



Лектор: Малышева Жанна Николаевна

*Кандидат химических наук , доцент кафедры ФАХП,
профессор РАЕ.*

Дисциплина: Поверхностные явления и
дисперсные системы (коллоидная химия)

Организация обучения и итоги:

1. Лекции – 34 ч.

2. Лабораторно-практические занятия – 34 ч.

7(9) лаб. работ

- допуски
- коллоквиумы(отчеты)

на ЭВМ +
беседа с
преподавателем

3. Семестровое задание (апрель)

4. Экзамен (Зачет).

Рейтинговая оценка знаний студентов

Рейтинговая оценка знаний студентов

№ темы	1	2	3	4	5	6	7(8)	9*	Σ_{\max} баллов
№ работы	1+9	2(4)	3(5)	6+7	8(10)	11(12)	13(14)	15(16, 17)	
Допуск, экспериментальное выполнение работы	4 (2+2)	4 (2+2)	4 (2+2)	4 (2+2)	4 (2+2)	4 (2+2)	4 (2+2)	–	28
Теоретическая сдача темы (макс. баллы)	3	3	3	3	3	3	3	–	21
Σ_{\max} баллов по теме	7	7	7	7	7	7	7	–	49
ОРГ СРС семестровое задание № 1									5
Семестровое задание №2									6
* Лабораторные работы выполняются в соответствии с УИРС									60

Оценка ответов на экзамене с помощью ЭВМ

Количество неверных ответов (из 20)	Количество баллов
1	40
2	35
3	30
4	25
5	20
6	15

Вопросы к экзамену по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы» (коллоидная химия)

- 1. Понятие о дисперсности, дисперсных системах и поверхностных явлениях. Классификация дисперсных систем.
- 2. Характерные особенности дисперсных систем. Цель и задачи изучения дисциплины ПЯДС.
- 3. Поверхностные явления и их классификация. Поверхностное натяжение и поверхностная энергия.
- 4. Термодинамика поверхностных явлений. Характеристика межфазной поверхности. Два метода оценки поверхностного слоя.
- 5. Энергетические параметры поверхности, их зависимость от температуры.
- 6. Общая характеристика адсорбции. Абсолютная (А) и гиббсовская (Г) адсорбции.
- 7. Адсорбционное уравнение Гиббса, его вывод.
- 8. Поверхностная активность. Классификация веществ по поверхностной активности. Правило Дюкло-Траубе.
- 9. Общая характеристика ПАВ, их классификация и применение.
- 10. Мицеллярные растворы ПАВ как лиофильные системы. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Солюбилизация.
- 11. Строение адсорбционных слоев. Предельная адсорбция. Определение размеров молекул.
- 12. Явления смачивания. Равновесие на трёхфазной границе. Уравнение Юнга.

- 13. Избирательное смачивание и шероховатость поверхности.
- 14. Адгезия и когезия. Уравнение Юнга-Дюпре.
- 15. Модификация поверхности поверхностно-активными веществами. Правило Ребиндера.
- 16. Растекание. Значение смачивания. Флотация.
- 17. Капиллярные явления. Капиллярное давление и кривизна поверхности. Уравнение Лапласа.
- 18. Капиллярное поднятие. Формула Жюрена. Методы определения поверхностного натяжения.
- 19. Дисперсность и реакционная способность веществ. Уравнение Томсона-Кельвина.
- 20. Образование дисперсных систем методом диспергирования. Эффект Ребиндера.
- 21. Гомогенная и гетерогенная конденсация. Термодинамические соотношения при гомогенной конденсации.
- 22. Кинетические закономерности при гомогенной конденсации.
- 23. Адсорбционные равновесия. Различия физической и химической адсорбции. Природа адсорбционных сил.
- 24. Уравнения адсорбции Генри и Фрейндлиха.
- 25. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.
- 26. Полимолекулярная адсорбция. Уравнение теории БЭТ.
- 27. Адсорбция на пористых адсорбентах. Капиллярная конденсация. Расчет структурной кривой адсорбента.
- 28. Адсорбция на микропористых адсорбентах. Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ) Дубинина.
- 29. Электрические свойства дисперсных систем. Возникновение двойного электрического слоя (ДЭС). Адсорбционная способность ионов.

- 30. Связь поверхностной энергии с электрическим зарядом. Уравнение Липпмана.
- 31. Теории строения ДЭС. Теории Гельмгольца, Гуи-Чампена, Штерна. Строение мицеллы.
- 32. Уравнение Больцмана-Пуассона. Характеристическая толщина ДЭС.
- 33. Влияние различных факторов на электрокинетический потенциал. Влияние концентрации и природы электролита.
- 34. Прямые и обратные электрокинетические явления (ЭКЯ). Практическое значение ЭКЯ.
- 35. Уравнения для расчёта электрокинетического потенциала по скоростям электрофореза и электроосмоса.
- 36. Устойчивость дисперсных систем. Два вида устойчивости. Лиофильные и лиофобные системы.
- 37. Устойчивость лиофобных систем. Понятие коагуляции. Факторы стабилизации дисперсных систем.
- 38. Коагуляция дисперсных систем электролитами. Эмпирические правила коагуляции.
- 39. Теория коагуляции ДЛФО. Потенциальные кривые взаимодействия частиц.
- 40. Быстрая и медленная коагуляция. Порог коагуляции.
- 41. Механизмы влияния электролитов на коагуляцию. Концентрационная и нейтрализационная коагуляция.
- 42. Особые явления при коагуляции. Коагуляция смесью электролитов.
- 43. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем (осмос, диффузия, броуновское движение).
- 44. Дисперсионный анализ суспензий седиментационным методом.
- 45. Оптические свойства дисперсных систем. Уравнение Релея, его анализ.
- 46. Определение размеров частиц в дисперсных системах. Оптические методы анализа.
- 47. Структурно-механические свойства дисперсных систем. Синерезис. Тиксотропия.
- 48. Характеристика основных дисперсных систем. Эмульсии.
- 49. Суспензии, золи, пены.
- 50. Системы с твердой и газообразной дисперсионной средой. Растворы ВМС как дисперсные системы.

Список рекомендуемой литературы

1. *Малышева, Ж. Н.* Теоретическое и практическое руководство по дисциплине "Поверхностные явления и дисперсные системы": учеб. пособие. – 1 изд.; 2-е изд., доп. / Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков; ВолгГТУ. – Волгоград, 2007 г.; 2008. – 344 с.
2. *Фролов, Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: изд. 2-е, перераб. и доп. / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1989. – 463 с.
3. Расчеты и задачи по коллоидной химии: учеб. пособие для хим.-технолог. спец. вузов / В. И. Баранова, Е. Е. Бибик, Н. М. Кожевникова, В. А. Малов / под ред. В. И. Барановой. – М: Высшая школа, 1989. – 288 с.
4. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. – М.; Химия, 1986. – 216 с.
5. Практикум по коллоидной химии / под ред. И. С. Лаврова. – М.: Высш.шк., 1983. – 216 с.
6. *Фридрихсберг, Д. А.* Курс коллоидной химии: изд. 2-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1995. – 375 с.
7. *Щукин, Е. Д.* Коллоидная химия: изд. 2-е, перераб. и доп. / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина– М.: Высш. шк., 2006. – 444 с.

Введение

"Поверхностные явления и дисперсные системы" – это современное название традиционной дисциплины, известной как *Коллоидная химия (описательная наука)*. Термин "коллоидная химия" происходит от греческого слова "колла" – клей, т.к. изучались природные ВМС (желатин, крахмал, казеин). Ранее это была наука о синтезе и свойствах вещества с размерами частиц 10^{-9} - 10^{-7} м. (1 - 100 нм). Самая малая частица 1 нм (r молекулы $H_2O = 0,138$ нм).



Томас Грэм

Основатель науки – Томас Грэм (1805–1869), английский ученый, его работы заложили основы коллоидной химии.

В 1861 году он сформулировал Коллоидную химию как науку.

Основателями отечественной коллоидной химии являются И.Н. Буланкин, Ю.С. Липатов, А.Б. Думанский, Н.П. Песков, Б.В. Дерягин, П.А. Ребиндер и др.

Современное определение коллоидной химии дал видный российский ученый П. А. Ребиндер (1898-1972). Коллоидная химия – это физическая химия поверхностных явлений и дисперсных систем, или просто: «Поверхностные явления и дисперсные системы»



