

7 ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

7.1 Классификация дисперсных систем

1. *По размеру частиц ДФ*
 - молекулярно-ионные дисперсные системы или истинные растворы $\varnothing < 0,001$ мкм;
 - коллоидно-дисперсные системы $0,001 < \varnothing < 1$ мкм ;
 - грубодисперсные системы $\varnothing > 1$ мкм.
2. *По агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.*
3. *По характеру взаимодействия частиц ДФ и молекул дисперсионной среды:*
 - лиофильные системы;
 - лиофобные системы.
4. *По характеру взаимодействия частиц ДФ:*
 - свободнодисперсные (бесструктурные) системы;
 - связнодисперсные (структурированные) системы.

7.2 Количественные характеристики дисперсных систем

1. Поперечный размер (d).

2. Дисперсность (D)

$$D = \frac{1}{d}$$

3. Удельная поверхность ($S_{уд}$):

- для шарообразных

$$S_{уд} = \frac{3}{r\rho} \quad \text{ИЛИ} \quad S_{уд} = \frac{6}{d\rho}$$

- для цилиндрических

$$S_{уд} = \frac{4}{d\rho}$$

- для пластинчатых

$$S_{уд} = \frac{1}{d\rho}$$

4. Кривизна поверхности (H):

$$H = \frac{1}{2} \cdot \frac{dS}{dV}$$

7.3 Способы выражения концентрации дисперсных систем

1. Численная :

$$v_{\text{ч}} = \frac{N}{V_{\text{дс}}}$$

$$[v_{\text{ч}}] = \text{м}^{-3}$$

2. Массовая :

$$v_{\text{м}} = \frac{m_{\text{дф}}}{V_{\text{дс}}}$$

$$[v_{\text{м}}] = \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$$

3. Объемная:

$$v_{\text{об}} = \frac{V_{\text{дф}}}{V_{\text{дс}}} \cdot 100\%$$

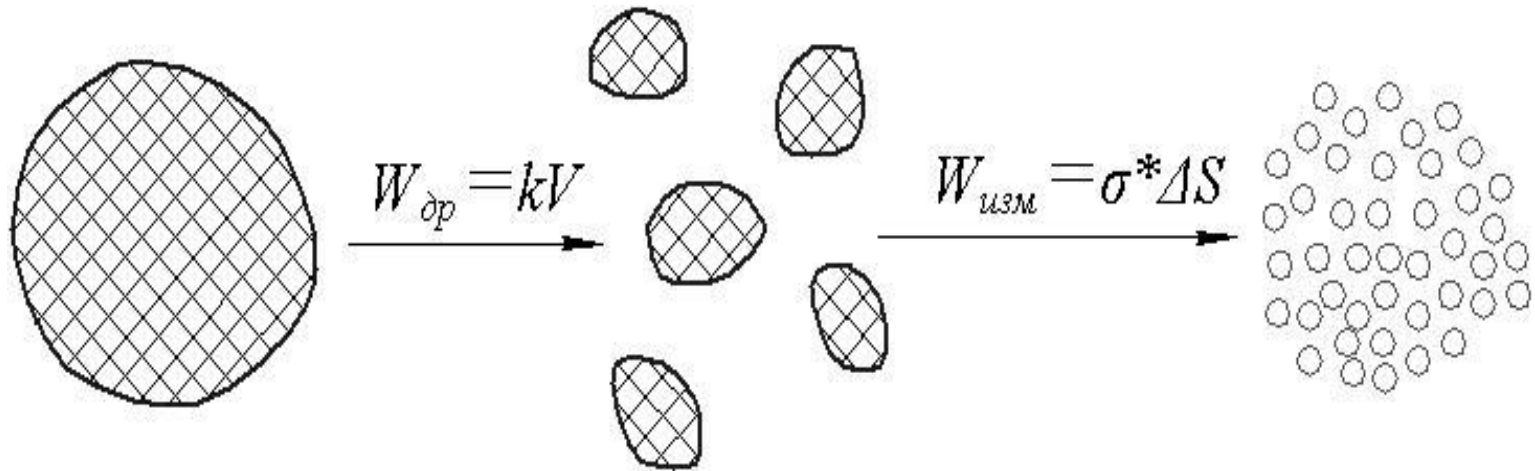
7.4 Методы получения лиофобных дисперсных систем

А. Метод диспергирования.

Правило Кирпичева-Кика: $W_{\text{др}} = kV$

Правило Риттингера: $W_{\text{изм}} = \sigma^* \Delta S$

$$W_{\text{дисп}} = W_{\text{др}} + W_{\text{изм}} = kV + \sigma^* \Delta S$$



1. Для твердых тел:

- механическое диспергирование;
- действие ультразвуком ($\nu > 20$ кГц);
- электрогидравлическое диспергирование металлов (*метод Бредига*);
- химическое диспергирование (*пептизация*).

2. Для жидкостей:

- встряхивание;
- применение перемешивающих устройств (*смесителей*);
- действие ультразвуком ($\nu > 20$ кГц);
- использование *гомогенизаторов*;
- электрическое диспергирование;
- *самопроизвольное диспергирование* жидкости при температурах, близких к КТР;
- введение в систему из двух несмешивающихся жидкостей специальных *эмульгаторов* – поверхностно-активных веществ.

3. Для газов:

- барботирование;
- одновременное течение жидкости и газа под давлением через диспергирующие устройства – пористые фильтры, тонкие трубки, сопла и т.д.

