

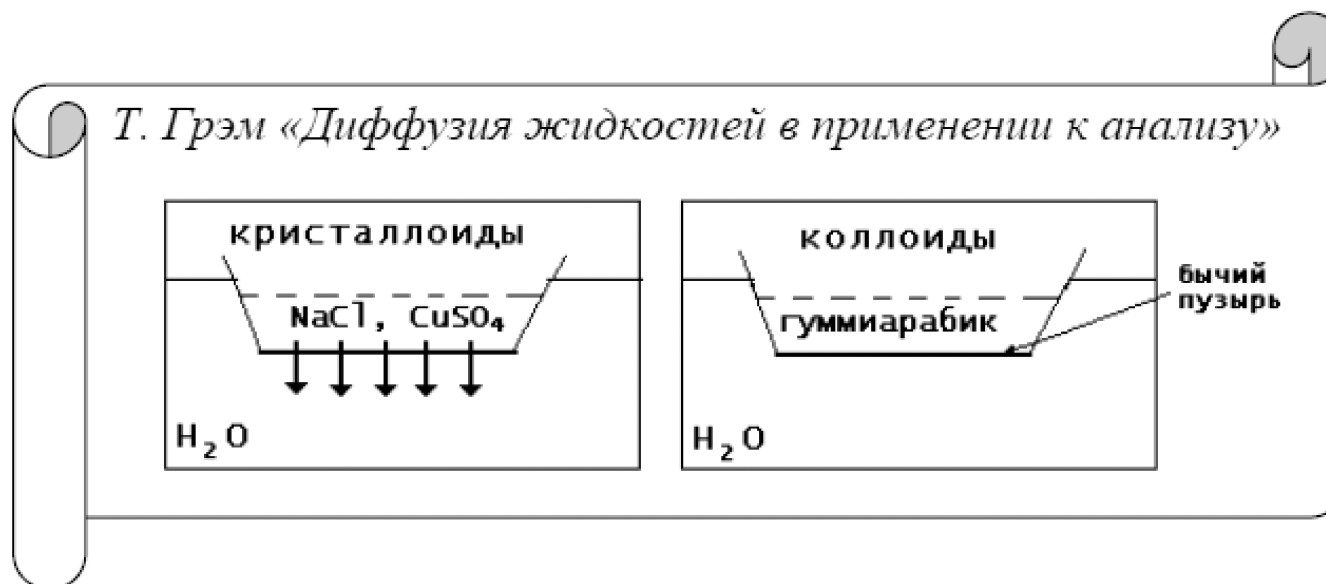
Лекция № 1 по дисциплине
«Физико-химические основы
обогащения полезных ископаемых»

Дисперсные системы и их классификация

09.02.2022 в 10-15 лекция online
<http://disrm4.zabgu.ru/b/pwt-nc4-gaz>

1. История коллоидной химии

- В 1861 г. Т. Грэм открыл коллоидные растворы. Коллоидами Грэм назвал вещества, которые образуют водные растворы с клееподобными свойствами и не проходят через полупроницаемые перегородки – мембраны. По гречески *колла* (ᾠλλα) означает клей, *эйдос* (ειδος) – вид.
- В коллоидных растворах мельчайшие частицы вещества образуют одну фазу, а среда, в которой они находятся – другую. Вещества, дающие молекулярные или ионные растворы, Грэм назвал *кристаллоидами*, они не задерживаются мембраной. До конца XIX века усилия исследователей направлены на синтез разных коллоидов.



- П. Веймарн получил более 200 золей из типичных кристаллоидов. Большинство веществ могут быть получены в коллоидном, т. е. дисперсном состоянии. *Коллоидное состояние вещества - всеобщее состояние материи, промежуточное между молекулярным состоянием (атомы, ионы, молекулы) и макросостоянием.* Свойства вещества в коллоидном состоянии определяет не его природа, а *размер частиц.*
- *Признаки объектов коллоидной химии: **дисперсность** и **гетерогенность**.*
- В начале XX века в коллоидную химию вошли идеи и методы физики и физической химии.
- ***Классические коллоидно-химические методы исследования:*** определение поверхностного натяжения (в частности, методом наибольшего давления пузырьков), определение поверхностного давления, ультрамикроскопия, диализ, ультрафильтрация, дисперсионный анализ, порометрия, рассеяние света и др.
- ***Методы исследования, заимствованные из других наук:*** рентгенофазовый анализ, спектральные методы (ЯМР – ядерный магнитный резонанс, ЭПР – электронный парамагнитный резонанс, оптическая, УФ- и ИК-спектроскопии, эллипсометрия), электронная микроскопия (просвечивающая, сканирующая), атомно-силовая микроскопия, флуоресцентная микроскопия и др.

