

# **ФИЗИКО-ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

- **Дисперсные системы** – системы, состоящие из частиц одной фазы, распределенных в другой
- **Диспергирование** – процесс измельчения вещества одной фазы в другой
- **Дисперсная фаза** – фаза, состоящая из частиц раздробленного вещества
- **Дисперсионная среда** – среда, в которой распределены частицы

# Признаки дисперсной системы

1. Гетерогенность

2. Дисперсность

С уменьшением размера частиц при дроблении вещества увеличивается дисперсность, удельная поверхность, и, как следствие, уменьшается термодинамическая устойчивость системы

# **Свойства коллоидных растворов**

**1. Все коллоидные растворы способны рассеивать свет, т.е. опалесцировать. Опалесценция становится особенно заметна, если через коллоидный раствор пропускать пучок сходящихся лучей, поставив между источником света и кюветой с коллоидным раствором линзу. Тогда при наблюдении сбоку виден ярко светящийся конус (конус Тиндаля), что указывает на неоднородность коллоидных растворов.**

**2. Диффузия частиц в к.р. протекает медленно.**

**3. К.р. Имеют низкое осмотическое давление.**

**Два последних свойства указывают на относительно крупные по сравнению с молекулами или ионами размеры коллоидных частиц.**

**4. К.р. способны к диализу. Т.е. с помощью полупроницаемой перегородки (мембраны) могут быть отделены от растворенных в них низкомолекулярных веществ, которые проходят через поры мембраны в отличие от крупных коллоидных частиц.**

**5. В отличие от истинных растворов к.р. неустойчивы. Коллоидно растворенное вещество способно выделяться (коагулировать) из раствора под влиянием незначительных внешних воздействий, образуя коагулят. Коагулят представляет собой агрегаты из слипшихся первичных частиц.**

**Коагуляцию может вызвать нагревание, вымораживание, интенсивное перемешивание, введение в к.р. небольших количеств индифферентного электролита, ультразвуковые воздействия.**

**Т.о. коагуляция - это физический, а не химический процесс.**

**6. К.р. обнаруживают явление электрофореза, т.е. перенос коллоидных частиц в электрическом поле к тому или иному электроду, что свидетельствует о наличии заряда у коллоидных частиц.**

**Коллоидные системы могут быть твердыми, жидкими и газообразными.**

**Одно и то же вещество в зависимости от условий может образовывать и истинный, и коллоидный раствор. Например, канифоль в спирте образует истинный, а в воде коллоидный раствор. Хлорид натрия в воде образует истинный, а в бензоле – к. р.**

