

Физическая и коллоидная химия



Лекция: Предмет коллоидной химии, её значение для фармации. Структура и классификация дисперсных систем.

Пасека Александра Евгеньевна

Структура и классификация дисперсных систем

Дисперсные системы (д.с.) - это гетерогенные системы, в которых одна из фаз представлена мелкими частицами (дисперсная фаза), равномерно распределенными в объеме другой однородной фазы (дисперсионной среды).

- **Признаки д.с.:** высокая раздробленность (дисперсность) и гетерогенность.
- **Дисперсная фаза** – это мелкораздробленные частицы нерастворимого тонкоизмельчённого вещества, распределённые по всему объёму дисперсионной среды.
- **Дисперсионная среда** – однородная непрерывная фаза, в которой распределены частицы дисперсной

Структура и классификация дисперсных систем



В основе существующих классификаций лежат различные свойства д.с.:

- **размер частиц дисперсной фазы,**
- **агрегатное состояние дисперсной фазы и дисперсионной среды,**
- **характер взаимодействия дисперсной фазы со средой,**
- **структурно-механические свойства.**

Структура и классификация дисперсных систем

- Основной характеристикой д.с. и мерой раздробленности вещества является **дисперсность**:

- $D = 1/a$, где a – размер частицы (диаметр или длина ребра), m^{-1} .

- Другой характеристикой степени раздробленности служит **удельная поверхность**

- $S_{уд} = S/V$ (m^{-1}) или $S_{уд} = S/m$ (m^2/kg).

- $S_{уд} = K \cdot D$, где K – коэффициент пропорциональности.

- **Физ. см. удельной поверхности**: это суммарная поверхность всех частиц, общий объём которых составляет $1 m^3$ или общая масса которых равна $1 kg$.

Классификация д.с. по степени дисперсности (размеру частиц дисперсной фазы)

| Размер частиц, м | Название системы | Основные признаки | |
|----------------------|--|---|--|
| | | прозрачность | прохождение частиц через фильтр |
| $10^{-6} - 10^{-4}$ | Микрогетерогенные (суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли) | мутные | <u>не проходят</u> через бумажный фильтр |
| $10^{-9} - 10^{-6}$ | Ультрамикрогетерогенные, (коллоидные) | Прозрачные; опалесцируют при боковом освещении | <u>проходят</u> через бумажный фильтр. <u>Не проходят</u> через биомембраны |
| $10^{-10} - 10^{-9}$ | <u>Молекулярно-дисперсные:</u> истинные растворы НМС | прозрачные | Проходят через биомембраны |

Классификация д.с. по агрегатному состоянию фаз

| Д. среда | Д.фаза | Общее название | Обозначение | примеры |
|----------|--------|----------------|---------------------|--|
| газ | ТВ | ДЫМЫ, ПЫЛИ | т/г | Порошки, аэрозоли твёрдых лекарств |
| | ж | туманы | ж/г | Облака, аэрозоли жидких лекарств |
| | газ | - | Система отсутствует | |
| жидкость | ТВ | золи | т/ж | Коллоидные растворы, суспензии |
| | Ж | эмульсии | ж/ж | Молоко, лекарственные эмульсии |
| | газ | пены | г/ж | Газовые эмульсии |
| ТВ | ТВ | без названия | | Цветные стёкла, минералы, сплавы |
| | Ж | | ж/т | Жемчуг, гели |
| | газ | Твёрдые пены | г/т | Хлеб, пенза, силикагель, активные угли |

Классификация д.с. по характеру взаимодействия фаз

| № | Лиофобные системы | Лиофильные системы |
|---|--|--|
| 1 | Слабое взаимодействие между д. ф. и д.с. | Сильное взаимодействие |
| 2 | Образуются за счет энергии извне | Образуются <u>самопроизвольно</u> |
| 3 | Эндэргонический процесс | Экзэргонический процесс |
| 4 | Термодинамически неустойчивы | Термодинамически устойчивы |
| 5 | Необходим <u>стабилизатор</u> | Стабилизатор <u>не требуется</u> |
| 6 | Коллоидные растворы со стабилизатором (золи золота, серебра, галогенидов серебра, сульфида мышьяка), суспензии, эмульсии, пены | Коллоидные растворы ПАВ и ВМС, дисперсии некоторых глин. |

Классификация д.с. по структурно-механическим свойства

Свободнодисперсные

Д.ф. – подвижна, т.к. представлена отдельными, не связанными между собой частицами, которые более или менее равномерно распределены в д. среде.

ПРИМЕРЫ:

Лиозоли, суспензии, эмульсии, кровь, аэрозоли

Связнодисперсные

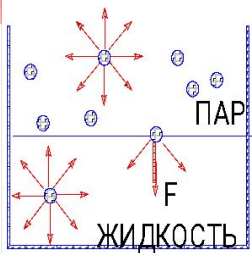
Д.ф. – неподвижна, т.к. образует сплошную структуру, внутри которой распределена дисперсионная среда

ПРИМЕРЫ: лиогели, студни, волокнистые и пористые капиллярные системы (костная ткань, биомембраны)

Термодинамика поверхностных явлений.

