

Дисперсные системы

Зубная паста



Жизнь - это особая коллоидная система,... это особое царство природных вод.

Облака



В.И. Вернадский

Дисперсные системы – это многокомпонентные гетерофазные смеси различного агрегатного состояния, состоящие из сплошной, непрерывной фазы (дисперсионной среды), и прерывистой дисперсной фазы в виде частиц различного размера, формы и агрегатного состояния.

Характерное свойство дисперсной системы - наличие большой межфазной поверхности.

Общие параметры системы

Дисперсность

$$\delta = 1/d$$

Удельная поверхность

$$S_{уд} = S/V$$

Межфазное натяжение

σ

Свободная поверхностная энергия $G_s = \sigma \cdot S$



Классификация по размеру частиц дисперсной фазы

Размер частиц, м	Название систем	Основные признаки	
		прозрачность	Прохождение частиц через фильтр
10^{-6} - 10^{-4}	Микрогетерогенные: суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли	мутные	Не проходят через бумажный фильтр
10^{-9} – 10^{-6}	Ультрамикрогетерогенные: коллоидные растворы	прозрачные, опалесцируют при боковом освещении	проходят через бумажный фильтр, но не проходят через растительные и животные мембраны
10^{-10} – 10^{-9}	Молекулярно- дисперсные: истинные растворы низкомолекулярных веществ	прозрачные	проходят через растительные и животные мембраны

Классификация по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды



Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условное обозначение	Примеры дисперсных систем
Газ (аэрозоли)	Газ Жидкость Твердое тело	Г / Г Ж / Г Т / Г	Отсутствует Туман, облака Дым, пыль, порошки
Жидкость (лиозоли)	Газ Жидкость Твердое тело	Г / Ж Ж ₁ / Ж ₂ Т / Ж	Пена Эмульсии Взвеси, суспензии
Твердое тело (солидозоли)	Газ Жидкость Твердое тело	Г / Т Ж / Т Т ₁ / Т ₂	Пемза, хлеб Почва, грунт Минералы, сплав

Классификация дисперсных систем по форме частиц

Форма частиц дисперсной фазы может быть разнообразной. Наиболее удобный способ классификации связан с делением на:

- а) линейные частицы, вытянутые в одном измерении; это фибриллярные или волокнистые системы;*
- б) плоские или пластинчатые, имеющие два преобладающих измерения; это ламеллярные или пленочные системы;*
- в) объемные, когда частицы имеют все три пространственных измерения примерно в равной степени; это корпускулярные системы.*

Классификация дисперсных систем по интенсивности межфазового взаимодействия

*В зависимости от интенсивности межфазового взаимодействия выделяют два типа систем: **лиофильные и лиофобные.***

Лиофильные дисперсные системы

- межмолекулярные взаимодействия в фазах, расположенных по обе стороны поверхности, различаются незначительно;*
- удельная свободная поверхностная энергия (для жидкости – поверхностное натяжение) чрезвычайно мала;*
- толщина межфазной границы (поверхностный слой) часто соизмерима с размером частиц дисперсной фазы;*
- термодинамически устойчивы, высокодисперсны, образуются самопроизвольно.*

Лиофобные дисперсные системы

- межмолекулярное взаимодействие в дисперсионной среде и в дисперсной фазе существенно различно;*
- удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) велика;*
- граница фаз выражена достаточно четко;*
- термодинамически неравновесны.*

Классификация дисперсных систем по кинетическим свойствам дисперсной фазы и структурообразованию

Все дисперсные системы по кинетическим свойствам дисперсной фазы подразделяются на два класса: **свободнодисперсные и связнодисперсные**.

Зависит это от характера взаимодействия между отдельными частицами дисперсной фазы.

В **свободнодисперсных системах** частицы дисперсной фазы подвижны в дисперсионной среде и не образуют друг с другом прочных связей. Высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, обладающие текучестью, называют **коллоидными растворами или золями**.

В **связнодисперсных системах** частицы дисперсной фазы связаны друг с другом с образованием различных пространственных структур (структурообразование).

Состояние коллоидных растворов, утративших текучесть в результате возникновения в них внутренних структур, называют «гель» или студень. Процесс структурообразования называют **гелеобразованием** (желатинированием, желатинизацией) или **студнеобразованием**.

Методы получения коллоидных растворов

I. Диспергирование крупных частиц до коллоидной степени дисперсности:

- механическое дробление с помощью шаровых и коллоидных мельниц в присутствии жидкой дисперсной среды и стабилизатора;
- ультразвуковое диспергирование
- распыление в электрической дуге
- самопроизвольное диспергирование ВМВ.

