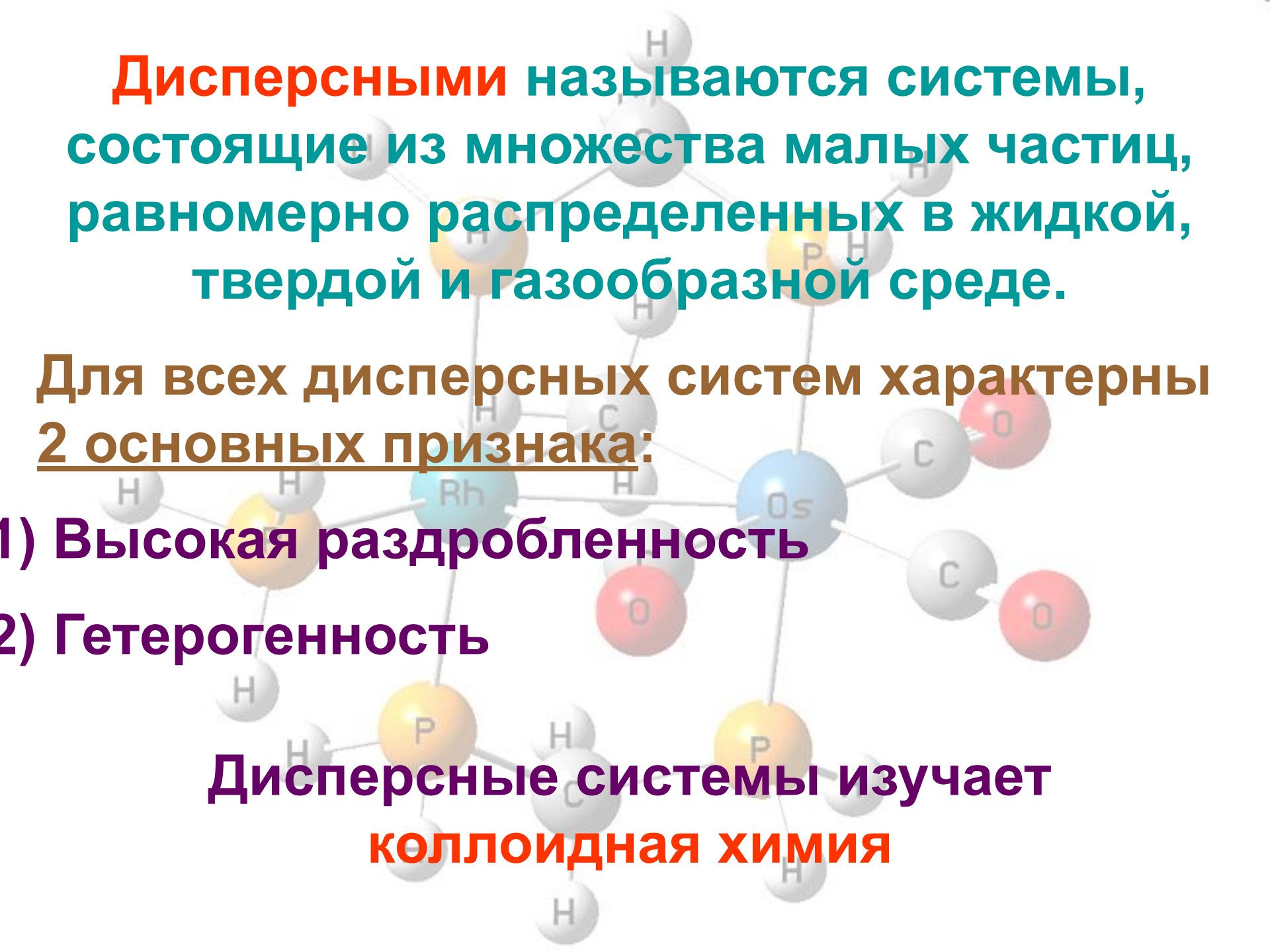


A collection of laboratory glassware including Erlenmeyer flasks and beakers containing liquids of various colors (yellow, orange, green, blue, pink) and a glass rod, set against a light blue background.