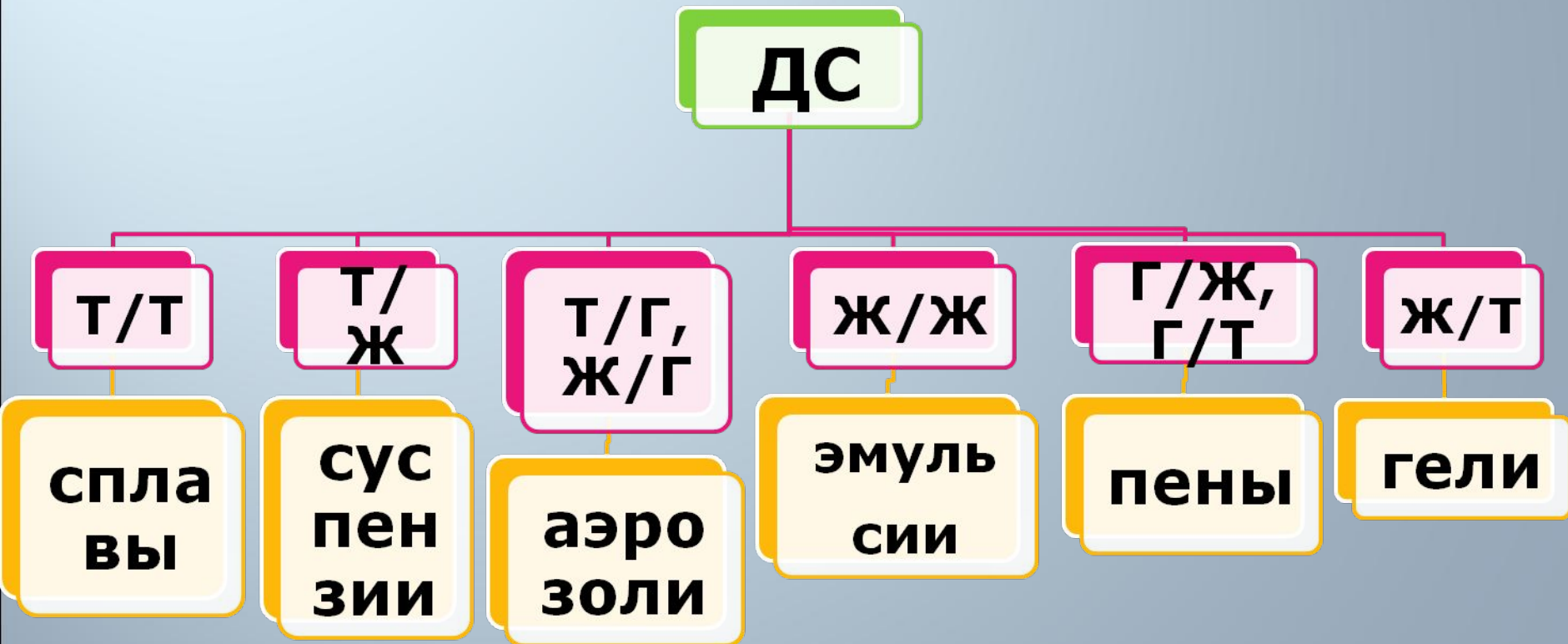


**Кол. Системы можно  
рассматривать как  
микрогетерогенные системы с  
предельной дисперсностью и  
огромной поверхностью  
раздела между дисперсной  
фазой и дисперсионной средой**

# Классификация ДС по дисперсности



# Классификация ДС по агрегатному состоянию дисперсионной среды



# Классификация ДС по взаимодействию между частицами дисперсионной среды

- **1. Свободнодисперсные:** частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом, находятся на большом расстоянии одна от другой и могут свободно перемещаться в дисперсионной среде
- **2. Связнодисперсные:** частицы дисперсной фазы связаны друг с другом межмолекулярными силами и не способны к взаимному перемещению

- **Переход коллоидной системы из свободнодисперсного состояния в связнодисперсное – гелеобразование, образующиеся при этом структурированные коллоидные системы – гели.**
- **Перевод геля в золь при добавлении электролита-стабилизатора – пептизация.**

# **Классификация ДС по межфазному взаимодействию**

**1. Лиофобные** – слабое взаимодействие вещества дисперсной фазы со средой (лиозоли, аэрозоли, эмульсии, пены)

**2. Лиофильные** – сильное межмолекулярное взаимодействие веществ фазы и среды с образованием сольватных оболочек из молекул вещества дисперсионной среды (мыла, глины)

# Ультрамикрогенные (коллоидные) системы или золи

## ▣ Признаки

1. Размер частиц дисперсной фазы от  $10^{-7}$ - $10^{-5}$  см
2. Гетерогенность
3. Многокомпонентность

# **Ультрамикрoгенные (коллоидные) системы или золи**

## **■ Общие условия получения**

- 1. Нерастворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде**
- 2. Достижение коллоидной степени дисперсности частицами дисперсной фазы**
- 3. Наличие третьего компонента-стабилизатора, который препятствует агрегации частиц и сообщает коллоидной системе агрегативную устойчивость**



# Методы получения коллоидных систем

**1. Диспергирование** – дробление крупных частиц грубодисперсных систем до коллоидной степени дисперсности

**2. Конденсация** – соединение атомов, ионов или ионов истинного раствора в агрегаты коллоидных размеров

# **Диспергирование**

- 1. Механическое –  
раздавливание, дробление,  
растирание крупных частиц  
суспензий, эмульсий,  
порошков**
- 2. Ультразвуковое**
- 3. Электрическое**
- 4. Пептизация**

# Конденсация

- 1. Конденсация паров**
- 2. Замена растворителя**
- 3. Различные химические реакции**

# Очистка коллоидных систем

Диализ,  
электродиализ,  
ультрафильтрация

Основаны на способности молекул разных размеров или ионов проходить через полупроницаемые мембраны.

