

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
(ТУСУР)

Кафедра радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга
(РЭТЭМ)

И.А. Екимова

**СПЕЦКУРС ВЫПУСКАЮЩЕЙ КАФЕДРЫ
(ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ)**

**Методические указания по выполнению практических работ и
организации самостоятельной работы студентов направления подготовки
«Техносферная безопасность»**

Томск 2014

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ
И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ
(ТУСУР)

Кафедра радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга
(РЭТЭМ)

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой РЭТЭМ, д.т.н.
_____ В.И. Туев
«___» _____ 2014 г.

СПЕЦКУРС ВЫПУСКАЮЩЕЙ КАФЕДРЫ
(ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ)

Методические указания по выполнению практических работ и организации
самостоятельной работы студентов направления подготовки «Техносферная
безопасность»

Разработчик:
Доцент каф. РЭТЭМ, к.х.н.
_____ И.А. Екимова
«___» _____ 2014 г.

Екимова И.А. Спецкурс выпускающей кафедры (Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия): методические указания по выполнению практических работ и организации самостоятельной работы студентов направления подготовки «Техносферная безопасность» / И.А. Екимова. – Томск: ТУСУР, 2014. – 24 с.

Методические указания предназначены для студентов направления подготовки «Техносферная безопасность». В данном учебном издании изложено содержание лекционного материала по курсу «Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия», указаны темы и содержание практических занятий, представлены материалы для итогового и промежуточного контроля знаний студентов. Кроме того, в издании представлен алгоритм решения основных типов задач в области коллоидной химии, даны методические указания для организации самостоятельной работы студентов.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
СОДЕРЖАНИЕ ЛЕКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА	7
ТЕМЫ И СОДЕРЖАНИЕ СЕМИНАРОВ	7
ВОПРОСЫ КУРСА ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ	12
ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ	13
ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ	14
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ	20
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ	22
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	24

ВВЕДЕНИЕ

Спецкурс выпускающей кафедры (Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия) знакомит студентов с основами современного учения о дисперсном состоянии вещества и поверхностных явлениях в дисперсных системах.

Курс ставит целью дать четкое представление о теоретических и экспериментальных основах этой обширной самостоятельной области химической науки.

К основным вопросам, изучаемым в данном курсе, относятся:

- особые свойства границ раздела фаз и явления на межфазных границах;
- пути и условия образования дисперсных систем, их особые молекулярно-кинетические, оптические и электроповерхностные свойства;
- устойчивость и разрушение дисперсных систем;
- развитие в них пространственных структур со своеобразными реологическими свойствами;
- управление свойствами дисперсных систем.

Универсальность дисперсного состояния определяет фундаментальную роль коллоидной химии в прогрессе химической и других естественных наук: безопасности жизнедеятельности, экологии, биологии, медицины и др.

Задачей курса является формирование у студентов современных представлений о дисперсном состоянии вещества, свойствах межфазных поверхностей в микрогетерогенных системах и значении основных закономерностей поверхностных и коллоидно-химических явлений для раскрытия механизмов различных процессов в природных дисперсных системах. Освоение курса коллоидной химии способствует более глубокому пониманию многочисленных процессов (физических и химических), протекающих при образовании, функционировании и обработке многих объектов, обеспечивая тем самым необходимый фундамент знаний для успешного изучения студентами специальных дисциплин. В курсе отражено практическое приложение основных закономерностей коллоидной химии к различным аспектам, в том числе в области рационального использования природных ресурсов и защиты окружающей среды.

Освоение студентами курса в соответствии с учебным планом предусматривает проработку лекционного материала с привлечением соответствующей учебной литературы, выполнение лабораторных работ и работа на практических занятиях.

Лабораторные работы преследуют цель усвоения и закрепления материала по соответствующим темам, а также привитие студентам необходимого минимума практических навыков в постановке и выполнении коллоидно-химических экспериментов и обработке результатов. По каждой теме предусмотрено выполнение лабораторных работ, проведение семинаров по материалам лекций и сдача коллоквиума. Отдельные вопросы курса, не вошедшие в материал коллоквиумов, выделены для самостоятельной работы

студентов. По завершении освоения курса коллоидной химии студенты сдают экзамен.

СОДЕРЖАНИЕ ЛЕКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Весь материал курса разделен на 3 раздела:

- 1) Поверхность раздела фаз и поверхностные явления.
- 2) Образование дисперсных систем и их свойства (электроповерхностные и молекулярно-кинетические).
- 3) Устойчивость, структурообразование и структурно-механические свойства дисперсных систем.

По всем перечисленным разделам предусмотрены следующие лекции:

- Введение: определение, основные задачи и направления коллоидной химии. Классификация дисперсных систем. Свойства поверхностей раздела фаз, связь с молекулярными взаимодействиями.
- Явления смачивания и капиллярности.
- Адсорбция из растворов и влияние адсорбционных слоев на свойства границ раздела фаз.
- Электроповерхностные свойства дисперсных систем.
- Образование дисперсных систем. Лиофобные и лиофильные дисперсные системы.
- Устойчивость лиофобных дисперсных систем, факторы стабилизации.
- Структурообразование и структурно-механические свойства дисперсных систем.
- Молекулярно-кинетические и оптические свойства коллоидных систем, дисперсионный анализ суспензий.
- Коллоидно-химические свойства ВМС и их растворов. Коллоидно-химические методы охраны окружающей среды.

ТЕМЫ И СОДЕРЖАНИЕ СЕМИНАРОВ

Семинар №1: Классификация и характеристики дисперсных систем. Поверхностные явления.

