

Волгоградский Государственный Медицинский Университет  
Кафедра химии

# Дисперсные системы

Классификация, получение и свойства. Устойчивость  
дисперсных систем.

# Коллоидная химия

**Коллоидная химия** – самостоятельный раздел физической химии в котором изучают дисперсные системы и методы их исследования.

**Поверхностные явления** – совокупность явлений, связанных с физическими особенностями границ раздела между соприкасающимися фазами.

**Дисперсные системы** – гетерогенные системы, в которых одна из фаз находится в дисперсном (раздробленном состоянии).

## Дисперсная система

Дисперсная фаза  
(раздробленная часть  
дисперсной системы)

Дисперсионная среда  
(непрерывная часть  
дисперсной системы)

## Меры дисперсности

**Поперечный размер частицы ( $a$ )** – диаметр для сферических частиц ( $d$ ) и длина ребра для кубических частиц ( $l$ ).

**Дисперсность ( $D$ )** – величина, обратная поперечному размеру частицы:  $D=1/a$ .

**Удельная поверхность ( $S_{y\partial}$ )** – межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема или массы дисперсной фазы:

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.ф}}{\sum V_{\partial.ф}}$$

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.ф}}{m_{\partial.ф}}$$

Частицы сферической формы	$S_{y\partial} = 6 / d = 6D$
Частицы цилиндрической формы	$S_{y\partial} = 4 / d = 4D$
Частицы кубической формы	$S_{y\partial} = 6 / l = 6D$



# Классификация по агрегатному состоянию

## Дисперсная среда: газ

- Дисперсная фаза – **газ**:  
Всегда гомогенная смесь  
(воздух, природный газ)



- Дисперсная фаза – **жидкость**:  
туман, попутный газ с  
капельками нефти, **аэрозоли  
жидких лекарств**.

- Дисперсная фаза – **твердое  
вещество**:

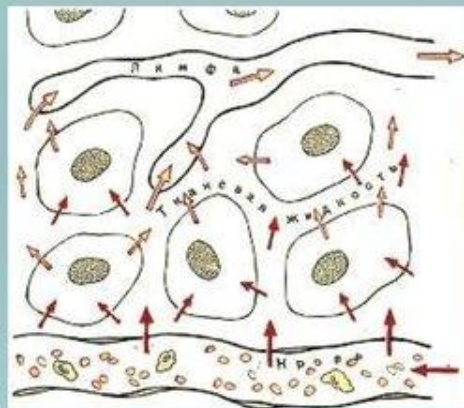
Пыли в воздухе, дымы, смог,  
песчаные бури, **порошки,  
аэрозоли твердых лекарств**.



# Дисперсная среда: жидкость

- Дисперсная фаза – газ:

Шипучие напитки, пены, газовые эмульсии.

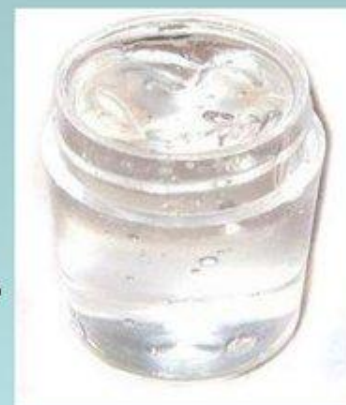


- Дисперсная фаза – **жидкость**:

**Эмульсии**: нефть, крем, молоко; жидкие среды организма, жидкое содержимое клеток.

- Дисперсная фаза – **твердое вещество**:

Золи, гели, пасты, **суспензии**.  
Строительные растворы.





## Дисперсная среда: твердое вещество

- Дисперсная фаза – газ:

Почва, текстильные ткани, кирпич и керамика, пемза, силикагель.



- Дисперсная фаза – жидкость:

Влажная почва, медицинские и косметические средства-гели.

- Дисперсная фаза – твердое вещество:

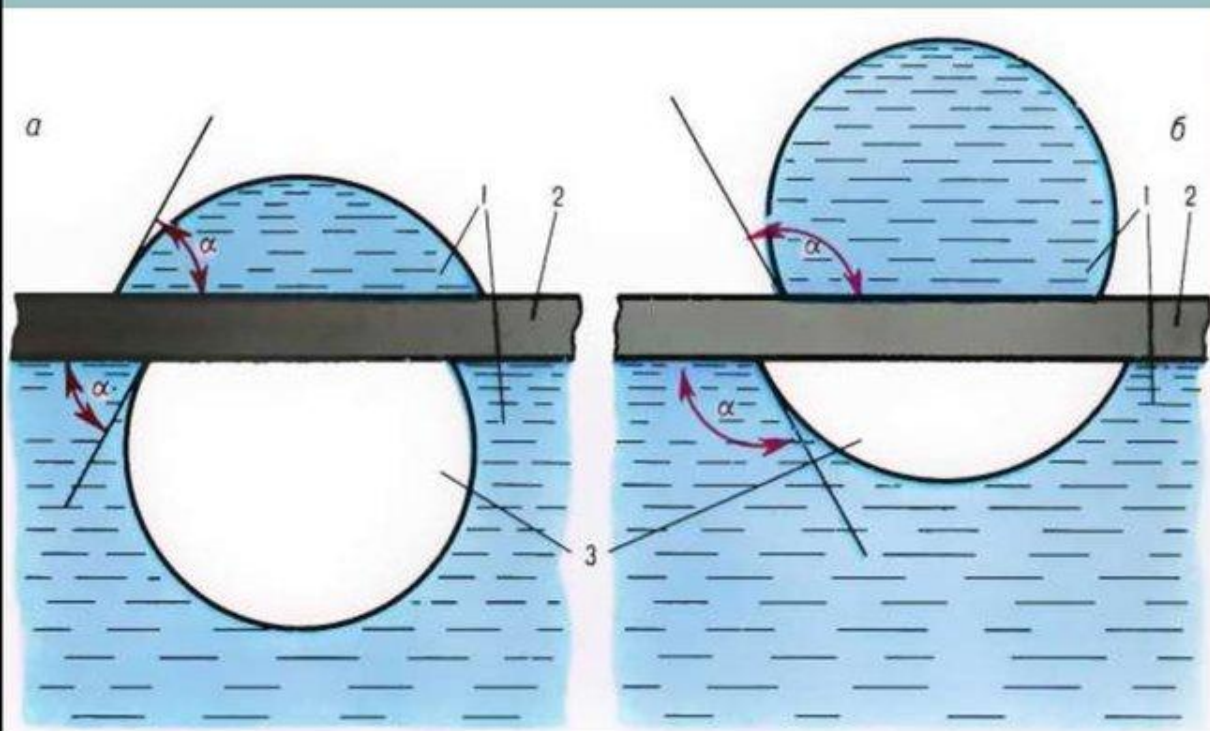
Горные породы, цветные стекла, некоторые сплавы.



# Классификация по степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой

**Лиофильные (если дисперсионная среда вода – гидрофильные).** Системы в которых сильно выражено взаимодействие частиц дисперсной фазы с растворителем.