Поверхностная энергия Гиббса и поверхностное натяжение

Поверхностный слой



- Возникает на поверхности раздела фаз
- Силы, действующие на молекулы, находящиеся в объеме фазы, компенсированы со всех сторон и их равнодействующая равна нулю
- Силы, действующие на молекулы поверхностного слоя (ж - пар) неодинаковы со стороны раствора и газовой фазы. Молекулярные взаимодействия сверху меньше, равнодействующая сил не равна нулю и направлена перпендикулярно в сторону жидкости.

Поверхностная энергия Гиббса и поверхностное натяжение

- Для выхода молекул на поверхность требуется преодолеть избыточную энергию Гиббса.
- Слой частиц с избыточной энергией Гиббса называется поверхностным слоем.
- Резко отличается по свойствам от свойств фаз, которые он разделяет
- **Под внутренним давлением жидкости понимают силу притяжения между молекулами жидкости в её объёме**
- **Бесконечно малое изменение поверхностной энергии Гиббса при p и $T = \text{const}$ равно:**
 - $dG = \sigma dS,$
- **где dS – бесконечно малое изменение поверхности; σ – коэффициент поверхностного натяжения.**

Поверхностная энергия Гиббса и поверхностное натяжение

- **Поверхностное натяжение – частная производная от энергии Гиббса по величине межфазной поверхности при p и $T = \text{const}$ и постоянных числах молей компонентов.**

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T, p, n_j}$$

- Ф. см σ может иметь энергетическое и силовое выражение.
- По энергетическому выражению: **поверхностное натяжение σ - есть поверхностная энергия Гиббса единицы поверхности (т.е. удельная поверхностная энергия Гиббса).** В этом случае σ равна работе, затраченной на образование единицы поверхности. Ед. изм. Дж/м².

Поверхностная энергия Гиббса и поверхностное натяжение

- *Словое выражение σ* : это сила, действующая на поверхности по касательной к ней и стремящаяся сократить свободную поверхность тела до минимума при данном объёме. Ед. изм. Н/м.
- При площади поверхности раздела S и поверхностном натяжении σ *поверхностная энергия Гиббса*: $G_S = \sigma \cdot S$.
- *Свободная поверхностная энергия* – термодинамическая функция, характеризующая энергию межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз с частицами каждой из контактирующих фаз.
- G_S и σ зависят:
 1. Температуры;
 2. Природы контактирующих фаз;
 3. Природы и 4. концентрации растворённых веществ.

Поверхностная энергия Гиббса и поверхностное натяжение

1. С $\uparrow T$ значение σ индивидуальных жидкостей на границе с воздухом линейно \downarrow . Однако σ является частью полной энергии U_S поверхности жидкости (свободной энергии). Вторая составляющая q_S – теплота образования единицы поверхности (связанная энергия) – с повышением температуры растёт. Полная поверхностная энергия единицы площади $U_S = \sigma + q_S$ не зависит от T .
2. Полярность индивидуальной жидкости \rightarrow определяется σ . Для жидкостей с неорганической природой и органических жидкостей с симметричной структурой молекул чем больше σ , тем больше полярность среды.

Поверхностная энергия Гиббса и поверхностное натяжение

- Поверхностное натяжение на границе раздела двух жидкостей – $\sigma_{\text{ж-ж}}$ подчиняется *закону аддитивности* (правило Антонова):
- поверхностное натяжение на границе раздела между двумя находящимися в равновесии жидкостями равно разности поверхностного натяжения этих жидкостей, насыщенных одна другой на границе с их собственным паром (или воздухом):

$$\sigma_{\text{ж-ж}} = \sigma_{1\text{ж}}^{\Gamma} - \sigma_{2\text{ж}}^{\Gamma}$$

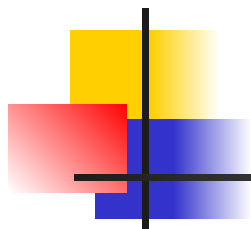
- $\sigma_{1\text{ж}}^{\Gamma}$ – поверхностное натяжение на границе с газом жидкости 1, насыщенной жидкостью 2; $\sigma_{2\text{ж}}^{\Gamma}$ – поверхностное натяжение на границе с газом жидкости 2, насыщенной жидкостью 1.

Поверхностная энергия Гиббса и поверхностное натяжение

■ Для систем ж-г, ж-ж σ определяется правилом П.

А. Ребиндера:

- чем больше разность полярностей фаз, тем больше поверхностное натяжение на границе раздела.
- В системах ж-г повышение давления газа или пара сближает термодинамические свойства ж и г фаз и приводит к снижению σ .



Спасибо за внимание!