1. Определение и классификация дисперсных систем.
2. Свободная поверхностная энергия границы раздела фаз. Поверхностное и межфазное натяжение. Правило Антонова.
3. Работа (энергия) когезии и адгезии.
4. Смачивание. Краевой угол. Закон Юнга. Термодинамическое условие смачивания и растекания.
5. Избирательное смачивание. Гидрофильные и гидрофобные поверхности; характеристики гидрофильности (и гидрофобности) поверхностей.
6. Капиллярное давление. Закон Лапласа.
7. Капиллярное поднятие. Формула Жюрена.

8. Капиллярная стягивающая сила менисков.
9. Закон Томсона (Кельвина); процессы изотермической перегонки, рекристаллизации и капиллярной конденсации.

Семинар №2: Адсорбция из растворов и свойства адсорбционных слоев ПАВ.

1. Определение и количественная мера адсорбции.
2. Поверхностно-активные (ПАВ) и поверхностно-инактивные вещества. Поверхностная активность.
3. Изотермы поверхностного натяжения; уравнение Шишковского. Правило Дюкло-Траубе.
4. Изотерма адсорбции; уравнение Гиббса.
5. Уравнение изотермы молекулярной адсорбции Ленгмюра.
6. Влияние адсорбционных слоев ПАВ на смачивание твердых тел.
7. Адсорбционные методы определения удельной поверхности адсорбентов.

Семинар №3: Электроповерхностные свойства дисперсных систем.

1. Двойной электрический слой (ДЭС) на поверхности раздела фаз.
2. Причины образования ДЭС, его строение.
3. Ионный обмен. Лиотропные ряды.
4. Электрокинетические явления.
5. Электрокинетический (ζ -) потенциал.
6. Уравнение Гельмгольца-Смолуховского для скорости электроосмотического (электрофоретического) переноса.
7. Строение мицелл лиофобных зольей.
8. Влияние электролитов на строение ДЭС и электрокинетические явления.
9. Изоэлектрическое состояние. Перезарядка коллоидных частиц.

Семинар №4: Образование дисперсных систем.

1. Конденсационное образование дисперсных систем.
2. Критический зародыш, работа его образования.
3. Образование дисперсных систем при диспергировании.
4. Адсорбционное понижение прочности твердых тел (эффект Ребиндера). Роль этого эффекта в процессах образования и эрозии почв.
5. Самопроизвольное диспергирование макрофаз. Лиофильные дисперсные системы.
6. Самопроизвольное диспергирование агрегатов (пептизация). Условие пептизации.

Семинар №5: Устойчивость, разрушение и стабилизация лиофобных дисперсных систем.

1. Агрегативная и седиментационная устойчивость.
2. Процессы, приводящие к разрушению дисперсных систем.
3. Факторы агрегативной устойчивости дисперсных систем.
4. Расклинивающее давление (по Дерягину); составляющие расклинивающего давления.
5. Структурно-механический барьер (по Ребиндеру).
6. Коагуляция золь электролитами. Правило Шульце-Гарди; критерий Эйлера-Корфа.
7. Зоны устойчивости и коагуляции. Пептизация под действием электролитов.
8. Основные положения теории ДЛФО.
9. Флокуляция дисперсий полиэлектролитами.

Семинар №6: Структурообразование и структурно-механические свойства дисперсных систем.

1. Процессы, приводящие к образованию дисперсных структур.
2. Классификация дисперсных структур.
3. Природа прочности контактов между частицами в дисперсных структурах различных типов.
4. Прочность дисперсных структур.
5. Тиксотропия.
6. Реологические свойства свободнодисперсных систем. Уравнение Ньютона; уравнение Эйнштейна. Аномалия вязкости.
7. Реологические свойства структурированных дисперсных систем. Полная реологическая кривая. Уравнение Бингама.

Методические указания к коллоквиумам и семинарам

Тема - Свойства поверхности раздела фаз и поверхностные явления.

Определение и классификация дисперсных систем. Причины возникновения избыточной свободной энергии на поверхности раздела фаз. Поверхностное натяжение как характеристика избытка свободной энергии в поверхностном слое. Поверхностная энергия и энергия взаимодействия молекул (атомов, ионов) в конденсированной фазе. Энергия (работа) когезии как характеристика молекулярных взаимодействий в объеме конденсированной фазы. Связь работы когезии и поверхностного натяжения. Полярные и неполярные фазы. Поверхность раздела между конденсированными фазами. Работа адгезии, как характеристика взаимодействия между молекулами граничащих фаз. Межфазное натяжение, как характеристика разности полярностей граничащих фаз. Понятие о смачивании и несмачивании твердых тел. Краевой угол, как характеристика смачивания. Смачивание водой и углеводородами полярных и неполярных

поверхностей. Термодинамические условия смачивания, растекания и несмачивания: сопоставление работ адгезии и когезии. Работа растекания. Избирательное смачивание. Количественные характеристики гидрофильности и гидрофобности поверхностей. Влияние химического состава почв на их смачиваемость водой. Капиллярные явления: капиллярное давление, капиллярное поднятие, стягивание частиц менисками. Зависимость подъема жидкостей в капиллярах и стягивающей силы менисков от поверхностного натяжения жидкости, радиуса капилляра, краевого угла смачивания, размера частиц. Роль капиллярных явлений в почвенных системах. Зависимость давления насыщенного пара и растворимости от кривизны поверхности (размеров частиц дисперсной фазы). Закон Томсона (Кельвина) как основа описания самопроизвольных процессов изотермической перегонки, собирательной рекристаллизации, капиллярной конденсации. Адсорбция как самопроизвольное сгущение на поверхности раздела фаз массы компонентов. Величина адсорбции, ее размерность. Адсорбционное уравнение Гиббса. Положительная и отрицательная адсорбция. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации этих веществ. Предельные значения поверхностного и межфазного натяжения, достигаемые при введении веществ с дифильным строением молекул в водную углеводородную фазу. Вода как поверхностно-активное вещество. Представление о расположении молекул ПАВ в разреженных и плотных адсорбционных слоях. Правило уравнивания полярностей. Ориентация молекул ПАВ при их химической адсорбции из водной среды на твердых гидрофильных поверхностях. Управление смачиванием твердых тел с помощью ПАВ. Гидрофилизация и гидрофобизация поверхностей; роль хемосорбции ПАВ. Изотермы смачивания. Коллоидно-химические основы флотации. Значение адсорбции для функционирования и агротехнических свойств почв; очистка воды от вредных примесей.

