

Тема 5 «Дисперсные системы»

План лекции:

1. Понятия и классификация гетерогенных систем.
2. Поверхностные явления.
3. Устойчивость коллоидных систем.

1. Понятия и виды гетерогенных систем

Раствор – это однородная (однородная) смесь двух или нескольких веществ, то есть система, состоящая из одной **фазы**. Растворы могут быть как жидкими (водные и неводные растворы), так и твёрдыми (сплавы металлов). В курсе общей химии говорят преимущественно о жидких водных растворах.

Жидкие растворы характеризуются наличием межмолекулярных связей. Эти связи значительно слабее химических связей, образующихся между атомами в молекулах. Такие слабые взаимодействия называются электростатическими. Механизм их возникновения заключается во взаимодействии между положительно и отрицательно заряженными частями молекул жидкости: в результате беспорядочного теплового движения молекул они постоянно сближаются, и их одноименно заряженные концы взаимно отталкиваются, а противоположно заряженные притягиваются. Чем более полярны молекулы, тем сильнее они притягиваются и тем больше это взаимодействие.

Воду относят к **полярным веществам**, у которых заряд распределён по молекуле неодинаково – на каких-то атомах электронная плотность выше, на каких-то ниже. Причина этого заключается в том, что молекулы воды имеют не линейную, а треугольную форму, вследствие чего распределение заряда оказывается асимметричным. Ядро атома кислорода оттягивает электроны от атомов водорода, и вокруг последних возникает область с общим положительным зарядом (рисунок 1).



Рисунок 1. Распределение заряда у молекул воды

Межмолекулярные взаимодействия обуславливают агрегатное состояние веществ. Когда веществу придают тепловую энергию, движение молекул в жидкости усиливается до тех пор, пока их межмолекулярные связи не разорвутся, что сопровождается образованием газа. Следовательно, сила этих межмолекулярных взаимодействий определяет температуру кипения и конденсации жидкостей: чем она меньше, тем легче вещество переходит в газовую форму. В

Под **фазой** понимают часть системы, имеющую одинаковые свойства и отделенную от других частей поверхностью раздела. Например, фазой может быть масло в воде – оно отличается по своей химической природе, физическим свойствам и с водой не смешивается. Фазой может быть и твёрдый осадок, например, гидроксид кальция – при

образовании в ходе реакции он оседает на дно колбы, а часть его остаётся в растворе во взвешенном состоянии.

Гомогенная система – однородная система, у которой физические и химические свойства во всех частях одинаковы или меняются непрерывно; иначе говоря, гомогенная система не имеет фазы.

Гетерогенная (дисперсная) система – такая система, которая содержит отдельные части, отличные по своим физическим свойствам и разграниченные поверхностями раздела.

Говоря простым языком, гетерогенные системы от гомогенных отличаются размером частиц компонентов и их состоянием. В гомогенных системах, в отличие от гетерогенных, компоненты в которых находятся в составе относительно крупных агрегатов, в растворах вещество находится *в растворённом или сольватированном состоянии* (см. п. 3).

Гетерогенные системы классифицируются по: размеру частиц или пор (см. таблицу 1), агрегатному состоянию (см. таблицу 2), форме частиц или пор (таблица 3).

Таблица 1. Классификация гетерогенных систем по размеру частиц

Класс	Размеры частиц		Дисперсность	Представители
	мкм	м	м ⁻¹	
Высокодисперсные (ультрадисперсные) наносистемы	10 ⁻³ – 10 ⁻¹ 1 – 100 Нм	10 ⁻⁹ – 10 ⁻⁷	10 ⁹ – 10 ⁷	Рубиновое стекло*, золь кремневой кислоты
Среднедисперсные	0,1 – 10	10 ⁻⁷ – 10 ⁻⁵	10 ⁷ – 10 ⁵	Растворимый кофе, сахарная пудра, сажа
Грубодисперсные	>10	>10 ⁻⁵	<10 ⁵	Крупа, капли дождя