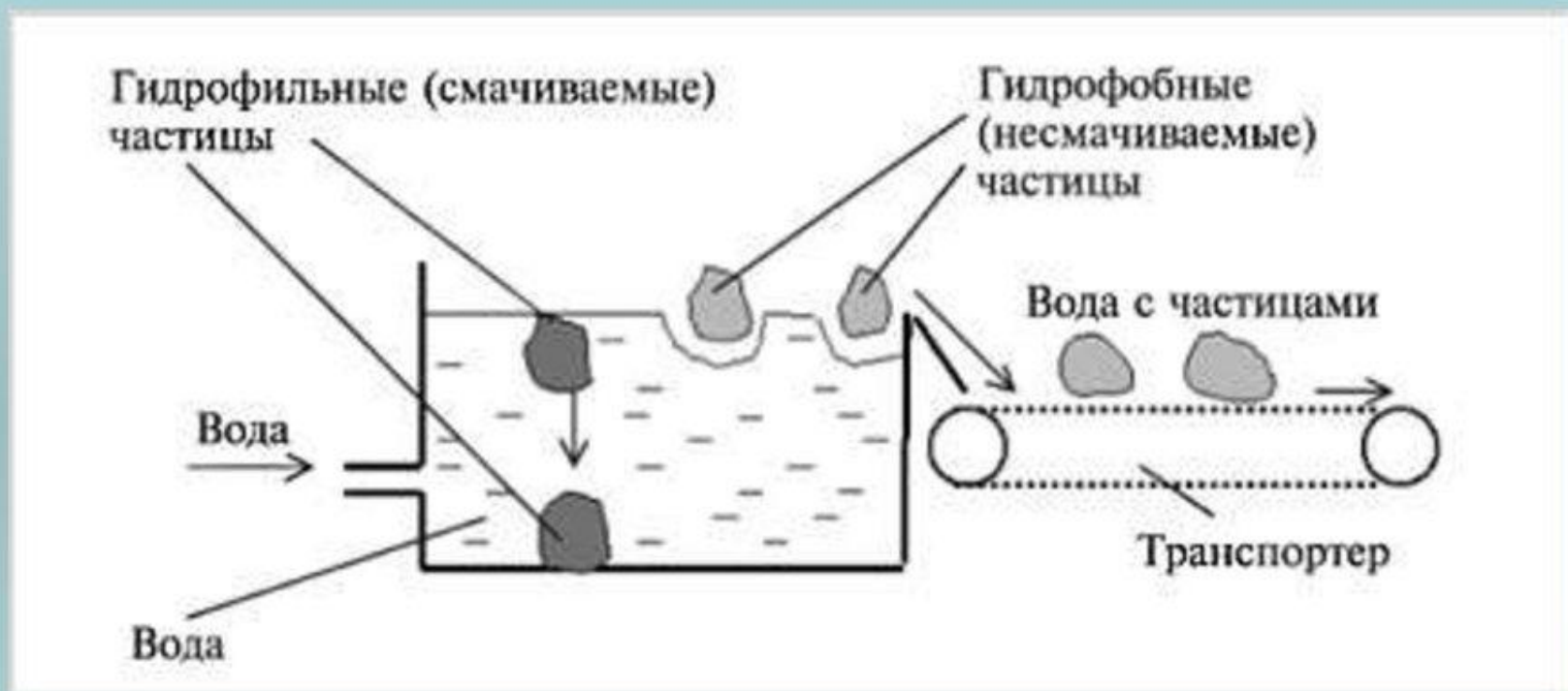
**Лиофобные (гидрофобные).** Дисперсная фаза слабо взаимодействует с дисперсионной средой.



Гидрофильная (а) и гидрофобная (б) поверхности в трёхфазной системе вода - твёрдое тело - воздух; 1 - вода; 2 - твёрдое тело; 3 - воздух;  $\alpha$  - краевой угол смачивания.



## *Классификация по степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой*



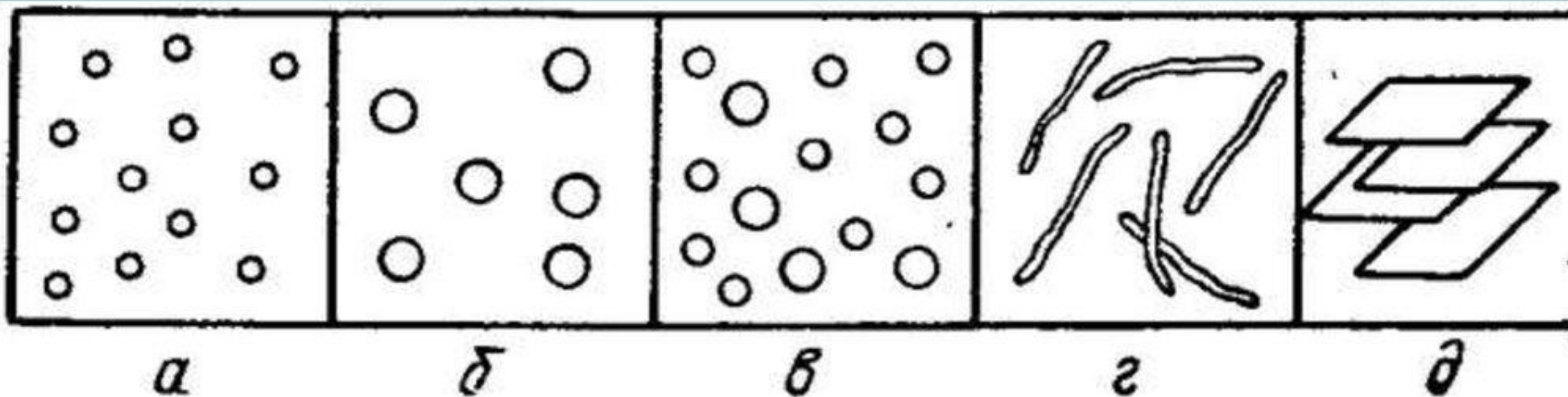
***Разделение частиц несмачиваемых и смачиваемых минералов***



В современной классификации дисперсных систем различают 2 основные группы: свободнодисперсные системы и связнодисперсные системы:

**Свободнодисперсные системы.** Эти системы характеризуются отсутствием взаимодействия между частицами дисперсной фазы, благодаря чему они могут свободно перемещаться друг относительно друга под влиянием теплового движения или силы тяжести.

Корпускулярно- (а-в), волокнисто- (г) и пленочно-дисперсные (д) системы:





**Связнодисперсные системы.** Эти системы состоят из мелких частиц твердых тел, соприкасающихся друг с другом и спаянных в точках соприкосновения за счет молекулярных сил, образуя в дисперсионной среде своеобразные пространственные сетки и каркасы.





## Особенности коллоидных систем

### 1. Избыточная поверхностная энергия $G^S$

$$G^S = \sigma \cdot S$$

При увеличении дисперсности увеличивается удельная поверхность частиц дисперсной фазы, большая часть всех молекул или атомов находится на поверхности раздела фаз в несимметричном силовом поле, что приводит к возникновению избыточной поверхностной энергии.

### 2. Термодинамическая неустойчивость

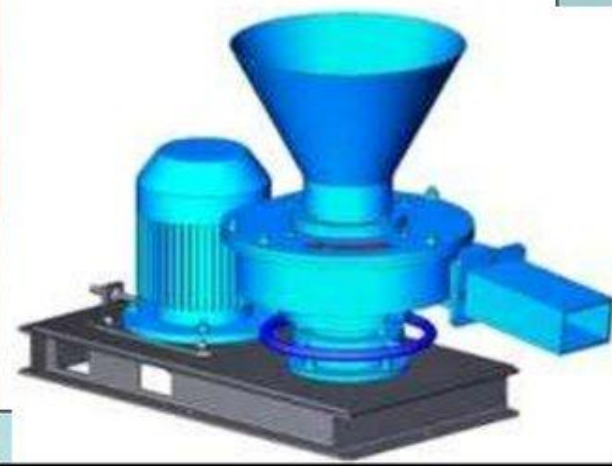
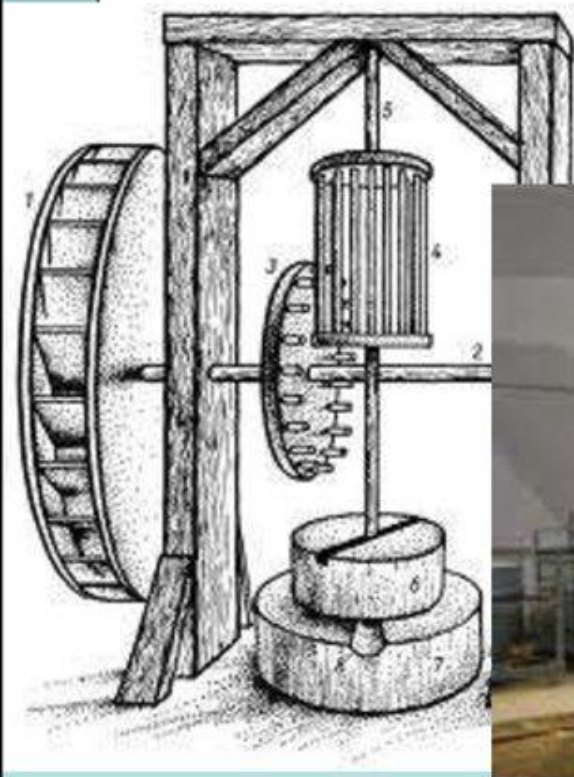
### 3. Невоспроизводимость (индивидуальность)

### 4. Способность к структурообразованию

# Получение дисперсных систем

## Диспергационные методы

-измельчение крупных образцов вещества до частиц дисперсных размеров (для этого используют дробилки, жернова, мельницы);