II. Методы конденсации - создание условий, при которых атомы, молекулы или ионы соединяются в агрегаты коллоидной степени дисперсности.

1) физическая конденсация молекул:

- из паров;
- при замене растворителя

2) химическая конденсация

- реакции: осаждения, обмена, гидролиза, окисления- восстановления

III. Пептизация: введение пептизатора: электролита, ПАВ, ВМС, дисперсионной среды

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ:

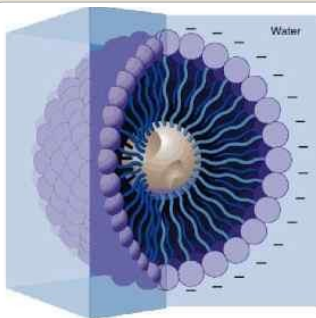
Фильтрация основана на способности коллоидных частиц проходить через поры обычных фильтров. При этом более крупные частицы задерживаются; используют для очистки коллоидных растворов от примесей грубодисперсных частиц.

Диализ — удаление с помощью мембран НМС из коллоидных растворов и растворов ВМС; используют свойство мембран пропускать молекулы и ионы малого размера и задерживать коллоидные частицы и макромолекулы.

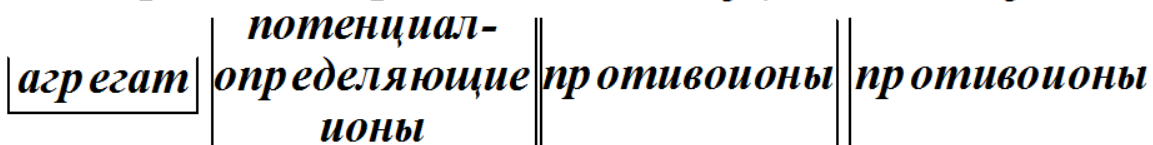
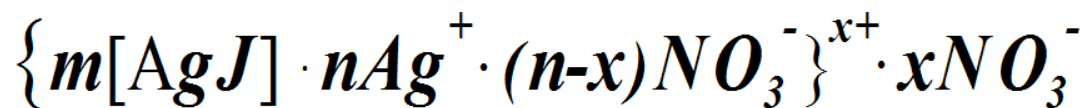
Электродиализ — увеличение скорости диализа низкомолекулярных электролитов; в диализаторе создают постоянное электрическое поле; позволяет ускорить очистку коллоидного раствора в десятки раз.

Компенсационный диализ применяют для освобождения коллоидного раствора лишь от части низкомолекулярных примесей. В диализаторе растворитель заменяют внешним раствором низкомолекулярных веществ, которые необходимо оставить в коллоидном растворе.

Ультрафильтрация применяется для очистки систем, содержащих частицы коллоидных размеров (золи, растворы ВМС, взвеси бактерий и вирусов). В основе метода лежит продавливание разделяемой смеси через фильтры с порами, пропускающими только молекулы и ионы низкомолекулярных веществ.



Строение коллоидных частиц



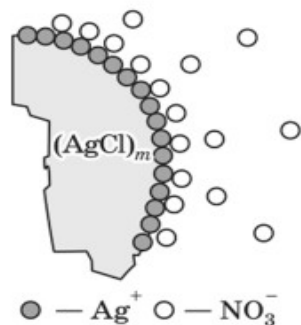
ядро

адсорбционный слой

диффузный слой

коллоидная частица (гранула)

мицелла



Заряд на коллоидных частицах обусловлен наличием на их поверхности двойного электрического слоя (ДЭС) из ионов, возникающего либо в результате **избирательной адсорбции** одного из ионов электролита, находящегося в растворе, либо за счет **ионизации поверхностных молекул** вещества.

Правило Панета-Фаянса: на агрегате адсорбируется необратимо с образованием прочных связей с атомами агрегата ионы, которые входят в состав кристаллической решетки агрегата (или изоморфны с ней).

Если мицеллу поместить в электрическое поле, то ионы диффузного слоя начнут перемещаться к одному из электродов, а противоположно заряженная частица – к другому электроду.

Мицелла как бы «разрывается».

Потенциал, соответствующий границе скольжения, называется электрокинетическим или дзета-потенциалом (ξ).

Именно этот потенциал обнаруживается при всех четырех электрокинетических явлениях; от его величины зависит скорость этих процессов.

Величину заряда **ζ -потенциала** определяет заряд гранулы. Она определяется разностью суммы зарядов потенциал-определяющих ионов и зарядов противоионов, находящихся в адсорбционном слое.

