

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию
Ивановский государственный химико-технологический университет

Физическая химия дисперсных систем

Методические указания

Составители: Королев В.В.
 Савельев В.И.
 Сафонова Л.П.

Иваново 2007

Составители: В.В. Королев, В.И. Савельев, Л.П. Сафонова

УДК 541.18

Физическая химия дисперсных систем: метод. указания / Сост. В.В. Королев, В.И. Савельев, Л.П. Сафонова; ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2007. 40 с.

Методические указания состоят из трех разделов. В первом разделе приведены программа и основные теоретические положения курса, необходимые для выполнения лабораторных работ. Во втором разделе разобраны примеры решения типовых задач и пример выполнения расчетного задания. в третьем приведены описание и методики выполнения пяти лабораторных работ.

Предназначены для студентов, обучающихся по направлению «Технология продовольственных продуктов и потребительских товаров».

Рецензент

кандидат химических наук В.В. Черников

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

ВВЕДЕНИЕ

Методические указания «Физическая химия дисперсных систем» предназначены для студентов технологических специальностей ИГХТУ. Включают программу курса со списком рекомендуемой литературы, краткую теоретическую часть, примеры типовых расчетов, и описание лабораторных работ. В теоретической части рассмотрены основные признаки дисперсных систем, их классификация, методы получения, диализ (очистка) золей. Дано краткое описание строения двойного электрического слоя и мицеллы гидрозоль, освещены вопросы получения и исследования свойств гидрозоль, коагуляции и коллоидной устойчивости гидрозоль, подобраны многочисленные объекты исследования и различные методы получения коллоидных систем. На примерах задач рассмотрено составление формул мицелл, определение заряда коллоидных частиц, закономерности электролитной коагуляции, даны понятия адсорбции на границе раствор-газ, теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

Программа курса ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Введение. Дисперсные системы (ДС)

Предмет и содержание курса. Основные разделы. Значение курса для обоснования методов и средств технологических процессов пищевой промышленности.

Основные признаки ДС. Дисперсная система, диспергирование, дисперсная фаза и дисперсионная среда. Характерные признаки ДС: гетерогенность и дисперсность. Связь дисперсности с размером частиц; удельная поверхность.

Классификация ДС: по дисперсности, по агрегатному состоянию, по межфазному взаимодействию.

Получение коллоидных систем. Оптические и молекулярно-кинетиические свойства

Основные признаки коллоидных систем. Общие условия их получения. Методы диспергирования и конденсации.

Очистка и концентрирование коллоидных систем. Диализ. Электродиализ. Ультрафильтрация. Использование в пищевой промышленности.

Оптические свойства коллоидных систем: поглощение, отражение, рассеяние. Уравнения Релея. Оптические методы исследования: ультра- и электронная микроскопия.

Молекулярно-кинетиические свойства коллоидных систем: диффузия, осмотическое давление, гипсометрическое распределение. Уравнение Эйнштейна-Смолуховского, законы Вант-Гоффа и Лапласа.

Диффузионно-седиментационное равновесие.

Электрические свойства, стабилизация и коагуляция зольей

Электрокинетические явления: электрофорез и электроосмос. Использование в промышленности. Строение двойного электрического слоя. Поверхностный и электрокинетический потенциалы. Строение мицеллы гидрозолья.

Агрегативная устойчивость зольей. Основные закономерности процесса коагуляции. Использование коагуляционных процессов в пищевой промышленности; очистка воды.

Структурно - механические свойства ДС

Структурирование в ДС. Свободно- и связнодисперсные системы. Гелеобразование. Тиксотропия. Синерезис. Проявление в природе, использование в технике.

Вязкость ДС. Течение нормальных и структурированных жидкостей. Уравнения Ньютона и Шведова-Бингама. Кривые течения. Ползучесть. Реологические кривые по Ребиндеру.

Микрогетерогенные и грубодисперсные системы

Суспензии. Агрегативная и седиментационная устойчивость. Использование суспензий в пищевой промышленности. Высокосконцентрированные суспензии (пасты).

Эмульсии. Методы получения. Эмульсии прямые и обратные, разбавленные и концентрированные. Агрегативная и седиментационная устойчивость. Коалесценция. Стабилизаторы (эмульгаторы). Явление обращения фаз. Методы разрушения эмульсий. Жиродержащие эмульсии в пищевой промышленности.

Пены. Методы получения. Стабилизаторы - пенообразователи. Пенообразные системы пищевой промышленности. Методы повышения устойчивости и разрушения пен.

Аэрозоли. Туманы, дымы и пыль. Методы получения. Устойчивость. Оптические и реологические свойства. Практическое значение. Высушивание пищевых продуктов. Методы разрушения аэрозолей.

Порошки. Дисперсность. Ситовой анализ. Псевдооживленное состояние. Гранулирование. Порошки в пищевой промышленности.

Высокомолекулярные соединения (ВМС) и их растворы

Строение ВМС. Мономер, полимер, элементарное звено. Природные и синтетические ВМС. Белки, целлюлоза, крахмал. Набухание полимеров, степень набухания. Набухание в технологии пищевых производств.