Крупные частицы золь через полупроницаемые мембраны пройти не могут.

# **Строение коллоидной частицы**

**Для образования коллоидных частиц необходимо три условия:**

- Дисперсная фаза не должна растворяться в дисперсионной среде.**
- Дисперсность частиц должна быть от 1-100 нм.**
- Наличие электролита-стабилизатора.**

**Твердые частицы коллоидных систем называются мицеллами.**

**Мицеллу образуют:**

**1. Электронейтральный агрегат состоящий из молекул нерастворимого в растворителе вещества, имеющего кристаллическое строение.**

**2. На поверхности агрегата адсорбируются ионы электролита-стабилизатора.**

**Согласно правилу Фаянса-Пескова:  
«На поверхности агрегата  
адсорбируются те ионы, которые  
могут достроить кристаллическую  
решетку агрегата и находятся в  
избытке».**

**Адсорбирующиеся ионы  
определяют знак и величину  
поверхностного потенциала и  
называются**

**потенциалопределяющими ионами  
(ПОИ).**

**3.** Агрегат и ПОИ образуют ядро мицеллы и группируют вокруг ядра ионы противоположного знака – **противоионы**, образующих вместе с ПОИ **адсорбционный слой**.

**4.** Агрегат и адсорбционный слой составляют **гранулу**.

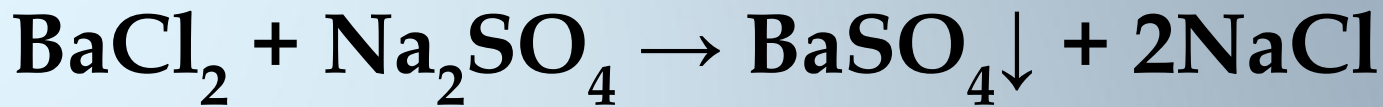
**5.** Остальные противоионы, не вошедшие в адсорбционный слой, образуют **диффузный слой мицеллы**. Этот слой подвижен и может перемещаться относительно твердой фазы-гранулы.



## **Двойной электрический слой (ДЭС)**

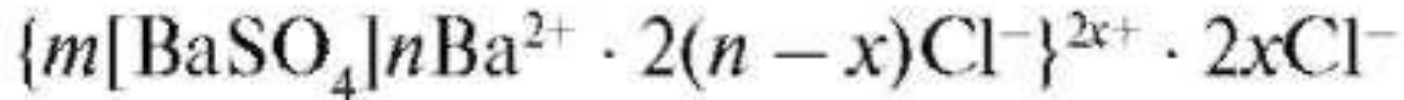
**ДЭС – это слой, возникающий на границе твердой и жидкой фазы мицеллы, состоящей из пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака. Электрические свойства коллоидных систем определяются наличием ДЭС.**

# Строение мицеллы



избыток

Мицелла



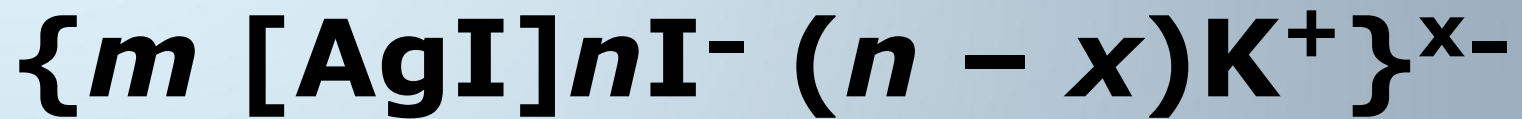
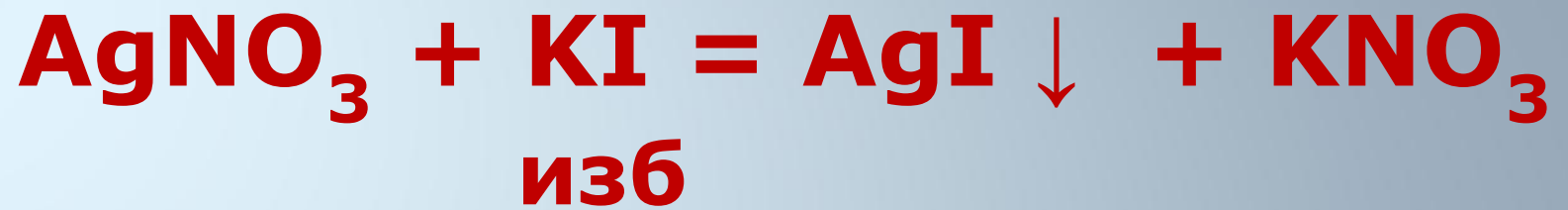
Агрегат