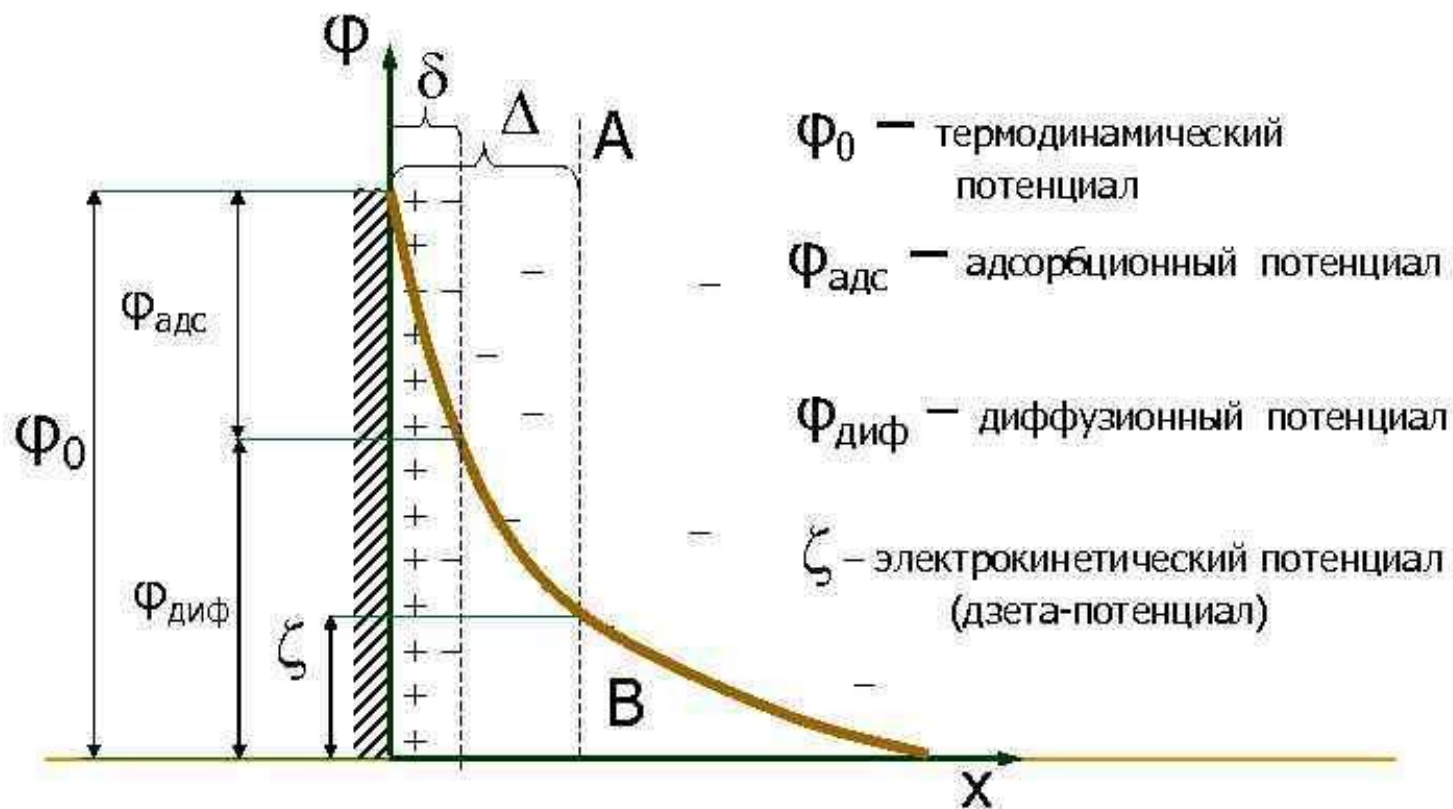
ζ -потенциал уменьшается по мере увеличения числа противоионов в адсорбционном слое и может стать равным нулю, если заряд противоионов равен заряду ядра.

Частица будет находиться в изоэлектрическом состоянии. По величине ζ -потенциала можно судить об устойчивости дисперсной системы, ее структуре и об электрокинетических свойствах.

Электрокинетический потенциал рассчитывают, определяя скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе.

Теория ДЭС

Штерна (1924 г.)



Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

Молекулярно-кинетические свойства обусловлены хаотическим тепловым движением частиц.