Тема - Образование дисперсных систем. Электроповерхностные свойства.

Образование свободнодисперсных систем при диспергировании и дезагрегации. Лиофильные, лиофобные и псевдолиофильные дисперсные системы. Затраты энергии при диспергировании; сопоставление с поверхностной энергией. Использование эффекта Ребиндера для повышения эффективности диспергирования; роль этого эффекта в процессах почвообразования и эрозии почв. Лиофильные коллоидные системы – термодинамически стабильные ультрамикрорегетерогенные дисперсные системы, образующиеся при самопроизвольном диспергировании объемных фаз. Критерий самопроизвольного диспергирования. Мыла, как вещества, способные образовывать лиофильные коллоидные системы. Мицеллообразование в растворах мыл. Псевдолиофильные дисперсные системы, как системы образующиеся при самопроизвольном диспергировании агрегатов (пептизации). Термодинамические условия пептизации. Дисперсии монтмориллонитовых глин, как системы

промежуточные между лиофобными и истинно лиофильными. Образование лиофобных дисперсных систем при конденсации. Основы теории гомогенного образования зародышей новой фазы при фазовых переходах. Критический зародыш; зависимость его размера и работы образования от величины пересыщения в системе. Гетерогенное образование зародышей новой фазы; влияние смачивания и шероховатости подложки на зародышеобразование. Процессы конденсации в почвообразовании. Причины возникновения двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности твердых тел. Качественные представления о строении ДЭС. Модель ДЭС по Гельмгольцу. Диффузная часть ДЭС по Гуи-Чепмену. Влияние потенциальной (электростатической) и кинетической (тепловой) энергии на распределение противоионов в диффузной части ДЭС. Модель Штерна. Влияние индифферентных и неиндифферентных электролитов на строение ДЭС и падение потенциала в ДЭС. Обменная адсорбция. Закономерности ионного обмена между ДЭС и раствором при введении электролитов. Роль специфической адсорбции; лиотропные ряды. Ионный обмен в природных дисперсных системах; его значение для функционирования и регулирования агрохимических свойств почв. Электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос, потенциалы седиментации и протекания. Уравнение Гельмгольца-Смолуховского для описания скорости относительного смещения фаз. Граница скольжения. Электрокинетический (ζ -) потенциал. Перезарядка поверхности коллоидных частиц. Изoeлектрическое состояние. Поверхностная проводимость. Практическое использование электрокинетических явлений.

Тема - Устойчивость, структурообразование и структурно-механические свойства дисперсных систем.

Агрегативная и седиментационная устойчивость дисперсных систем. Нарушение агрегативной устойчивости вследствие протекания самопроизвольных процессов коагуляции, коалесценции, рекристаллизации; изменение при этом свободной поверхностной энергии. Пептизация как процесс обратный коагуляции. Роль тонких пленок в устойчивости дисперсных систем. Расклинивающее давление в тонких пленках (по Дерягину). Молекулярные взаимодействия в дисперсных системах; молекулярная составляющая расклинивающего давления. Энергия и сила притяжения двух сферических частиц. Факторы стабилизации дисперсных систем. Электростатическая составляющая расклинивающего давления как результат отталкивания диффузных слоев противоионов ДЭС; влияние электролитов на силу и энергию отталкивания. Структурная составляющая расклинивающего давления как следствие образования на гидрофильных поверхностях структурированных слоев молекул воды. Структурно-механический барьер (по Ребиндеру) как сильный фактор стабилизации дисперсных систем. Защитные коллоиды. Роль механических свойств адсорбционных слоев и лиофилизации поверхности в обеспечении устойчивости относительно коагуляции и коалесценции. Коагуляция

лиофобных золей электролитами. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита; порог коагуляции. Правило Шульце-Гарди. Зоны коагуляции при введении электролита, вызывающего перезарядку частиц золя. Пептизация коагулятов под действием электролитов. Связь устойчивости и коагуляции с электрокинетическим потенциалом. Критерий Эйлера-Корфа. Основы теории ДЛФО. Сопоставление энергии молекулярного притяжения частиц и энергии отталкивания диффузных слоев противоионов ДЭС на поверхности частиц. Зависимость энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними. Потенциальный барьер, вторичный (дальний) и первичный (ближний) минимум; влияние электролитов на высоту и положение потенциального барьера. Флокуляция дисперсных систем полиэлектролитами. Роль коагуляции и флокуляции в процессах почвообразования, регулирования агротехнических свойств почв и очистки воды от загрязнений. Структурообразование в дисперсных системах. Классификация дисперсных структур по типу контактов. Природа сил сцепления в коагуляционных и фазовых контактах. Параметры, определяющие прочность дисперсных структур: число контактов в сечении (зависящее от дисперсности и упаковки частиц) и средняя прочность индивидуального контакта. Процессы, приводящие к образованию фазовых контактов (спекание, прессование, срастание при выделении новой фазы из пересыщенной среды). Конденсационно-кристаллизационные структуры; их образование на примере твердения полуводного гипса. Роль пересыщения в дисперсионной среде. Явление тиксотропии; тиксотропные свойства коагуляционных структур. Роль тиксотропии в природе и технике. Коагуляционные и конденсационные структуры в почвенных системах. Основы реологии. Основные реологические законы, описывающие упругое, вязкое и пластичное поведение идеализированных тел. Реологические свойства свободнодисперсных систем с изометричными и анизометричными частицами. Аномалия вязкости. Реологические свойства структурированных дисперсных систем. Полная реологическая кривая связнодисперсной системы с коагуляционной структурой. Коллоидно-химические основы управления свойствами почвенных дисперсных структур.

