

1. Растворы и дисперсные системы (часть 3)

Дисперсные системы – системы, где одно вещество в виде частиц различной величины распределено в другом веществе.

Степень раздробленности вещества называется *степенью дисперсности* $D=1/d$ (величина обратная среднему диаметру частицы).

Среда, в которой находится диспергированное (раздробленное) вещество называется *дисперсионной средой*, а раздробленное вещество в виде частиц разных размеров - *дисперсной фазой*.

Дисперсионная среда и дисперсная фаза - это дисперсная система.

Классификация дисперсных систем:

1. По степени дисперсности:

- 1) Грубодисперсные - размер частиц - 10^{-7} - 10^{-6} м;
- 2) Коллоидно-дисперсные- размер частиц- 10^{-9} - 10^{-7} м;
- 3) Молекулярно-дисперсные и ионно-дисперсные (истинные растворы)- размер частиц меньше 10^{-9} м.

2. По агрегатному состоянию:

Тип дисперсной системы	Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Примеры
отсутствует	газ	газ	-
аэрозоль	газ	жидкость	Туман, облака
аэрозоль	газ	твёрдая	Пыль, дым
пена	жидкая	газ	Мыльная пена
эмульсия	жидкая	жидкая	Кремы, лосьоны, маргарин, яичный желток, сырая нефть, молоко, сливки, сметана.
суспензия	жидкая	твёрдая	Краски
твёрдая пена	твёрдая	газ	Пенопласт, шлак, Ме+газ, хлебобулочные изделия, пенобетон, пемза.
твёрдая эмульсия (эмульс оид)	твёрдая	жидкая	Натуральный жемчуг ($CaCO_3$, в котором коллоидно-диспергирована H_2O)
без названия	твёрдая	твёрдая	Бетон, металлы, сплавы.

3. По силе межмолекулярного взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой:

1. Лиофобные системы - слабое взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой;

2. Лиофильные системы - сильное взаимодействие (растворы высокомолекулярных соединений).

Если дисперсионная среда – вода (H_2O), то система называется гидрофильной или гидрофобной.

Свойства дисперсных систем

1. Грубодисперсные:

- 1) неустойчивые системы;
- 2) частицы можно увидеть в микроскоп;
- 3) частицы не проходят через фильтр.

2. Коллоидные системы:

- 1) системы относительно устойчивы, но со временем разрушаются;
- 2) коллоидные частицы видны только в ультрамикроскоп;
- 3) частицы не проходят через ультрафильтр.

3. Молекулярно-дисперсные или ионно-дисперсные системы:

- 1) устойчивы, со временем не разрушаются;
- 2) частицы не видны в микроскоп;
- 3) частицы не задерживаются никаким фильтром.

Получение коллоидных растворов

1. Методы *конденсации* - основаны на укрупнении части:
 - метод физической конденсации – получение коллоидного раствора серы или канифоли путем замены растворителя (спирта, где они хорошо растворимы, на воду),
 - метод химической конденсации – проведение в растворе химических реакций, основанных на образовании малорастворимых соединений (например, получение хлорида серебра из нитрата серебра и хлорида натрия или гидролиз хлорида железа (III)),
2. Методы *диспергационные* - раздробление более крупных частиц,
 - механическое раздробление (коллоидные мельницы),
 - электрическое раздробление,
 - действие ультразвука.
3. Метод *пептизации* – переход осадков, практически нерастворимых в воде, под действием некоторых веществ в раствор (например, действие соляной кислоты на осадок гидроксида железа (III))

Свойства коллоидных растворов

1. Молекулярно-кинетические свойства.

- Эти свойства обусловлены хаотическим тепловым движением частиц:
- *броуновское движение* - это беспорядочное, интенсивное, непрерывное движение, присуще частицам, размеры которых не превышают 10^{-6} м, причём в зависимости от размера частицы могут:
 - а) колебаться (размер 4-5 мкм),
 - б) совершать беспорядочно-поступательное движение (размер меньше 4 мкм),

в) совершать интенсивное зигзагообразно-поступательное движение (характерно для коллоидных растворов);

- *диффузия* - двусторонний процесс взаимодействия частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды. Диффузия коллоидных растворов, как и истинных, описывается законом Фика (скорость диффузии прямо пропорциональна площади, через которую проходит вещество, и градиенту его концентрации). У коллоидных частиц малая скорость диффузии, так как скорость движения частиц (U) прямо пропорциональна коэффициенту диффузии (D), а D прямо пропорционален радиусу частицы, ее размеру (r).