Академик П.А. Ребинде

Коллоидная химия является одновременно фундаментальной и прикладной наукой

Пётр Александрович Ребиндер



Понятие о дисперсности, дисперсных системах и поверхностных явлениях

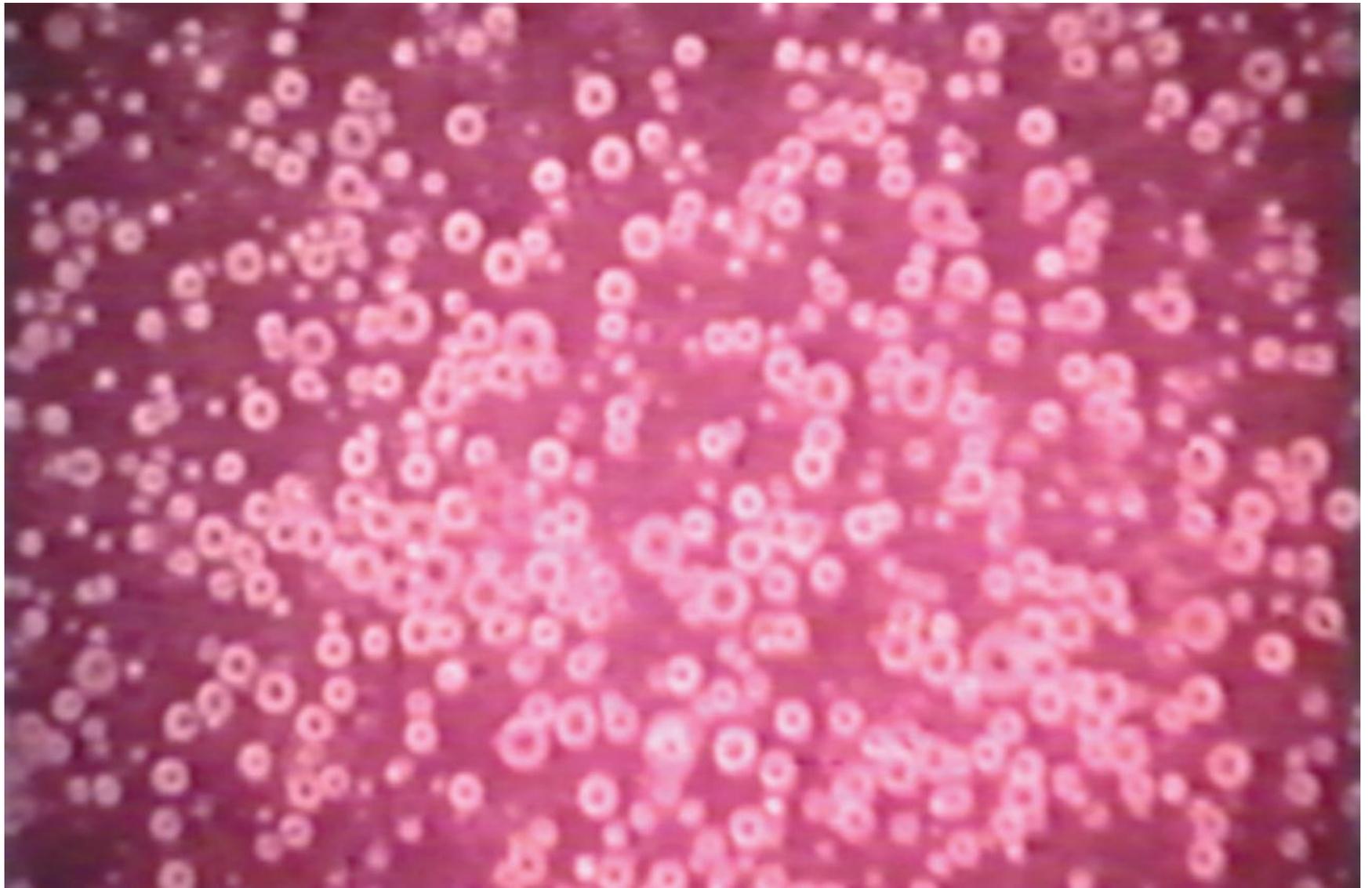
D - Дисперсность (раздробленность) вещества; l - линейный размер частиц;
 n – степень дисперсности

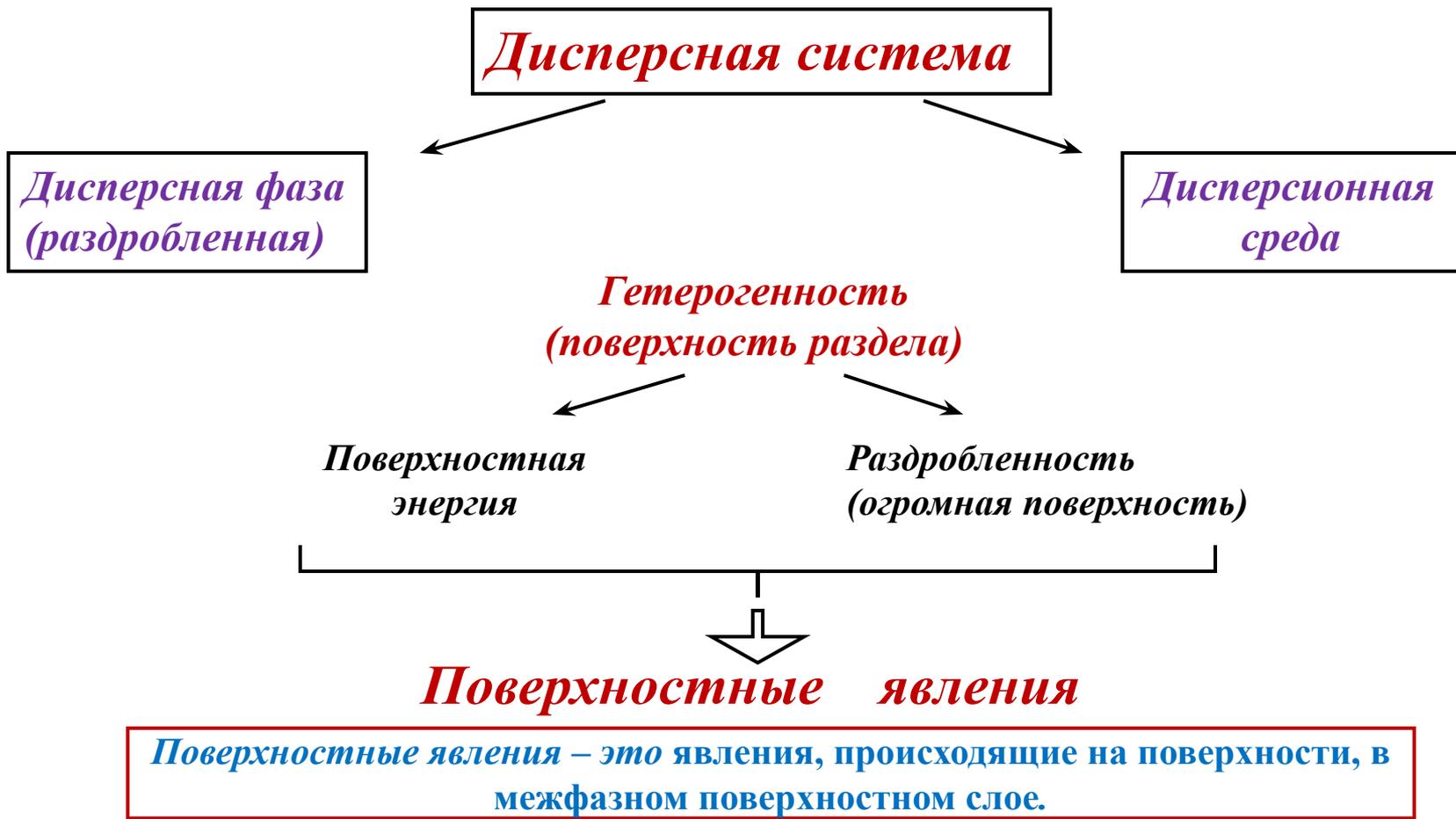
$$D = \frac{1}{l} \quad (1)$$

$$n = \frac{l_{исх}}{l_{кон}} \quad (2)$$

Дисперсные системы – это двух- или, в общем случае, многофазные **гетерогенные** системы, в которых хотя бы одна из фаз представлена малыми частицами, размеры которых, однако, превосходят молекулярные.

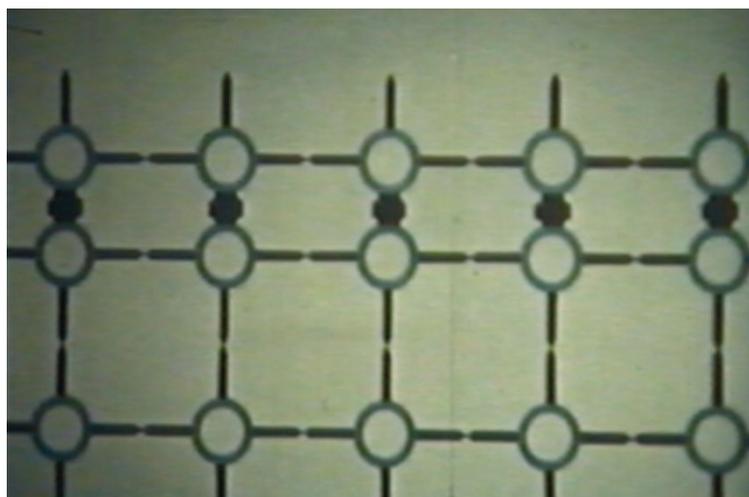
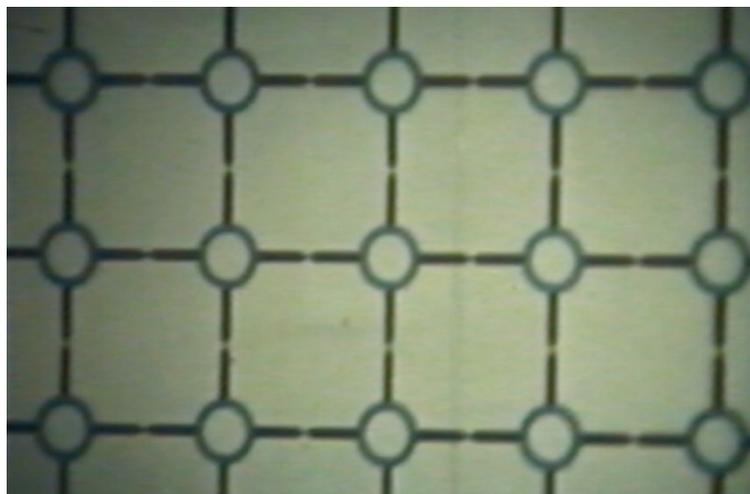
Реальный мир, окружающий нас, состоит из дисперсных систем. *Сыпучие и пористые материалы, почва, суспензии, пасты, пены, эмульсии, кожа, ткани, бумага, продукты питания* – все это дисперсные системы, которые являются объектами изучения данной науки. Поэтому науку о дисперсных системах и поверхностных явлениях часто называют *физической химией реальных тел*.





Различные поверхностные явления: смачивание, капиллярность, адсорбция, использование поверхностно-активных веществ, коагуляция, седиментация и другие лежат в основе таких технологических процессов, как флотация, отстаивание, фильтрация, гранулирование, брикетирование, сушка, а также при решении задач охраны окружающей среды (очистка сточных вод, улавливание промышленных выбросов).