- Современная коллоидная химия – крупная область химической науки, изучающая *свойства веществ в дисперсном состоянии и поверхностные явления в дисперсных системах*.
- *Поверхностные явления (ПЯ)* – процессы, происходящие на границе раздела фаз, в межфазном поверхностном слое, и возникающие в результате взаимодействия контактирующих фаз, имеющих различный состав и строение.

В геометрии

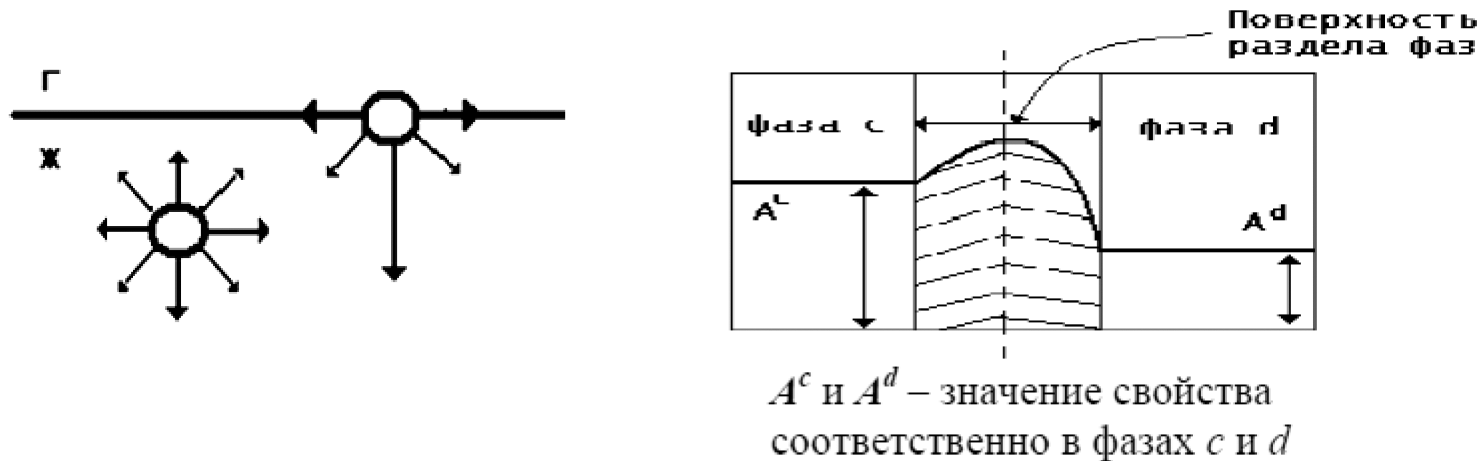
Поверхность имеет площадь, но не имеет толщины. Это общая часть двух смежных областей пространства.

В коллоидной химии

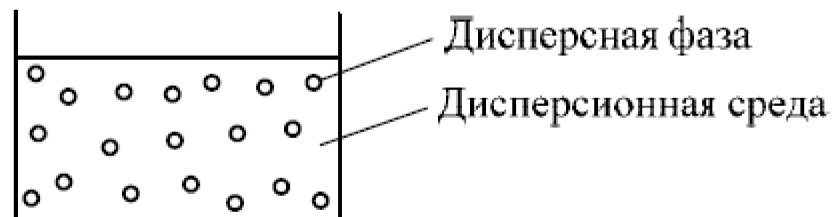
Поверхность раздела фаз – это граничная область между фазами, конечный по толщине слой, в котором происходит изменение свойств от значений, характерных для одной фазы, до значений, характерных для другой.

- На границе раздела фаз формируется поверхностный слой (межфазная поверхность) толщиной в один или несколько молекулярных размеров (диаметров). Теория Гиббса рассматривает поверхностный слой вещества как самостоятельную фазу, термодинамические параметры которой отличаются от аналогичных параметров объемной фазы того же вещества.