- *осмотическое давление* - односторонний процесс проникновения молекул растворителя через полупроницаемую мембрану. Поведение коллоидных растворов подчиняется закону Вант-Гоффа:

$$P_{\text{осм}} = C_i \cdot R \cdot T, \text{ где}$$

$P_{\text{осм}}$ - осмотическое давление раствора, кПа

C_i - частичная концентрация, л^{-1} - определяется числом частиц дисперсной фазы в единице объёма;

R - универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль;

T - температура, К.

Из-за сравнительно большого размера коллоидной частицы осмотическое давление коллоидных растворов в тысячу раз меньше осмотического давления истинного раствора с той же массовой долей.

- *седиментационное равновесие* - *седиментация* - оседание частиц дисперсной фазы под действием сил разной природы (гравитационной, центробежной, электрической). Частицы коллоидной степени дисперсности под действием силы тяжести практически не оседают:

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

U - скорость оседания частиц;

η - вязкость раствора;

r - радиус частицы;

ρ - плотность дисперсной фазы;

ρ_0 - плотность дисперсионной среды;

g - ускорение свободного падения.

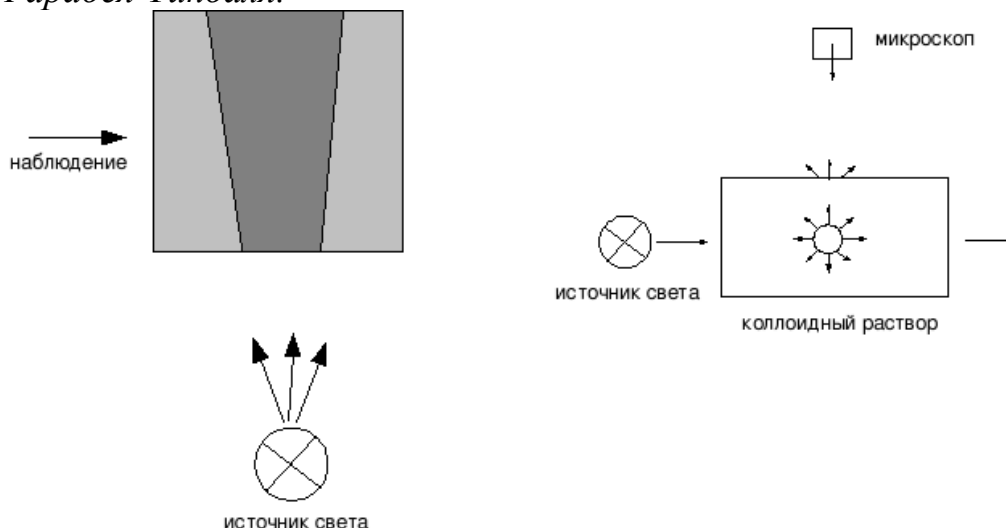
Если исходить только из этого уравнения и учесть размер коллоидных частиц, то все они осядут на дно за достаточный промежуток времени. На самом деле это не так, поскольку процессу седиментации, приводящему к концентрированию частиц на дне сосуда, противодействует другой процесс - диффузия частиц, который приводит к равномерному распределению коллоидных частиц по всему объему раствора.

II. Оптические свойства

В 1869 году Дж. Тиндаль заметил, что если пропустить поток сходящихся лучей через коллоидный раствор, то наблюдается образование светящегося конуса.

Известно, что в зависимости от соотношения между диаметром ($2r$) частиц дисперсной фазы и длиной волны, проходящей через дисперсную систему, оптические свойства системы меняются. Если $2r \gg \lambda$ (длина волны падающего света), то происходит, главным образом, отражение, преломление, поглощение света. Это относится к грубодисперсным системам. Вследствие этого такие растворы обнаруживают мутность как в проходящем свете, так и при освещении сбоку.