К ним относятся:

- броуновское движение частиц
- диффузия
- осмос
- седиментация



Броуновское движение

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{RT \cdot \tau}{N_A \cdot 3\pi\eta r}}$$

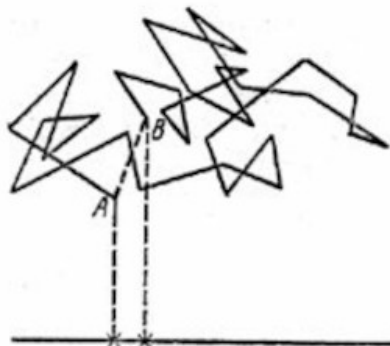
$\bar{X}$ – средний сдвиг
частиц

η – вязкость среды

N_A – число Авогадро

τ – время

r – радиус частицы



Определение величины смещения частицы при броуновском движении

Диффузия

$$dm/d\tau = -DS \cdot dc/dx$$

$dm/d\tau$ – скорость диффузии

dc/dx – градиент концентрации

S – площадь диффузии

D – коэффициент диффузии

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}$$

Осмоз

$$p = V_{\text{ДФ}} \cdot RT / 4\pi r^3 \rho N_A$$

p – осмотическое давление

$V_{\text{ДФ}}$ – концентрация ДФ

r – радиус частицы

ρ – плотность среды

N_A – число Авогадро

Седиментация

$$H_{1/2} = \frac{0,69RT}{4/3\pi r^3 (\rho_{\text{Ф}} - \rho_{\text{СР}}) g N_A}$$

$H_{1/2}$ – высота на которой концентрация ДФ уменьшается в два раза

r – радиус частицы

$\rho_{\text{Ф}} - \rho_{\text{СР}}$ – разность плотностей ДФ и ДС

N_A – число Авогадро

Закон Стокса

$$V = \frac{2r^2(d_1 - d_2)g}{9\eta}$$

V - скорость оседания частиц, м/с;

r - радиус частиц, м

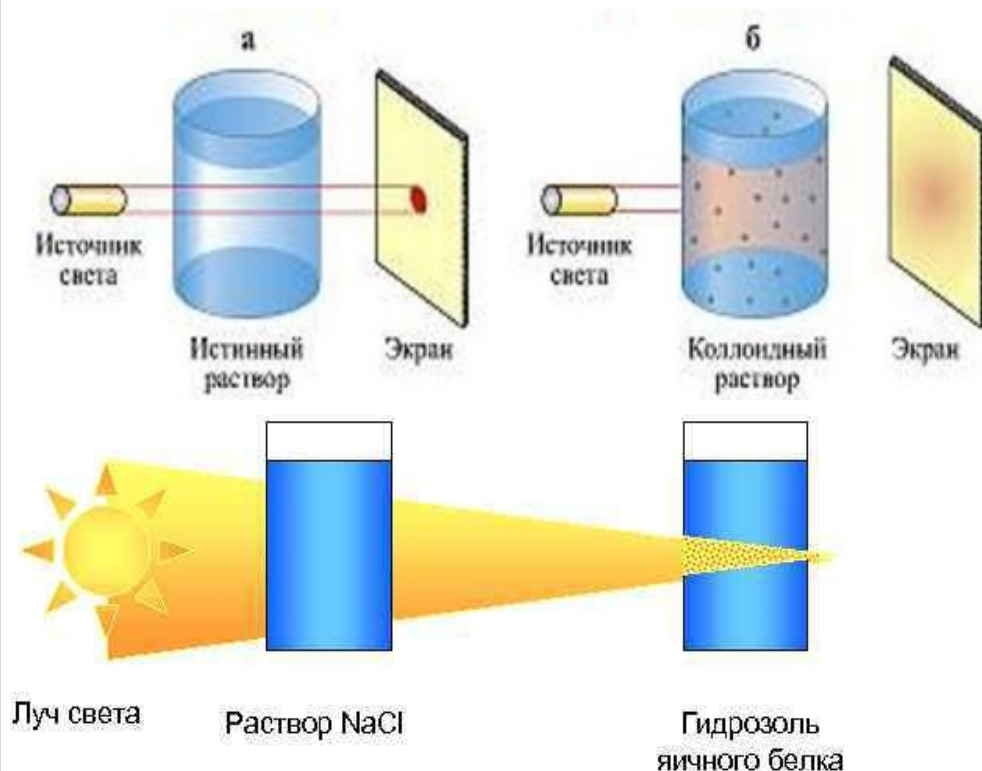
d_1 - плотность ДФ, г/м³;

d_2 - плотность ДС, г/м³;