ВОПРОСЫ КУРСА ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

1. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем. Броуновское движение и диффузия в коллоидных системах; уравнение Эйнштейна; закон Фика.
2. Седиментация в дисперсных системах. Методы седиментационного анализа суспензий (и эмульсий). Кривые накопления осадка. Уравнение Сведберга-Одена. Построение интегральной и дифференциальной кривых распределения массы частиц по размерам.

3. Седиментационно-диффузионное равновесие Перрена-Больцмана. Применение центрифуг и ультрацентрифуг для дисперсионного анализа высокодисперсных систем.

4. Коллоидно-химические основы охраны окружающей среды.

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

1. Определение и основные задачи коллоидной химии; ее значение для экологии и других отраслей науки и техники.

2. Классификация дисперсных систем.

3. Поверхность раздела фаз, ее силовое поле. Удельная свободная энергия поверхности (поверхностное натяжение); энергия когезии и энергия адгезии.

4. Смачивание. Краевой угол. Термодинамические условия смачивания, растекания и несмачивания.

5. Избирательное смачивание. Гидрофильные и гидрофобные поверхности; характеристики гидрофильности и гидрофобности.

6. Капиллярное давление. Закон Лапласа.

7. Капиллярное поднятие. Стягивание частиц менисками. Капиллярные явления в сорбентах.

8. Закон Томсона (Кельвина). Самопроизвольные процессы капиллярной конденсации, изотермической перегонки, собирательной рекристаллизации.

9. Адсорбция из растворов. Уравнение Гиббса.

10. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Поверхностная активность.

11. Изотермы поверхностного натяжения; уравнение Шишковского. Правило Дюкло-Траубе.

12. Уравнение изотермы молекулярной адсорбции Ленгмюра. Строение адсорбционных слоев ПАВ.

13. Адсорбционные методы определения удельной поверхности адсорбентов.

14. Эффект Ребиндера – адсорбционное понижение прочности твердых тел; роль этого эффекта в процессах почвообразования и эрозии почв.

15. Роль поверхностных явлений в почвах.

16. Адсорбция ионов на твердых поверхностях. Двойной электрический слой (ДЭС); влияние электролитов на его строение.

17. Обменная адсорбция. Ионный обмен в почвах; его влияние на свойства почв.

18. Образование лиофобных дисперсных систем при диспергировании; процессы диспергирования в природе и технике.

19. Конденсационное образование дисперсных систем; процессы конденсации новых фаз в почвообразовании.

20. Образование лиофильных дисперсных систем при самопроизвольном диспергировании макрофаз. Критерий Ребиндера-Щукина.

21. Мицеллообразование в растворах мыл. Солюбилизация.

22. Диффузия в коллоидных системах; уравнение Эйнштейна.
23. Седиментация в дисперсных системах. Седиментационно-диффузионное равновесие Перрена-Больцмана.
24. Седиментационный анализ дисперсных систем.
25. Агрегативная и седиментационная устойчивость лиофобных дисперсных систем. Самопроизвольные процессы, приводящие к разрушению лиофобных дисперсных систем.
26. Факторы устойчивости лиофобных дисперсных систем.
27. Расклинивающее давление в тонких пленках; молекулярная, электростатическая и структурная составляющие расклинивающего давления.
28. Структурно-механический барьер (по Ребиндеру) как сильный фактор стабилизации лиофобных дисперсных систем.
29. Коагуляция зольей электролитами; порог коагуляции. Правило Шульце-Гарди.
30. Пептизация; термодинамическое условие пептизации. Пептизация под действием электролитов.
31. Зоны устойчивости зольей при перезарядке коллоидных частиц.
32. Элементы современной теории коагуляции зольей электролитами (теории ДЛФО).
33. Роль коагуляции в процессах почвообразования и регулирования агрофизических свойств почв.
34. Структурообразование в дисперсных системах. Прочность дисперсных структур.
35. Коагуляционные дисперсные структуры. Природа сил сцепления в контактах между частицами.
36. Тиксотропия; ее роль в природных и технологических процессах.
37. Конденсационно-кристаллизационные дисперсные структуры. Природа сил сцепления в контактах.
38. Коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные структуры в почвенных системах.
39. Реологические свойства свободнодисперсных систем.
40. Реологические свойства связнодисперсных систем.
41. Коллоидно-химические основы управления структурой и реологическими свойствами дисперсных материалов и почв; использование для этого поверхностных явлений.
42. Полиэлектролиты; флокуляция под действием полиэлектролитов; их использование для регулирования свойств почв.

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.

При изучении этого раздела следует особое внимание обратить на понятие дисперсные системы, на причины их многообразия и широкого

распространения подобных систем в природе, производстве и жизни человека.