Адсорбционный  
слой

Диффузный  
слой

Ядро мицеллы

Гранула



г р а н у л а



м и ц е л л а

**$\{m[\text{AgI}]n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+}x\text{NO}_3^-$**   
**(гранула положителна)**

**$\{m[\text{AgI}]n\text{I}^-(n-x)\text{K}^+\}^{x-}x\text{K}^+$**   
**(гранула отрицателна)**

# **Устойчивость коллоидных систем**

**Дисперсные системы в отличие от истинных растворов являются термодинамически неустойчивыми.**

**Под устойчивостью дисперсных систем** понимают способность их сохранять свое состояние и свойства в течение времени.

**Русский ученый Н. Песков в 1925 году указал на два вида устойчивости:**

**1 . Кинетическая (седиментационная) устойчивость – это способность дисперсных частиц оставаться во взвешенном состоянии.**

**2. Агрегативная устойчивость – это способность частиц дисперсной фазы противостоять их слипанию (агрегации).**

**В 1968 году русский ученый В. Мишин предложил третий вид устойчивости:**

**3. Конденсационная устойчивость – способность дисперсных систем сохранять неизменной с течением времени удельную поверхность.**

**Седиментация** - это явление оседания частиц достаточно большой массы под действием гравитационного поля.

**Грубодисперсные системы** (пыль или суспензия песка в воде) кинетически неустойчивы и седиментируют.

**Высокодисперсные системы (смеси газов, истинные растворы)** обладают высокой кинетической устойчивостью.

**Коллоидные системы (аэрозоли, лиозоли)** занимают промежуточное положение. В них частицы представляют собой агрегаты молекул, т.е. крупнее отдельных молекул, но мельче частиц грубо дисперсной системы.



## **К факторам, определяющим кинетическую устойчивость относят:**

- степень дисперсности коллоидных частиц**
- броуновское движение**
- вязкость дисперсной среды**
- разность плотностей дисперсных фаз и среды.**

**Наибольшее влияние на скорость осаждения коллоидных частиц имеет степень их дисперсности. Чем меньше размер частиц, тем больше кинетическая устойчивость.**

## **Факторы, определяющие агрегативную устойчивость:**

- Наличие у коллоидных частиц одноименных зарядов, что мешает им соединиться в крупные агрегаты**
- наличие вокруг мицеллы сольватных оболочек, состоящих из прочно связанных молекул растворителя, обладающих значительной упругостью. Это состояние получило название расклинивающего давления (действует на расстоянии  $10^{-5}$  см).**

## Коагуляция коллоидных систем

Нарушение агрегативной устойчивости коллоидной системы в сторону укрупнения частиц за счет их слипания под влиянием молекулярных сил притяжения называется **коагуляцией** (от лат. сгущение, свёртывание).

Коагуляцию коллоидов могут вызывать:

- электролиты,
- изменения температуры,
- механические воздействия,
- изменение состава дисперсионной среды,
- электрический ток и др.

# Электролитная коагуляция.

## Основные правила коагуляции:

1. Все электролиты могут вызвать коагуляцию. Но коагулирующим действием ( $\gamma$ ) обладает только тот ион, который противоположен заряду гранулы.