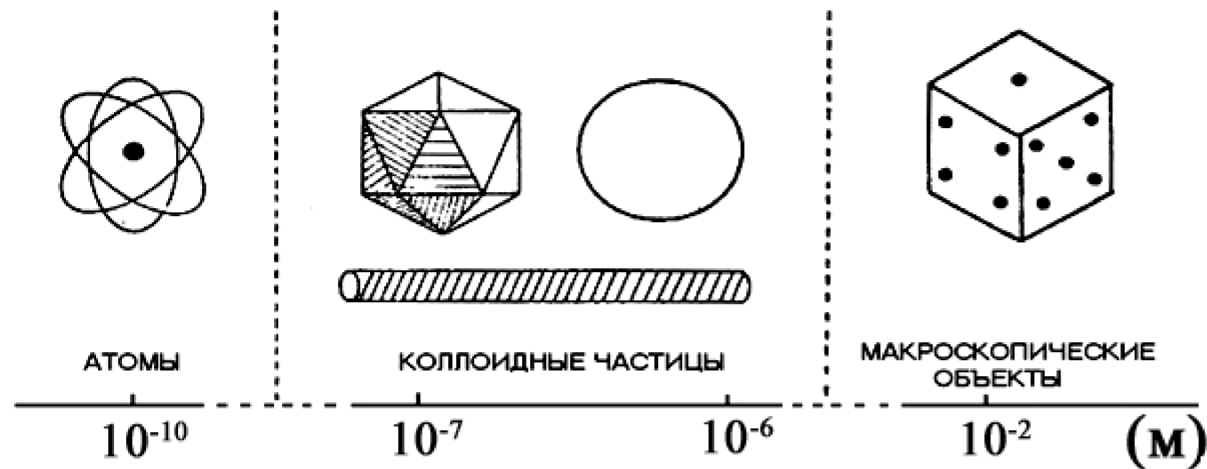
- Структура поверхности жидкости будет отличаться от структуры жидкости во внутреннем объеме. Для внутренних молекул равнодействующая всех межмолекулярных взаимодействий равна нулю, а для поверхностных молекул она направлена перпендикулярно поверхности внутрь фазы.



- Следовательно, молекулы, находящиеся в поверхностном слое, являются «особыми» с точки зрения энергетического состояния. Доля «особых» молекул возрастает с уменьшением размера частиц.
- Поверхностные явления присущи всем системам, имеющим поверхность раздела фаз, но сильнее всего они проявляются в дисперсных системах, которые являются гетерогенными и имеют высокоразвитую поверхность.

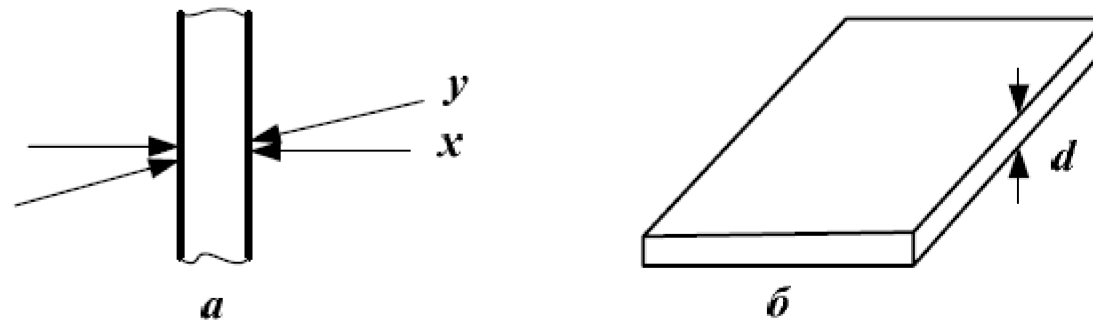


- **Дисперсная система** – такая многофазная система (по крайней мере, двухфазные), в которой одна из фаз является раздробленной (т. е. представлена более или менее крупными частицами) и распределена во второй (непрерывной) фазе. Необходимым условием существования дисперсных систем является нерастворимость ДФ в ДС.
- Коллоидные частицы занимают промежуточное положение между атомами и макроскопическими объектами:



- Термин «**коллоид**» относится к любому веществу независимо от его химического состава, структуры, геометрической формы, агрегатного состояния, **если, по крайней мере, один** из его размеров **менее 1 мкм, но более 1 нм.**

- Современная коллоидная химия рассматривает диапазон размеров шире: от 10^{-9} до 10^{-4} м.
- Форма частиц дисперсной фазы может быть различной.
- В качестве дисперсной фазы могут быть нити, волокна, а также пленки. Нити (а), например, имеют два размера, определяющих дисперсность, пленки (б) – один.