Дисперсные системы являются объектами химической, а так же фармацевтической, парфюмерной, пищевой, целлюлозно-бумажной промышленности, производства строительных материалов (бетон, керамика, сплавы, полимеры и т.д.).



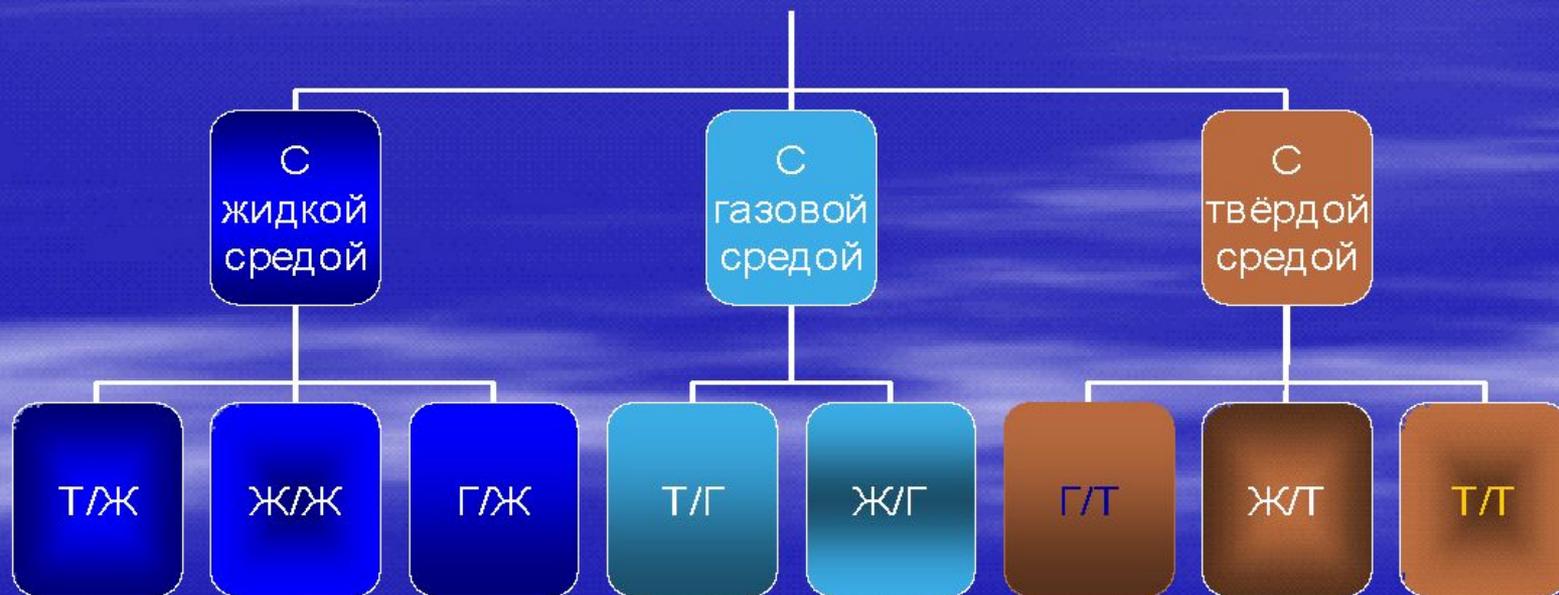
КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

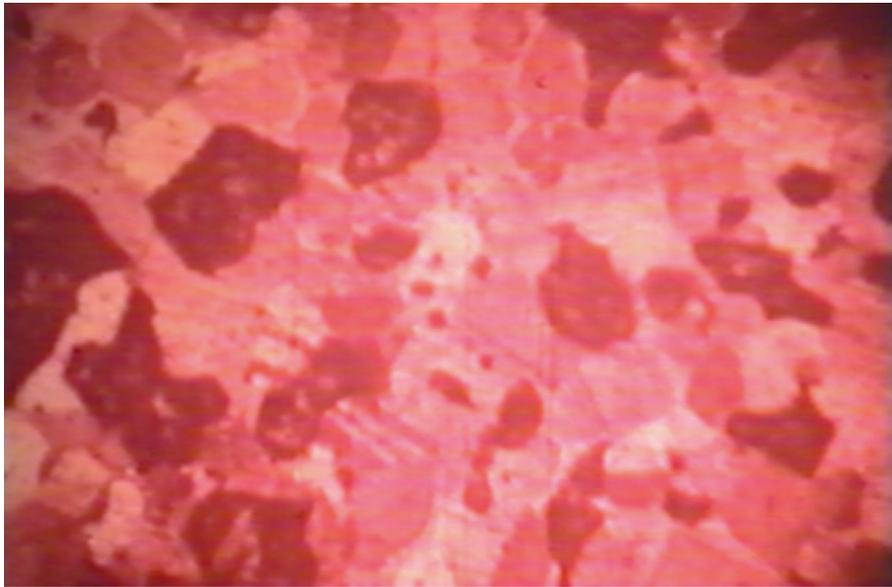
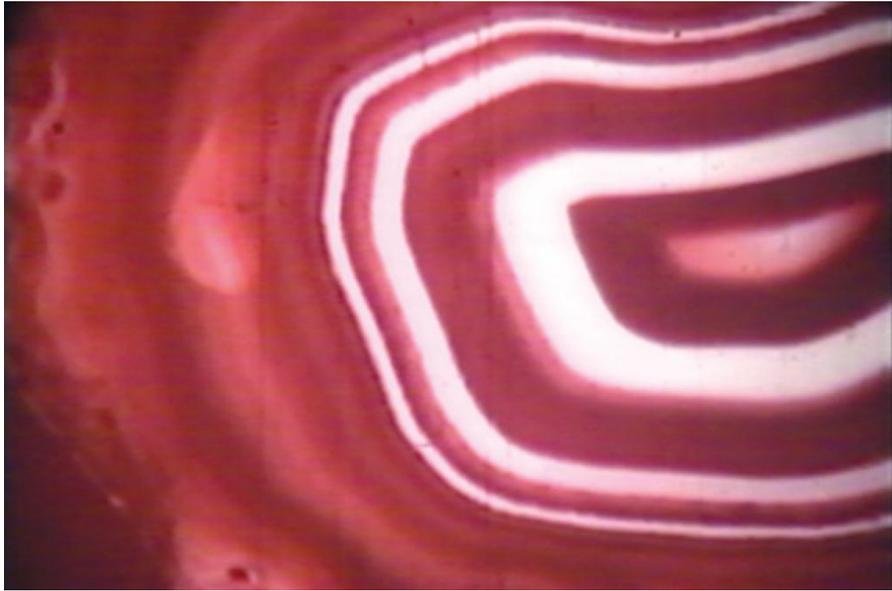
ПО АГРЕГАТНОМУ СОСТОЯНИЮ ФАЗ

Дисперсная фаза	ДИСПЕРСИОННАЯ СРЕДА		
	Т	Ж	Г
Т	Т/Т – твердые коллоидные растворы (горные породы, стройматериалы, сплавы, пластмассы, замороженное масло)	Т/Ж – золи ↔ гели (высокодисперсные), суспензии ↔ пасты (грубодисперсные)	Т/Г – пыль, дым, мука, порошки (аэрозоли)
Ж	Ж/Т – капиллярные системы (почва, живые клетки, адсорбенты, сыр, фрукты, овощи)	Ж/Ж – эмульсии (сырая нефть, латекс, молоко, масло, майонез, кремы)	Ж/Г – туман, облака, выхлопные газы (аэрозоли)
Г	Г/Т – пористые тела (адсорбенты, уголь, пемза, пенобетон, пенопласт, хлеб)	Г/Ж – пены, газовые эмульсии	Г/Г – гомогенные системы (нет поверхности раздела), дисперсная система отсутствует

Классификация по агрегатному состоянию дисперсионной среды и дисперсной фазы

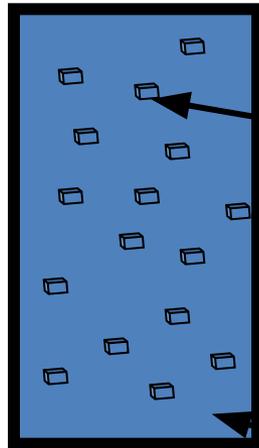
Дисперсные системы





Золь ($d \sim 10^{-5} - 10^{-7}$ см)
Суспензии ($d < 10^{-4}$ см)