ФИЗИКО-ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

План:

- 1) Определение и классификация*
- 2) Свойства коллоидно-дисперсных систем*
- 3) Способы получения и методы очистки коллоидных растворов*
- 4) Устойчивость коллоидных растворов и их коагуляция*



Дисперсными называются системы, состоящие из множества малых частиц, равномерно распределенных в жидкой, твердой и газообразной среде.

Для всех дисперсных систем характерны 2 основных признака:

- 1) **Высокая раздробленность**
- 2) **Гетерогенность**

Дисперсные системы изучает
коллоидная химия

Высокая дисперсность придает веществам новые качественные признаки:

- 1. Повышенная реакционная способность;**
- 2. Интенсивное окрашивание и светорассеивание;**
- 3. Большой запас поверхностной энергии Гиббса, т. к. большая поверхность раздела.**

Коллоидные растворы термодинамически неустойчивы, реакционноспособны. Легко протекают самопроизвольные процессы (адсорбция, коагуляция, слипание частиц, седиментация дисперсной фазы)

Классификация дисперсных систем

I. По размеру частиц дисперсной фазы (или по степени дисперсности)

$$D = 1 / a$$

a – размеры частиц, м; D – степень дисперсности, m^{-1} .

- а) Грубодисперсные системы – взвеси, суспензии, эмульсии, порошки ($a = 10^{-4} - 10^{-7}$ м);
- б) Коллоидно-дисперсные системы – золи ($a = 10^{-7} - 10^{-9}$ м);
- в) Молекулярные и ионные растворы - истинные растворы ($a > 10^{-9}$ м).

Взвеси эритроцитов, кишечной палочки, вирус гриппа – дисперсные системы

II. По агрегатному состоянию

Дисперсная фаза	Дисперсная среда	Примеры
Ж	Г	Туман, аэрозоли жидких лекарственных форм, облака
ТВ	Г	Дым, пыль, порошки
Г	Ж	Пены, газовые эмульсии
Ж	Ж	Эмульсии, молоко
ТВ	Ж	Суспензии, коллоидные растворы
Г	ТВ	Пена, хлеб, пемза, угли
Ж	ТВ	Жемчуг, гель
ТВ	ТВ	Стекло, минералы, сплавы