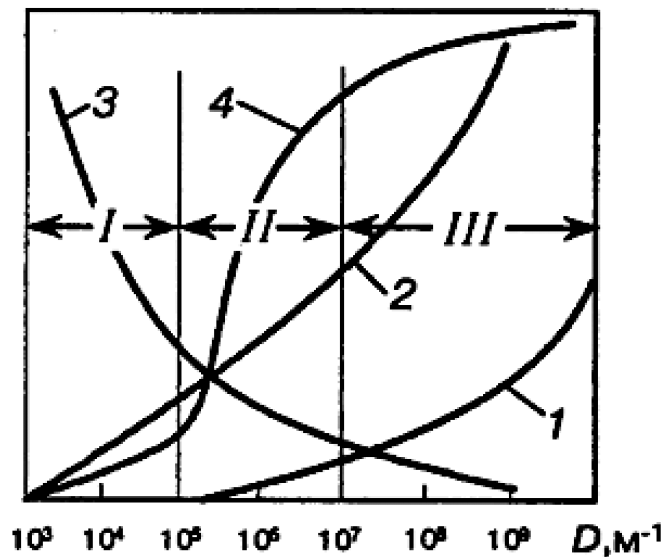


- Если размер, определяющий дисперсность, у всех частиц одинаков, то подобную систему называют **монодисперсной**, например, пыльца некоторых растений, полученные синтетическим путем полимерные микросферы и т. п. Если в системе присутствуют частицы различных размеров, то такая система называется **полидисперсной**.

2. Классификация дисперсных систем в зависимости от размера коллоидных частиц

Класс систем	Размер частиц d		Дисперсность, m^{-1}	Число атомов в одной частице	Отдельные представители
	мкм	м			
Грубодисперсные	> 10	$> 10^{-5}$	$< 10^5$	$> 10^{18}$	Сахар-песок, пены, грунт, крупа, капли дождя, гранулы лекарств
Среднедисперсные	0,1–10	10^{-7} – 10^{-5}	10^5 – 10^7	$> 10^9$	Растворимый кофе, эритроциты, сахарная пудра, сажа
Высокодисперсные	0,001–0,1	10^{-9} – 10^{-7}	10^7 – 10^9	10^9 – 10^3 и менее	Сок растений, рубиновые стекла, золи, наночастицы металлов, нитевидные кристаллы
Наноразмерные	1–10	10^{-9} – 10^{-8}	10^8 – 10^9	десятки	нанотрубки, наночастицы металлов и полимеров, цилиндрические мицеллы ПАВ, пленки Ленгмюра-Блоджетт, микроэмульсии

- **Высокодисперсные** системы называют также **ультрадисперсными**.
- Внутри этого класса систем выделяют нанодисперсные или наноразмерные системы, размер частиц которых составляет десятки нанометров. Эта область размеров соответствует предельной степени дисперсности, при которой коллоидная система еще сохраняет одно из главных свойств – гетерогенность.
- По П. А. Ребиндеру предельно малый размер частиц, для которых может быть применимо понятие фазы, составляет около 1 нм (несколько молекулярных диаметров).
- Размеры частиц в значительной степени определяют свойства дисперсной системы в целом.



Свойства дисперсных систем (L) в зависимости от дисперсности (D):

1 – рассеяние света и молекулярно-кинетические;

2 – удельная поверхность;

3 – скорость оседания;

4 – физико-химические.

I, II, III – грубо-, средне- и

высокодисперсные системы

3. Характеристики дисперсных систем

- Изменение физико-химических свойств наночастиц по сравнению с макрофазами :
 - ▶ для наночастиц многих металлов и полупроводников (Ag, Au, Pb, Sn, In, Bi, Ga, CdS) наблюдается сильное понижение температуры плавления;
 - ▶ наноразмерные частицы обладают повышенной химической активностью, проявляющейся в увеличении скорости химических реакций с их участием. Это свойство используется при создании катализаторов.
- характеристический размер a** . Если частица сферическая, в качестве характеристического размера рассматривается *диаметр* частицы d ,