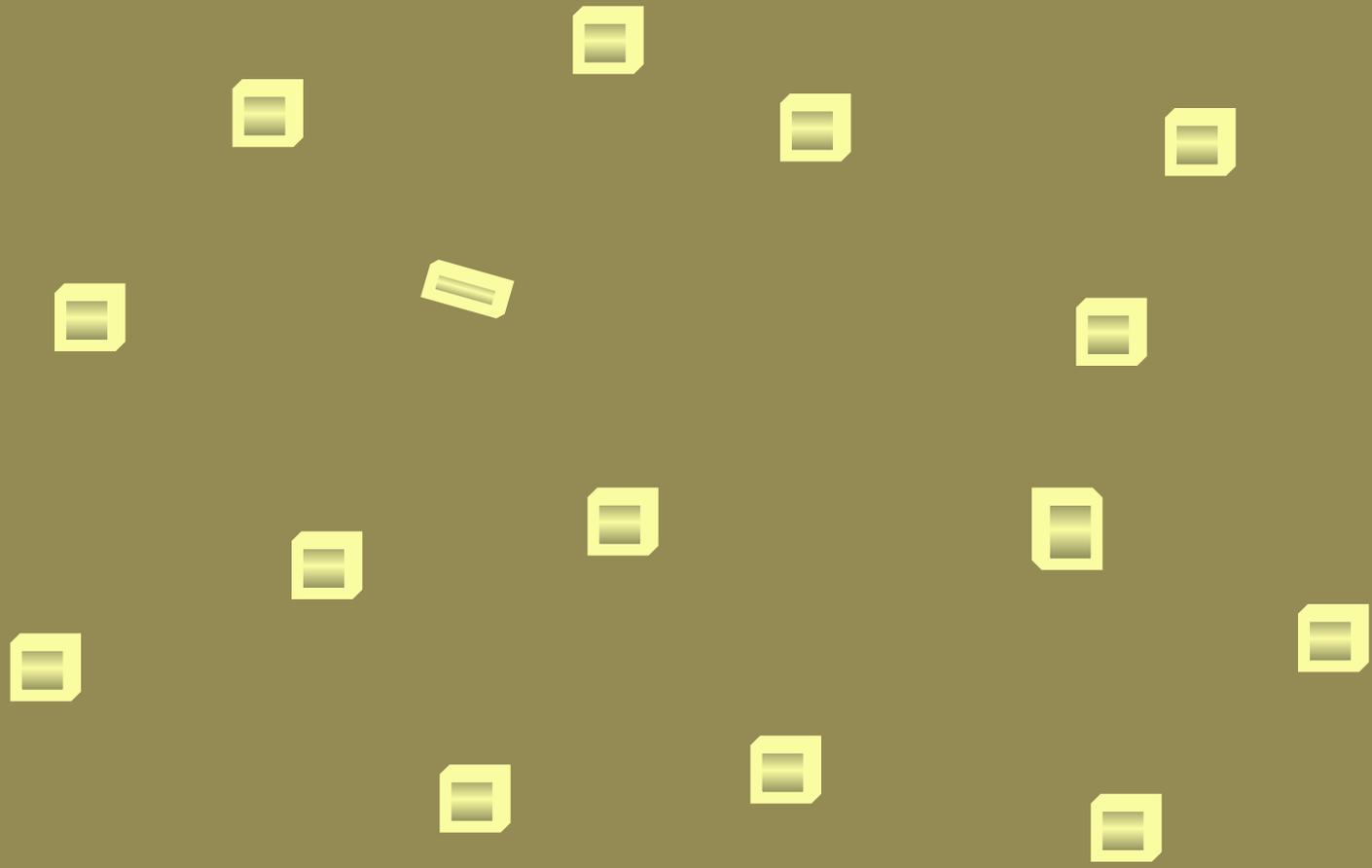
система Т/Ж



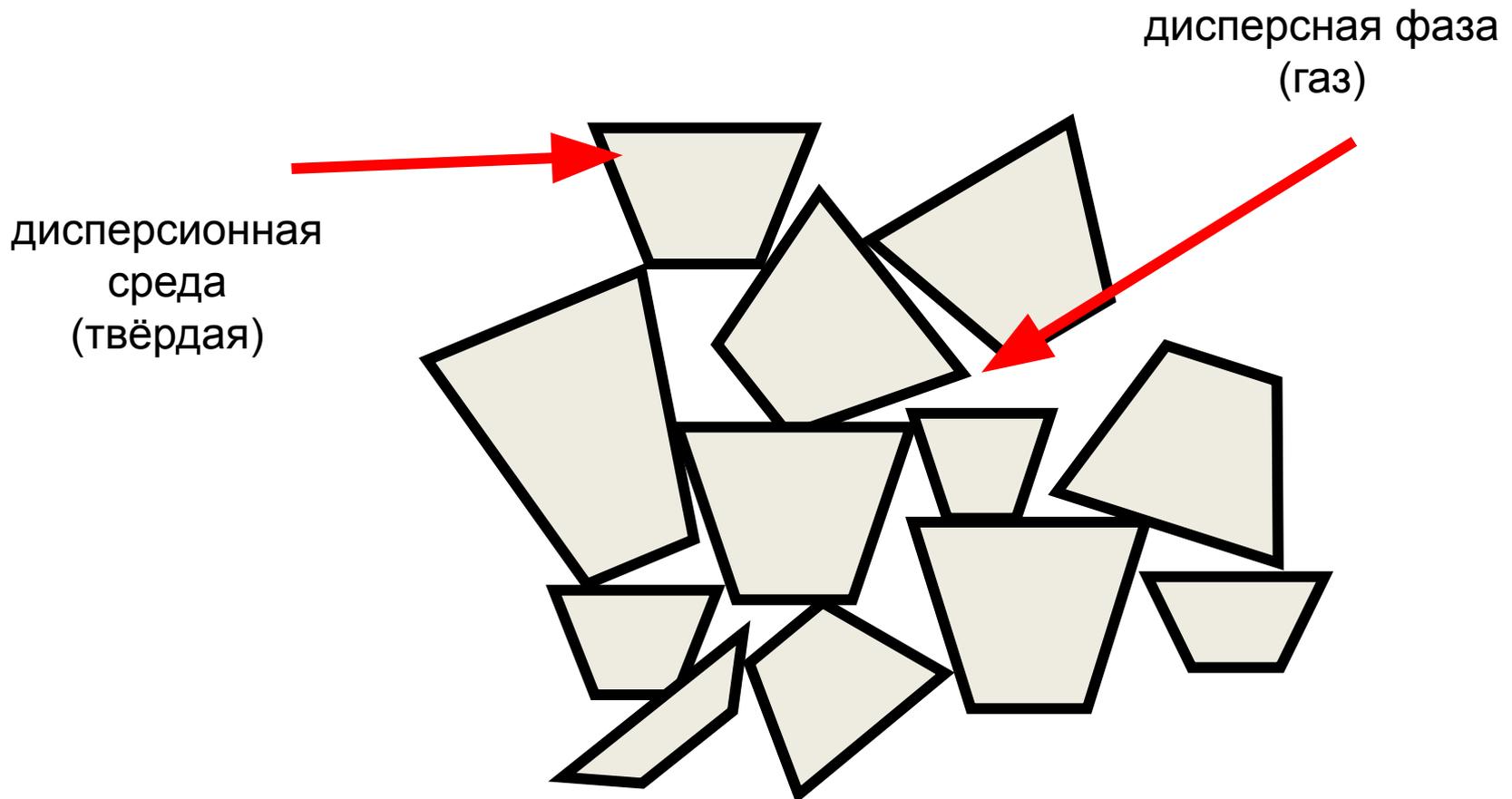
дисперсная фаза (твердая)

дисперсионная среда (жидкая)

Золь золота



Порошки это системы Г/Т



Классификация по концентрации дисперсной фазы

ЭМУЛЬСИИ

Разбавленные
($C_d < 0.1\%$)

Концентрированны
ые
($0.1\% > C_d < 74\%$)

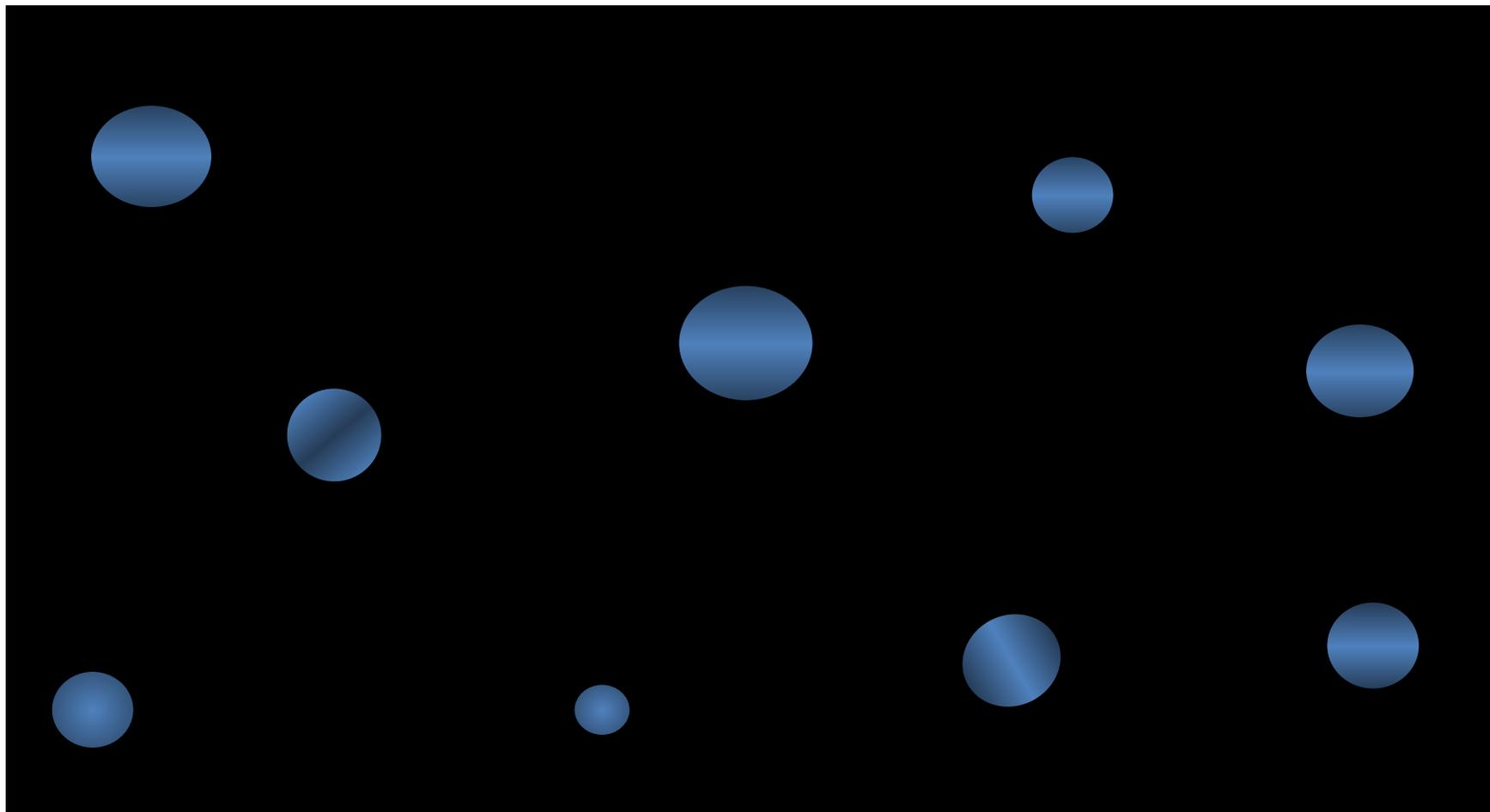
Высококонцентрированные
($C_d > 74\%$)