Б. Метод конденсации

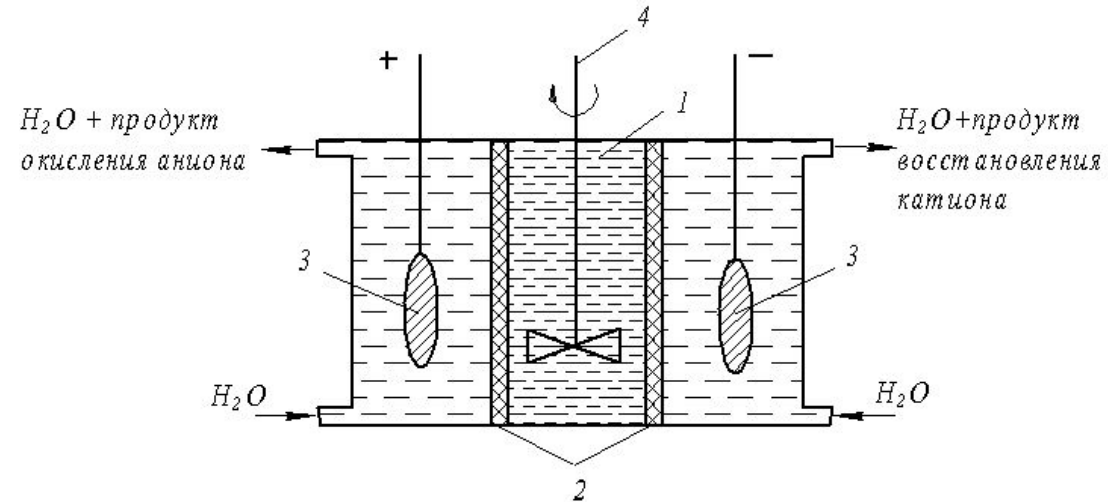
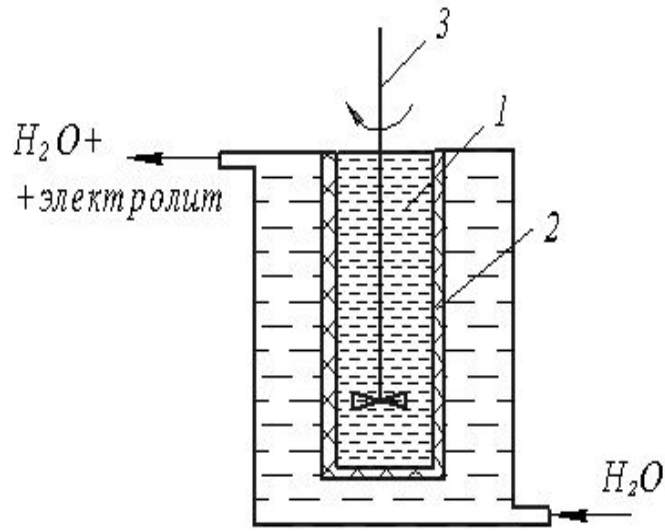
1. Химический метод.

2. Физико-химический метод:

- метод замены растворителя;
- создание пересыщенной системы путем понижения температуры или путем повышения давления;
- двухстадийный метод изменения температуры, при котором вещество или раствор нагревают с образованием пара, затем охлаждают (аэрозольный метод, распылительная сушка и другие).

7.5 Методы очистки дисперсных систем

1. Диализ и электродиализ



2. Ультрафильтрация.

3. Центрифугирование и ультрацентрифугирование.

7.6 Факторы устойчивости дисперсных систем

При проведении технологических процессов с участием ДС всегда приходится решать противоположные задачи – стабилизировать ДС или, наоборот, разрушать ее.

Несмотря на особенности методов стабилизации и разрушения для каждого типа ДС, все они опираются на определенные общие принципы.

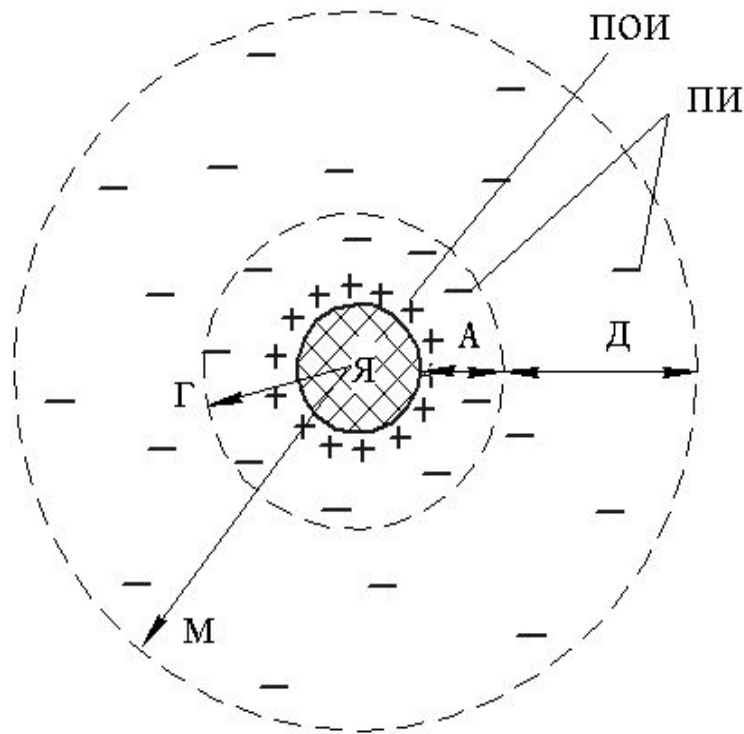
Различают 2 вида устойчивости ДС (Н.Н.Песков 1917 г.):

- *агрегативная устойчивость* – это способность ДС противостоять процессам, приводящим к уменьшению ее свободной поверхностной энергии путем сохранения степени дисперсности;
- *седиментационная устойчивость* – это способность частиц ДФ находиться во взвешенном состоянии под действием броуновского движения.

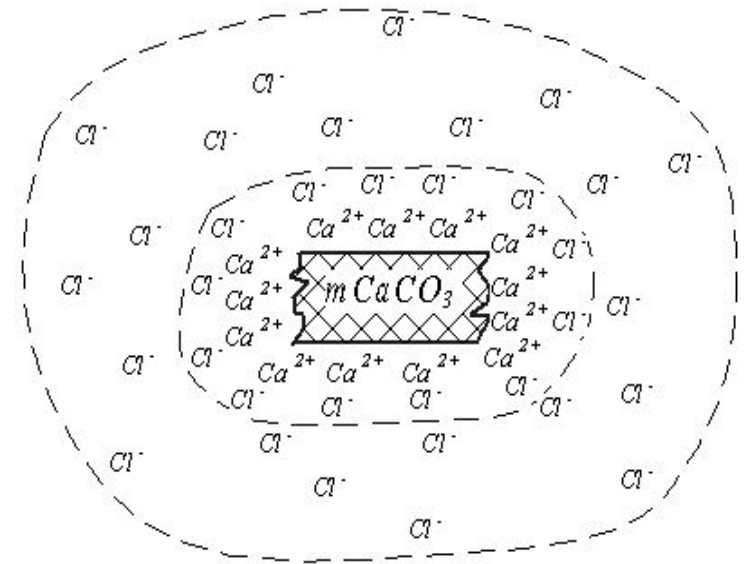
А. Факторы устойчивости.