Основными признаками дисперсных систем являются:

- гетерогенность, обусловленная нерастворимостью дисперсной фазы в дисперсной среде;
- дисперсность, зависящая от размера частиц дисперсной фазы;
- термодинамическая неустойчивость как результат стремления системы к уменьшению свободной поверхности энергии на границе раздела фаз.

Наряду с дисперсными системами в коллоидной химии изучаются высокомолекулярные вещества (ВМВ), их растворы и растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Гомогенные растворы ВМВ часто называют молекулярными коллоидами: молекулярными потому, что получены путем самопроизвольного диспергирования, т.е. растворения ВМВ в определенном растворителе, а коллоидами – из-за соизмеримости размеров молекул ВМВ и частиц дисперсной фазы, что обуславливает их общие свойства.

В растворах ПАВ при критической концентрации мицеллообразования (ККМ) или выше образуются мицеллы, т.е. образуется мицеллярная гетерогенная система, подобная золю.

Методы получения дисперсных систем.

Основными условиями получения дисперсных систем являются: наличие взаимно-нерастворимых веществ, определенная степень дисперсности или размер частиц дисперсной фазы и равномерное распределение этих частиц в объеме дисперсионной среды.

Методы получения лиофобных дисперсных систем, приводящие к получению частиц, определенного размера принято делить на три группы.

1. Методы конденсации заключаются в объединении молекул нерастворимого вещества в частицу, осуществляются разными путями, протекают самопроизвольно.

2. Методы диспергирования, т.е. раздробления нерастворимого вещества, протекают не самопроизвольно, только при механическом, электрическом, ультразвуковом или другом воздействии.

3. Методы пептизации заключаются в переводе свежесозданного вещества, содержащего частицы определенного размера, в объем дисперсионной среды под действием пептизаторов, например, электролитов, воды.

Равномерное распределение частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды достигается путем введения в дисперсную систему в процессе ее получения стабилизатора: электролита, ПАВ, ВМВ и других веществ. Стабилизаторы называют диспергаторами, если получают дисперсную систему с твердой дисперсной фазой, эмульгаторами при получении эмульсий, пенообразователями при получении пен. По механизму действия на устойчивость дисперсионной системы стабилизатор может быть:

- электролит, один из ионов которого придает частицам одноименный положительный или отрицательный заряд (электростатический фактор устойчивости);

- ПАВ, молекулы которого образуют ориентированный адсорбционный слой на поверхности каждой частицы (структурно-адсорбционный фактор устойчивости);

- ВМВ, молекулы которого образуют вокруг частицы плотный адсорбционный слой, придавая частицам некоторые свойства самого ВМВ – это коллоидная защита (структурно – механический фактор).

Устойчивость и разрушение дисперсных систем.

Под устойчивостью дисперсной системы понимают способность системы:

- сохранять постоянный размер частиц дисперсной фазы, т.е. агрегативную устойчивость;

- сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды, т.е. кинетическую устойчивость.

Эти два вида устойчивости взаимосвязаны, т.к. нарушение одной устойчивости приводит к нарушению другой.

Разрушение дисперсных систем происходит при потере их устойчивости в результате дестабилизации и чаще всего проявляется в процессах коагуляции, т.е. в процессах связанных с укрупнением частиц дисперсной фазы за счет их слипания.

Различают электролитную коагуляцию, электрокоагуляцию, спонтанную коагуляцию, гетерокоагуляцию и другие виды коагуляции. Электролитная коагуляция в золях наиболее изучена и протекает по действием растворов электролитов – коагуляторов, содержащих ион – коагулятор, заряд которого противоположен заряду частицы дисперсной фазы: анионы □ коагуляторы вызывают коагуляцию положительных частиц, а катионы – отрицательных частиц. Механизм действия ионов – коагуляторов состоит в снижении заряда одноименно-заряженных частиц, что облегчает слипание этих частиц при столкновении.

Для оценки влияния иона – коагулятора на устойчивость золя введены понятия:

- порог коагуляции C_k – минимальная концентрация иона – коагулятора, необходимая для коагуляции золя;

- коагулирующая способность иона – коагулятора $\gamma = 1/C_k$.

Теория устойчивости и коагуляции гидрофобных дисперсных систем ДЛФО (Дерягина – Ландау – Фервея – Овербеки) объясняет механизм электролитной коагуляции на основе строения двойного электрического слоя (ДЭС). В соответствии с теорией ДЛФО различают нейтрализационную коагуляцию под действием неиндифферентных электролитов и концентрационную под действием индифферентных электролитов. Из теории следует закон шестой степени, который можно выразить уравнением вида

$$C_k = \text{const}/Z^6,$$

где Z – заряд иона коагулятора по модулю, const включает температуру и некоторые постоянные, характеризующие межмолекулярные взаимодействия.

Эмпирические закономерности электролитной коагуляции лиофобных зольей отражают особенности действия многозарядных ионов – коагуляторов, смеси ионов – коагуляторов, ионов – коагуляторов одного лиотропного ряда и т.д. Разрушение низкодисперсных систем (суспензий, эмульсий, ион) связано с изменением химической природы стабилизатора или заменой его на другое – дестабилизирующее вещество.

Свойства дисперсных систем.

В зависимости от типа воздействия на системы различают оптические, молекулярно-кинетические, электрокинетические, структурно-механические свойства. Все свойства зависят от размера частиц, изменчивы, невозпроизводимы как сами системы.

Оптические свойства дисперсных систем.

Проходя через дисперсную систему, свет определенных длин волн (λ) может рассеиваться, отражаться или поглощаться в зависимости от типа системы, ее дисперсности и формы частиц.

Высокодисперсные (коллоидные) системы с размером частиц $\alpha \leq 0,1\lambda$ рассеивают свет за счет дифракции в соответствии с законом Релея. Такое светорассеяние называют опалесценцией.