сок растений
сырая нефть

МОЛОКО
СЛИВКИ

сливочное масло

Нефть – разбавленная обратная эмульсия (В/М)



ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Два признака дисперсных систем

Гетерогенность

это *основная* или *качественная* характеристика дисперсных систем

Дисперсность

дополнительная или *количественная* характеристика дисперсных систем

Дисперсность (мера – удельная поверхность $S_{уд}$)

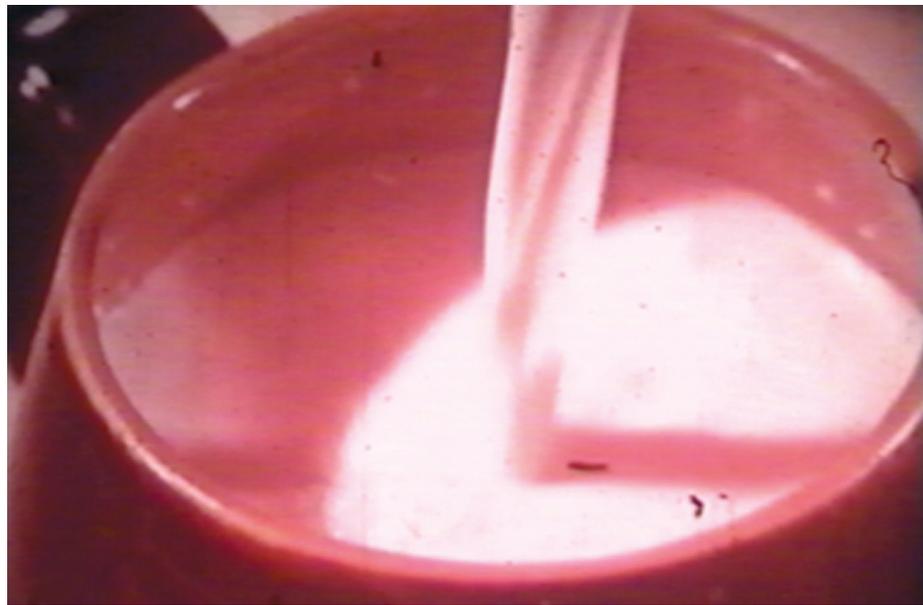
Удельная поверхность - это суммарная поверхность всех частиц в единице объема или единице массы вещества.

Чем мельче частицы дисперсной фазы, тем больше удельная поверхность системы.

$$S_{уд} = \frac{S}{V}, \left[\frac{м^2}{м^3} \right] = [м^{-1}] \quad (3);$$

$$S_{уд} = \frac{S}{m} \left[\frac{м^2}{кг} \right] \quad (4);$$

где S – общая поверхность между фазами; V – объем дисперсной фазы; ρ – плотность дисперсной фазы



1) Трёхмерные (частицы)

Куб

$$S_{y\partial} = \frac{N6l^2}{Nl^3} = \frac{6}{l}$$

$$S = 6l^2$$

$$V = l^3$$

где l – длина ребра куба;
 N – число частиц в системе.

Шар

$$S_{y\partial} = \frac{N \cdot 4\pi r^2}{N \cdot \frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{l},$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3,$$

$$S = 4\pi r^2$$

где r – радиус шара;
 N – число частиц в системе.

Таким образом в обоих случаях:

$$S_{y\partial} = \frac{6}{l} = 6D \quad (3')$$

$$m = V \cdot \rho \Rightarrow S_{y\partial} = \frac{S}{m} = \frac{S}{V \cdot \rho} = \frac{6}{l\rho}, \Rightarrow S_{y\partial} = \frac{6}{l\rho}, \quad (4')$$

2) Двухмерные (поры, капилляры)

$$S_{\text{дв}} = \frac{\pi l L \cdot 4}{\pi l^2 L} = \frac{4}{l} = 4D$$

где r – радиус,
 l – диаметр,
 L – длина капилляра

$$S = 2\pi r L = \pi l L$$

$$V = \pi r^2 L = \frac{\pi l^2}{4} L$$

3) Одномерные (пленки, мембраны)

$$S_{\text{од}} = \frac{2Lh}{Lhl} = \frac{2}{l} = 2D$$

где L – длина,
 h – высота,
 l – толщина пленки

$$S = 2Lh$$

$$V = Lhl$$

В общем случае:

$$S_{\text{уд}} = KD \quad (5);$$

- $K = 6$ - трехмерные (частицы)
- $K = 4$ - двухмерные (поры, капилляры)
- $K = 2$ - одномерные (пленки, мембраны)

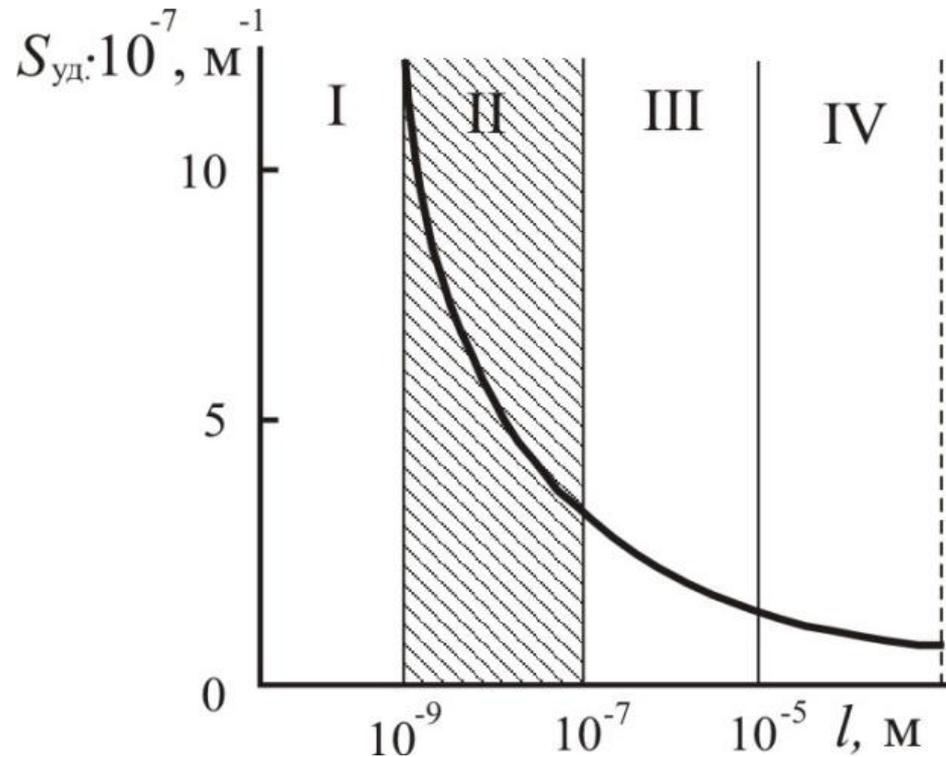
1 см³ вещества

$$l = 1 \text{ см}, \quad S_{\text{уд}} = 6 \text{ см}^2/\text{см}^3;$$

$$l = 10^{-1} \text{ см}, \quad S_{\text{уд}} = 6 \cdot 10^1 = 60 \text{ см}^2/\text{см}^3;$$

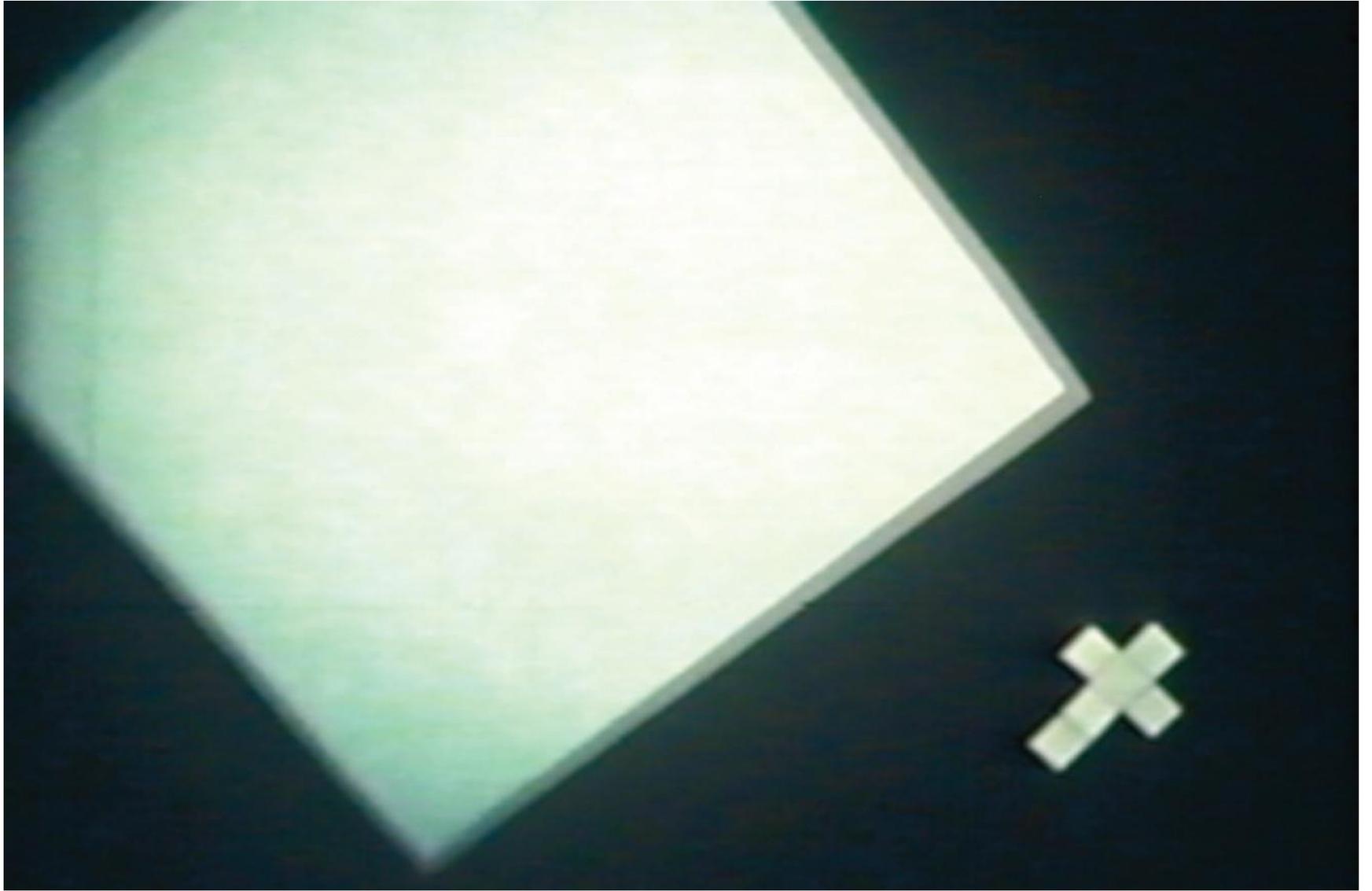
$$l = 10^{-5} \text{ см}, \quad S_{\text{уд}} = 6 \cdot 10^5 \text{ см}^2 = 60 \text{ м}^2/\text{см}^3;$$