Таблица 2. Классификация гетерогенных систем по агрегатному состоянию

Дисперсионная среда	Дисперсные системы для дисперсных фаз		
	твёрдых	жидких	газовых
Жидкая	Т/Ж (золи, суспензии, гели, пасты)	Ж/Ж (эмульсии, кремы)	Г/Ж (газовые эмульсии, пены)
Твёрдая	Т/Т (твёрдые золи, сплавы)	Ж/Т (твёрдые эмульсии, пористые тела)	Г/Т (твёрдые пены, пористые тела)
Газовая	Т/Г (дым, пыль, порошки)	Ж/Г (туман, капли)	Г/Г (маловероятны, образуются за счет флуктуации плотности)

Таблица 3. Классификация гетерогенных систем по форме частиц

Дисперсная фаза		Схема измерений	Представители
вид	характеристика		
Трехмерная	Твердые частицы, капли, пузырьки	Рис.1.3, а	Почва, аэрозольные частицы, порошок цемента и бетона, мука, молоко, майонез, растворимый кофе.
Двухмерная	Нити, волокна, капилляры, поры	Рис.1.3, б	Древесина, ткани, пористые вещества, хлеб, сухари, волосы, кожа
Одномерная	Пленки, мембраны	Рис.1.3, в	Жидкие пленки, в том числе и нефти на жидких и твердых поверхностях, тонкие пленки (мембраны)

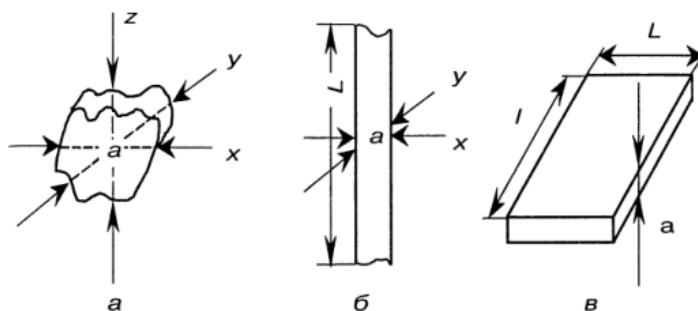


Рисунок 2. Частицы: трехмерные (а); двухмерные (б); одномерные (в)

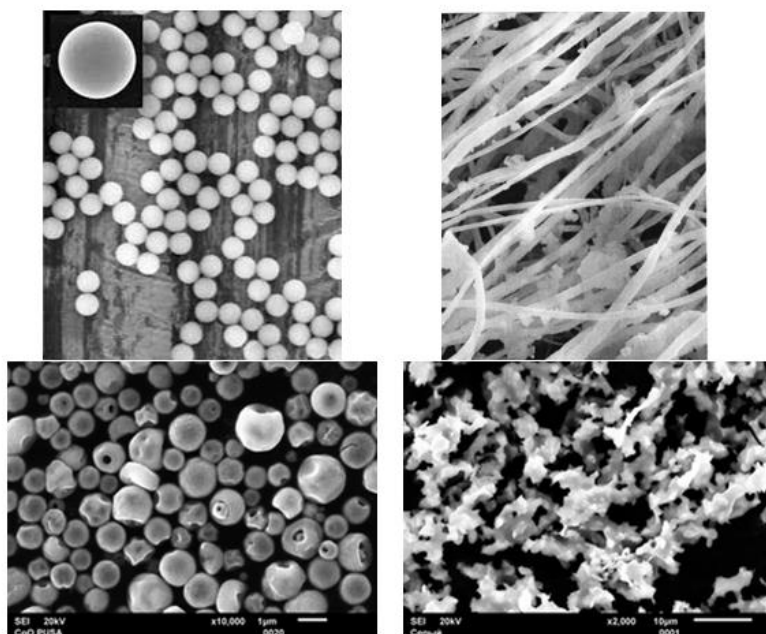


Рисунок 3. Микрофотографии реальных коллоидных частиц

Как видно из таблицы 1, важной характеристикой дисперсных систем является **дисперсность** – величина, обратная размеру частиц:

$$D = 1/a.$$

Она характеризует степень измельченности фазы: чем меньше размер, тем выше дисперсность.