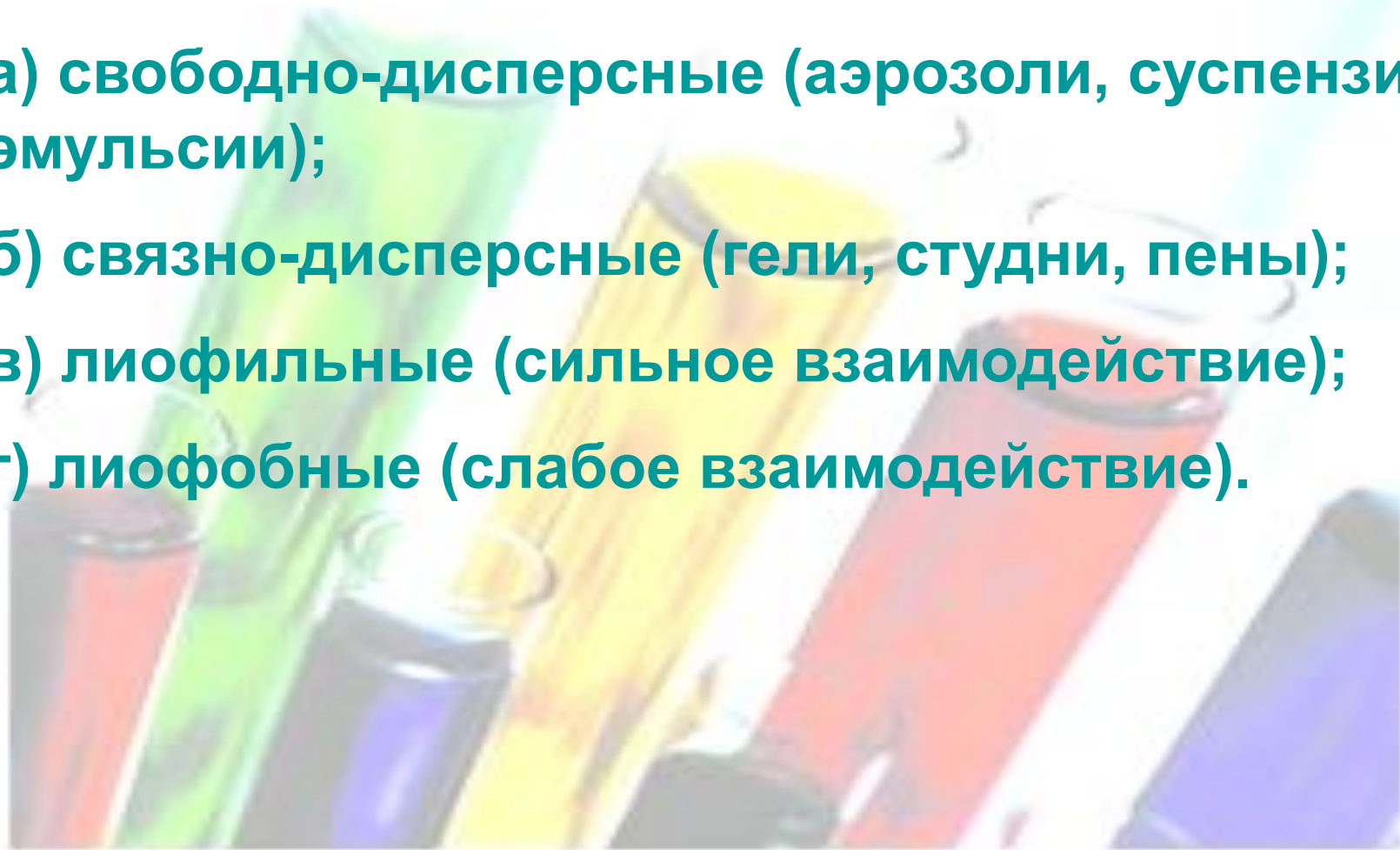
III. По отношению к дисперсионной среде

а) свободно-дисперсные (аэрозоли, суспензии, эмульсии);

б) связно-дисперсные (гели, студни, пены);

в) лиофильные (сильное взаимодействие);

г) лиофобные (слабое взаимодействие).



Для коллоидно-дисперсных систем характерны свойства

I. Молекулярно-кинетические

Это броуновское движение, диффузия, осмотическое давление

А. Эйнштейн и М. Смолуховский

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

Δ - среднее смещение частиц дисперсной фазы;

r – радиус взвешенных частиц;

η - вязкость дисперсионной среды;

t – время ;

T – температура;

R и N_A – константы.