$$D = \frac{1}{a} \left[\frac{1}{M} \right],$$

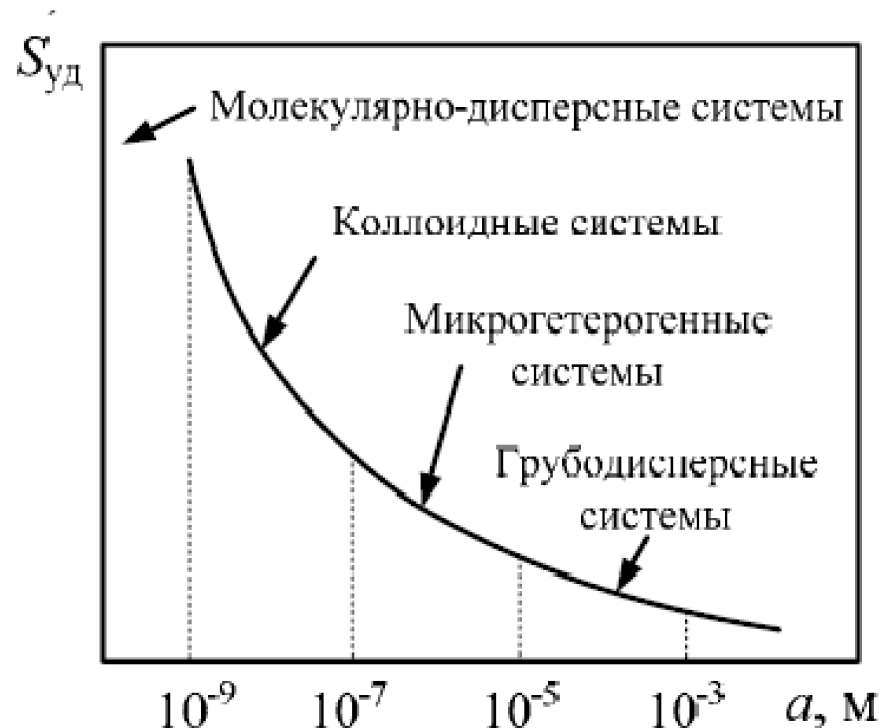
- дисперсность**
- удельная поверхность** – отношение площади межфазной поверхности к объему или массе дисперсной фазы:

$$S''_{уд} = \frac{S_{МФП}}{m_{\phi}} = \frac{S_{МФП}}{V_{\phi} \cdot \rho_{\phi}} = \frac{S'_{уд}}{\rho_{\phi}} \left[\frac{M^2}{кг} \right].$$

$$S'_{уд} = \frac{S_{МФП}}{V_{\phi}} \left[\frac{M^2}{M^3} = \frac{1}{M} \right];$$

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{частиц}}}{V_{\text{частиц}}} = \frac{n 4 \pi r^2}{n \frac{4}{3} \pi r^3} = \frac{3}{r},$$

- Для сферических частиц:
- где n – число частиц, r – радиус частиц.
- Удельную поверхность системы, состоящую из сферических частиц, можно определить, зная радиус частиц.
- *Изменение удельной поверхности дисперсных систем в зависимости от размеров частиц:*



**Классификация по числу характеристических размеров
частиц ДФ (размеров, которые определяют дисперсность)
или по топографическому признаку:**

ДФ		Название системы	Представители
Число размеров	Вид		
Три	Твердые частицы, капли, пузырьки	Корпускулярная (лат. <i>corpuscular</i> – частица)	Почва, аэрозольные час- тицы, порошок цемента и бетона, мука, молоко, майонез, кофе
Два	Нити, волокна, капилляры, поры	Фибриллярная (лат. <i>fibrila</i> – нить)	Древесина, ткани, по- ристые вещества, хлеб, сухари, волосы, кожа, паутина
Один	Пленки, мембраны	Ламинарная (лат. <i>lamina</i> – пленка)	Жидкие пленки, в том числе и нефти на жид- кой и твердой поверх- ностях, тонкие пленки (мембраны)

Классификация по характеру взаимодействия между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды

- Под взаимодействием фаз дисперсных систем подразумевают процессы сольватации (гидратации), т. е. образование сольватных (гидратных) оболочек из молекул ДС вокруг частиц ДФ.

Вид системы	Характер образования	Термодинамическая устойчивость к коагуляции	Взаимодействие между фазами	Представители
Леофобные	Принудительное образование в результате диспергирования и конденсации	Термодинамически агрегативно неустойчивы	Слабое	Золи, суспензии, эмульсии
Леофильные	Самопроизвольное диспергирование	Термодинамически агрегативно устойчивы	Сильное	Критические эмульсии, мицеллярные растворы ПАВ, растворы некоторых ВМС, (белков и др.)