# Получение дисперсных систем

## Диспергационные методы

**-при этом происходит накопление свободной поверхностной энергии;**

**-химический состав и агрегатное состояние вещества не меняется;**

**-затрачивается внешняя работа;**

**-используют для получения грубодисперсных систем – производство цемента, измельчении руд полезных ископаемых, помол муки.**

# Коллоидные мельницы

*Позволяют достигать более тонкого измельчения*

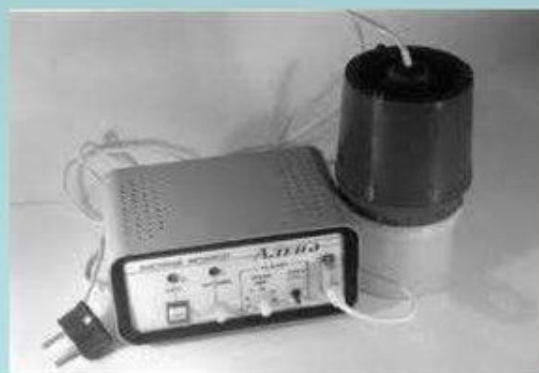




## **Ультразвуковое диспергирование**

**Ультразвуковые волны с частотой от 20 тысяч до 1 млн. колебаний в секунду получают с помощью пьезоэлектрических осцилляторов.**

**Взвесь грубодисперсного вещества, подлежащего раздроблению, под действием ультразвуковых волн размельчается до коллоидного состояния.**



## Электрическое диспергирование

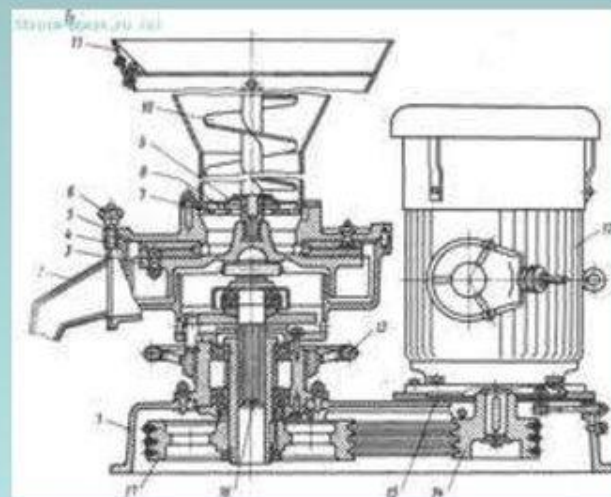


Через какую-либо дисперсионную среду пропускают электрический ток между электродами, изготовленными из материала, коллоидный раствор которого хотят получить – один электрод распыляется.<sup>17</sup>



# Электрогидравлический удар

Новый способ  
получения  
дисперсных систем,  
обеспечивающий  
высокую степень  
дисперсности при  
минимальных  
затратах времени



Для облегчения диспергирования используют *понижители твердости* (электролиты, эмульсии, ПАВ и др.)

Понижители твердости составляют 0,1 % от общей массы измельчаемых веществ и при этом снижают энергозатраты на получение дисперсных систем более чем в два раза.

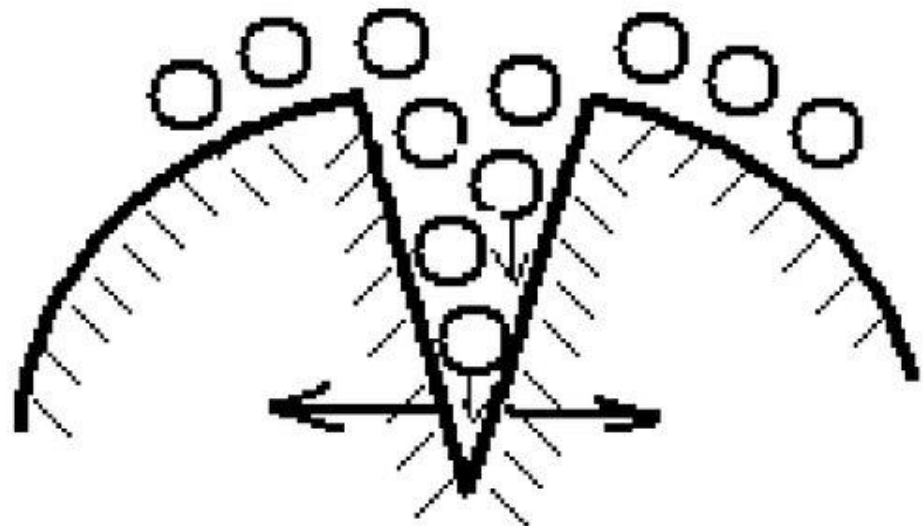




# Интенсификация диспергирования

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ВВЕДЕНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ИОНОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ, ТАКЖЕ, ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БОЛЕЕ УСТОЙЧИВЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

Механизм действия заключается в образовании на границе раздела частица-среда адсорбционных слоев ионного или молекулярного типа, которые препятствуют слипанию раздробленных частиц и выпадению их в осадок.



## ***Конденсационные методы***

- основаны на ассоциации молекул в агрегаты из истинных растворов;
- используют для получения высокодисперсных систем;
- не требуют затраты внешней работы;
- появление новой фазы происходит при пересыщении среды.



## ***Физические конденсационные методы***

***1. Метод конденсации из паров*** – образование тумана в газовой фазе при понижении температуры.

Образование тумана, облаков, производство  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

***2. Метод замены растворителя*** – раствор вещества приливают к жидкости, в которой это вещество практически не растворимо.

Получение гидрозолей серы, холестерина, канифоли и др.

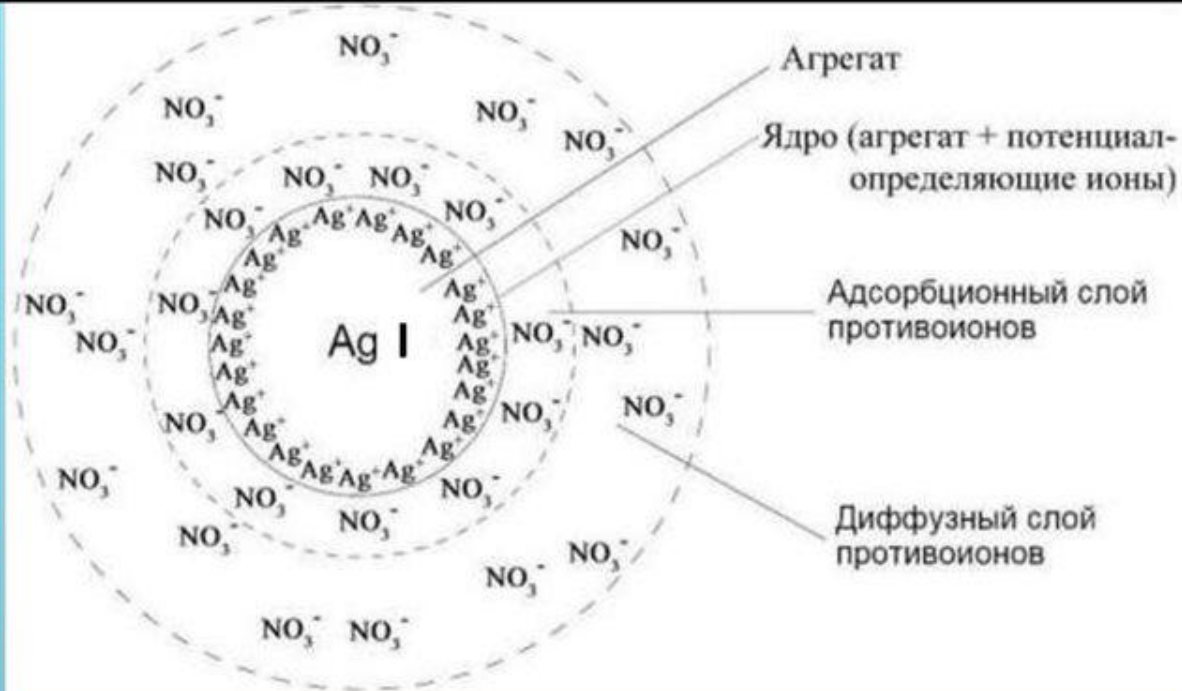
# СТРОЕНИЕ КОЛЛОИДНОЙ МИЦЕЛЛЫ

*Согласно общепринятой мицеллярной теории строения коллоидных растворов, золь состоит из 2-х частей:*

- Мицелла – структурная коллоидная единица (частица дисперсной фазы), окруженная двойным электрическим слоем.
- Интермицеллярная жидкость – дисперсионная среда, разделяющая мицеллы, в которой растворены электролиты, неэлектролиты и ПАВ.