η - вязкость среды, Па x с

g - ускорение свободного падения, м/с²

Оптические свойства



- ▶ Если на коллоидный раствор направить пучок света, то внутри раствора можно увидеть светящийся конус
- ▶ Это явление называется опалесценцией или конусом Тиндала
- ▶ Опалесценция является следствием рассеяния света
- ▶ Эффект Тиндала возникает при рассеянии на взвешенных частицах, размеры которых превышают размеры атомов в десятки раз
- ▶ При укрупнении частиц взвеси до размеров порядка $1/20$ длины световых волн (примерно от 25 нм и выше), рассеяние становится полихромным, т.е. свет начинает рассеиваться равномерно во всём видимом диапазоне цветов от фиолетового до красного; в результате эффект Тиндала пропадает

Уравнение Рэлея:

$$I_p = K \frac{v_{\text{ч}} \cdot V^2}{\lambda^4},$$



Электрокинетические свойства

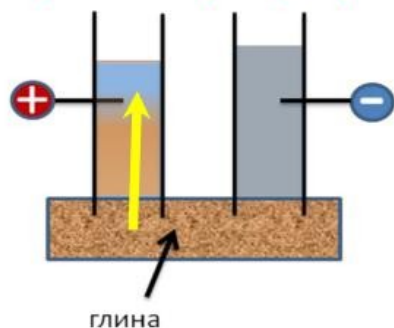
Перемещение дисперсной фазы или дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля называют электрокинетическими явлениями.

Причина электрокинетических явлений – образование ДЭС на границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды и, как следствие, наличие электрического заряда у частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды.

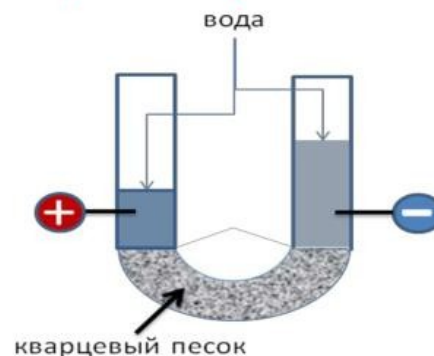


Направленное движение частиц дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля называют электрофорезом, а перемещение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы – электроосмосом.

а) электрофорез

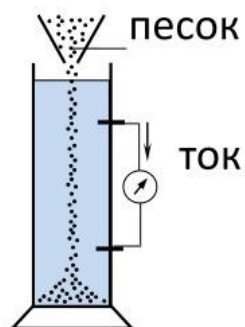


б) электроосмос

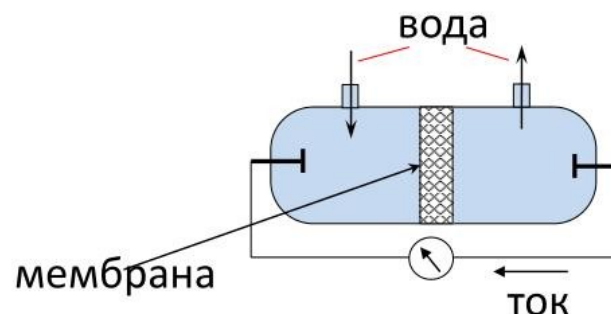


(перемещение одной фазы относительно другой под действием внешнего электрического поля)

в) потенциал седиментации



г) потенциал течения



(возникновение электрического потенциала при механическом перемещении одной фазы относительно другой)

Устойчивость дисперсных систем

Коллоидные растворы — термодинамически неустойчивые системы.

Причиной неустойчивости - большая межфазная поверхность.

Под устойчивостью дисперсных систем понимают способность их сохранять свое состояние и свойства неизменными с течением времени.

Два вида устойчивости (М.П. Песков)

кинетическая (седиментационная) и агрегативная

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

обусловлена размерами частиц и способностью их к оседанию под действием силы тяжести

Агрегативная устойчивость – это способность частиц дисперсной фазы противостоять их слипанию (агрегации); обусловлена снижением поверхностной энергии системы благодаря наличию на поверхности частиц дисперсной фазы ДЭС и наличия кинетических препятствий для слипания в виде электростатического отталкивания частиц дисперсной фазы, имеющих одноименный электрический заряд

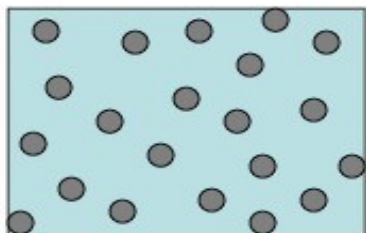
Конденсационная устойчивость – это способность дисперсных систем сохранять неизменной с течением времени удельную поверхность.