Если $2r \leq \lambda$ (коллоидно-дисперсные системы), то преобладает *дифракция световой волны, вызывающая светорассеяние* (дифракция - отклонение при распространении волн от законов геометрической оптики, т.е. огибание). Такое светорассеяние является причиной эффекта Тиндаля. Каждая коллоидная частица становится *вторичным источником света*. Визуально наблюдают *опалесценцию* - это явление заключается в том, что окраска коллоидных растворов в рассеянном свете (при рассмотрении сбоку) и в проходящем свете не одинакова. Это явление и называют эффектом *Фарадея-Тиндаля*.



Интенсивность светорассеяния зависит от ряда факторов (количественно выражается уравнением Рэлея).

$$I = I_0 * k_p * C_v * r^6 / \lambda^4$$

I_0 - интенсивность падающего света;

I - интенсивность рассеянного света;

k_p - константа Рэлея - зависит от соотношения показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды;

C_v - частичная концентрация, m^{-3} ;

r - размер частицы, м;

λ - длина волны падающего света, м.

Из уравнения видно, что , чем меньше длина волны падающего излучения, тем больше будет рассеивание. Следовательно, если на частицу падает белый свет, то наибольшее рассеивание будут испытывать синие и фиолетовые компоненты. поэтому, если пропускать через коллоидную систему белый луч, то в проходящем свете раствор будет окрашен в красноватый цвет, а в боковом отражении – в голубой. Таким образом спектр рассеянного света смещается в коротковолновую область: при освещении белым светом фиолетовые и синие лучи ($\lambda=0,38-0,45$ мкм и $0,45-0,50$ мкм) будут рассеиваться интенсивнее, чем красные ($0,62-0,76$ мкм), оранжевые ($0,59-0,62$ мкм) и жёлтые ($0,56-0,59$ мкм).

Пример:

$(\lambda_{кр}/\lambda_{фиол})^4 = 16$, т.е. рассеянный красный свет в 16 раз интенсивнее фиолетового.

Уравнение Рэлея применимо для зольей, размеры частиц дисперсной фазы которых составляют приблизительно 0,1 длины волны падающего света.

Это явление *дифракционного рассеяния* положено в основу *ультрамикроскопа*.

III. Электрические свойства коллоидных растворов

Для дисперсных систем характерны электрические свойства. Воздействие электрического поля приводит к перемещению дисперсной фазы и дисперсионной среды. Движение частиц в электрическом поле названо *электрофорезом*, а растворителя - *электроосмосом*.

Перемещение дисперсной фазы или дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля или возникновение разности потенциалов при перемещении дисперсной фазы и дисперсионной среды друг относительно друга называют *электрокинетическими явлениями*.

Причина электрокинетических явлений - образование двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды и, как следствие, наличие электрического заряда как у частиц дисперсной фазы, так и у дисперсионной среды.