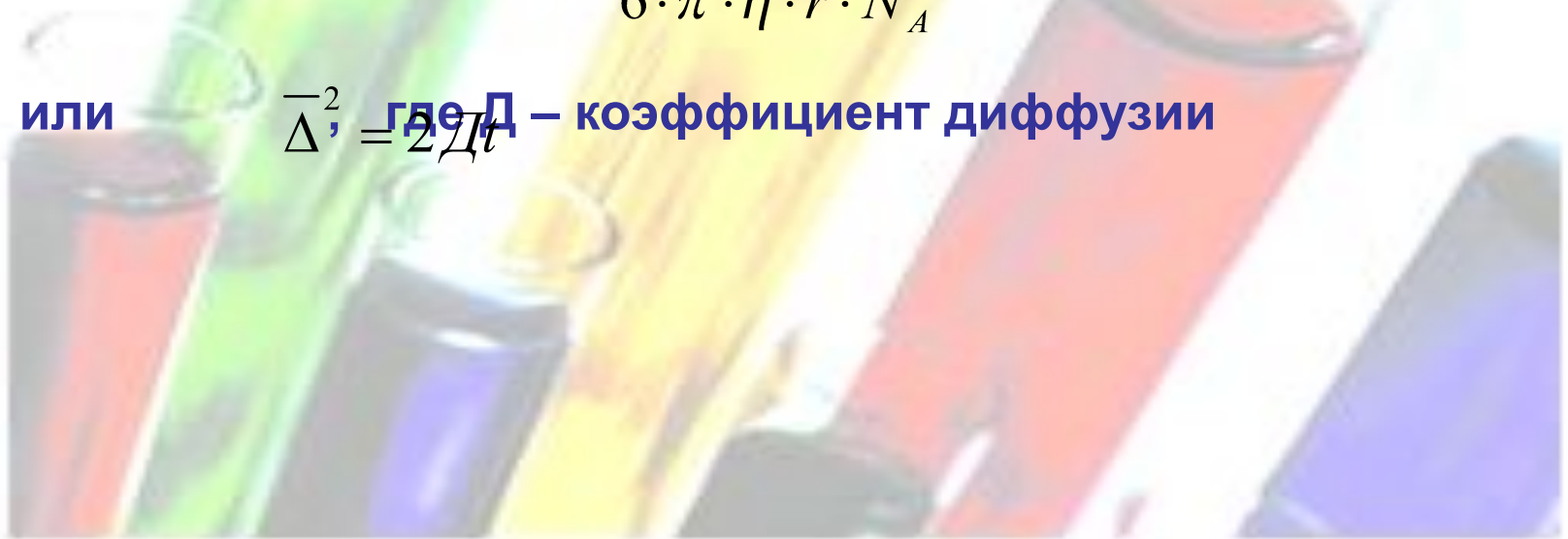
Чем крупнее частица дисперсной фазы, тем меньше величина ее смещения.

С увеличением размера частиц прекращается поступательное броуновское движение, затем вращательное движение и остается только колебательное движение.

Диффузия характерна и к коллоидно-дисперсным системам. Происходит для выравнивания концентрации частиц (закон Фика)

$$D = \frac{(A. \text{Эйнштейн}) RT}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A}$$

или $\Delta \bar{x}^2 = 2Dt$, где D – коэффициент диффузии



Осмоз менее характерен коллоидным растворам,
чем истинным.

Значение осмоса велико в физиологических процессах, т.к в любом организме каждая клетка снабжена полупроницаемой мембраной.

$$P_{осм} = CRT = \frac{\nu}{N_A} RT$$

ν - частичная концентрация частиц в единице объема.

Концентрация золя меньше в 10^6 раз, чем в истинных растворах.

В растворах ВМС (лиофильные системы) – осмометрия позволяет определять молярные массы полимеров (белки, полисахариды, каучуки и др.)

II. Оптические

Это рассеяние света, поглощение света. Явления – отражение, преломление, рассеяние и поглощение – зависят от соотношения между λ и r

А. В грубодисперсных системах $\lambda < r$, поэтому отражение света.

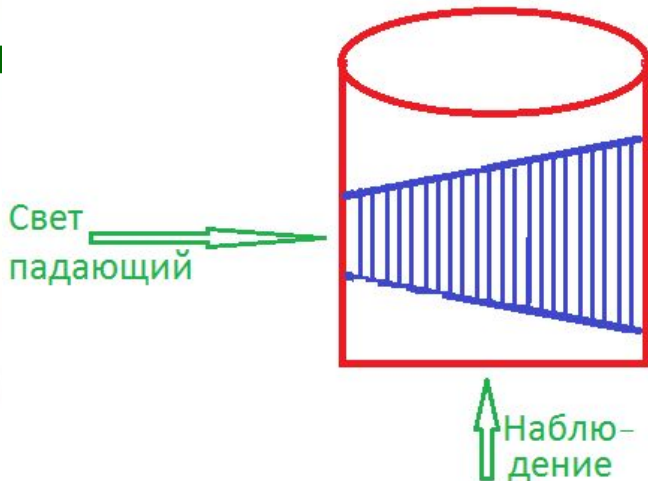
Б. В коллоидно-дисперсных системах $\lambda \approx r$, поэтому преобладает рассеяние – опалесценция – матовое свечение голубоватых оттенков при боковом наблюдении.