Основные факторы устойчивости коллоидных растворов

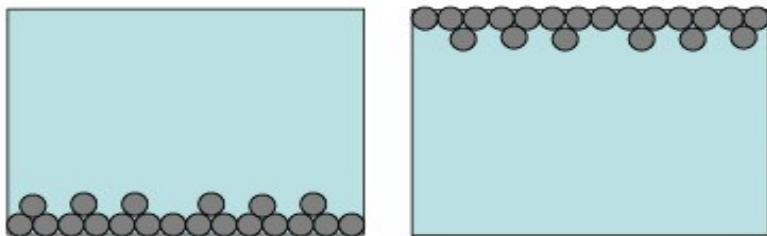
1. Величина ζ – потенциала
2. Величина электротермодинамического потенциала (ϕ)
3. Толщина диффузного слоя
4. Величина заряда гранулы.

Седиментационная устойчивость

Седиментационно-устойчивая система

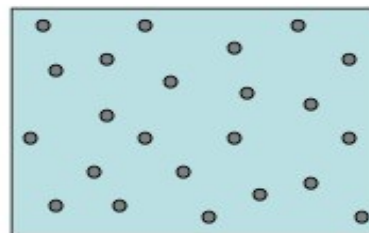


Седиментационно-неустойчивая система

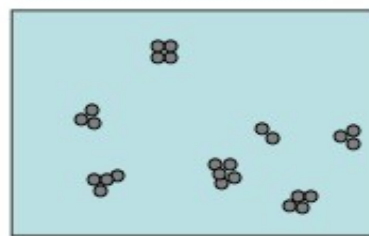


Агрегативная устойчивость

Агрегативно-устойчивая система



Агрегативно-неустойчивая система



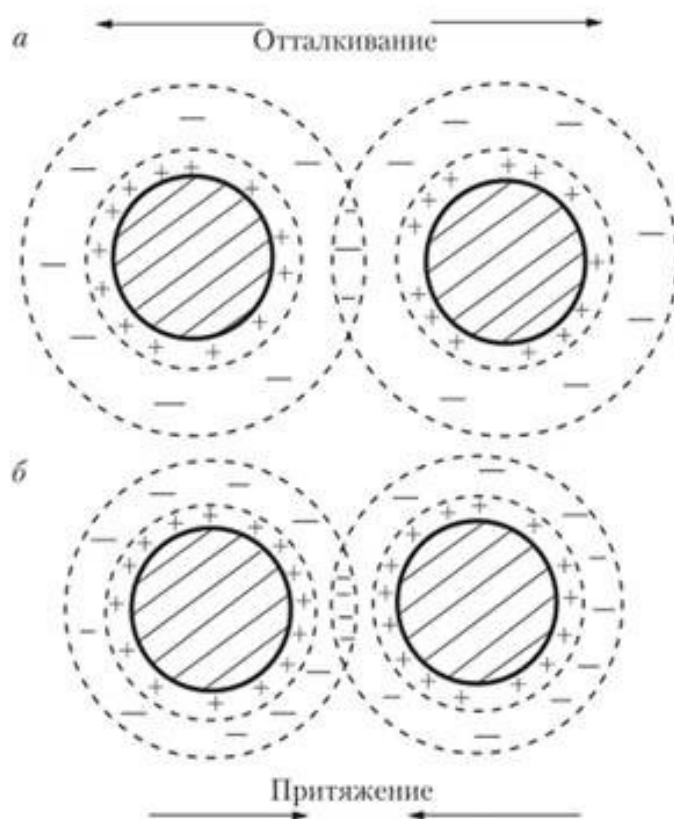
Коагуляция коллоидных систем

это нарушение агрегативной устойчивости коллоидной системы в сторону укрупнения частиц за счет их слипания под влиянием молекулярных сил притяжения

Коагуляцию коллоидов могут вызвать

- *механическое воздействие*
- *изменение температуры*
- *изменение состава дисперсионной среда*
- *электролиты*
- *электрический ток*
- *облучение*
- *диализ*
- *ультрацентрифугирование*

При коагуляции коллоидных растворов происходит изменение размеров и числа кинетически активных частиц. Поэтому о коагуляции можно судить по изменению тех свойств, которые зависят от размеров и числа частиц дисперсной фазы.



Наиболее важным фактором является действие электролитов

- Любой электролит при определенной концентрации может быть коагулянтом.
- **Правило Шульце – Гарди:** коагуляцию золя вызывает тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду потенциалопределяющих ионов мицеллы (заряду гранулы).