В низкодисперсных системах ($\alpha > \lambda$) происходит отражение света частицами или преломление, если частицы прозрачны.

Окрашенные частицы в дисперсных системах могут наряду со светорассеянием поглощать видимый свет определенных длин волн. Вещества в коллоидном состоянии имеют высокую интенсивность окраски.

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.

В свободнодисперсных системах проявляются следующие молекулярно-кинетические свойства:

- броуновское движение частиц дисперсной фазы (Δ – средний сдвиг частиц) под действием молекул дисперсной среды;
- диффузия частиц дисперсной фазы при наличии градиента концентраций, (D – коэффициент диффузии частиц);
- седиментация частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести ($U_{\text{сед}}$ – скорость оседания или всплывания частиц);
- осмос, т.е. односторонняя диффузия молекул дисперсионной среды через полупроницаемую мембрану, приводящая к созданию осмотического давления π .

Теоретической основой этих свойств являются уравнения Эйнштейна, Смолуховского, Стокса, Вант – Гоффа.

Броуновское движение, диффузия и седиментация при одновременном проявлении приводят к распределению частиц дисперсной фазы по высоте дисперсной системы согласно гипсометрического закона Лапласа и установлению в системе седиментационно-диффузного равновесия.

Молекулярно-кинетические свойства имеют большое значение при определении размера частиц, для оценки кинетической устойчивости дисперсных систем.

Электрокинетические свойства дисперсных систем.

Электрокинетические свойства в дисперсных системах проявляются при протекании электрокинетических явлений в двух вариантах:

1. электрический ток приводит к относительному перемещению заряженных фаз дисперсной системы:

- процесс движения частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием электрического тока называется электрофорезом;

- процесс движения дисперсионной среды через неподвижную дисперсную фазу называется электроосмосом;

2. относительное перемещение фаз дисперсной системы приводит к возникновению электрического тока:

- движение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды например, седиментация частиц) приводит к возникновению потенциала седиментации.

- движение дисперсионной среды через пористое твердое тело приводит к возникновению потенциала течения.

Причиной электрокинетических явлений является существование двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз в дисперсионной системе, а величина электрокинетического потенциала в ДЭС пропорциональна заряду частицы и скорости электрофореза, объему переносимой жидкости при электроосмосе, потенциала течения и седиментации.

Структурно-механические свойства дисперсных систем.

Структурообразование в дисперсных системах протекает в результате взаимодействия частиц дисперсной фазы.

Структурно-механические свойства дисперсных систем проявляются при механическом воздействии (например, напряжение сдвига). К структурно-механическим свойствам дисперсных систем относятся вязкость, текучесть, прочность, твердость.

Для некоторых дисперсных характерны такие свойства, как тиксотропия и синерезис. Тиксотропия – это процесс перехода золь в гель в состоянии покоя, а геля в золь при механическом воздействии. Синерезис – это процесс уплотнения студня или геля с выделением дисперсионной среды.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ.

Особое состояние вещества в поверхностных слоях на границах раздела фаз является причиной протекания поверхностных явлений. Молекулы поверхностного слоя в отличие от молекул в объеме фазы находятся в нескомпенсированном силовом поле, т.е. обладают избыточной поверхностной энергией.

Общая характеристика поверхностных явлений.

Поверхностные явления многообразны и сложны; местом их протекания является поверхностный слой в гетерогенных системах. Энергетическое состояние поверхностного слоя определяется величиной поверхностного или межфазного натяжения.

Поверхностное натяжение.

На поверхностное натяжение влияют химическая природа пограничных фаз, температура, природа и концентрация растворенных веществ, давление, если одна из фаз газообразна.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ), адсорбирующиеся в поверхностном слое, уменьшают поверхностное натяжение. Следует обратить внимание на особенности строения молекул ПАВ, состояние ПАВ в растворе, их классификацию по способности диссоциировать в растворе и технологическому использованию. Основными свойствами ПАВ являются поверхностная активность, связанная со способностью ПАВ адсорбироваться на границах раздела фаз, и мицеллообразование, приводящее к коллоидному растворению нерастворимых веществ.

Когезия. Адгезия. Смачивание.

Когезия – характеризует внутрифазные взаимодействия. Адгезия – это процесс молекулярного притяжения между поверхностями двух соприкасающихся разнородных твердых или жидких веществ. Результатом адгезионно-когезионных взаимодействий являются такие поверхностные явления, как смачивание, растекание, склеивание, прилипание. Следует обратить внимание на процессы гидрофилизации и гидрофобизации поверхности и их практическое значение.

Адсорбция.

Адсорбция, абсорбция, хемосорбция, капиллярная конденсация – все это сорбционные процессы.

Адсорбция – это процесс концентрирования адсорбата в поверхностном слое адсорбента. Адсорбционные процессы классифицируются по различным признакам; из них наибольшее практическое значение имеют адсорбция и абсорбция газов, ионообменная и молекулярная адсорбция.

Прогнозировать возможность адсорбции можно на основе эмпирических правил и закономерностей. Для расчета адсорбции используют уравнения Гиббса, Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Коллоидный раствор (гидрозоль) получили при смешивании 10 мл 0,01 М раствора Na_3AsO_4 и 20 мл 0,013 М раствора AgNO_3 .

1. Напишите уравнение реакции и определите, какой из продуктов реакции образует гидрозоль.
2. Рассчитайте, какое из исходных веществ – Na_3AsO_4 или AgNO_3 – взято в избытке.
3. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя, укажите заряд коллоидной частицы (гранулы).