Это называется эффект Тиндаля.

Появляется конус Тиндаля.

По этому признаку можно различать растворы.

оп



Д. Рэлей дал уравнение

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА



$$J_p = J_0 \cdot k \frac{v \cdot v^2}{\lambda^4} (\text{H})$$

J_0 – интенсивность падающего света;

J_p – интенсивность рассеянного света;

λ - длина волны падающего света;

v - частичная концентрация частиц;

u - объем одной частицы;

k – константа.

Нефелометрия – измерение рассеянного света;

Турбодиметрия – измерение поглощенного света.

В. В истинных растворах $\lambda > r$, поэтому только поглощение света.

ПЕРИОДЫ	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																	
	A	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	VIII	VIII	VIII	VIII	VIII	VIII	VIII	VIII	VIII
1	H 1.00794 Водород									He 4.002602 Гелий								
2	Li 6.941 Литий	Be 9.0122 Бериллий	B 10.811 Бор	C 12.011 Углерод	N 14.007 Азот	O 15.999 Кислород	F 18.998 Фтор	Ne 20.179 Неон										
3	Na 22.99 Натрий	Mg 24.305 Магний	Al 26.9815 Алюминий	Si 28.086 Кремний	P 30.974 Фосфор	S 32.066 Сера	Cl 35.453 Хлор	Ar 39.948 Аргон										
4	K 39.098 Калий	Ca 40.08 Кальций	Sc 44.956 Скандий	Ti 47.88 Титан	V 50.941 Ванадий	Cr 51.996 Хром	Mn 54.938 Марганец	Fe 55.847 Железо										
5	Rb 85.468 Рубидий	Sr 87.62 Стронций	Y 88.906 Иттрий	Zr 91.224 Цирконий	Nb 92.906 Ниобий	Mo 95.94 Молибден	Tc 98 Технеций	Ru 101.07 Рутений										
6	Cs 132.905 Цезий	Ba 137.33 Барий	La* 138.9055 Лантан	Hf 178.49 Гафний	Ta 180.9479 Тантал	W 183.85 Вольфрам	Re 186.207 Рений	Os 190.2 Осмий										
7	Fr [223] Франций	Ra [226] Радий	Ac** [227] Актиний	Rf [261] Рифмий	Db [262] Дубний	Sg [263] Сигмий	Bh [264] Бергмий	Hs [265] Хассий										
	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH	RO ₄										
	58 Ce 140.12 Церий	59 Pr 140.91 Прометий	60 Nd 144.24 Неодим	61 Pm [145] Прометий	62 Sm 150.36 Самарий	63 Eu 151.96 Европий	64 Gd 157.25 Гадолиний	65 Tb 158.93 Тербий	66 Dy 162.50 Диспрозий	67 Ho 164.93 Холий	68 Er 167.26 Ербий	69 Tm 168.93 Термий	70 Yb 173.05 Йттербий	71 Lu 174.967 Лютеций				
	90 Th 232.038 Торий	91 Pa [231] Протактиний	92 U 238.029 Уран	93 Np [237] Нептуний	94 Pu [244] Плутоний	95 Am [243] Америций	96 Cm [247] Кюрий	97 Bk [247] Берклий	98 Cf [251] Калифорний	99 Es [252] Эйнштейний	100 Fm [257] Фермий	101 Md [258] Менделеев	102 No [259] Нобелий	103 Lr [260] Лоренций				

Неметаллы Металлы, образующие основные оксиды и основания
 Металлы, образующие амфотерные оксиды и гидроксиды