$$l = 10^{-7} \text{ см}, \quad S_{\text{уд}} = 6 \cdot 10^7 \text{ см}^2 = 6000 \text{ м}^2/\text{см}^3.$$



Зависимость удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ от линейного размера частиц l в системах:

I – молекулярнодисперсной; II – ультрамикро-гетерогенной (коллоидная или наносистема); III – микрогетерогенной; IV – грубодисперсной



КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

ПО РАЗМЕРАМ ЧАСТИЦ (ДИСПЕРСНОСТИ)

ДИСПЕРСНОСТЬ			
Молекулярная	Высокая или ультрамикрогетерогенная	Микрогетерогенная	Грубая
$l=10^{-10}-10^{-9}$ м	$l=10^{-9}-10^{-7}$ м	$l=10^{-7}-10^{-5}$ м	$l>10^{-5}$ м
<p>Истинные растворы – гомогенные системы, не имеющие поверхности раздела.</p> $S_{уд} = 0$	<p>Ультрамикрогетерогенные, нано- или коллоидные системы с высокоразвитой поверхностью раздела.</p> <p>Золи: твердые золи, лиозоли, аэрозоли.</p> $S_{уд} \approx 1000 \text{ м}^2/\text{г}$	<p>Микрогетерогенные системы с меньшей поверхностью раздела ($S_{уд} \approx 1 \text{ м}^2/\text{г}$).</p> <p>Суспензии, эмульсии, пены, порошки, имеющие большое значение в химической, пищевой и других технологиях</p>	<p>Грубодисперсные – наиболее распространенные системы.</p> <p>Строительные материалы (песок, щебень, бетон); продукты питания – крупы, сахарный песок, растворы крахмала и т. д.</p>
Изучаются в курсе физической химии	Изучаются в курсе "Поверхностные явления и дисперсные системы« (пример: мука, сахар, цемент)		

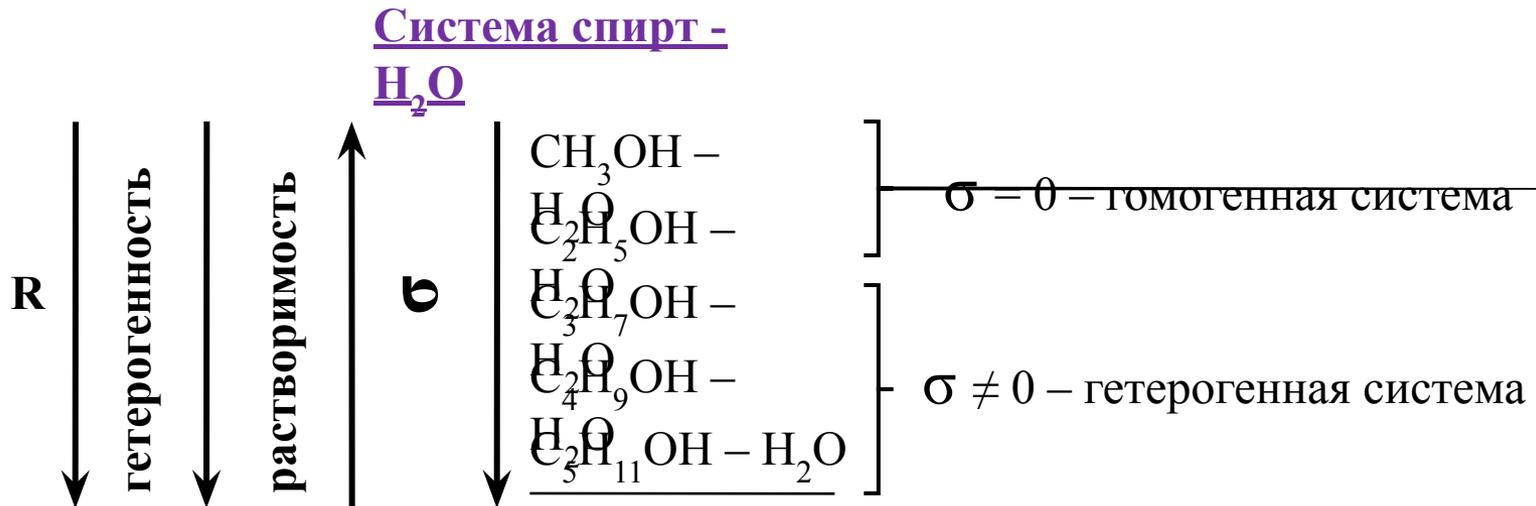
Гетерогенность (мера - удельная поверхностная энергия G_{Sud})

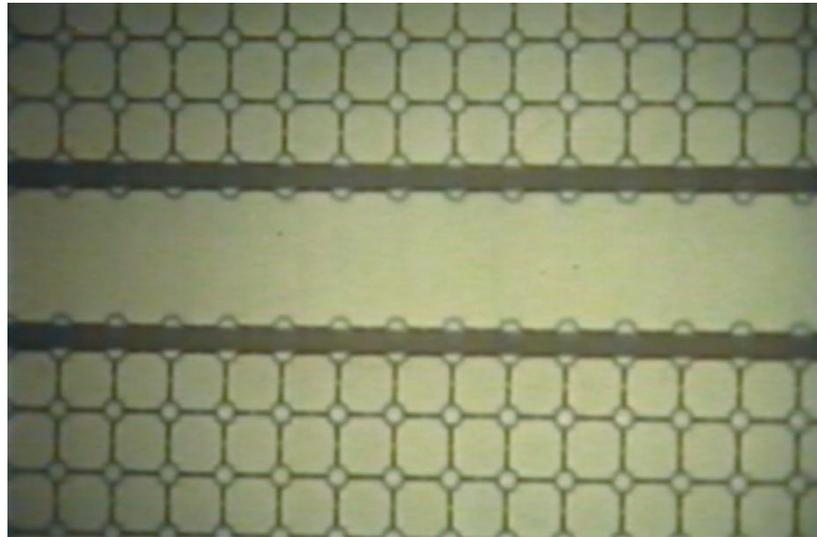
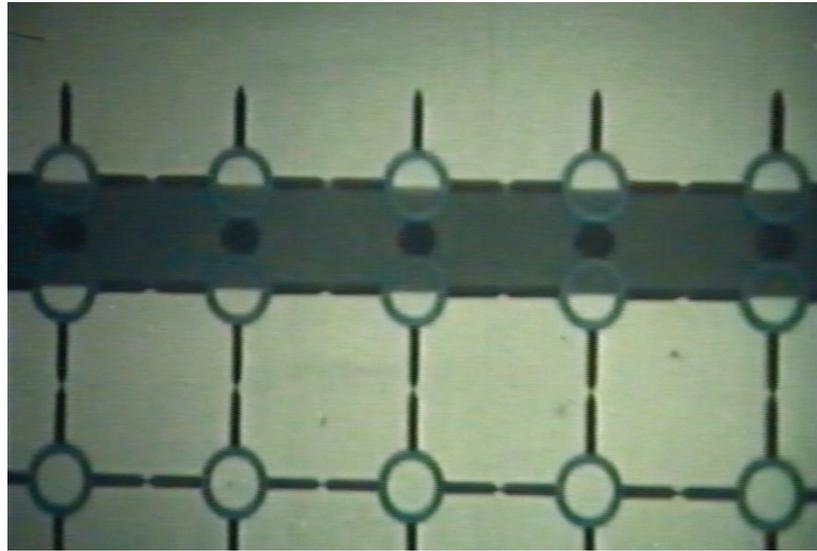
Общая поверхностная энергия G_S :