Решение. 1. $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{AsO}_4\downarrow + 3\text{NaNO}_3$ гидрозоль образует Ag_3AsO_4 , т. к. плохо растворяется в воде.

2. Рассчитываем, какое из исходных веществ взято в избытке, для этого находим число моль эквивалентов каждого из исходных веществ:

$n_{\text{эк}}(B) = V \cdot C_m \cdot Z$, где V – объем раствора, л; C_m – молярная концентрация, моль/л; Z – число эквивалентности вещества.

$$n_{\text{эк}}(\text{Na}_3\text{AsO}_4) = 10 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01 \cdot 3 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

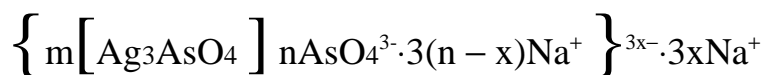
$$Z(\text{Na}_3\text{AsO}_4) = 3$$

$$n_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3) = 20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,013 \cdot 1 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$Z(\text{AgNO}_3) = 1$$

В избытке взят Na_3AsO_4 .

3. Формула мицеллы золя арсената серебра (см. рис. 4)



Потенциалопределяющими ионами (ПОИ) являются AsO_4^{3-} , т. к. они взяты в избытке. Заряд коллоидной частицы – отрицательный.

Пример 2. При изучении зависимости адсорбции A и десорбции D паров диэтилового эфира на активированном угле при $T = 303 \text{ K}$ от давления паров эфира P получены следующие данные:

$P \cdot 10^{-2}, \text{ Па}$	10	15,2	25,4	30,0	45,8	60,5	80	89,4
$A, \text{ моль/кг}$	2,3	3,6	4,95	5,4	7,8	10,2	14,4	16,6
$D, \text{ моль/кг}$	2,3	3,6	5,0	6,0	9,5	12,5	14,8	16,6

Охарактеризуйте процесс сорбции.

1. Постройте изотермы адсорбции и десорбции и определите тип сорбции по всем классификационным признакам.
2. Постройте изотермы адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра ($P/A - P$) и в координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха ($\lg A - \lg P$) и выберите. Какое из уравнений (Ленгмюра или Фрейндлиха) точнее характеризует процесс адсорбции.

3. Рассчитайте пористость адсорбента, радиусы пор и постройте кривые распределения пор адсорбента по радиусам пор. Изотерма адсорбции – это график зависимости адсорбции A паров эфира от давления этих паров.

Изотерма десорбции – это график зависимости десорбции D паров эфира от давления этих паров.

1. Изотерма адсорбции – нижняя кривая, изотерма десорбции – верхняя кривая. Несовпадения изотерм адсорбции и десорбции свидетельствуют о наличии явления, называемого гистерезисом адсорбции. Явление гистерезиса свидетельствует о том, что активированный уголь – пористый адсорбент. Вид сорбции – капиллярная конденсация. Адсорбция диэтилового эфира на активированном угле по классификационным признакам является молекулярной, физико-химической, протекающей на границе газ-твердое тело, по механизму – полимолекулярная адсорбция.

3. Для построения изотермы адсорбции в координатах линейной формы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха пересчитаем величины адсорбции и давления в соответствии с требуемыми координатами.

$P \cdot 10^{-2}$, Па	10,0	15,2	20,2	25,4	30,0	45,8	60,5	80,0	89,4
$\lg P$	3,00	3,18	3,31	3,40	3,48	3,66	3,78	3,90	3,95
A/P	435	422	421	513	555	587	593	555	542
$\lg A$	0,36	0,55	0,68	0,69	0,73	0,89	1,01	1,15	1,21

Построим графики $f(P) = A/P$ и $\lg A = f(\lg P)$.

3. Расчеты пористости адсорбента и радиусов пор проводятся по следующим формулам: $W_n = A \cdot V_m$; $V_m = M/\rho$; $\ln P/P_s = (2 V_m \sigma)/rRT$ – уравнение Томсона-Кельвина, где

W_n – пористость адсорбента, м³/кг;

A – адсорбция, моль, кг;

V_m – молярный объем адсорбата, м³/моль;

M – молярная масса адсорбата, кг/моль;

ρ – плотность адсорбата, кг/м³;

P – давление паров адсорбата при данной температуре, Па;

P_s – давление насыщенных паров адсорбата при данной температуре, Па;

σ – поверхностное натяжение адсорбата, Дж/м²;

r – радиус пор адсорбента, м;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – температура, К.

Рассчитываем пористость W_n и радиус пор r при различных значениях адсорбции диэтилового эфира на активированном угле. Для диэтилового эфира находим из справочника: $\rho = 707$ кг/м³; $M = 74,12 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $\sigma = 17,01 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²; $P_s = 5,3 \cdot 10^4$ Па.

Рассчитываем по приведенным выше формулам V_m , W_n и r для $P \cdot 10^{-2}$, Па; $A = 2,3$ моль/кг:

$V_m = M/\rho = 0,104 \cdot 10^3$ м³/моль;

$W_n = A \cdot V_m = 0,24 \cdot 10^{-3}$ м³/кг;

$r = (2 V_m \sigma) / (RT \ln(P/P_s)) = 3,46 \cdot 10^{-9}$ м.

Аналогично рассчитываем W_n и r для других значений давления и адсорбции диэтилового эфира на активированном угле. Рассчитанные величины представляем в следующем виде.