Коагулирующее действие ионов (γ) тем сильнее, чем выше заряд иона – коагулянта и пропорциональна заряду в шестой степени

$$\gamma_{1+} : \gamma_{2+} : \gamma_{3+} = 1^6 : 2^6 : 3^6 = 1 : 64 : 729$$

•Каждый электролит по отношению к коллоидному раствору обладает **порогом коагуляции** - минимальное количество электролита, которое необходимо добавить к коллоидному раствору, чтобы вызвать явную коагуляцию (помутнение раствора или изменение его окраски).

$$C_{ПК} = \frac{C_{ЭЛ} \cdot V_{ЭЛ}}{V_{ЗОЛЯ} + V_{ЭЛ}}, \text{ [ммоль/л] или [моль/л]}$$

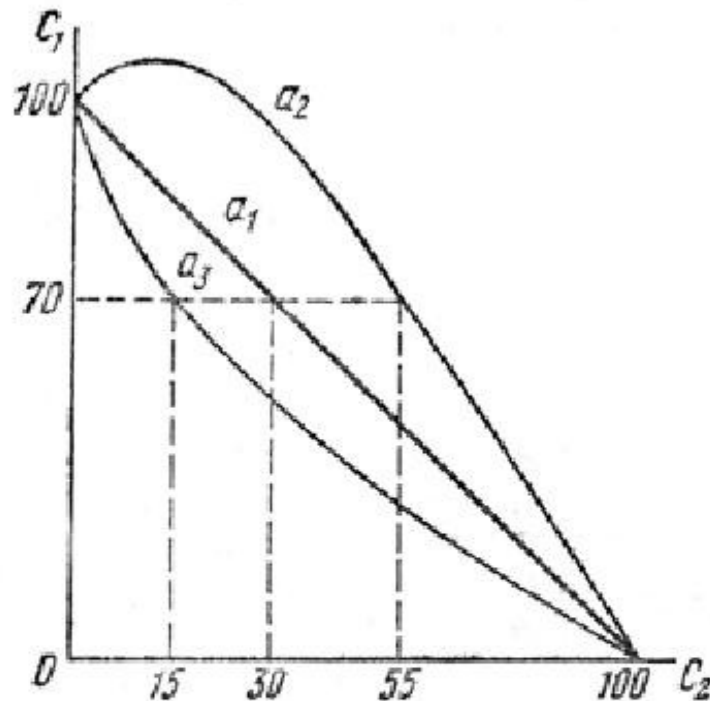
Коагулирующая способность – величина, обратная порогу коагуляции

$$\gamma = \frac{1}{C_{ПК}}$$

Кинетика коагуляции

- Скрытая коагуляция – при увеличении концентрации электролита начинается образование частиц низших порядков
- Явная коагуляция – видимые изменения золя (помутнение, изменение окраски)
 - Медленная коагуляция – увеличение концентрации электролита ускоряет коагуляцию
 - Быстрая коагуляция – увеличение концентрации электролита не влияет на скорость коагуляции

Коагуляция смесью электролитов



a_1 – аддитивность ($\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$)

a_2 – антагонизм ($\text{KCl} + \text{NaCl}$)

a_3 – синергизм ($\text{CaCl}_2 + \text{LiCl}$)

Причины:

- ✓ взаимодействие ионов электролитов с коллоидными частицами;
- ✓ взаимодействие ионов между собой;
- взаимодействие ионов с растворителем

- Аддитивность – электролиты действуют как бы независимо друг от друга, их коагулирующее действие суммируется. Наблюдается для электролитов сходных по коагулирующему действию.
- Антогонизм – один из электролитов ослабляет действие другого и для коагуляции их необходимо больше, чем по правилу аддитивности. Характерен для электролитов сильно отличающихся по коагулирующему действию.
- Синергизм – электролиты как бы способствуют друг другу, и для коагуляции их требуется меньше, чем по правилу аддитивности.

Теория ДЛФО – теория устойчивости и коагуляции лиофобных дисперсных систем

При сближении границ раздела фаз в промежутке между ними (в тонких - ≤ 100 нм – слоях жидкости) вследствие перекрывания двух смежных межфазных областей возникает **РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ**.