1. Электростатический фактор:

- образование двойного электрического слоя на твердых частицах ДФ

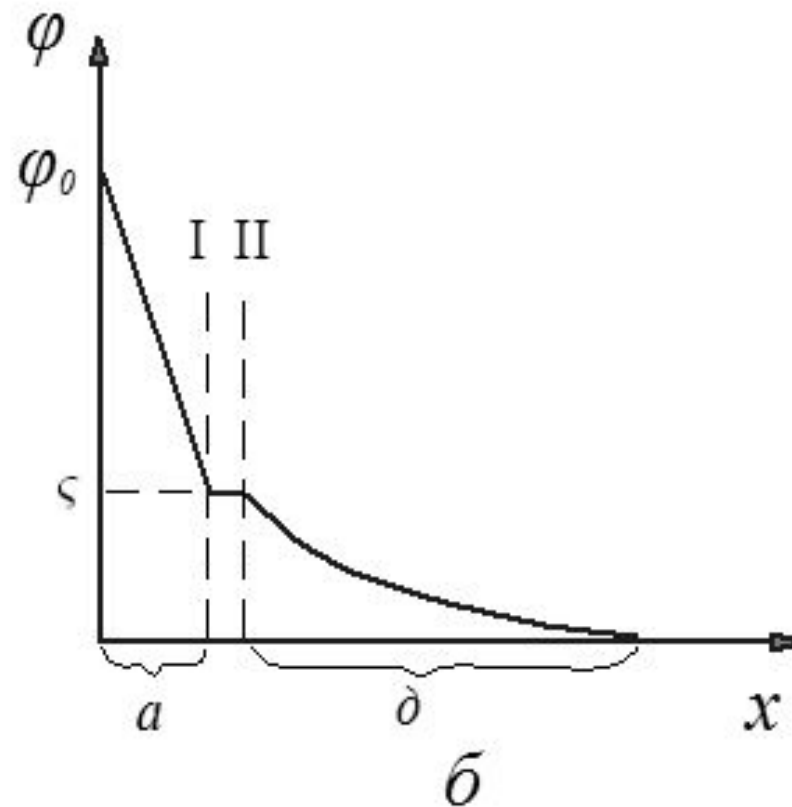
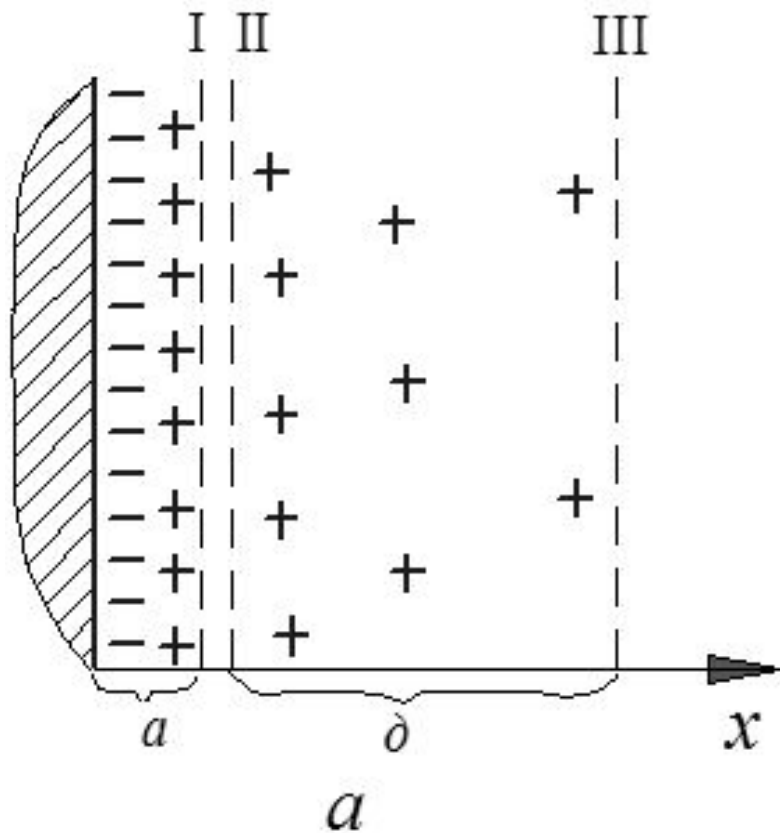


