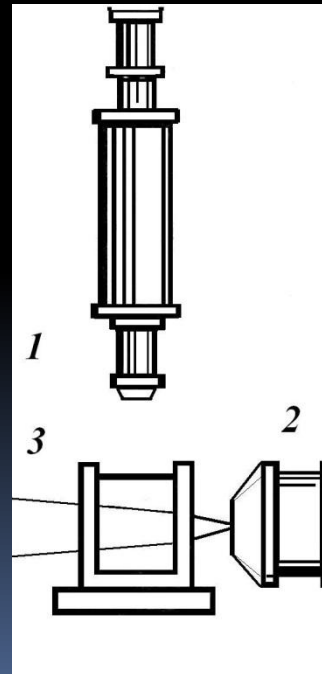
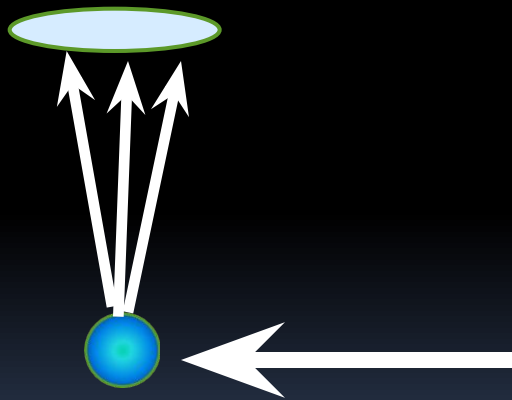
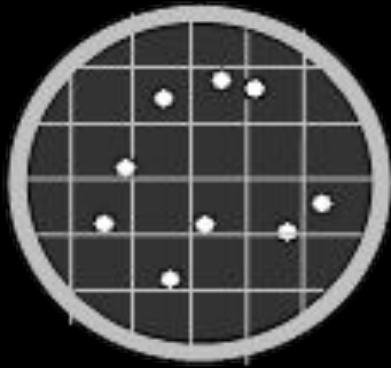
$$S = \frac{\lambda}{2A} = \frac{760_{\text{нм}}}{1 \cdot 1,5} = 253_{\text{нм}}$$

- $A = n \sin(\alpha/2)$ - числовая апертура объектива. $A \approx 1-1.5$

- $S > 100$ нм - среднедисперсные системы

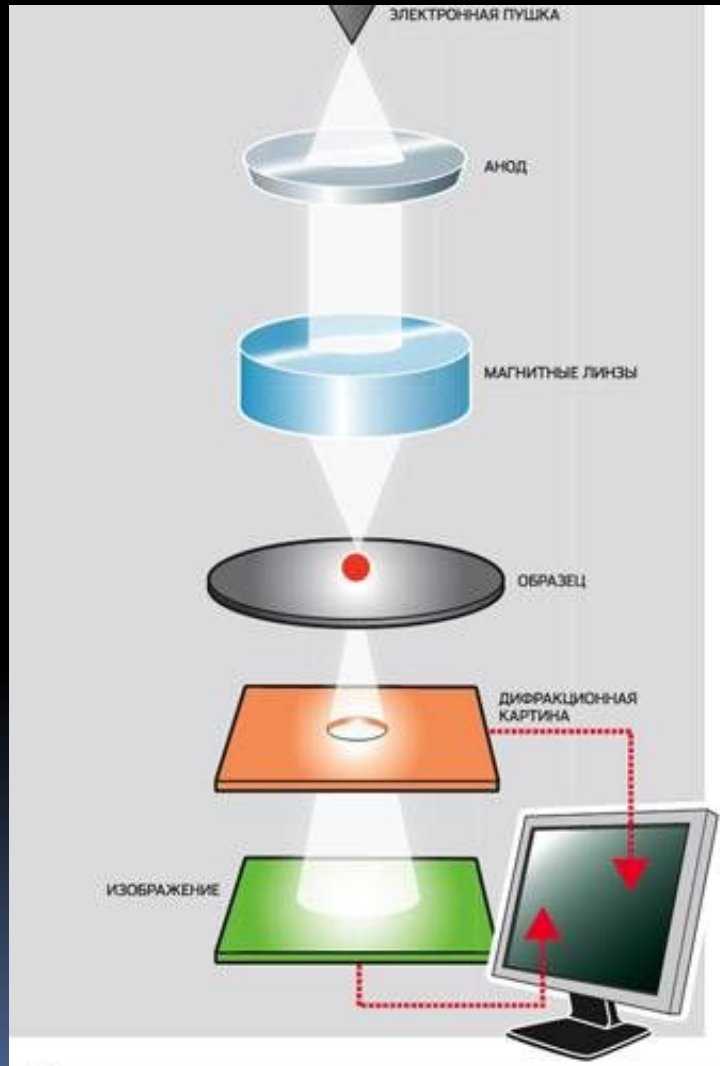
Ультрамикроскоп

На высокодисперсную систему сбоку направляют с луч света и с помощью обычного микроскопа наблюдают рассеянный отдельными частицами свет. Каждая частица отмечается наблюдателем как светящееся пятнышко на темном фоне.



Электронный микроскоп

Длина волны электрона $5 \cdot 10^{-11}$ м.



(теоретически)

на практике 0,2-0,3 нм

Ход лучей в целом такой же, как в обычном микроскопе, а роль оптических стеклянных или кварцевых линз в нем выполняют электромагниты. Получаемое изображение фиксируется на экране.

Просвечивающие электронные микроскопы

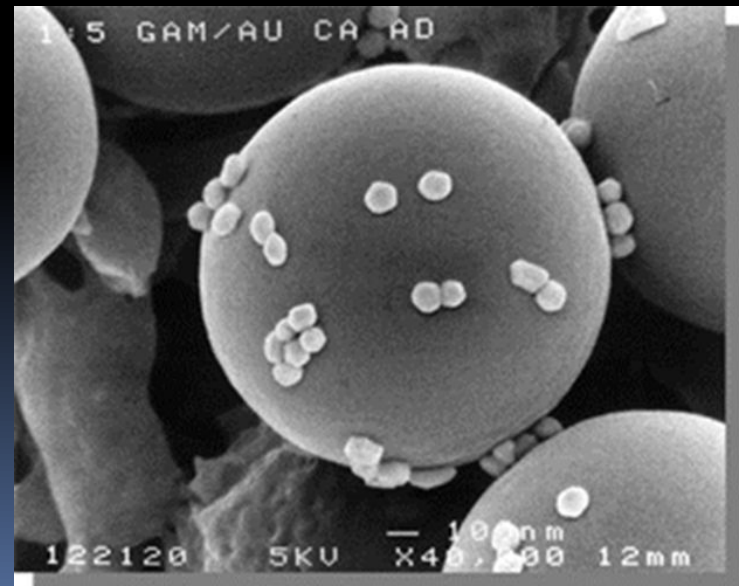


Сканирующий электронный микроскоп

Принцип работы :
сканирование поверхности
образца электронным пучком,
анализ отраженных от
поверхности частиц и
возникающего излучения



трехмерный
эффект
воспроизведения
рельефа образца



Наблюдение дисперсных систем