При избытке одного из реагентов микрокристалл адсорбирует его ионы не образуя осадок. В результате этого микрокристалл приобретает заряд; ионы, сообщаящие ему этот заряд, называются *потенциалопределяющими*, а сам заряженный кристалл — *ядром мицеллы*.



Заряженное ядро притягивает из раствора ионы с противоположным зарядом — *противоионы*; на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой.

Некоторая часть противоионов адсорбируется на поверхности ядра, образуя т.н. *адсорбционный слой противоионов*; ядро вместе с адсорбированными на нем противоионами называют *коллоидной частицей* или *гранулой*. Остальные противоионы, число которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют *диффузный слой противоионов*; противоионы адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии динамического равновесия адсорбции — десорбции.

# Правило Панета-Фаянса

## Правило Фаянса-Пескова :

«На твердой поверхности агрегата в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

- входят в состав агрегата;
- способны достраивать кристаллическую решетку агрегата;
- образуют малорастворимое соединение с ионами агрегата;
- изоморфны с ионами агрегата.»

Определить знак заряда поверхности AgI(крист.) полученного по реакции:  
$$\text{AgNO}_3(\text{p}) + \text{KI}(\text{p}) = \text{AgI}(\text{крист.}) + \text{KNO}_3(\text{p})$$

а)  $n\text{AgNO}_3 = n\text{KI}$  : поверхность осадка не заряжена;

б)  $n\text{AgNO}_3 > n\text{KI}$  :

избыток  $\text{AgNO}_3 \Leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$



в)  $n\text{AgNO}_3 < n\text{KI}$  :

избыток  $\text{KI} \Leftrightarrow \text{K}^+ + \text{I}^-$





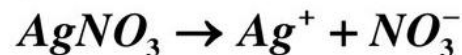
# СТРОЕНИЕ КОЛЛОИДНОЙ МИЦЕЛЛЫ

Строение мицеллы может быть рассмотрено лишь в первом приближении, т.к. она не имеет определенного состава. В настоящее время нет возможности учесть влияния на строение мицеллы всех процессов, обусловленных сложным ионно-молекулярным взаимодействием на поверхности раздела двух фаз в растворе

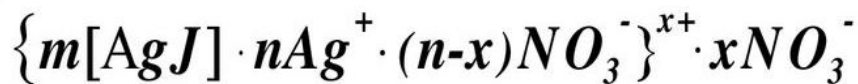
Пример 1:



$AgNO_3$  – электролит-стабилизатор



$Ag^+$  – ПОИ,  $NO_3^-$  – ПИ



агрегат	потенциал-	противоионы	противоионы
	определяющие ионы		

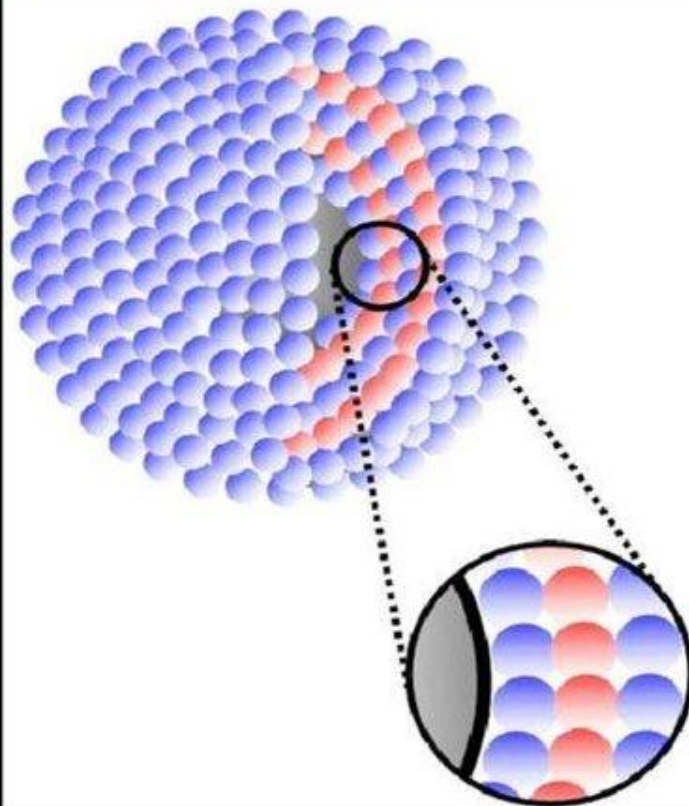
ядро

адсорбционный слой

диффузный слой

коллоидная частица (гранула)

мицелла



## ***Химические конденсационные методы***

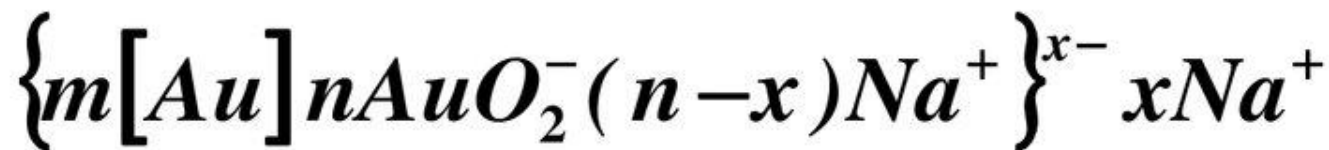
Методы основаны на образовании м.р.с. в результате протекания химических реакций.

### ***1. Реакции восстановления*** (получение золей Au, Ag, Pt).

Восстановление аурата натрия формальдегидом.



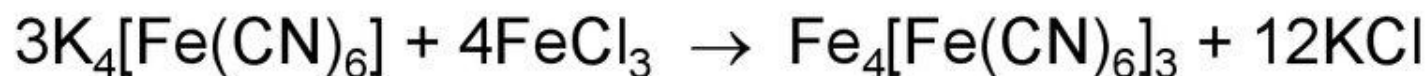
Строение мицеллы :



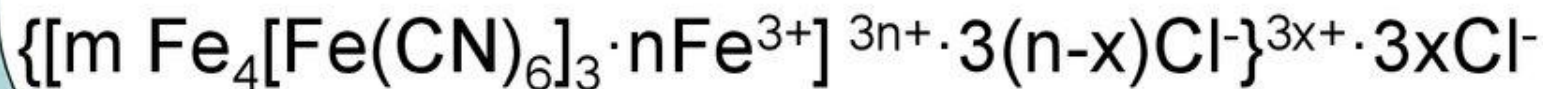


## 2. Реакции обмена.

Получение золя берлинской лазури.

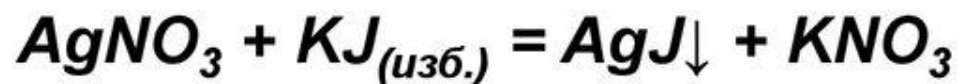


Строение мицеллы:

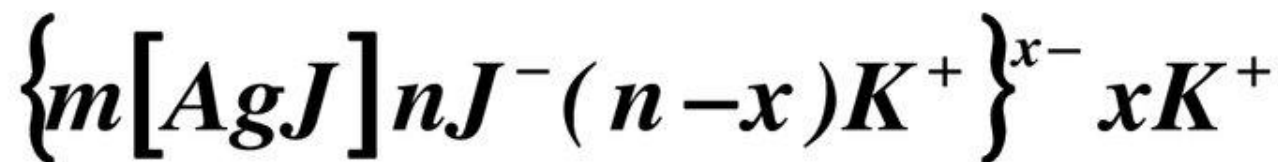


## 2. Реакции обмена.

Получение золя иодида серебра.