а

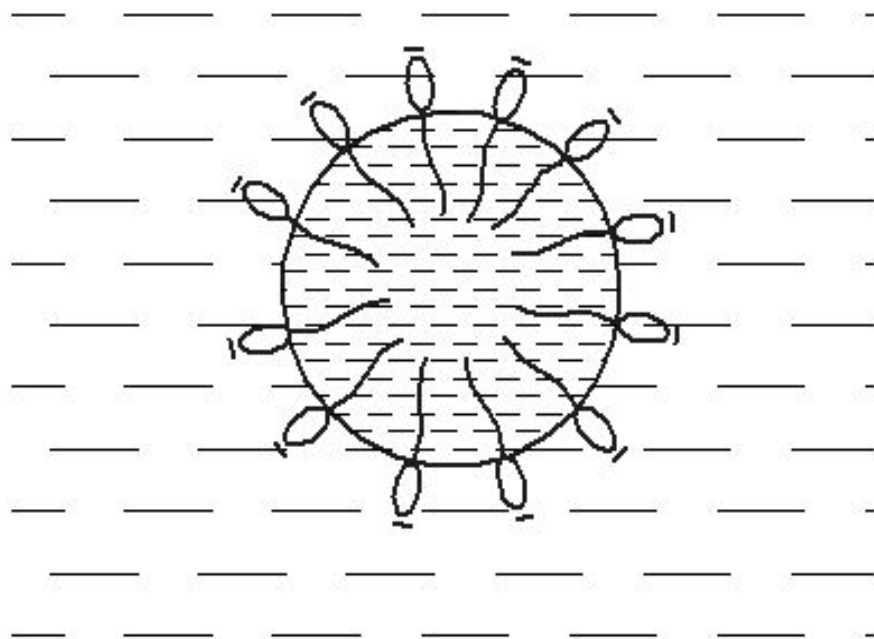


б

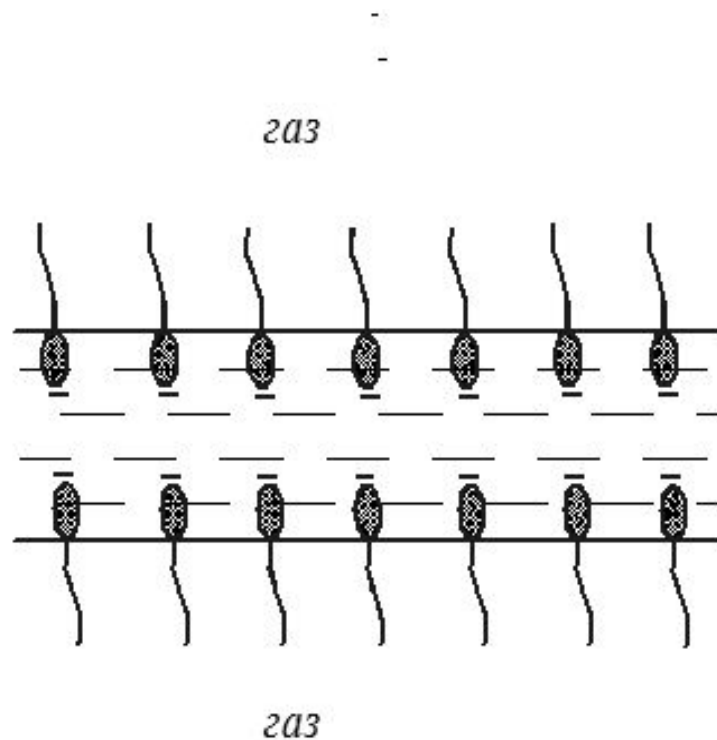
Строение ДЭС и изменение потенциала при удалении от поверхности твердой частицы ДФ



- адсорбция ионогенных ПАВ и полиэлектролитов на границе раздела фаз в эмульсиях (*а*) и в пенах (*б*)

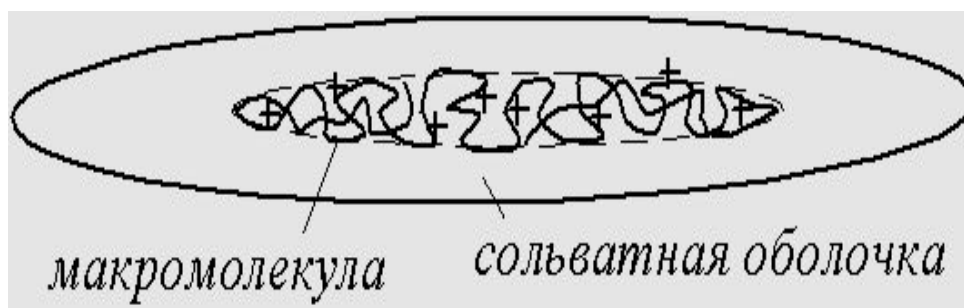
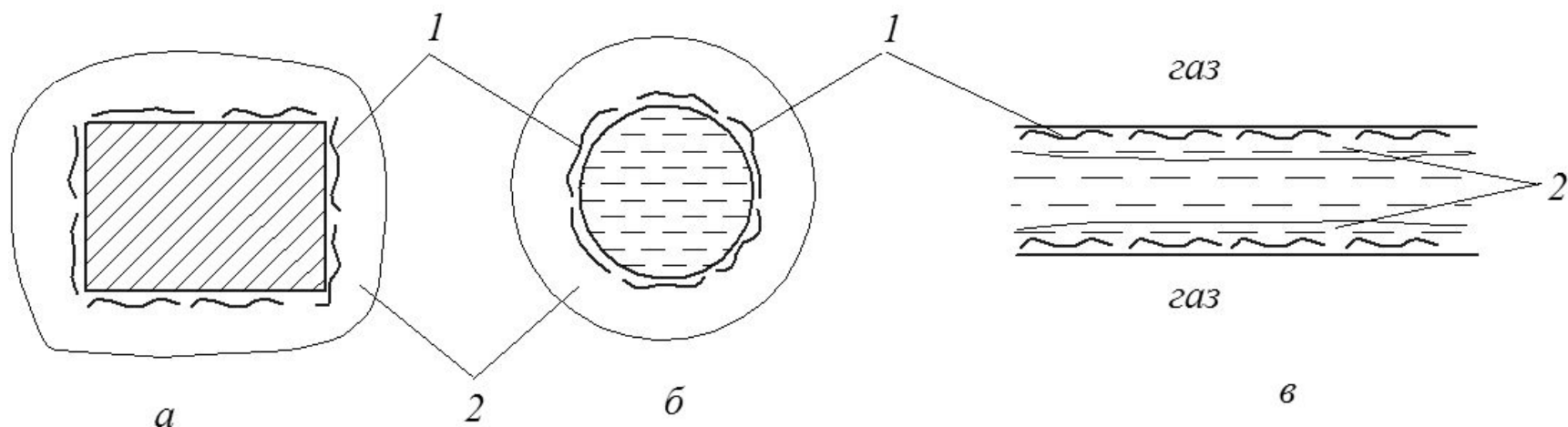


а

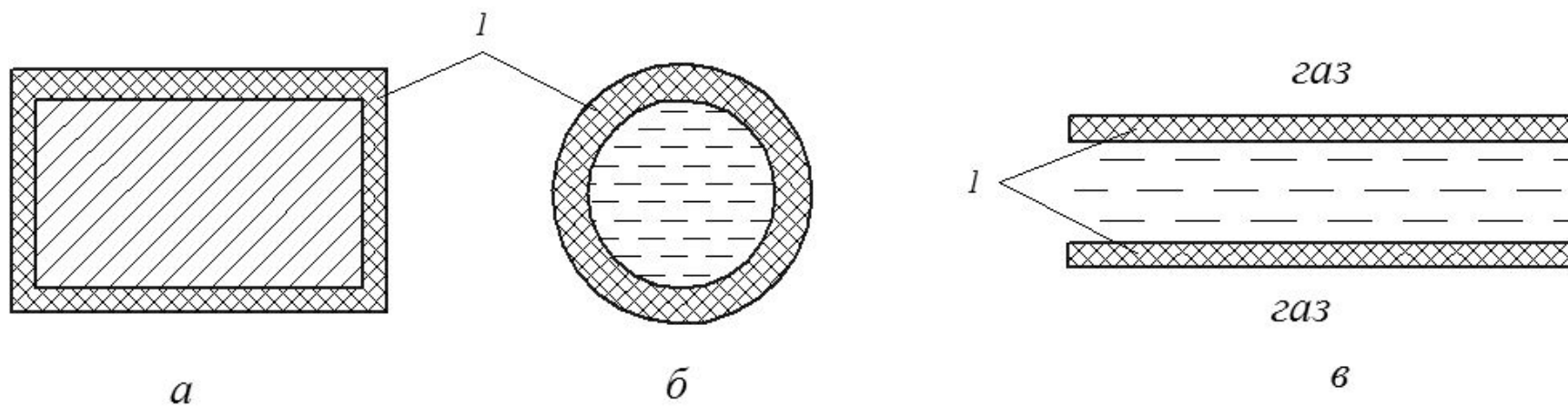


б

2. *Адсорбционно-сольватный фактор* – адсорбция макромолекул полимеров и молекул неионогенных ПАВ на границах раздела фаз и образование сольватных оболочек вокруг частиц ДС



3. Структурно-механический фактор



4. Энтропийный фактор $S = R \cdot \ln w$

5. Гидродинамический фактор.