☁ - газ при комнатной температуре

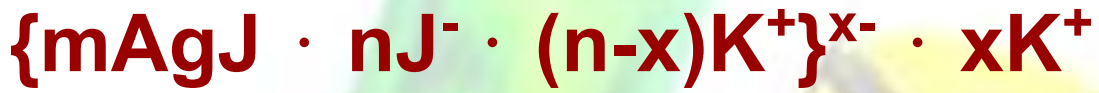
• - жидкость при комнатной температуре

☼ - радиоактивный элемент

III. Электрокинетические

Коллоидная частица состоит из мицелл и интермицеллярной жидкости.

Строение мицеллы на примере йодида серебра.



агрегат

адсорбционный слой

диффузный слой



Двойной электрический слой (ДЭС) возникает на границе твердое тело – жидкость за счет избирательной адсорбции ионов одного знака (правило Панета – Фаянса).

Электрокинетический потенциал (дзета-потенциал) - потенциал поверхности скольжения. Это причина противодействия агрегации за счет взаимного отталкивания частиц дисперсной фазы.

Электрокинетические явления (ЭКЯ) – эффекты, связанные с относительным движением дисперсной фазы или дисперсной среды под действием постоянного электрического поля, либо – возникновение разности потенциалов при относительном смещении дисперсной фазы и дисперсионной среды, на границе между которыми существует двойной электрический слой.

Прямые ЭКЯ

Электрофорез
(перемещение частиц дисперсной фазы)

Электроосмос
(движение дисперсионной среды)

Обратные ЭКЯ

Потенциал протекания
(обратное электроосмосу)

Потенциал седиментации
(обратное электрофорезу)

Методы получения коллоидных растворов

дисперсионные

конденсационные

Дисперсионные

Механические (раздавливание, раскалывание, истирание, удар)

Физические (ультразвук)

Физико-химические (пептизация)

Конденсационные

Физические

Химические

Замена растворителя

Конденсация паров (туман и облака)

Реакция гидролиза

Реакция восстановления

Реакция окисления

Реакция обмена

Примеры



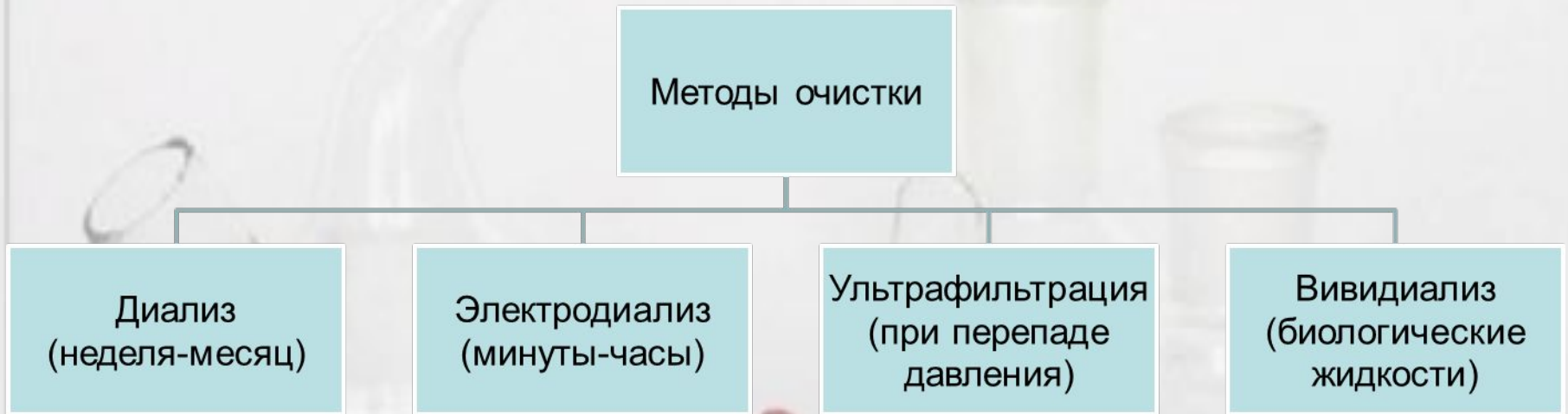
$\{m\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{FeO}^+ \cdot (n-x)\text{Cl}^-\}^{x+} \cdot x\text{Cl}^-$ - золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$