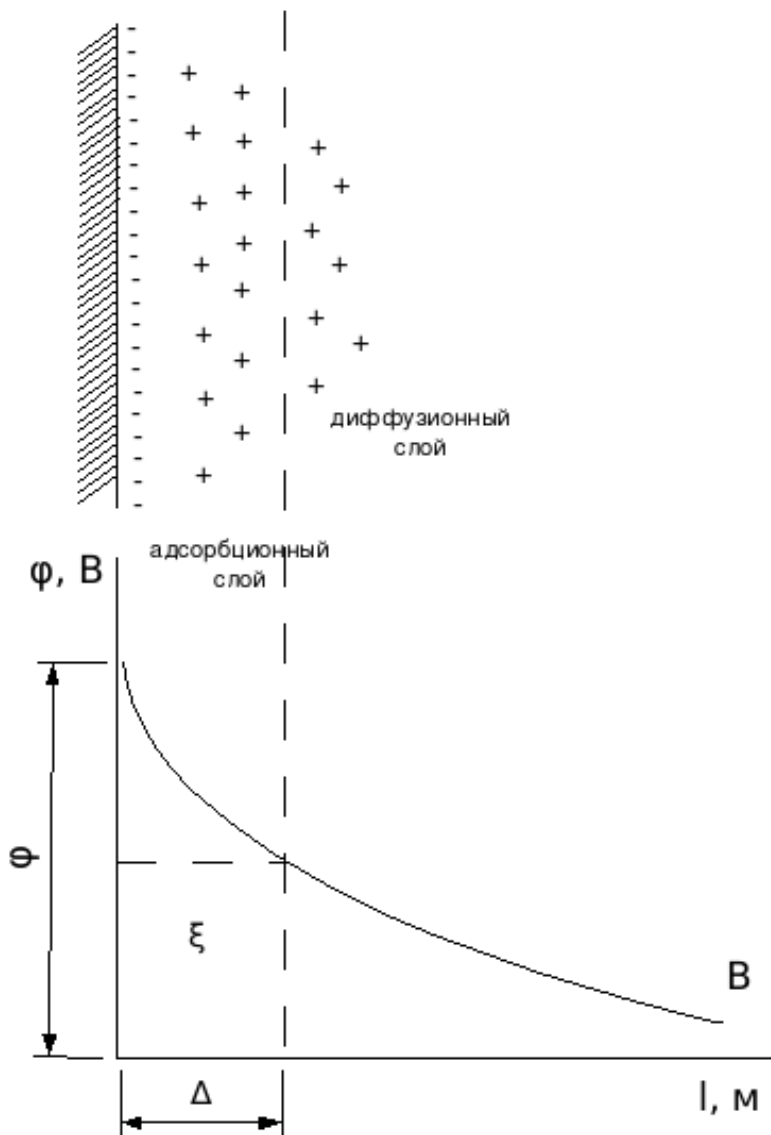
Заряд и строение коллоидных частиц

Двойной электрический слой возникает или в результате избирательной адсорбции (концентрирование на поверхности) одного из ионов растворённого электролита или вследствие диссоциации поверхностных молекул вещества дисперсной фазы.

ДЭС состоит из достаточно прочно связанных с поверхностью дисперсной фазы потенциалопределяющих ионов и эквивалентного количества противоположно заряженных ионов (противоионов), находящихся в дисперсионной среде. Расположение противоионов в дисперсионной среде определяется двумя противоположными фактами:

- 1) тепловое движение стремится распределить ионы равномерно по всему объёму жидкой фазы;

2) электростатические силы притяжения стремятся удержать их вблизи поверхности раздела фаз.



В результате устанавливается диффузионное распределение противоионов с уменьшающейся концентрацией по мере удаления от межфазной поверхности. Необходимо учитывать и возможность адсорбционного взаимодействия противоионов с поверхностью дисперсной фазы. Вследствие адсорбционного взаимодействия и электростатического притяжения часть противоионов оказывается прочно связанной с поверхностью дисперсной фазы. Потенциалопределяющие ионы вместе со связанными противоионами образуют *адсорбционный слой*, его толщина - несколько ионных диаметров (невелика). Оставшаяся часть противоионов образует *диффузионный слой* с убывающей концентрацией.

Потенциалопределяющие ионы создают на дисперсной фазе электрический заряд. Противоположный по знаку заряд сосредоточен в дисперсионной среде. *Разность потенциалов между дисперсной фазой и дисперсионной средой - это электротермодинамический потенциал* (ϕ). Определяется он свойствами данной дисперсной системы и по мере удаления от межфазной границы его значение уменьшается.

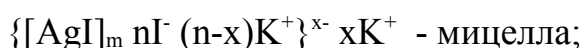
Как известно из гидродинамики, движение твёрдой и жидкой фаз относительно друг друга происходит не на границе раздела, а на некотором расстоянии от границы. Поверхность, на которой происходит перемещение, называется поверхностью скольжения. Скачок потенциала на поверхности скольжения тесно связан с электрокинетическими явлениями и называется *электрокинетическим потенциалом* или дзета-потенциалом (ξ).