Также для описания дисперсных систем используется понятие **удельная поверхность** – поверхность всех частиц, содержащаяся в 1 кг дисперсной фазы; имеет размерность $\text{м}^2/\text{кг}$. Эта величина пропорциональна дисперсности и обратно пропорциональна размеру частиц:

$$V_{\text{уд}} = V/M, \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Таким образом, если измельчать 1 кг вещества, его дисперсность и удельная поверхность будут увеличиваться при неизменной массе (рисунок 2). Эти две величины позволяют характеризовать состояние вещества в гетерогенной системе.

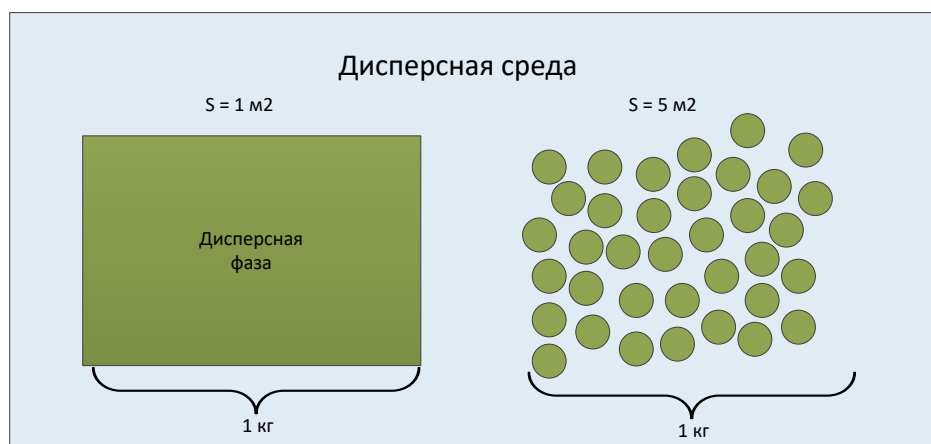


Рисунок 4. Изменение удельной площади вещества

Большая часть лекарственных препаратов представлена в виде коллоидных систем:

- Мази, кремы и линименты – система «жидкость в жидкости», например, гепариновая мазь или диклофенак в виде мази, местные глюкокортикостероиды в виде линиментов (Синафлан);
- Пасты и пастообразные лекарства, заключённые в капсулы – система «твёрдое в жидкости», например паста «Сульсена» или «Энетросгель»;
- Гели – системы «твёрдое в жидкости»; представляют собой растворы набухших в воде гелеобразующих веществ, которые создают матрицу с заполненными водой ячейками; по массе состоят из воды на более чем 80%; например, «Фенистил», гель для УЗИ, «Лиотон», «Метрогил»;
- Суспензии – системы «твёрдое в жидкости»; к ним относят множество лекарственных средств для детей, например, ибупрофен в суспензии, а также «Маалокс», шампунь «Сульсен»;
- Пористые тела – «газообразное в твёрдом»; к ним можно отнести активированный уголь, который представляет собой пористый сорбент;
- Порошки – изготавливаются для приготовления суспензии, приёма внутрь или вдыхания; например, «Монурал», «Полифепан», «Цитрамарин», «Реленза».

2. Поверхностные явления

Дисперсные системы нельзя описать как просто механическую смесь двух фаз, как если бы мы кинули в воду много маленьких камней. Реальная **межфазовая граница** имеет поверхностный слой конечной толщины, не превышающей 1 нм, в пределах

которого параметры системы (концентрация компонентов, давление, температура и др.) испытывают резкие изменения по сравнению со значением у двух контактирующих фаз (рисунок 3).