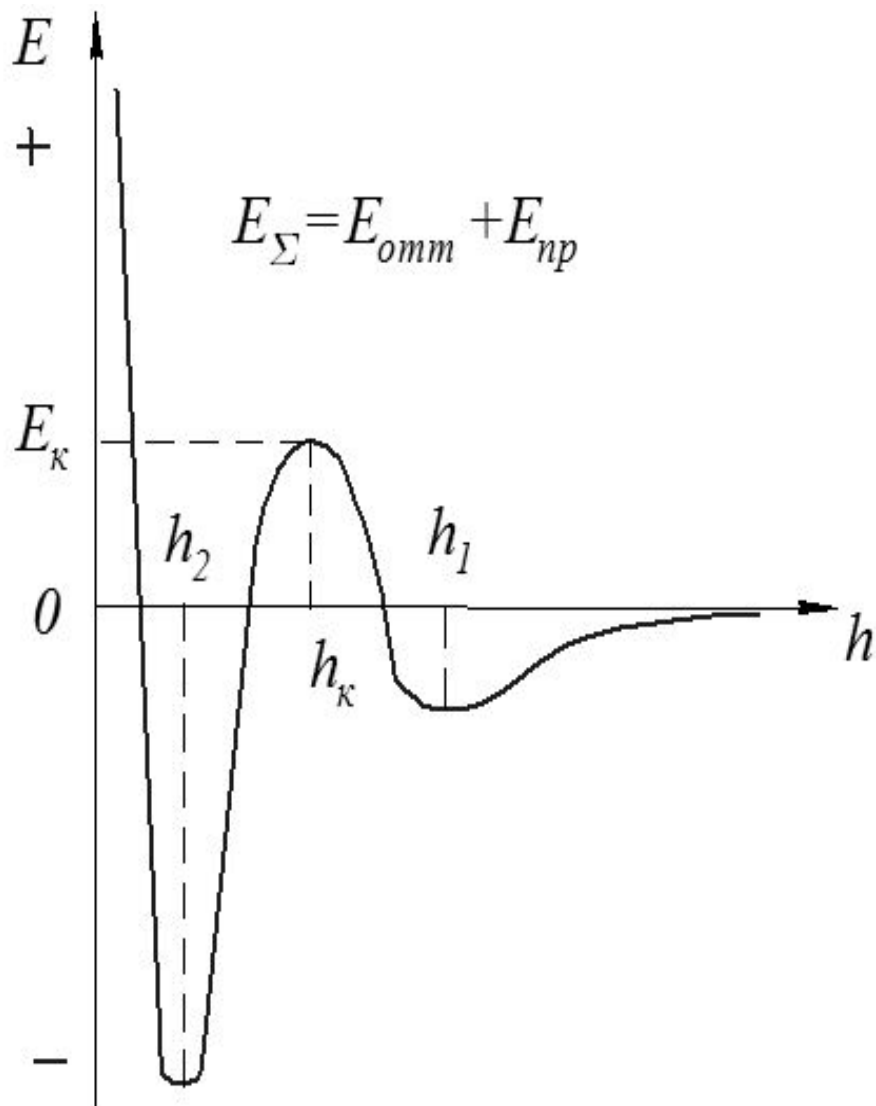
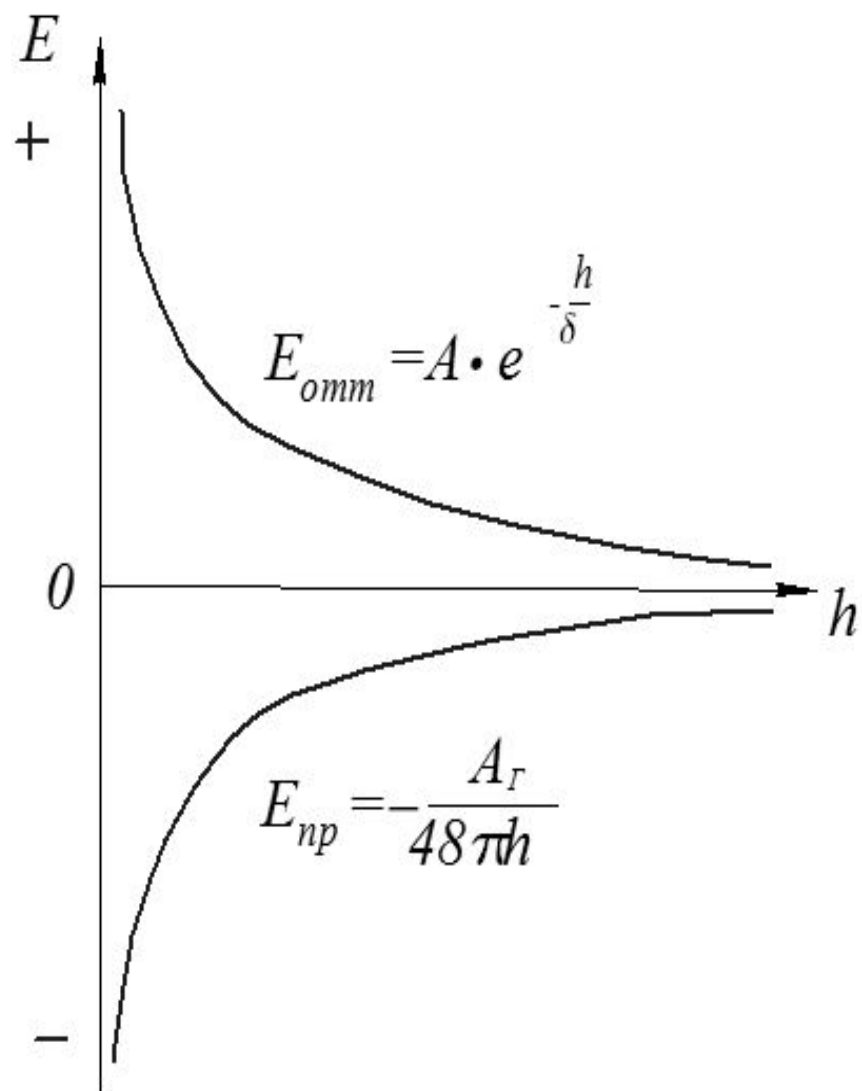
Б. Разрушение ДС происходит при ослаблении факторов устойчивости