Электрокинетический потенциал (ξ) – это часть электротермодинамического потенциала (ϕ). Его значение определяется толщиной диффузионного слоя. При сжатии диффузионного слоя (увеличение концентрации электролитов в дисперсионной среде) часть противоионов переходит за поверхность скольжения в адсорбционный слой. Электротермодинамический потенциал при этом не меняется (ϕ), а дзета-потенциал (ξ) уменьшается по абсолютному значению. Он может даже менять знак и происходит перезарядка коллоидной частицы.

Электрокинетический потенциал зависит от температуры ($t^{\circ}\text{C}$). при увеличении температуры толщина диффузионного слоя тоже увеличивается, и это приводит к увеличению электротермодинамического потенциала, но одновременно с увеличением температуры адсорбция потенциалопределяющих ионов уменьшается (увеличивается десорбция). Следовательно, электротермодинамический потенциал уменьшается, и его

Строение мицеллы

Коллоидные частицы - это *мицеллы*. Они состоят из электронейтрального агрегата частиц (ядра) и ионогенной части. В целом мицелла нейтральна. Представленная ниже коллоидная частица существует, если взаимодействует нитрат серебра с избытком иодида калия :



$[\text{AgI}]_m$ - ядро;

$\{[\text{AgI}]_m \text{nI}^- (\text{n-x})\text{K}^+\}^{x-}$ - гранула;

nI^- - потенциалопределяющие ионы;

nK^+ - противоионы;

$\text{nI}^- (\text{n-x})\text{K}^+$ - адсорбционный слой;

xK^+ - диффузный слой.

Ядро состоит из агрегата частиц $[\text{AgI}]_m$. С поверхностью ядра устойчиво связано некоторое число ионов (nI^-) - потенциалопределяющие ионы; ядро и адсорбционный слой образуют гранулу, она характеризуется ДЭС, т.к. далее следует диффузионный слой. *Собственно коллоидная частица – гранула – имеет заряд. В целом мицелла имеет нулевой заряд.*

Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

Виды устойчивости

Коллоидные растворы - *термодинамически неустойчивые системы*. У них большая межфазная поверхность и они обладают избыточным запасом поверхностной энергии Гиббса ($G_s = \sigma \cdot s$, где σ – поверхностное натяжение, s – площадь поверхности раздела фаз). Поэтому в коллоидных растворах самопроизвольно протекают процессы агрегации, приводящие к уменьшению поверхности, а, следовательно, G_s . Вместе с тем, известны случаи, когда эти термодинамически неустойчивые системы (например, гидрозоль золота, открытый Фарадеем свыше 100 лет назад) сохраняли свои свойства без изменения, но многие коллоидные растворы разрушаются через несколько часов после приготовления.

Устойчивость дисперсных систем – это способность их сохранять своё состояние и свойства неизменными с течением времени.

Существуют два вида устойчивости:

- 1) *Кинетическая* (седиментационная);
- 2) *Агрегативная*.

Кинетическая устойчивость характеризует способность частиц дисперсной фазы оставаться во взвешенном состоянии. При её нарушении происходит отделение дисперсной фазы от дисперсионной среды. Кинетическая устойчивость определяется степенью дисперсности. Если размер частиц – диаметр (d) меньше 1 мкм, то наблюдается высокая кинетическая устойчивость. Причиной устойчивости взвешенного состояния коллоидных частиц является то, что частицы находятся в интенсивном броуновском движении, т.к. из-за их малого размера сила тяжести соизмерима с энергией теплового движения.

Агрегативная устойчивость дисперсной системы характеризует способность частиц дисперсной фазы противостоять их агрегации. При нарушении агрегативной устойчивости частицы дисперсной фазы объединяются в крупные агрегаты, состоящие из первичных частиц, отделённых друг от друга ионными и сольватными оболочками.

В 1968 году французский химик Мишин предложил различать ещё один вид устойчивости дисперсных систем – *конденсационную*. Конденсационная устойчивость характеризует способность дисперсных систем сохранять неизменной с течением времени удельную поверхность.

В соответствии со вторым началом термодинамики лиофобные коллоидно-дисперсные системы *агрегативно и конденсационно неустойчивы*.