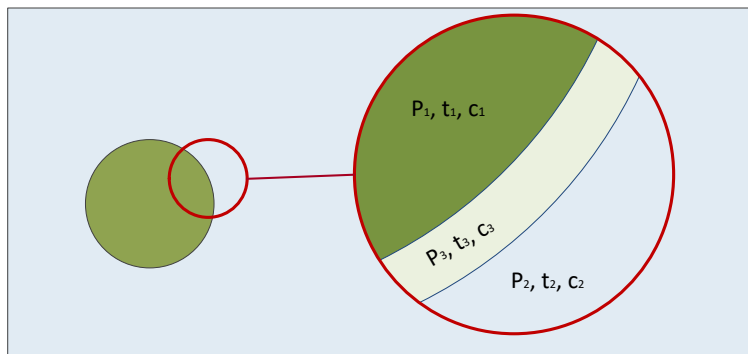


Рисунок 5. Параметры системы на границе раздела фаз

Причина таких отличий параметров заключается в том, что частицы соседних фаз друг с другом взаимодействуют так же, как и внутри фаз (рисунок 5). На представленном рисунке видно, что на поверхности раздела фаз (на примере вода-воздух) меняется сила и характер межмолекулярных взаимодействий. Такое нескомпенсированное межмолекулярное взаимодействие на границе раздела фаз и между молекулами внутри жидкости обуславливает возникновение силы, направленной внутрь фазы. Иначе говоря, поверхностные молекулы «тянет» внутрь, в связи с чем коллоидные частицы по возможности занимают наименьший объём, то есть приобретают сферическую форму.

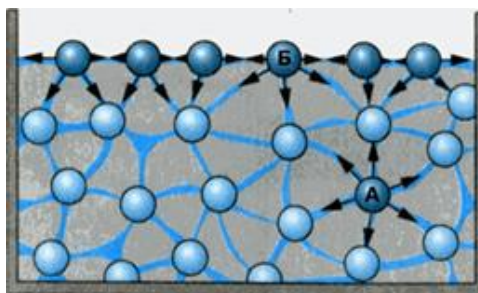


Рисунок 6. Межмолекулярные взаимодействия в гетерогенных системах

Кроме того, наличие на поверхности фаз частиц с нескомпенсированной энергией приводит к ряду других поверхностных явлений: **смачиванию** и **растеканию**. В повседневной жизни мы неоднократно наблюдали образование капель воды на стеклянных и керамических поверхностях, на листьях растений. Внимательный мог заметить, что формы капель воды и характер их движения по поверхности могут значительно различаться. Причиной таких различий в смачиваемости поверхностей и являются межмолекулярные взаимодействия. Полярное стекло, состоящее по большей части из полярных оксидов кремния и других неметаллов, смачивается полярной водой (рисунок 6). Листья растений покрыты полярным воском, с которым полярная вода взаимодействует слабо, поэтому она приобретает форму, близкую к идеальной сфере и легко скатывается с поверхности (рисунок 6).

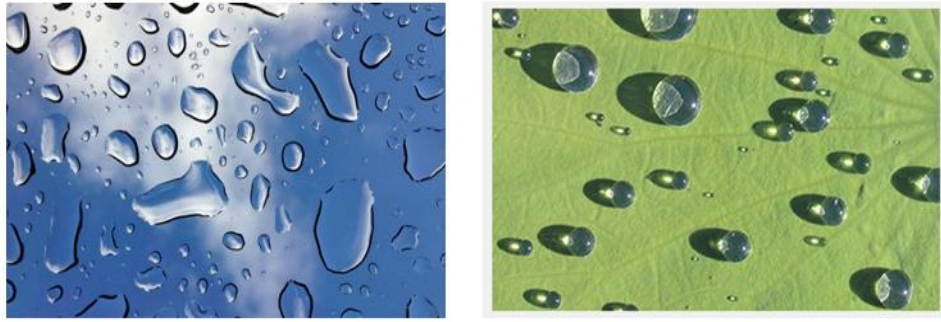


Рисунок 7. Характер смачивания водой разных поверхностей

Растекание по поверхности характеризуется **краевым углом смачивания** (рисунок 7). По его значению все поверхности принято делить на две группы. Если угол изменяется в пределах $0 < \theta < 90^\circ$, то такие поверхности называют **лиофильными**. Лиофильные поверхности могут быть **гидрофильными** и **олеофильными**. Гидрофильные поверхности хорошо смачиваются водой (как стекло или металлические поверхности), то есть обладают к ней высоким сродством, а гидрофобные поверхности – смачиваются плохо, то есть обладают низким сродством к воде. Если речь идёт о полярных жидкостях, то поверхности характеризуют как олеофильные в случае $0 < \theta < 90^\circ$. Если же угол смачивания более 90° , такие поверхности называют **лиофобными** – гидрофобными и олеофобными.