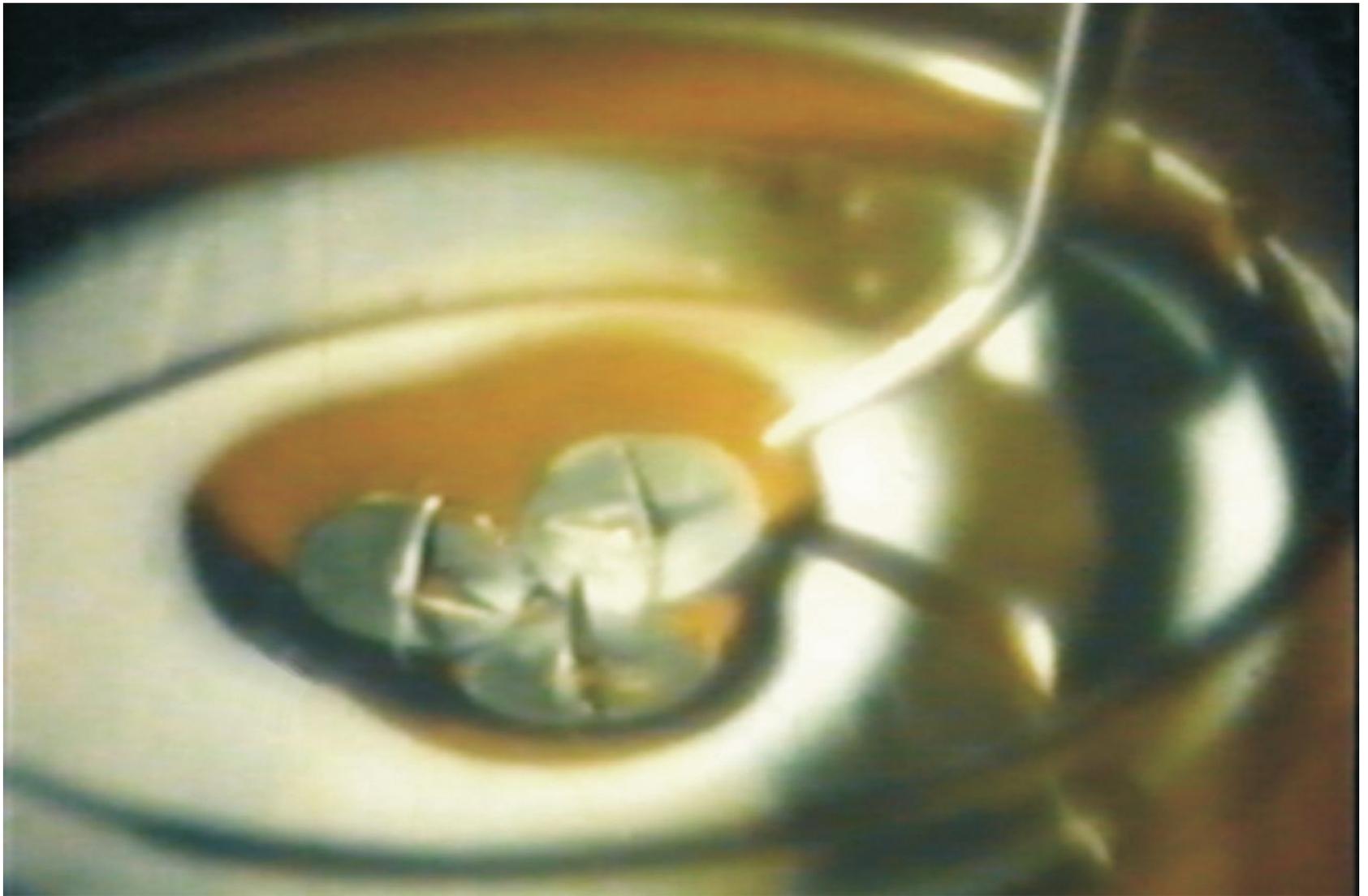
$$G_S = G_{Sud} \cdot S;$$

$G_{Sud} = \sigma$ (поверхностное натяжение) :

$$G_S = \sigma \cdot S$$





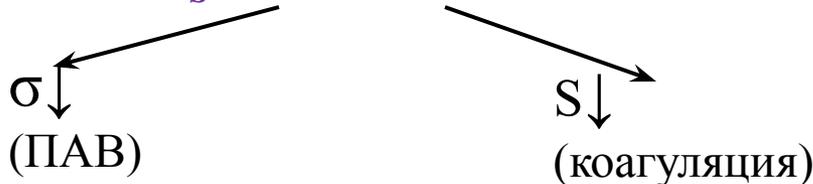


$$G_S \uparrow = \sigma \cdot S \uparrow$$

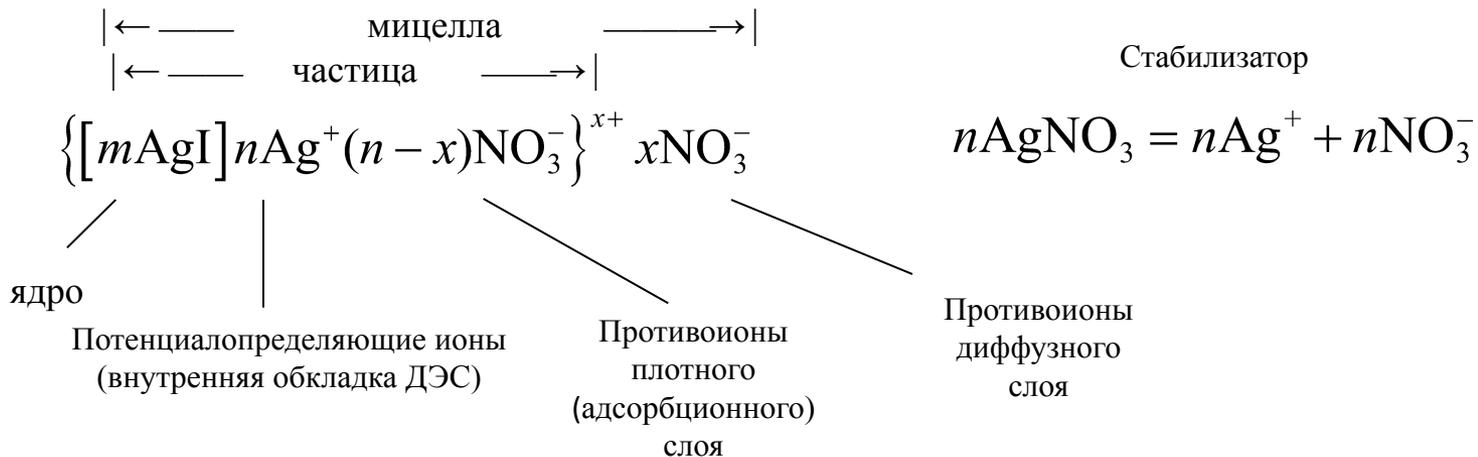


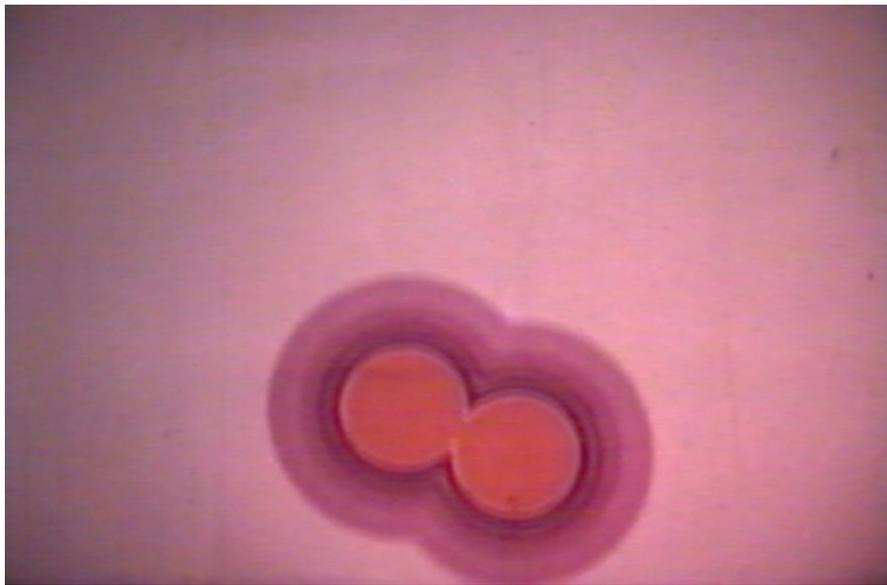
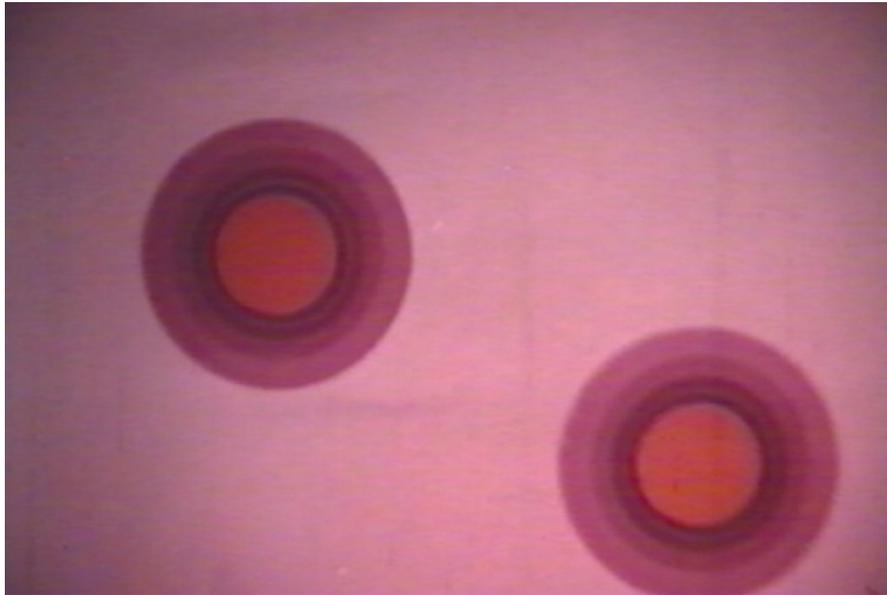
Термодинамическая неустойчивость системы