Теория ДЛФО (Б.В.Дерягин, Л.Д.Ландау, Е.Фервей, Дж. Овербек)

Агрегативная устойчивость ДС определяется балансом сил:

- электростатического отталкивания с энергией $E_{отт} > 0$;
- ван-дер-ваальсовы силы притяжения с энергией $E_{пр} < 0$.

$$E = E_{отт} + E_{пр}$$



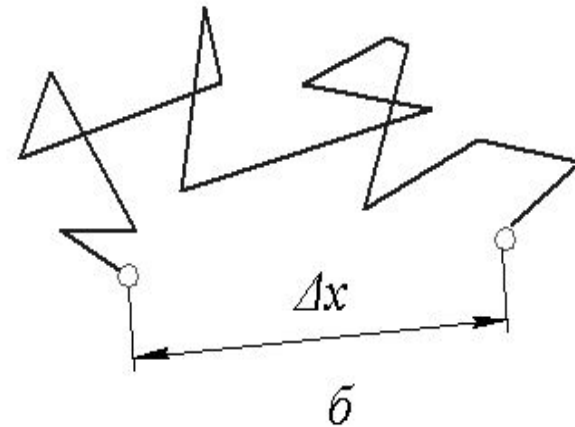
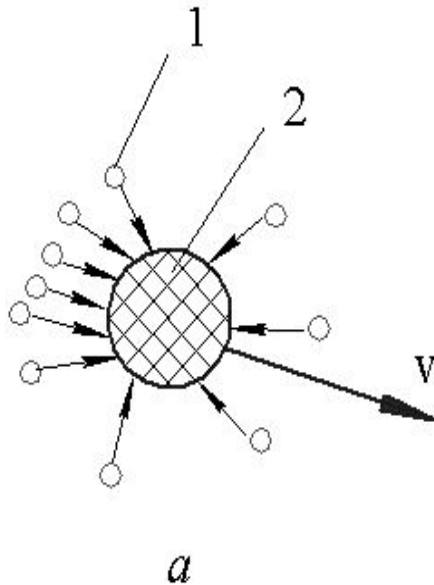
- Действие электростатического фактора стабилизации может быть снижено или нейтрализовано путем добавления электролитов, ионы которых вызывают существенные изменения в структуре ДЭС.
- Адсорбционно-сольватный фактор можно исключить, если разрушить сольватные оболочки частиц ДФ путем лиофобизации их поверхности, а также осуществив десорбцию стабилизатора - молекул ПАВ – из поверхности.
- Структурно-механический фактор может быть устранен путем разрушения пленок на поверхности частиц ДФ. Для этой цели в ДС добавляют растворитель, который растворяет пленку, или химически реагент, который реагирует с веществом пленки и разрушает ее.
- Действие гидродинамического фактора можно снижать путем уменьшения вязкости ДС. Для этого ДС нагревают или добавляют растворитель, имеющий меньшую вязкость.

7.7 Свойства дисперсных систем

А. Молекулярно-кинетические свойства

1. Диффузия. Закон Фика $dm = -D \frac{dv}{dx} St$ $D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$
2. Броуновское движение

$$(\Delta \bar{x})^2 = 2Dt = \frac{kT}{3\pi\eta r} \cdot t$$



3. Диффузионно-седиментационное равновесие.

Формула Стокса:

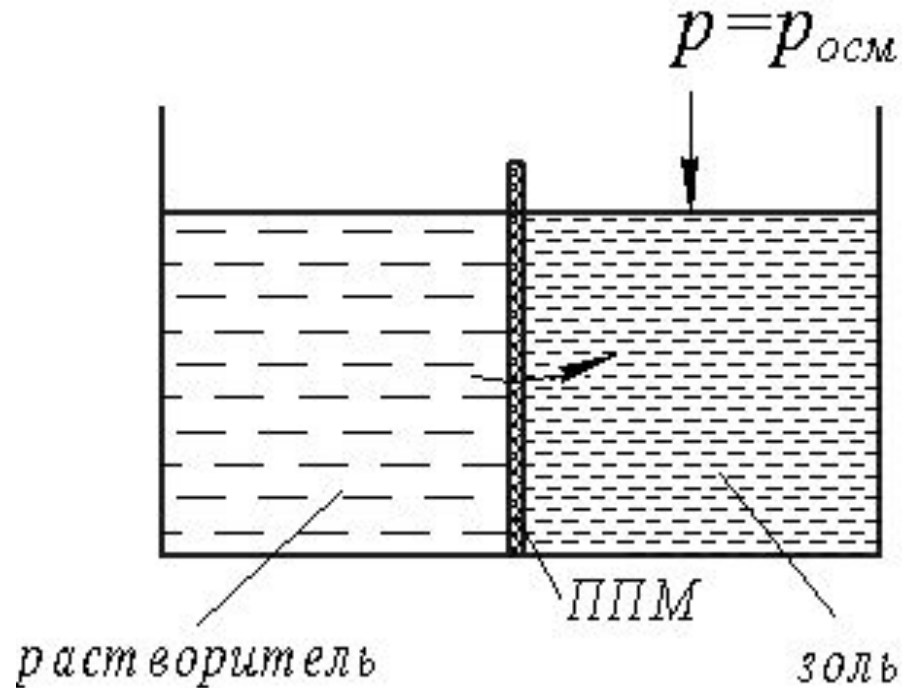
$$v = \frac{2r^2(\rho_{\text{дф}} - \rho)g}{9\eta}$$

Гипсометрический закон Лапласа:

$$v_h = v_0 \cdot e^{-Ah}, \text{ где } A = \frac{V(\rho_{\text{дф}} - \rho)g}{kT}$$