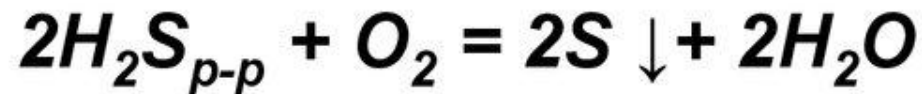
Строение мицеллы:



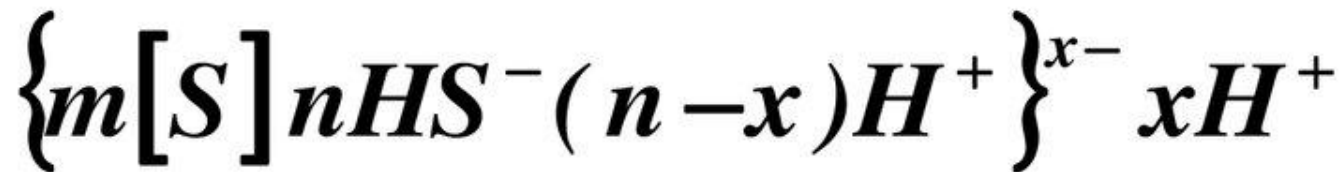


### 3. Реакции окисления

Образование золя серы.



Строение мицеллы:

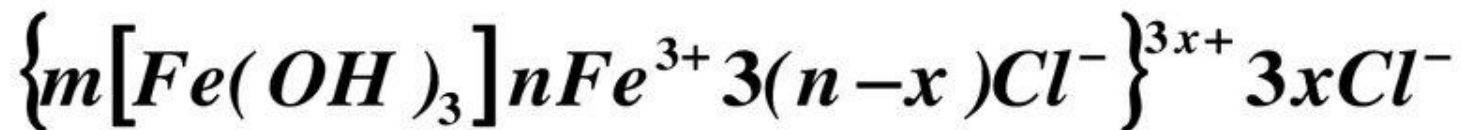


#### 4. Реакции гидролиза

Получение золя гидроксида железа.

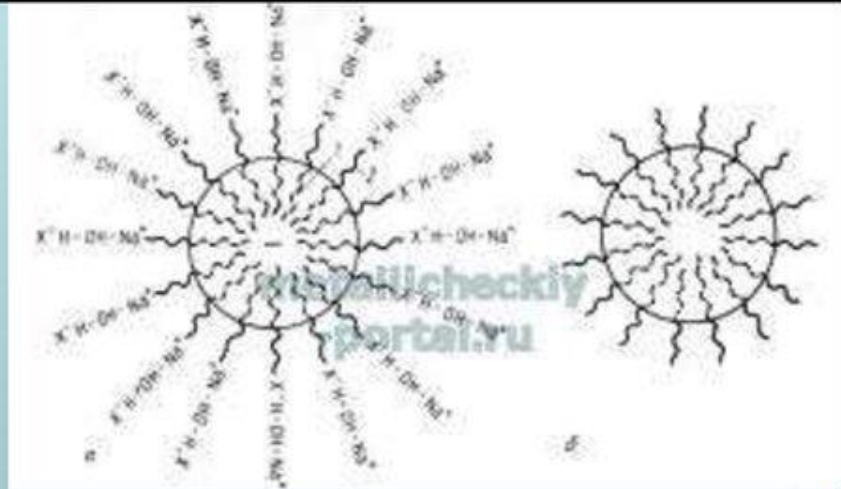


Строение мицеллы:





## 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 (растворами электролитов, ПАВ, растворителем).

## Непосредственная пептизация

действуем раствором ферум (III) хлорида. Ионы железа, адсорбируясь на поверхности частиц, сообщают им положительный заряд, одноименно заряженные частицы отталкиваются и переходят из осадка в раствор:

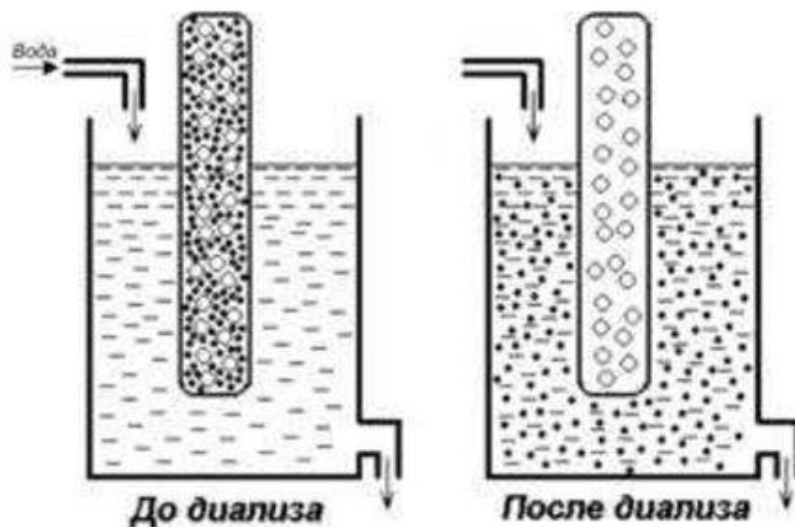




## Методы очистки дисперсных систем

Низкомолекулярные примеси (чужеродные электролиты) разрушают коллоидные системы.

**Диализ** – отделение золь от низкомолекулярных примесей с помощью полупроницаемой мембраны.



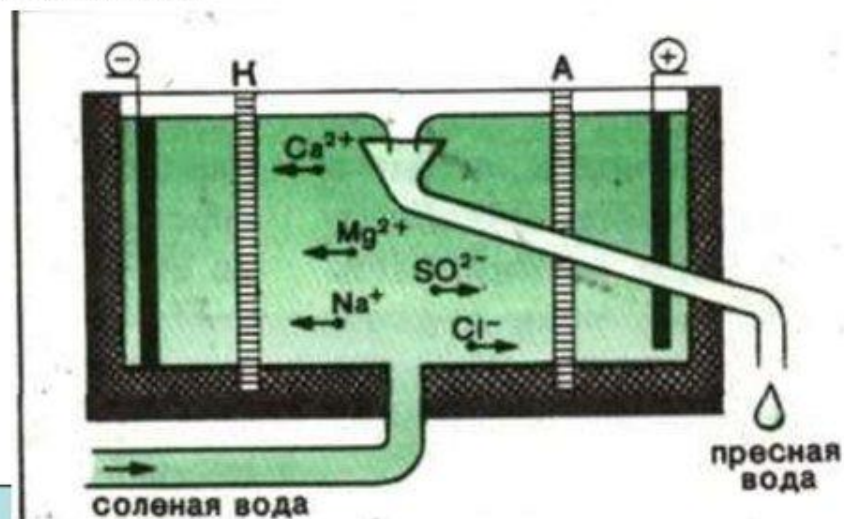
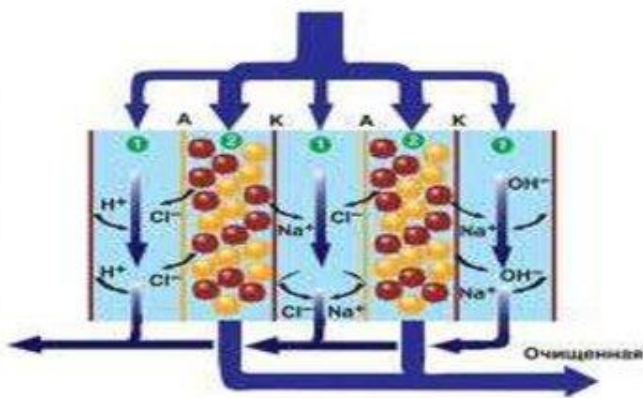
## Методы очистки дисперсных систем

Низкомолекулярные примеси (чужеродные электролиты) разрушают коллоидные системы.

**Электродиализ** – диализ, ускоренный внешним электрическим полем.

Опреснение методом электродиализа.

Под действием электрического тока ионы солей начинают двигаться: положительные – к катоду, а отрицательные к аноду





## Методы очистки дисперсных систем

Низкомолекулярные примеси (чужеродные электролиты) разрушают коллоидные системы.