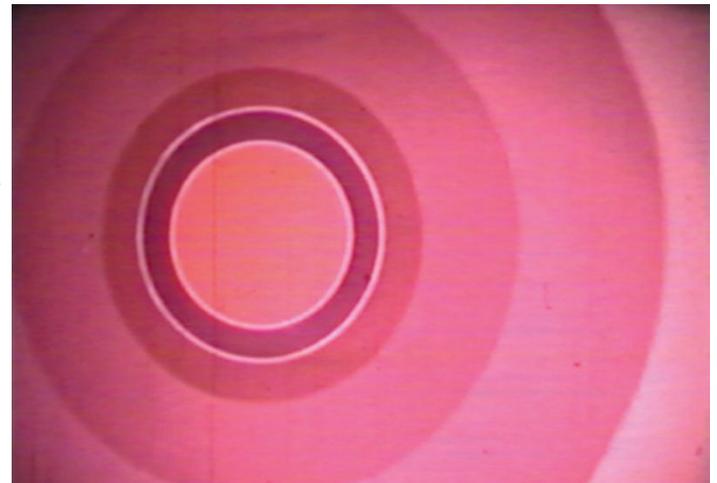
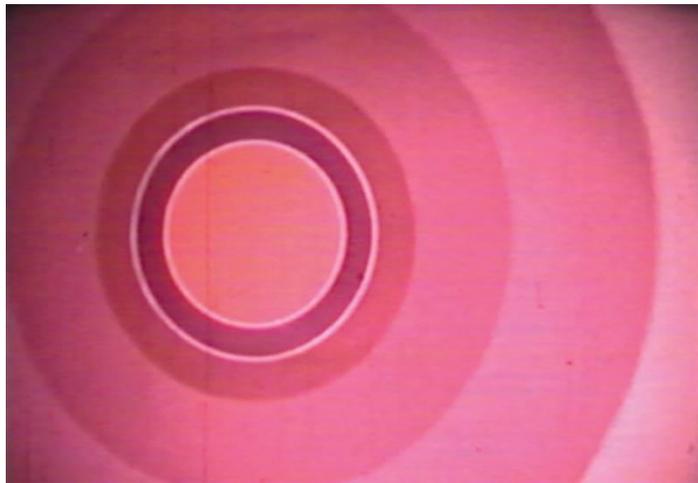
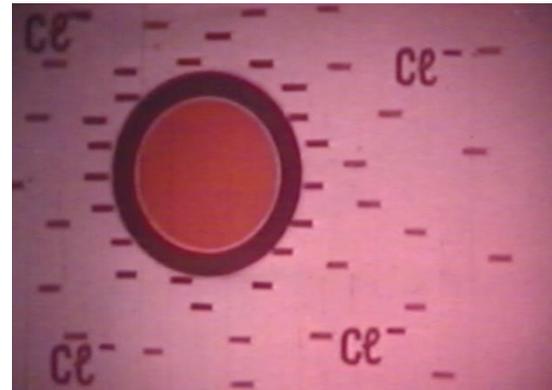
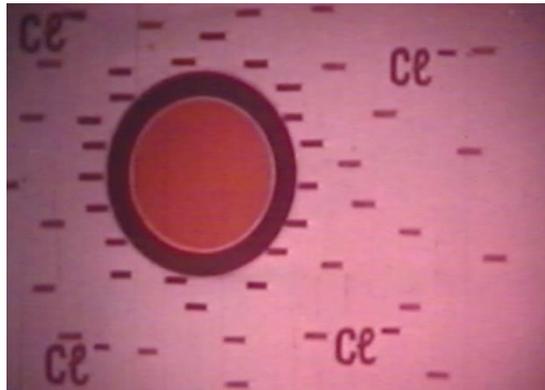
$(G_S \downarrow \text{самопроизвольно})$

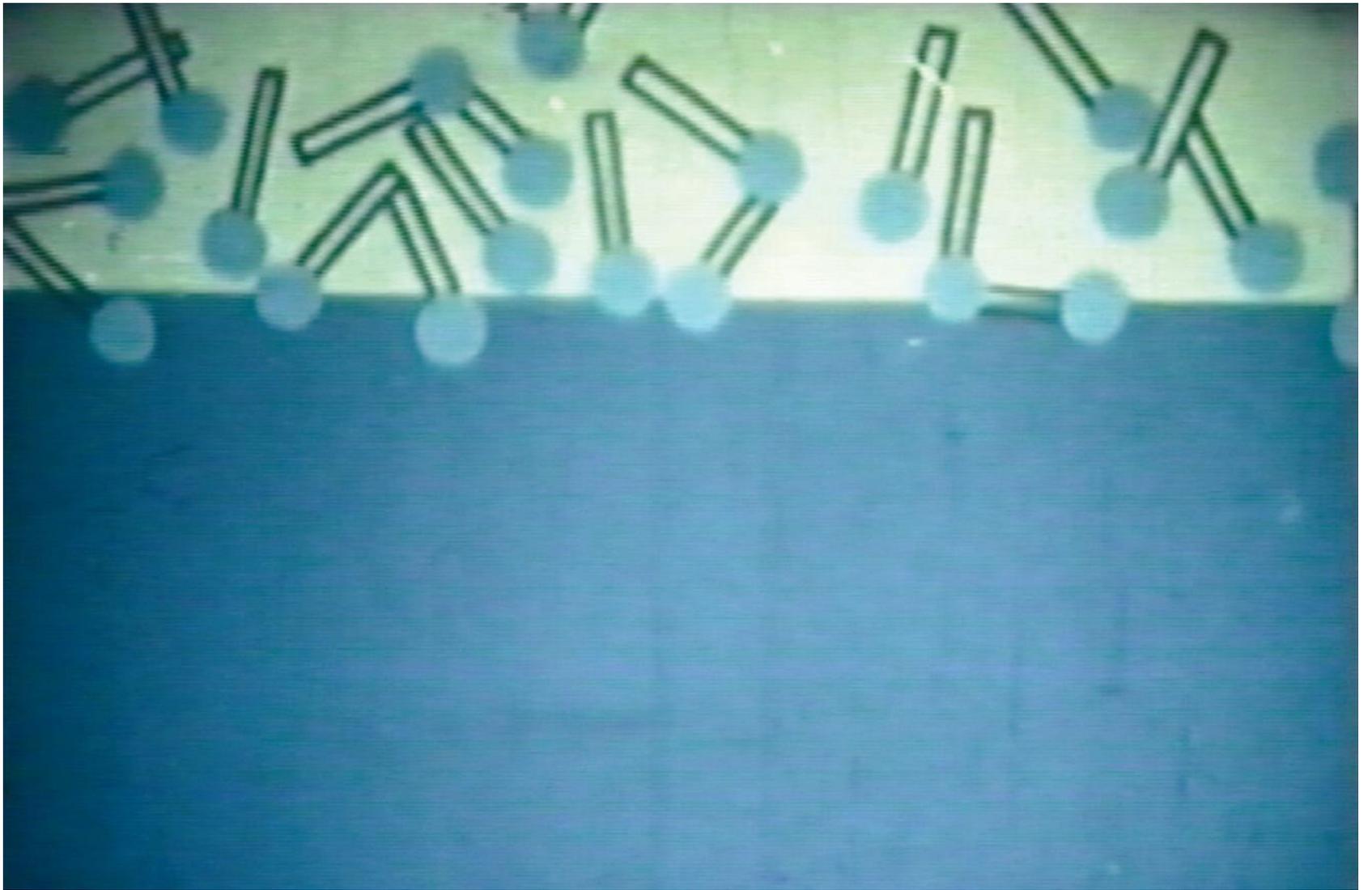


Стабилизатор \rightarrow образование ДЭС









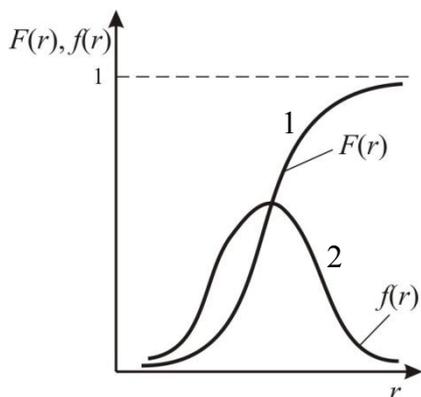
КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

ПО СООТНОШЕНИЮ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ



Монодисперсные системы - это системы состоящие из частиц одного размера

Полидисперсные системы - это системы состоящие из частиц различных размеров



Интегральная (накопительная) функция распределения — это доля параметра системы, приходящаяся на частицы $r \leq r_i$ (или $r \geq r_i$). Параметрами могут быть число частиц n , поверхность — S , объем — V , масса — Q . (Кривая — 1)

Дифференциальная функция распределения — это доля параметра системы в заданных интервалах радиусов от их общего количества. (Кривая — 2), r — эквивалентный радиус.

МЕТОДЫ ДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА

седиментация
(осаждение)

турбидиметрический

оптическая
микроскопия

КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

ПО ХАРАКТЕРУ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ)



Для лиофильных систем характерно **сильное межмолекулярное взаимодействие** дисперсной фазы и дисперсионной среды. Это приводит к образованию сольватных оболочек вокруг частиц дисперсной фазы и снижению свободной поверхностной энергии.

В лиофобных системах наблюдается **слабое взаимодействие** дисперсной фазы и дисперсионной среды. В них связи на границе раздела не скомпенсированы и имеется большой избыток свободной поверхностной энергии.

КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

ПО КИНЕТИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ



СВОБОДНОДИСПЕРСНЫЕ
(бесструктурные)
системы

СВЯЗНОДИСПЕРСНЫЕ
(структурированные)
системы

I класс – **свободнодисперсные системы**, в них частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно передвигаться в дисперсионной среде.

II класс – **связнодисперсные системы**, где частицы связаны друг с другом, образуя пространственные сетки (структуры). В таких системах частицы дисперсной фазы не способны свободно перемещаться, а могут совершать только колебательные движения.