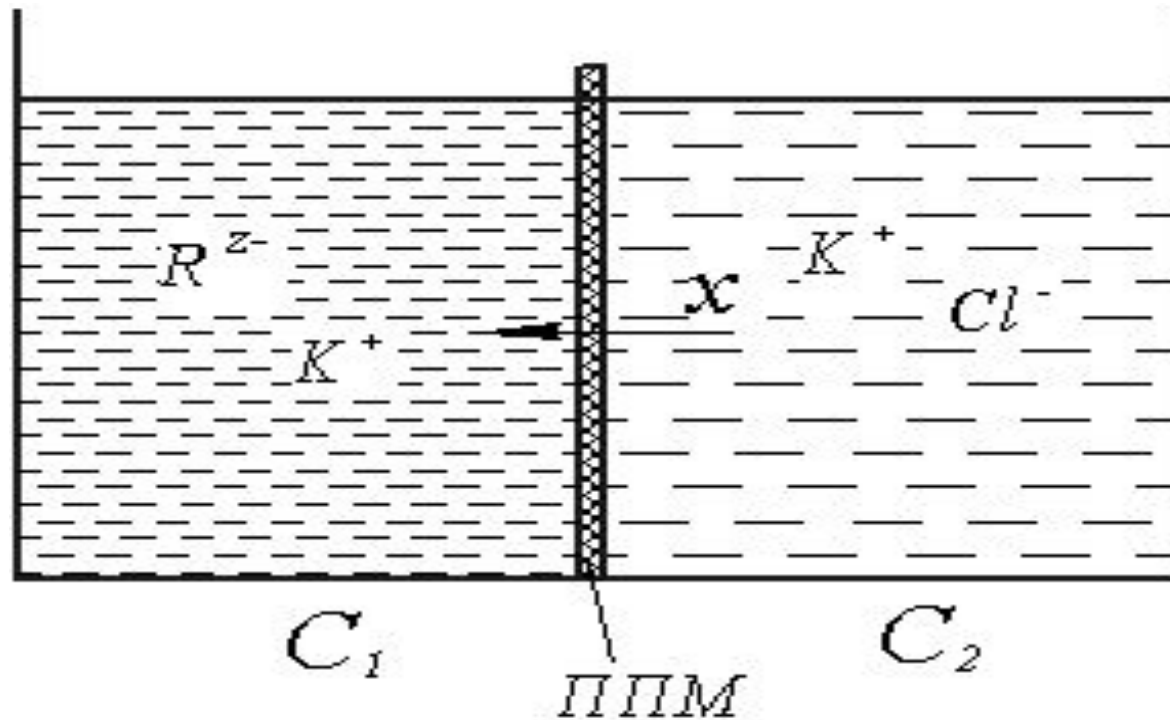
4. Осмотическое давление.

$$p_{\text{осм}} = \frac{\nu_{\text{ч}}}{N_A} RT$$



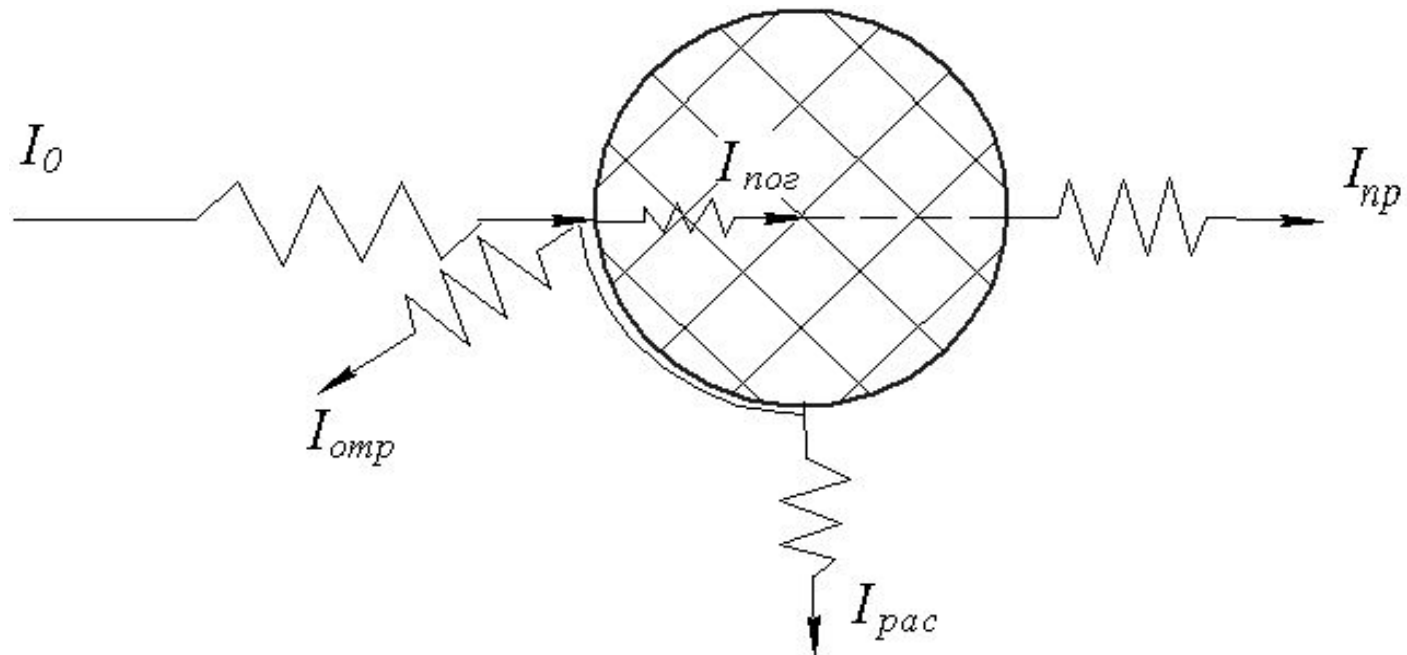
5. Мембранное равновесие Доннана.

$$\frac{x}{C_2} = \frac{C_2}{zC_1 + 2C_2}$$



Б. Оптические свойства. Видимая часть спектра излучения
400...700 нм.

Рассеяние – при $r / \lambda < 0,05$; *отражение* – при $r > \lambda$;
поглощение – при окрашенных частицах ДФ.