Б.В. Дерягин

$$\pi = P_0 - P$$

π - расклинивающее давление

P_0 – давление в объеме жидкости

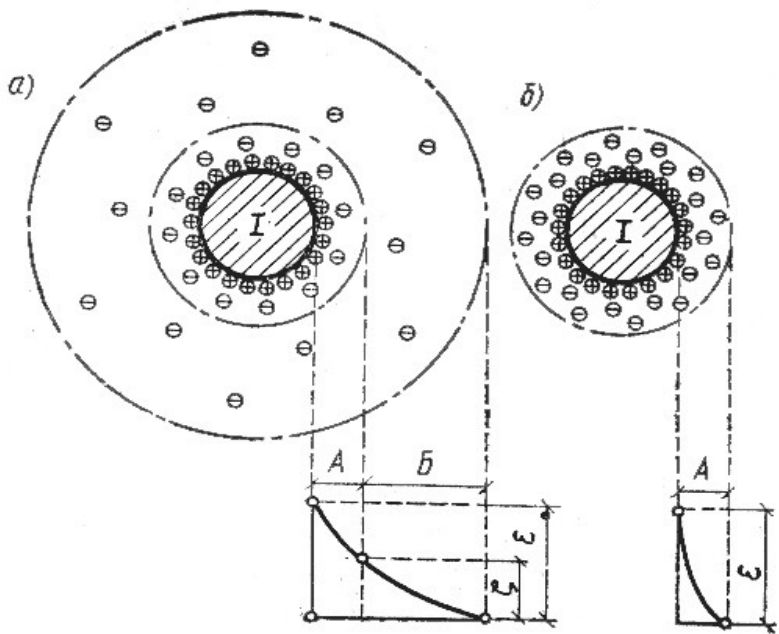
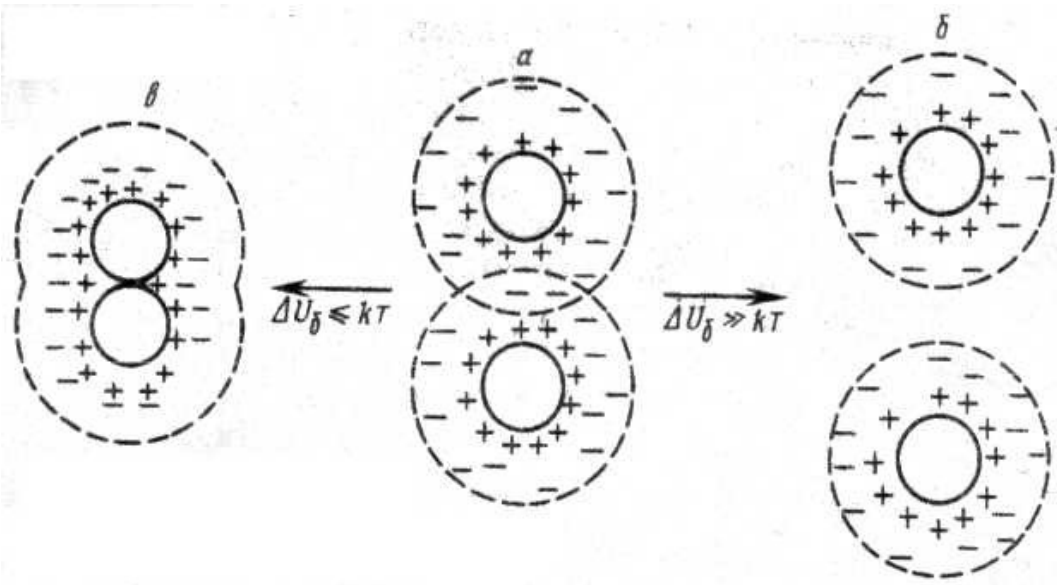
P – давление в зазоре между телами

$\pi > 0$ – для сближения тел необходимо дополнительное усилие (тела самопроизвольно отталкиваются)

$\pi < 0$ – тела самопроизвольно сближаются (для того, чтобы отдалить тела друг от друга, необходимо приложить заметное усилие)

$$\pi(h) = -\left(\frac{\partial G}{\partial h}\right)_{T,P,\mu}$$

Понятие о расклинивающем давлении является основополагающим в теории ДЛФО (Дерягина – Ландау – Фервея - Овербека)



- При коагуляции золь дисперсность коллоидных растворов уменьшается, то есть частицы раствора становятся крупнее, раствор становится менее устойчивым.
- Коагуляция происходит, в основном, под действием электролитов. В отдельных случаях она происходит при взаимодействии двух противоположно заряженных золь.
- В норме коагуляционные процессы в организме, как правило, не протекают.
- При введении электролитов в организм, нужно учитывать концентрацию и заряд ионов в биологических жидкостях