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

ДФ/ДС	Характеристика по размеру частиц	Тип системы	Примеры
Т/Ж	Гд	Суспензии (концентрированные суспензии – пасты)	Взвеси в природных водах, сточные воды, зубная паста
	Вд	Золи	Золи металлов в воде
Ж/Ж	Гд	Эмульсии (концентрированные эмульсии – кремы)	Продукты питания (молоко, сметана), фармацевтические и косметические препараты, смазочно-охлаждающие жидкости, нефть, эмульсионные пленки (биомембраны)
	Вд	Микроэмульсии	Промывочные жидкости для увеличения нефтеотдачи скважин
Г/Ж	Гд Вд	Газовые эмульсии Пены	Пена шампанского, пива, мыльная пена

	Гд	Сплавы	Сплавы металлов, магниты
Т/Т	Вд	Твердые коллоидные растворы	Минералы, рубиновые стекла Кремля, эмали, металло-керамические композиции (керметы, ситаллы), некоторые драгоценные и полудрагоценные камни (рубин)
Ж/Т	—	Пористые тела, заполненные жидкостью, капиллярные тела, гели	Жемчуг, неблагородный опал, почвы, яблоко
Г/Т	—	Пористые и капиллярные системы, ксерогели	Активированный уголь, силикагель, пемза, хлеб, сыр, шоколад, пенопласт, древесина, шерстяные, хлопчатобумажные и др. ткани, фетр, войлок, бумага,
Т/Г	Гд Вд	Аэрозоли Пыли, дымы	Табачный дым, промышленные выбросы в атмосферу, пыльные бури, аэрозоли лекарственных веществ
Ж/Г	Гд Вд	Аэрозоли Туманы	Кучевые облака, растворы газов в жидкостях (природные растворы O_2 , CO_2), моторное топливо в камере сгорания, духи
Г/Г		—	

Классификация по степени взаимодействия частиц ДФ

- 1. *Свободнодисперсные*, в которых частицы ДФ не связаны между собой и могут свободно перемещаться. Такие системы не оказывают сопротивления сдвиговому усилию, обладают текучестью и всеми остальными свойствами, характерными для обычных жидкостей. Вязкость их определяется в основном вязкостью дисперсионной среды. Это аэрозоли, разбавленные суспензии и эмульсии, лиозоли.
- 2. *Связнодисперсные*, в которых одна из фаз структурно закреплена и не может перемещаться свободно. Частицы образуют сплошной пространственный каркас. К этому классу относятся гели и студни, пены, капиллярно-пористые тела, твердые растворы.

4. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

- Растворы полимеров, являющихся высокомолекулярными соединениями (ВМС), занимают особое место в коллоидной химии.
- 60-е годы XIX-го века. Растворы полимеров – лиофильные коллоиды (растворы желатины, гуммиарабика, крахмала, обладающие клееподобными свойствами).
- 30-е годы XX-го века. Растворы полимеров – истинные растворы, что показано на примере растворов эфиров целлюлозы. Физико-химия полимеров выделяется из коллоидной химии в самостоятельную область химии.
- 80-е годы XX-го века. В зависимости от условий высокомолекулярные вещества могут образовывать растворы как истинные, так и коллоидные. В растворах полимеров имеет место ассоциация как внутри одной макромолекулы (переход от состояния статистического клубка в сжатое глобулярное состояние), так и нескольких макромолекул (надмолекулярные образования). Размеры ассоциатов соизмеримы с размерами частиц высокодисперсных систем.

Свойства растворов полимеров

- ***как коллоидных растворов:***
- способность переходить в золь из истинного раствора при замене растворителя, гелеобразование, броуновское движение, диффузия, рассеяние света, образование ассоциатов молекул, размеры которых соизмеримы с размерами частиц высокодисперсных систем (элементы гетерогенности);
- ***как истинных растворов:***
- лиофильность, самопроизвольное образование, гомогенность в определенных условиях, термодинамическая устойчивость;
- ***специфические:***
- высокая вязкость даже сравнительно разбавленных растворов, набухание перед растворением, способность к волокну- и пленкообразованию.



*Схематическое изображение
перехода клубок-глобула*