2. Коагуляцию вызывает только определенная концентрация электролита.

Минимальная концентрация электролита, вызывающая быструю коагуляцию, называется **порогом коагуляции** ( $C_{ПК}$ ).

Он выражается обычно в миллимолях на литр коллоидного раствора.

$$C_{пк} = \frac{C_{эл-та} \cdot V_{эл-та}}{V_{золя} + V_{эл-та}}$$

**Порог коагуляции является относительной характеристикой устойчивости золя по отношению к данному электролиту и является величиной, обратной коагулирующей способности ( $\gamma$ ) :**

$$C_{пк} = 1 / \gamma$$

Величина ПК зависит от величины заряда иона-коагулятора. Чем выше его валентность, тем меньшая концентрация электролита соответствует порогу коагуляции. Это **правило Шульца – Гарди**. Существует общая закономерность: с повышением валентности иона уменьшается концентрация добавляемого коагулирующего электролита, а соотношение порогов коагуляции для одно-, двух-, и трех-валентных ионов соответствует соотношению чисел: сотен, десятков и единиц.

# Правило Шульце-Гарди

- Порог коагуляции обратно пропорционален шестой степени электрического заряда ионов-коагуляторов

$$C_{нк} = k/Z^6,$$

**k** – коэффициент.

**3. Коагулирующая способность ионов одинаковой зарядности увеличивается с возрастанием радиуса иона.**

**4. Коагулирующее действие электролита не сводится только к сжатию диффузного слоя. Одновременно протекает избирательная адсорбция на коллоидной частице тех ионов электролита, которые имеют заряд, противоположный грануле.**



## **Механизм коагуляции электролитами**

**Происходит снятие электрического заряда, т.е. приведение коллоидной частицы в изоэлектрическое состояние ( $\zeta = 0$ ) и уменьшение гидратной оболочки коллоидной частицы.**

**В этом случае происходит сжатие диффузного слоя путем перехода противоионов из диффузного слоя в адсорбционный. При этом дзета-потенциал уменьшается, при  $\zeta = 0$  все коллоидные частицы седиментируют. Кроме этого происходит избирательная адсорбция на коллоидной частице тех ионов электролита, которые имеют заряд, противоположный грануле.**

**СУСПЕНЗИИ** – это взвеси порошков в жидкости (почвы и грунты, глиняное тесто, цементные и известковые растворы, масляные краски). Разбавленные суспензии используются для крашения тканей, концентрированные – в строительстве. Размеры частиц суспензий больше, чем кол частицы. Суспензии одновременно и поглощают и рассеивают свет, седиментационно неустойчивы, не обнаруживают осмотического давления и броуновского движения, частицы видны в обычный микроскоп, не способны к диффузии. Как правило, на поверхности частиц образуется ДЭС или сольватная оболочка.  $\xi$ -потенциал частиц имеет ту же величину, что и для типичных золь. Под влиянием электролитов суспензии коагулируют.

**Эмульсии** – это дисперсные системы, в которых и дисперсная фаза, и дисперсионная среда – жидкие. Степень дисперсности обычных эмульсий не очень велика: радиус их частиц порядка  $10^{-3}$  –  $10^{-5}$  см. Обычные эмульсии – это микрогетерогенные системы, состоящие из двух несмешивающихся жидкостей, одна из которых диспергирована в другой в виде весьма мелких капель. Обычно одна из фаз эмульсии – вода. Другой фазой может быть любая органическая жидкость, не смешивающаяся с водой: масло, бензол, бензин, керосин и др. Эту другую жидкость принято называть, независимо от ее химической природы, **маслом**. Кроме воды и масла, всякая устойчивая эмульсия обязательно содержит еще третий компонент, придающий ей агрегативную устойчивость, который называется **эмульгатором**.