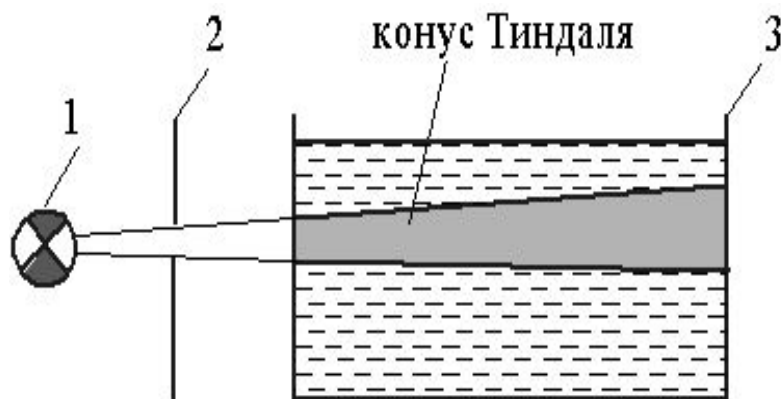
Уравнение Рэлея:

$$I_{\text{рас}} = I_0 k \frac{\nu V_1^2}{\lambda^4}, \quad \text{где} \quad k = 24\pi^3 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2$$

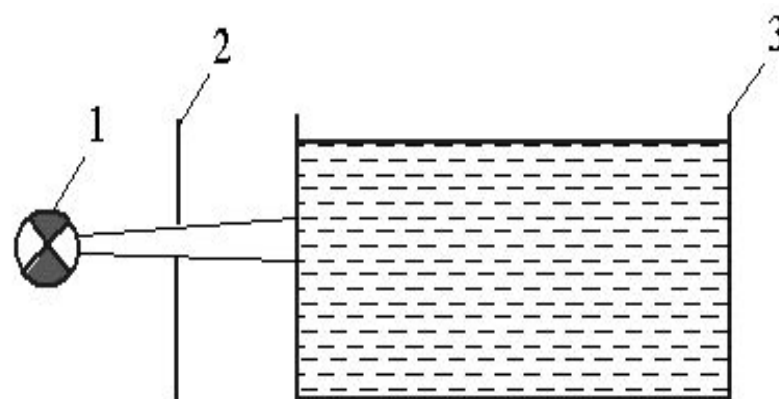
Закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_{\text{пр}}} = k l C$$

1. Эффект Фарадея-Тиндаля.
2. Опалесценция.
3. Окраска.



а



б

В. Электрокинетические свойства.

1. Электрофорез.

$$\zeta = \frac{4\pi\eta ul}{\varepsilon E} \cdot 300^2$$

2. Электроосмос.

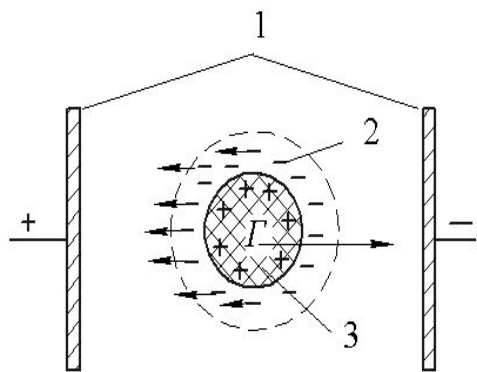
$$\zeta = \frac{4\pi\eta V \varepsilon}{\varepsilon I t} \cdot 300^2$$

3. Эффект Дорна (возникновение потенциала седиментации).

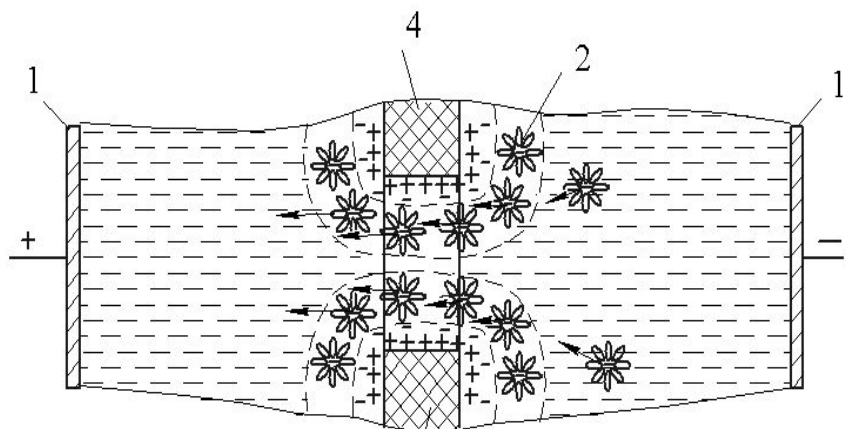
$$U = \frac{\varepsilon \zeta \Delta p}{4\pi\eta r} \cdot \frac{1}{300^2}$$

4. Эффект Квинке (возникновение потенциала течения).

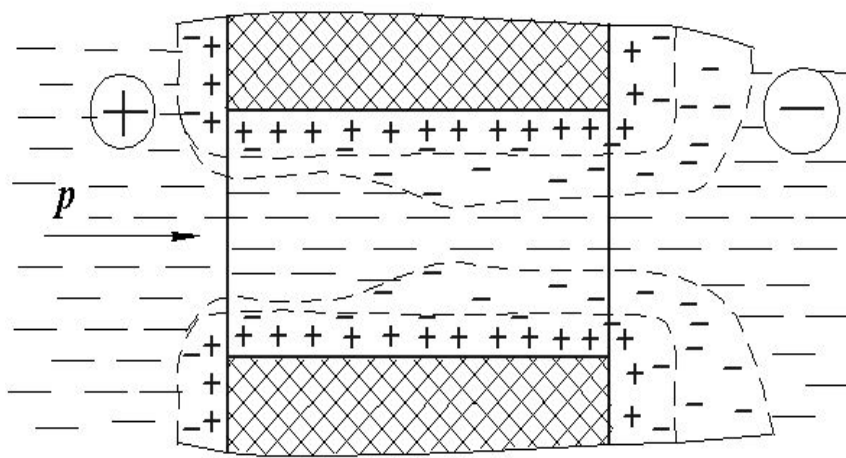
$$U = \frac{\varepsilon r^3 (\rho_{дф} - \rho) g v_{ч} h}{12\eta \varepsilon} \cdot \frac{1}{300^2}$$



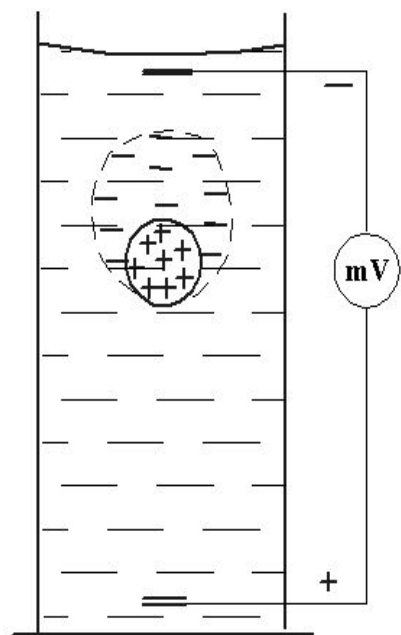
a



б



a



б