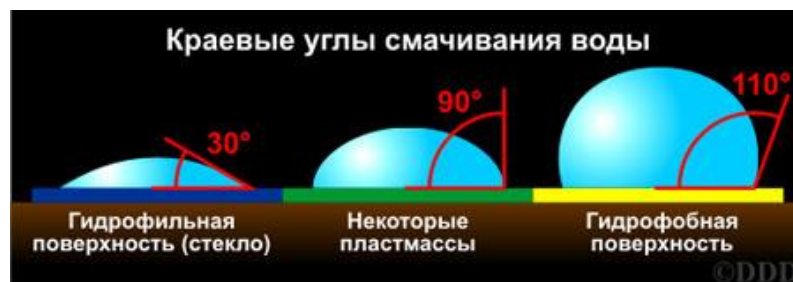


Рисунок 8. Краевой угол смачивания у разных поверхностей

Для одних и тех же контактирующих тел краевые углы изменяются в зависимости от наличия загрязнений и примесей, температуры и других факторов. Поэтому понятия гидрофильность и гидрофобность, олеофильность и олеофобность являются относительными. Эти понятия можно применять для характеристики тенденции смачивания. Соответственно, если регулировать химический состав поверхности, можно создавать материалы с заданными свойствами.

3. Устойчивость коллоидных систем

Приготовление жидких коллоидных систем, например, суспензий или эмульсий, часто сопровождается их расслоением на несколько фаз: выделением осадка или образованием двух слоёв жидкостей на поверхности. Это происходит из-за того, что для молекул фазы и среды энергетически более выгодным является взаимодействие с такими

же молекулами, чем с молекулами иной природы. То есть снижение площади удельной поверхности является естественным процессом в коллоидных системах.

В ходе броуновского движения в растворе частицы, например, растительного масла, сталкиваются друг с другом и слипаются, образуя более крупные агрегаты, пока все они не объединятся вместе. То же происходит при кристаллизации твёрдых веществ из растворов при охлаждении или повышении концентрации. Однако их агрегация, сопровождающаяся ростом кристаллов, протекает дольше, поскольку на построение упорядоченной кристаллической решётки требуется больше времени. Подобное разрушение дисперсных систем с образованием крупных агрегатов называется **коагуляцией**.

Способность раздробленных систем сохранять присущую им степень дисперсности называется **агрегативной устойчивостью**. Устойчивость коллоидной системы зависит от температуры и состава контактирующих фаз. Соответственно, для создания коллоидных систем с заданными свойствами используют специальные добавки – **стабилизаторы**, которые используются в том числе для получения различных лекарственных форм.

В качестве стабилизаторов могут использоваться малые концентрации электролитов и высокомолекулярные соединения: белки, полисахариды (крахмал, целлюлоза), многоатомные спирты, поливинилпирролидон, эфиры алифатических кислот (твины). Электролиты стабилизируют коллоидные системы за счёт создания ионных слоёв на поверхностях частиц, препятствующих слипанию частиц. Высокомолекулярные соединения концентрируются на поверхности раздела фаз и создают структурно-механический барьер, который препятствует объединению частиц дисперсной фазы (рисунок 9). Структурно-механическая стабилизация имеет решающее значение для стабилизации взвесей, паст, пен, концентрированных эмульсий.

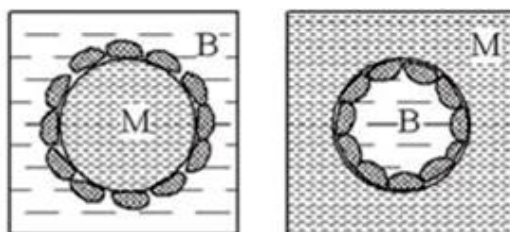


Рисунок 9 – Стабилизация эмульсий: В – вода, М – масло