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



# Броуновское движение

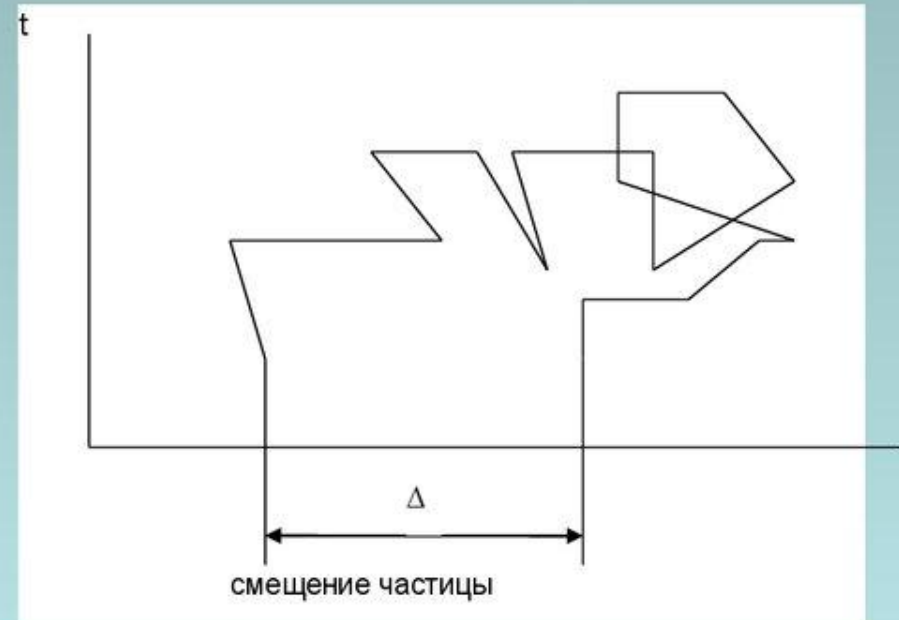
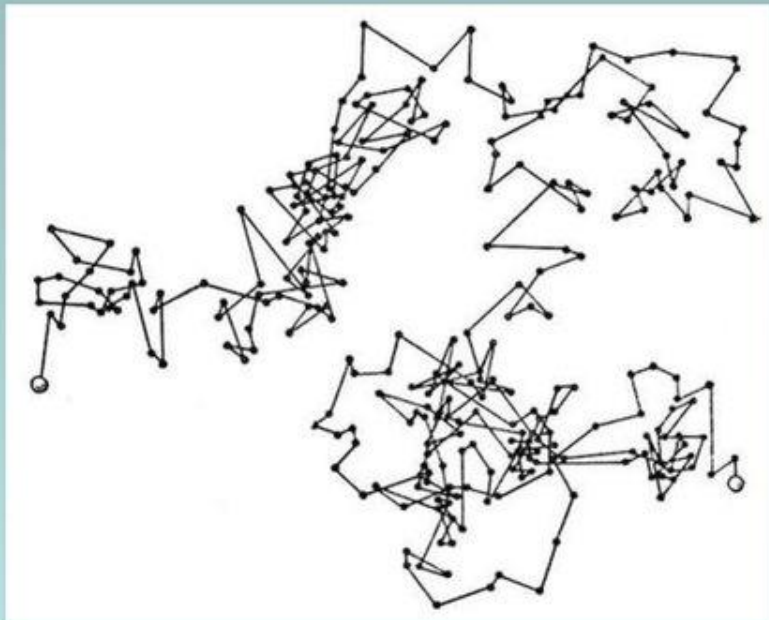
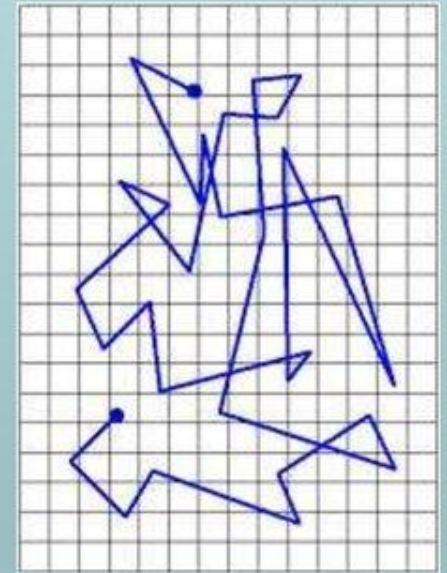


Коллоидные частицы по молекулярно-кинетическим свойствам принципиально не отличаются от истинных растворов. ***Взвешенные в растворе частицы находятся постоянном беспорядочном тепловом движении.***



# Броуновское движение

При столкновении частиц происходит обмен количеством энергии и в результате устанавливается средняя кинетическая энергия, одинаковая для всех частиц.



Элементарные исследования броуновского движения проводились ***Р. Зигмонди, Ж. Перреном, Т. Сведбергом***, а теория этого движения была развита ***Эйнштейном и Смолуховским*** (1905).

***Уравнение Эйнштейна-Смолуховского*** для среднего квадратичного смещения частицы за время  $t$  при броуновском движении имеет вид:

- $R$ - универсальная газовая постоянная;
- $T$ - абсолютная температура;
- $\eta$  - вязкость среды;
- $r$ - радиус взвешенных частиц;
- $N_A$ - постоянная Авогадро;
- $t$ - время.

$$\overline{\Delta^2} = \frac{RT}{3\pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A} \cdot t$$

Из уравнения следует вывод – чем крупнее частица, тем меньше величина ее смещения.



# Осмотическое давление

Осмотическое давление в коллоидных системах составляет очень малую величину, трудно воспроизводимую в опытах.

Осмотическое давление в коллоидных системах убывает обратно пропорционально кубу радиуса частиц:

$\pi_1, \pi_2$  – осмотическое давление в золях одного и того же вещества с различной дисперсностью частиц

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}$$



# Седиментация

**Седиментацией** (от лат. sedimentum – осадок) называют процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием силы тяжести.

**Всплывание частиц** (например, капель в эмульсиях) носит название **обратной седиментации**.

Скорость оседания частиц подчиняется закону Стокса:

$$v = \frac{2g(\rho - \rho_0) \cdot r^2}{9\eta}$$

$\rho, \rho_0$  - плотности частиц и среды;  
 $\eta$  - вязкость среды;  
 $r$  - радиус;  
 $g$  - ускорение силы тяжести

Если разность  $\rho - \rho_0$  имеет знак «-», частицы легче среды и всплывают

# Седиментационный анализ

Величина обратная константе седиментации является мерой кинетической устойчивости системы:

$$\frac{1}{S_{sed}} = \frac{g}{v}$$

Оседают сначала более крупные частицы, затем – мельче, при этом частицы укладываются слоями. Оседанию препятствует броуновское движение и диффузия. Установившееся состояние называют седиментационно-диффузионным равновесием.



# Ультрацентрифуги



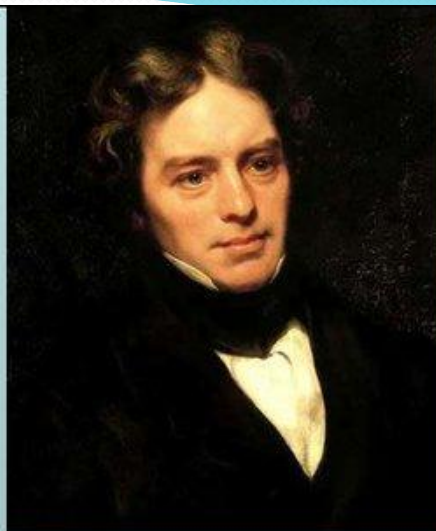
Современные ультрацентрифуги дают возможность получить центробежную силу, превышающую ускорение силы тяжести в  $10^5$  раз.

Современная ультрацентрифуга – сложный аппарат, центральная часть которого ротор (с частотой вращения 20-60000 об/мин и выше).

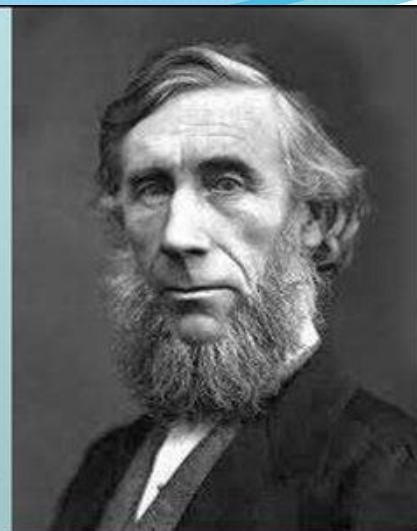


## Рассеяние света

Фарадей



Тиндаль



Это наиболее характерное оптическое свойство для коллоидных систем. Свет рассеивается во всех направлениях.