Почему же коллоидные растворы, являясь термодинамически неустойчивыми, обладают способностью сохранять в течение определённого времени своё состояние и свойства неизменными?

Рассмотрим баланс сил, действующих на коллоидную частицу. С одной стороны - силы молекулярного притяжения, приводящие к агрегации частиц (они действуют на расстояниях, соизмеримых с размерами коллоидных частиц). С другой стороны - перекрытие диффузных слоёв при сближении коллоидных частиц в результате броуновского движения вызывает перераспределение зарядов. На многие коллоидные частицы начинают действовать силы электростатического отталкивания. Расстояние, на котором

проявляется электростатическое отталкивание, зависит от толщины диффузионного слоя. Если толщина диффузионного слоя большая, то их перекрытие и электростатическое отталкивание проявляются на расстояниях, при которых молекулярное притяжение слабое и коллоидные частицы не агрегируют. При малых толщинах диффузионных слоёв частицы сближаются до расстояний на которых молекулярное притяжение сильное, и наблюдается агрегация.

Одно из следствий агрегации – *коагуляция* - потеря коллоидными системами *агрегативной* устойчивости.

Факторы, вызывающие коагуляцию:

-концентрирование дисперсной фазы;

-диализ;

-механическое воздействие;

-изменение температуры;

-излучение;

-добавление электролитов (*чем выше заряд, тем лучше*).

Процесс обратный коагуляции – *пептизация* - переход свежеполученного при коагуляции осадка в золь под действием веществ, называемых пептизаторами (деагрегация). Повысить устойчивость лиофобных золь к коагулирующему действию электролитов можно добавлением веществ, называемых *защитными*, а их стабилизирующее действие на дисперсные системы называют *коллоидной защитой*. Защитными свойствами обладают высокомолекулярные соединения (ВМС) белковой природы (желатин, казеин), полисахариды (крахмал, декстрин), некоторые коллоидные поверхностно-активные вещества (ПАВ) (мыла, сапонины).

Объяснение этих явлений - абсорбция лиофильных веществ на поверхности частиц дисперсной фазы, поверхность частиц становится лиофильной и покрывается сольватной оболочкой, которая предотвращает агрегацию дисперсных частиц и сообщает устойчивость раствору.

Коллоидные растворы в природе и технике

1. В природе - очистка воды - коагуляция коллоидных частиц;
2. думы (металлургические предприятия. электростанции) - это аэрозоли (очистка электрофорезом);
3. аппарат искусственная почка (явление электродиализа, мембрана непроницаема для коллоидных частиц);
4. приготовление лекарственных веществ (протаргол (8%), колларгол (70%), это высокодисперсные растворы серебра, стабилизированные гидролизатами белков);
5. образование камней (явление коагуляции, утрачивается действие защитных коллоидов);
6. пищевые продукты, парфюмерия, средства борьбы в сельском хозяйстве – все растворы находятся в коллоидном состоянии;
7. почва – это коллоидный раствор.

Контрольные вопросы

1. Как классифицируют дисперсные системы?
2. Перечислите основные свойства коллоидных растворов.
3. Что такое эффект Фарадея-Тиндаля?
4. В чем причина электрокинетических явлений?
5. Что такое мицелла? Каково ее строение?
6. Что такое кинетическая и агрегативная? Дайте понятие «коагуляции» и «пептизации».
7. Можно ли получить коллоидные растворы, диспергируя в воде следующие вещества: KCl, SiO₂, Na, S, FeS, Br₂, крахмал?
8. Коллоидное состояние сульфата бария было получено путем добавления раствора ацетата бария к избытку раствора сульфата лития. Какие ионы будут адсорбироваться на поверхности частиц?
9. Напишите схемы и формулы строения мицелл, полученные при взаимодействии следующих веществ:
А) Cd(NO₃)₂+K₂S (изб.) =
Б) Na₂SiO₃ +HCl (изб.) =
Коллоидные ПАВ
10. Какой ион является потенциалопределяющим в коллоидном растворе, полученном при взаимодействии силиката калия с избытком серной кислоты. Напишите схему и формулу строения мицеллы.