$\{m\text{S} \cdot n\text{S}_5\text{O}_6^{2-} \cdot 2(n-x)\text{H}^+\}^{2x-} \cdot 2x\text{H}^+$

$\{m\text{Au} \cdot n\text{AuO}_2^- \cdot (n-x)\text{K}^+\}^{x-} \cdot x\text{K}^+$

$\{m\text{BaSO}_4 \cdot n\text{Ba}^{2+} \cdot 2(n-x)\text{Cl}^-\}^{2x+} \cdot 2x\text{Cl}^-$

Большой избыток электролитов снижает устойчивость коллоидных растворов. Поэтому их очищают от электролитов и низкомолекулярных веществ.



От грубодисперсных систем – фильтрование через бумажные фильтры.

Устойчивость дисперсной системы – это постоянство во времени ее состояния и основных свойств.

Лиофобные золи – термодинамически неустойчивы, склонны к коагуляции.

Коагуляция – процесс слипания (слияния) частиц дисперсной фазы при потере агрегативной устойчивости.

Виды устойчивости

Кинетическая (седиментационная)

Противостояние силам тяжести и оседанию.

Условия:

1. Высокая дисперсность
2. Участие в броуновском движении

Агрегативная

Противостояние укрупнению частиц (агрегация)

Конденсационная

Образуются флоккулы или рыхлые осадки. Они способны к пептизации

Факторы агрегативной устойчивости

Термодинамические

Электростатический

Адсорбционно-
сольватный

Энтропийный

Кинетические

Структурно-
механические

Гидродинамические

**В реальных растворах –
действует несколько факторов**

Теория коагуляции

Адсорбционная

Электростатическая

ДЛФО
(Дерягин, Ландау,
Овербек, Фервей)
(современная)

При коагуляции изменяются физико-химические свойства коллоидных растворов:

- 1) Появляется мутность
- 2) Снижается осмотическое давление
- 3) Изменяется проводимость раствора
- 4) Изменяется вязкость раствора

Коагуляцию вызывают

Температура

Механическое
воздействие

Свет

Электричество

Электролиты

**Наиболее важный фактор – действие электролитов.
Они быстро и резко влияют на толщину двойного
электрического слоя.**

**Дзета – потенциал является одним из главных
факторов устойчивости гидрофобных зольей.**

Правило Шульце-Гарди: коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы; коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулятора.

Порог коагуляции – критическое значение концентрации, при которой данный электролит вызывает коагуляцию.