$P \cdot 10^{-2}$, Па	10,0	15,2	20,0	25,4	30,0	45,8	60,5	80,0	89,4
$W_p \cdot 10^3$, м ³ /кг	0,24	0,37	2,1	2,64	3,12	4,76	6,29	8,32	9,29
$r \cdot 10^9$, м	3,46	3,66	3,98	4,29	4,53	5,32	6,19	6,88	7,34
$\frac{\Delta W_p}{\Delta r} \cdot 10^{-6}$	0,06	0,65	5,41	1,74	2,0	2,07	1,76	2,94	2,10

Общая пористость адсорбента W_p складывается из объема пор разных радиусов r . Чтобы узнать, поры каких радиусов преобладают в адсорбенте, необходимо построить интегральную ($W_p - r$) и дифференциальную ($\Delta W_p / \Delta r$) – r кривые распределения пор по радиусам.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Какие системы называют дисперсными? Назовите признаки, характерные для таких систем. Приведите примеры.

2. Назовите условия и методы получения дисперсных систем.

3. Классификация дисперсных систем по степени дисперсности. Определите тип системы по этой классификации: гидрозоль, аэрозоль, суспензия, эмульсия.

4. По какому признаку дисперсные системы делят на лиофильные и лиофобные? Определите тип систем по этому признаку: гидрозоль серы, гидрозоль $Fe(OH)_3$, раствор высокомолекулярного вещества (ВМВ).

5. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Определите тип систем по этой классификации: аэрозоль, гидрозоль, пемза, пена.

6. По какому признаку дисперсные системы делят на свобододисперсные и связнодисперсные? Определите тип систем по этому признаку: золь, гель, студень, раствор высокомолекулярного вещества (ВМВ).

7. Что такое мицелла? Напишите формулу мицеллы в гидрозоле $AgCl$, стабилизированном избытком KCl .

8. Перечислите оптические свойства дисперсных систем. Что такое опалесценция?

9. Какие молекулярно-кинетические свойства характерны для свобододисперсных систем? Охарактеризуйте состояние диффузионно-седиментационного равновесия в дисперсной системе.

10. Какие электрокинетические свойства проявляют дисперсные системы? Назовите общие и отличительные признаки электрофореза и потенциала седиментации.

11. Какие процессы называют электрофорезом, а какие – электроосмосом? Перечислите их общие и отличительные признаки. Каково практическое значение этих процессов?

12. Что происходит в дисперсных системах при структурообразовании? Чем гели отличаются от студней?

13. Какие свойства дисперсных систем называются структурно-механическими? Как влияет образование структур на вязкость дисперсных

систем?

14. Что понимают под агрегативной и кинетической устойчивостями дисперсных систем? Перечислите факторы устойчивости дисперсных систем.

15. Чем отличаются растворы высокомолекулярных веществ (ВМВ) от дисперсных систем? Какие процессы называют набуханием ВМВ, а какие – застудневанием?

16. Какие вещества являются полиэлектролитами? Как влияют рН на состояние белков в растворе? Что такое рН(ИЭТ)?

17. Какие процессы протекают при разрушении дисперсных систем? Что происходит при коагуляции, коалесценции, коацервации, деэмульгировании?

18. Электролитная коагуляция. Каковы принципы выбора коагулятора? Что называется порогом коагуляции и коагулирующей способностью коагулятора?

19. С позиции теории ДЛФО, ответьте, какую электролитную коагуляцию называют нейтрализационной, а какую – концентрационной? Какие электролиты являются индифферентными, а какие – неиндифферентными?

20. Дайте классификацию эмульсии. Что такое «обращение фаз эмульсии»?

21. Какие системы называют пенами? Какие пути получения стабилизации и разрушения пен имеют практическое значение?

22. К какому типу дисперсных систем относится СМОГ? Приведите примеры аэрозолей, используемых человеком.

23. Объясните голубой цвет неба днем и желто-красные восходы и закаты на основании основного закона светорассеяния Релея. Как изменяется интенсивность рассеянного света с длиной волны видимого света?

24. Почему в устье впадение рек в моря и океаны интенсивно протекают процессы электролитной коагуляции? Какие примеси вод образуют отмели?

25. Какое электрокинетическое свойство дисперсных систем проявляется в виде грома и молнии во время грозы? Объясните свой выбор.

26. Какова сущность понятий дисперсность и гетерогенность? В каком соотношении находятся дисперсность и размер частиц? Рассчитайте дисперсность, если радиус шарообразных частиц равен $2 \cdot 10^{-5}$ м.

27. Назовите объекты изучения коллоидной химии. Почему эту науку называют физико-химией дисперсных систем и поверхностных явлений?

28. Перечислите основные методы получения лиофобных и лиофильных дисперсных систем. Каковы условия их получения.

29. Предложите методы определения размера частиц дисперсной фазы на основе оптических и молекулярно-кинетических свойств дисперсных систем.

30. Обоснуйте, можно ли отнести к дисперсным системам атмосферу, почву и поверхностные воды? Какие признаки позволяют считать их дисперсными системами?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химия. - Л.: Химия. - 1984.- II-е изд. - 368 с.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. - М.: Химия. - 1988.- 464 с.
3. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химия. - Л.: Химия.- 1974.- I-е изд. - 351 с.
4. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. - М.: Химия .- 1976.- 512 с.
5. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. / Под ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского. -М.: Химия.-1986.-215 с.
6. Практикум по коллоидной химии./Под ред. И.С. Лаврова. - М.: Высшая школа.-1983.-215 с.
7. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. шк., 1992. 416 с.
8. Шелудко А. Коллоидная химия / Под ред. Б.В. Дерягина, Е.Д. Щукина. М.: Мир,1984. 320 с.
9. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.568 с.
10. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. М.: Наука. 1978. 368 с.
11. Физико-химическая механика. М.: Наука 1979. 380 с.
12. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества, свойства и применение. Л.: Химия,1981. 304 с.