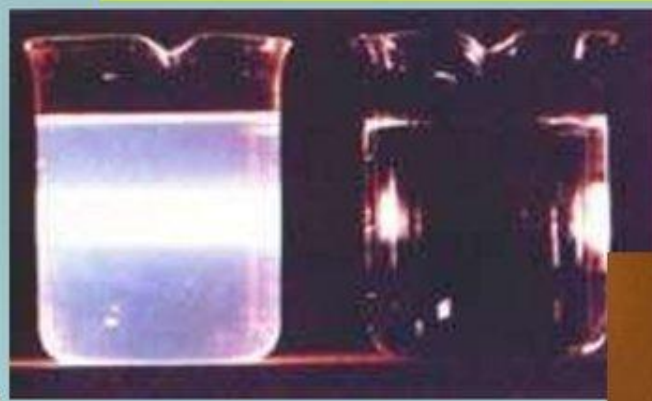
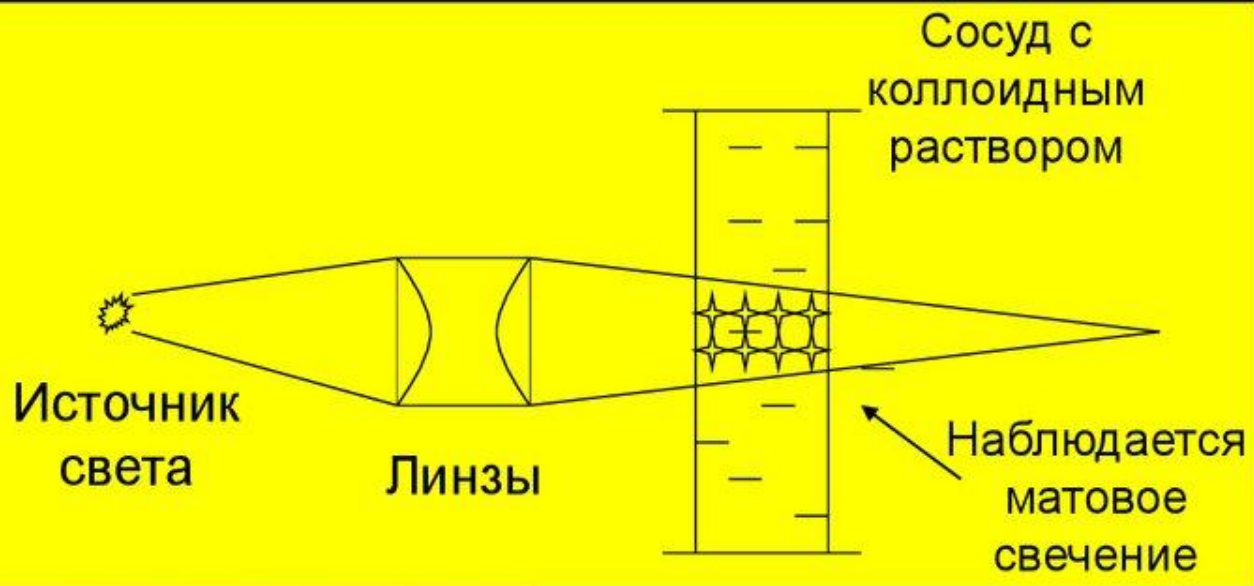
Это явление наблюдал Фарадей (1857) при исследовании золя золота. Описано явление Тиндалем в 1868 году.

*Через чистые жидкости и молекулярные растворы свет просто проходит. Через коллоидно-дисперсные системы луч света, встречая на своем пути частицу, не отражается, как бы огибает ее, отклоняется и несколько изменяет свое направление (дифракция).*

*Чем меньше длина волны луча света, тем больше угол отклонения.*

# Рассеяние света

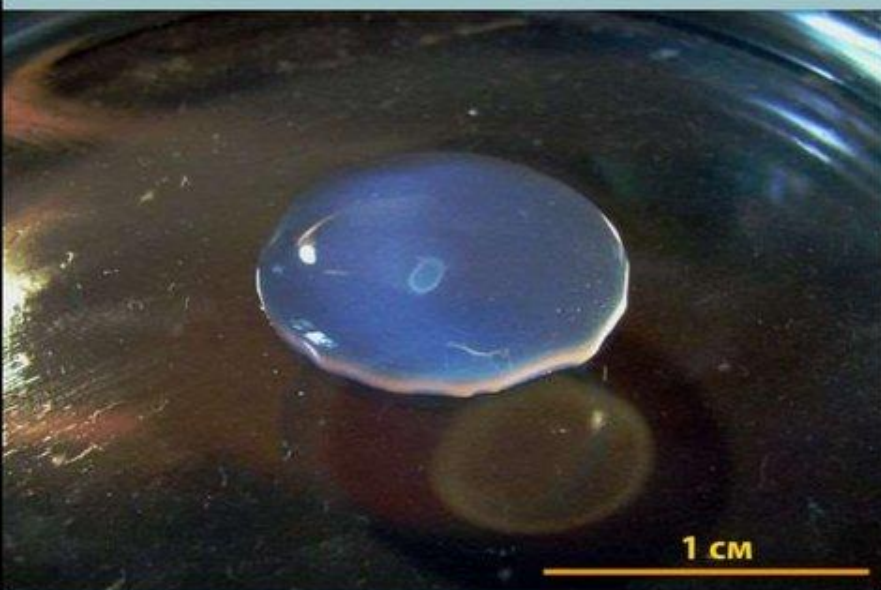
**Тиндаль обнаружил, что при освещении коллоидного раствора ярким световым пучком путь его виден при наблюдении сбоку в виде светящегося конуса – конус Тиндаля.**





# Рассеяние света

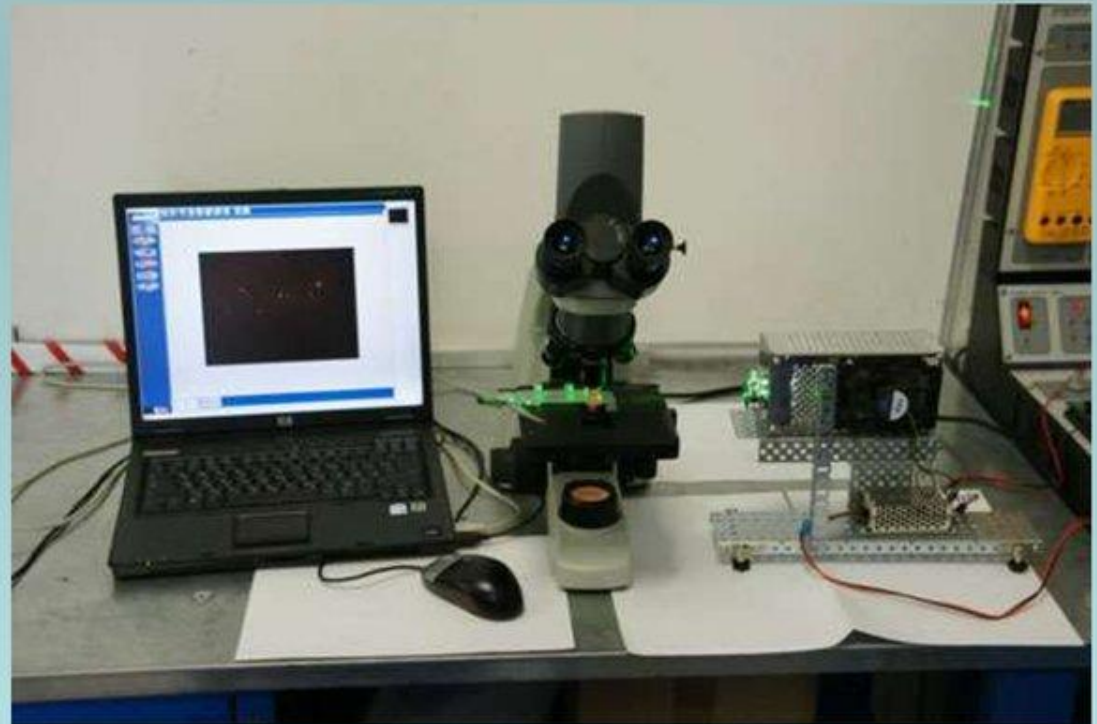
Опалесценцию следует отличать от **флуоресценции** – свечения истинных молекулярных растворов некоторых красителей в проходящем свете. Причинами флуоресценции является внутримолекулярное возбуждение.





# Оптические методы исследования дисперсных систем. Ультрамикроскопия

С помощью ультрамикроскопа нельзя увидеть коллоидные частицы, можно только констатировать их присутствие по рассеянному свету.