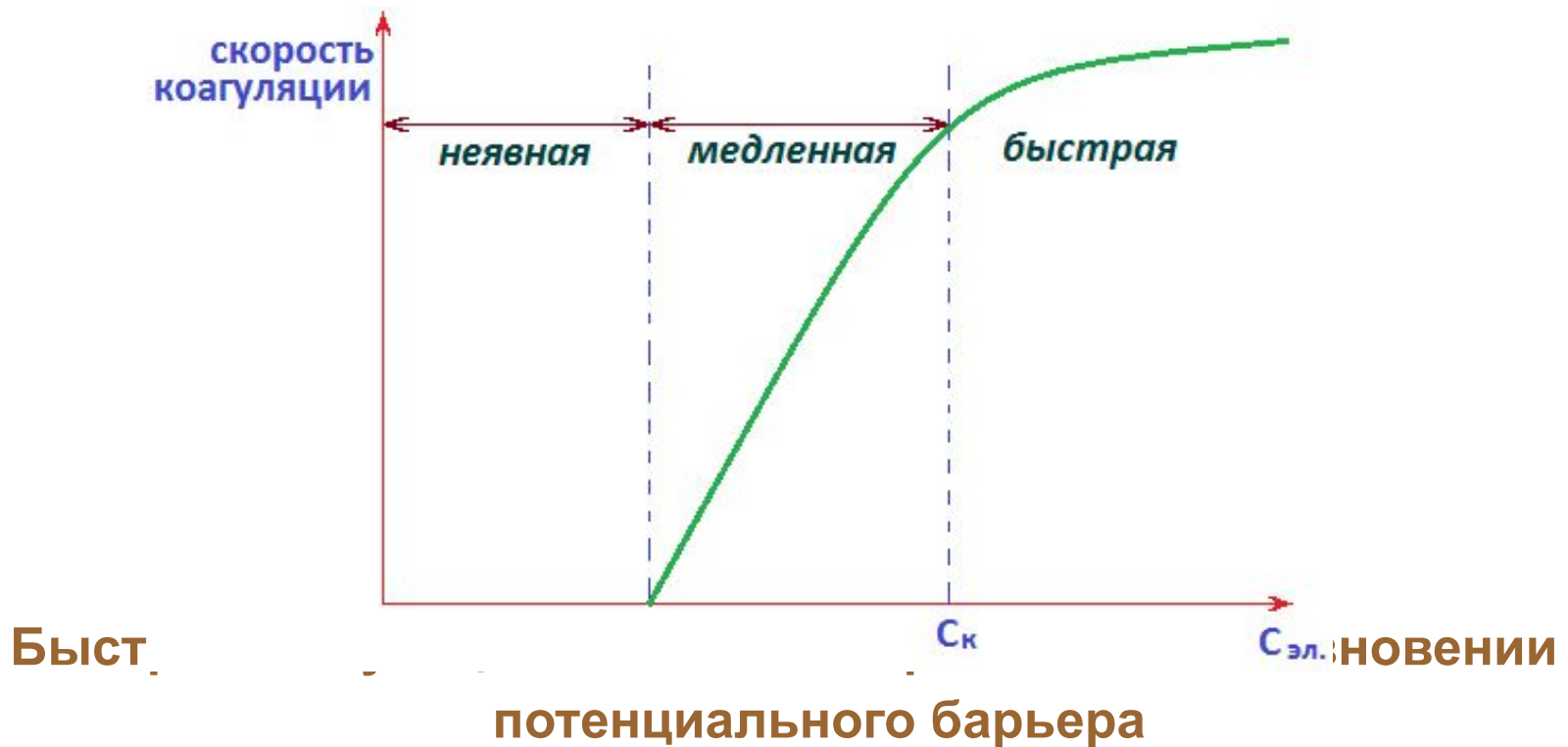
$$C_k = \frac{C_{эл} \cdot V_{эл} \cdot 10^3}{V_{эл} + V_{золя}}; \quad \left[\frac{\text{ммоль}}{\text{л}} \right]$$

Коагулирующая способность электролита

$$V_k = \frac{1}{C_k}$$

Порог коагуляции зависит от:

1. Моменту фиксирования после внесения электролита;
2. Метода наблюдения;
3. Концентрации электролита;
4. Заряда иона-коагулятора.



По теории ДЛФО – 2 основных механизма:

1. концентрационная коагуляция за счет неэлектролитов;
2. нейтрализационная коагуляция за счет электролитов.

Лиотропный ряд катионов



порог коагуляции

Чем больше гидратация иона, тем больше S_k , или слабее коагулирующее действие.

Правило Дюкло-Траубе:

С увеличением заряда иона-коагулянта порог коагуляции уменьшается, а коагулирующая способность возрастает.

По коагулирующему действию ионы в зависимости от заряда располагаются в последовательности:

$$4 > 3 > 2 > 1$$

Согласно теории ДЛФО соотношение порогов коагуляции 1, 2 и 3 зарядных ионов имеет вид:

$$C^I : C^{II} : C^{III} = \left(\frac{1}{1}\right)^6 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 = 730 : 11 : 1$$