**Вода и масло образуют эмульсии двух типов.**

**Первый тип: вода – дисперсионная среда, масло – дисперсная фаза, это эмульсии масла в воде (М/В) – прямые эмульсии.**

**Второй тип – эмульсии воды в масле (В/М) – обратные.**

Различают эмульсии **разбавленные** и **концентрированные**. Разбавленные эмульсии (концентрация дисперсной фазы до 0,1 %) стабилизируются электролитами, создающими двойной электрический слой на поверхности эмульгированных капель. Они устойчивы без специальных эмульгаторов. Концентрированные эмульсии (концентрация дисперсной фазы  $> 1\%$ ) устойчивы только в присутствии специальных эмульгаторов, в качестве которых используются вещества, образующие на капельках эмульгированной жидкости прочную пленку, не разрывающуюся при столкновениях. Это ВМС, желатин, каучук, смолы и полукolloиды – мыла.

**Эмульгатор выбирается в соответствии с правилом: эмульсии М/В стабилизируются растворимыми в воде ВМС, например, белками, и водорастворимыми – гидрофильными мылами, например, олеатом натрия. Эмульсии В/М стабилизируются ВМС, растворимыми в углеводородах, например, полиизобутиленом, олеофильными смолами и мылами с поливалентными катионами (олеатом кальция), не растворимыми в воде и растворимыми в углеводородах.**

Эмульсии с концентрацией дисперсной фазы более 74 % называют **желатинированными**. По физическим свойствам они отличаются от обычных. Обычные эмульсии – это жидкости, например, молоко, сливки; желатинированные – твердообразны, например, консистентные смазки, сливочное масло, маргарин, майонез, густые кремы.

Эмульсию одного типа можно превратить в эмульсию другого типа. Это явление называется **обращением фаз в эмульсиях**, оно достигается путем изменения природы эмульгатора

**Пенами** являются дисперсные системы, в которых дисперсная фаза – газ, а дисперсионная среда – жидкость, вытянутая в тонкие пленки. Другими словами, пены – это высококонцентрированные эмульсии газа в жидкости. Пенами являются многие строительные и изоляционные материалы (пенобетоны, пенопласты, пемзы), а также продовольственные товары (пастила, зефир, мусс и т.д.). Пены используются при огнетушении, процессах флотации.



**Для получения устойчивой пены необходимы стабилизаторы – пенообразователи, в качестве которых могут использоваться поверхностно-активные ВМС, мыла и др. Молекулы пенообразователя адсорбируются на границе раздела фаз таким образом, что их гидрофобная часть (углеводородный радикал) направлена в сторону газовой фазы, а гидрофильная в воду. Гидрофильная часть молекулы гидратируется водой, образуя гидратные слои определенной толщины, защищающие пузырьки газа от слияния.**

**Пена может быть получена встряхиванием раствора пенообразователя в цилиндре или пропусканием воздуха через пористый фильтр, помещенный в раствор пенообразователя. Третий способ состоит в том, что струя раствора с определенной высоты падает на поверхность того же раствор, находящегося в цилиндре.**

**Время жизни пены** определяется временем существования ее определенного объема с момента возникновения до полного разрушения или временем, за которое высота столба пены убывает в два раза.

**Кратность пены** – это отношение начального объема пены к объему раствора пенообразователя, израсходованного на образование этой пены.

Жидкую пену, стабилизированную мылом или ВМС, можно разрушить, добавив ПАВ, вытесняющее пенообразователь с поверхности пузырьков.

**АЭРОЗОЛИ.** Аэрозоли играют важную роль в метеорологии, в сельском хозяйстве (дождевание, борьба с вредителями), в военном деле (сигнальные и маскирующие дымы). Большинство топлива сжигается в распыленном виде. Тушение пожаров эффективнее проводить при помощи водяной пыли (водяной завесы). Аэрозоли отличаются от лиозолой малой вязкостью дис среды и отсутствием стабилизирующей сольватной оболочки или ДЭС на поверхности дис частиц.

**Аэрозоли неустойчивы. Любой аэрозоль со временем разрушается. Грубодисперсные аэрозоли седиментируют. Высокодисперсные аэрозоли разрушаются вследствие частых столкновений частиц между собой или со стенками сосуда (для природных аэрозолей с препятствиями: деревьями, зданиями и пр.). Частицы аэрозолей перемещаются не только под действием механических сил, но и под действием других градиентов: электрического потенциала (электрофорез); температуры (термофорез).**