# Световая и электронная микроскопия

Световой микроскоп использует источник света, электронный микроскоп имеет пучки электронов фокусируется магнитными линзами. Разрешающая способность электронного микроскопа в 10 000 раз выше и поэтому гораздо более четко видны, например внутриклеточные структуры.





## *Устойчивость дисперсных систем*

*Устойчивость* – неизменность во времени основных параметров дисперсной системы: степени дисперсности и равномерного распределения частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде.

По предложению Н.П. Пескова (1920г) устойчивость дисперсных систем подразделяют на два вида:

**Кинетическая** устойчивость – свойство дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии, не оседая.

**Агрегативная** устойчивость – способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление слипанию и тем самым сохранять определенную степень дисперсности этой фазы в целом.



## Устойчивость дисперсных систем

Дисперсные системы по устойчивости делят на два класса:

- термодинамически устойчивые;
- термодинамически неустойчивые.

Первые самопроизвольно диспергируются и существуют без стабилизатора. К ним относятся растворы ПАВ, растворы ВМС.

Свободная энергия Гиббса термодинамически устойчивой системы уменьшается ( $\Delta G < 0$ ).

*К термодинамически неустойчивым системам относятся золи, суспензии, эмульсии ( $\Delta G > 0$ ).*

В последнее время различают также конденсационную устойчивость: система образует непрочные агрегаты или рыхлые осадки.

# Коагуляция



*Лиофобные коллоиды являются термодинамически неустойчивыми системами, существующими благодаря стабилизации за счет возникновения защитных ионных или молекулярных слоев.*

*Коагуляция - процесс слипания коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов с последующей потерей кинетической устойчивости.*

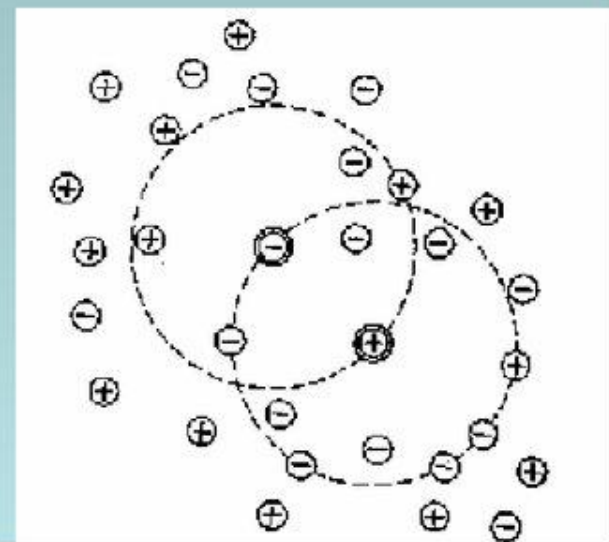
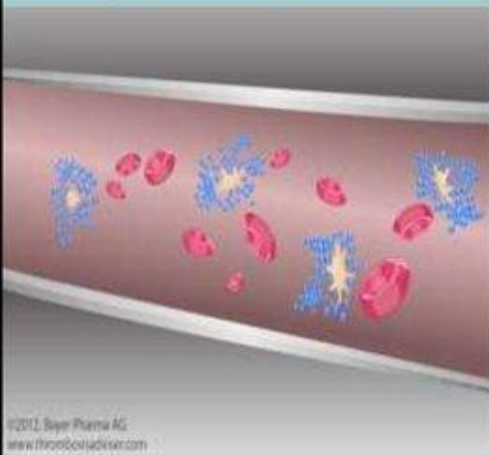
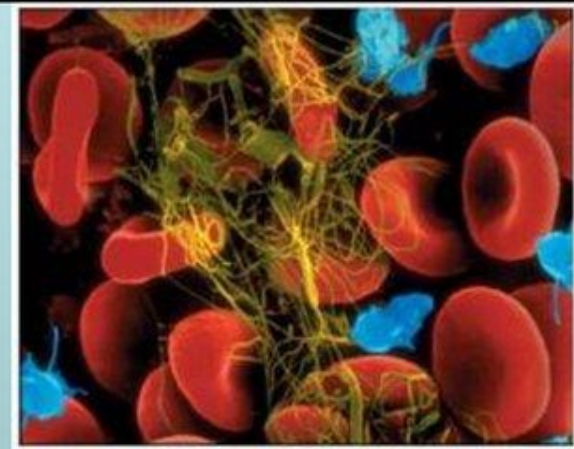
*Скрытая стадия коагуляции – очень быстрая – размер частиц увеличивается, но осадок не выпадает – изменение окраски, помутнение.*

*Явная стадия – выпадение осадка, выделение двух фаз в растворе. Осадок называется коагулятом.*<sup>97</sup>



Коагуляция может быть вызвана разными факторами:

- введением электролитов;
- нагреванием или замораживанием дисперсной системы;
- механическим воздействием;
- высокочастотными колебаниями;
- ультрацентрифугированием.



# Коагуляция зольей электролитами

## Правила электролитной коагуляции

- Все электролиты при определенной концентрации могут вызвать коагуляцию золя.
- **Правило знака заряда:** коагуляцию золя вызывает тот ион электролита, знак заряда которого противоположен заряду коллоидной частицы.

Этот ион называют *ионом-коагулятором*.



- Каждый электролит по отношению к коллоидному раствору обладает порогом коагуляции.



**Порог коагуляции ( $\gamma$ ,  $C_{кр}$ )** – наименьшая концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать коагуляцию золя

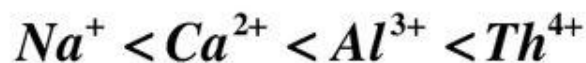
$$\gamma(C_{кр}) = \frac{V \cdot C}{W}$$

**Коагулирующая способность ( $P$ )** – величина, обратная порогу коагуляции

$$P = \frac{1}{\gamma}$$

• **Влияние заряда иона-коагулятора:** коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением заряда иона – коагулятора

$$\gamma = \frac{const}{z^n} \quad n = 2 \div 6$$



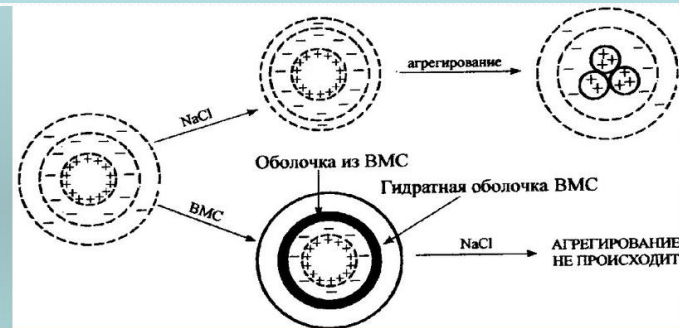
→ возрастание коагулирующей способности →

**Коллоидная защита лиофобных золей** заключается в повышении агрегативной устойчивости при добавлении к ним лиофильных гидрозолей, как более устойчивых к действию электролитов. К веществам способным обеспечить коллоидную защиту лиофобных гидрозолей относят водорастворимые высокомолекулярные соединения (ВМС) – белки, углеводы, пектины, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ).

**Механизм защитного действия ВМС** заключается в образовании вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из макромолекул ВМС.

**Основными условиями защитного действия являются:**

- хорошая растворимость ВМС в дисперсионной среде коллоидного раствора;
- хорошая адсорбируемость молекул ВМС на коллоидных частицах;
- большая концентрация ВМС, полностью покрывающего всю поверхность мицелл.



В организме человека в качестве защитных коллоидов выступают белки. При нарушении белкового обмена оболочки утончаются, что приводит к началу их слипания. При дальнейшем развитии болезни белковые оболочки исчезают полностью.



# Дисперсные системы организма

“Человек – это ходячий коллоид.”

И. И. Жуков

## Кровь

### Истинные растворы

(сахара, электролиты, аминокислоты; ВМС-белки, гормоны)

### Суспензии форменных элементов

### Газовые эмульсии ( $O_2$ , $N_2$ , $CO_2$ )

### Ультрамикрорегенерогенные системы

(золи фосфатов кальция, холестерина, билирубина, уратов и пр.)

Биологически важные стабилизаторы дисперсных систем (фосфолипиды, сфинголипиды, гликолипиды, желчные кислоты, белки, электролиты) обеспечивают **гидрофильно-липофильный гомеостаз** в биологических системах