Общая характеристика растворов полимеров: осмотическое давление и вязкость. Закон Вант-Гоффа и уравнение Штаудингера. Высаливание и коацервация.

Высокомолекулярные электролиты. Белки и свойства их растворов. Фибриллярные и глобулярные белки.

Вязкость и рН среды.

Использование ВМС для защиты зольей и при флокуляции сточных вод пищевой промышленности.

Студни. Тиксотропные свойства и синерезис. Студни и процессы студнеобразования в пищевой промышленности.

Рекомендуемая литература по дисциплине

Основная

1. Фролов Ю.Г.. Курс коллоидной химии. М: Химия, 1982.
2. Фридрихсберг Д.А.. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984.
3. Гамеева О.С.. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1977.
4. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова. М.: Химия, 1986.
5. Агаданова, Е.И. и др. Практикум по физической и коллоидной химии. М.: Высш. шк., 1985.
6. Гамеева, О.С.. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. М.: Высш. шк., 1980.
7. Расчеты и задачи по коллоидной химии/ Под. ред. В.И. Барановой. М.: Высш. шк., 1989.

Дополнительная

8. Щукин, Е.Д., Перцов, А.В., Амелина, Е.А.. Коллоидная химия. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982.
9. Курс физической химии / Под. ред. П.И. Герасимова. М.: Химия, 1974.
10. Лукьянов, А.Б. Физическая и коллоидная химия. М.: Химия, 1988.
11. Александрова, А.Н., Буданов, В.В., Нищенкова, Л.Г. Коллоидная химия. Иваново, 1980.
12. Практикум по коллоидной химии/Под. ред. И.С. Лаврова. М.: Высш. шк., 1983.
13. Ахметов, Б.В. Задачи и упражнения по физической и коллоидной химии. Л.: Химия, 1989.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Основные признаки дисперсных систем (ДС)

Системы, состоящие из частиц одной фазы, распределенных в другой, называются дисперсными системами (от лат. Dispersus – рассеянный, рассыпанный). Например, по мере дробления и измельчения твердого вещества в жидкости можно получить частицы все меньшего и меньшего размера, распределенные в этой жидкости. Процесс измельчения вещества одной фазы в другой называют диспергированием. Фазу, состоящую из частиц раздробленного вещества, принято называть дисперсной фазой, а среду, в которой распределены частицы – дисперсионной средой. Любая ДС, независимо от агрегатного состояния веществ, состоит из дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Общими характерными признаками любых ДС являются:

- а) гетерогенность – наличие межфазной поверхности;
- б) дисперсность – величина обратная размеру частиц.

С уменьшением размера частиц при дроблении вещества увеличивается дисперсность и удельная поверхность, т.е. поверхность, приходящаяся на единицу объема или массы диспергируемого вещества. Для ДС со сферическими частицами:

$$S_{уд} = S/V = 4\pi r^2 / (\frac{4}{3}\pi r^3) = 6\pi D^2 / (\pi D^3) = 6/D_{cp} \text{ (м}^2/\text{м}^3) = 6/(D_{cp}\rho) \text{ (м}^2/\text{кг}^3)$$

где D_{cp} – средний размер частиц, м; ρ – плотность вещества дисперсной фазы, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$.

При размерах частиц в несколько нм (10^{-9}м) ДС сохраняют гетерогенность и их удельная поверхность достигает несколько тысяч м^2 на 1см^3 дисперсной фазы. Эти молекулы обладают большим запасом поверхностной энергии, т.е. высоким термодинамическим потенциалом:

$$G_{рТ} = \sigma S,$$

где σ – поверхностное натяжение (удельная энергия Гиббса G/S или потенциал 1м^2 поверхности); S – площадь поверхности.

Согласно второму закону термодинамики системы с большим запасом энергии Гиббса термодинамически неустойчивы. Поэтому ДС, обладающие большой поверхностью и в силу этого большой поверхностной энергией, являются принципиально неустойчивыми системами. Они самопроизвольно стремятся к сокращению площади поверхности раздела фаз (т.е. $S_{уд}$), что ведет к самопроизвольному слипанию (слиянию) частиц дисперсной фазы, приводящему к разделению фаз, расслаиванию системы.

Классификация ДС

а) по дисперсности

В зависимости от дисперсности (размера частиц) изменяется удельная поверхность ($S_{уд}$) и свойства систем. Системы с размером частиц меньше 10^{-7} см относят к гомогенным молекулярно-дисперсным системам или истинным растворам. Системы, размер частиц которых лежит в пределах $10^{-7} - 10^{-5}$ см, относят к ультрамикрорегетерогенным или коллоидным системам (золям), $10^{-5} - 10^{-3}$ см – к микрогетерогенным системам, $> 10^{-3}$ см к грубодисперсным системам.

б) по агрегатному состоянию фаз ДС подразделяют на 8 основных типов: лиозоли (Т – Ж), эмульсии (Ж – Ж), пены (Г – Ж), гели (Ж – Т), сплавы (Т – Т), твердые пены (Г – Т) и две разновидности аэрозолей (Т – Г и Ж – Г), где Т, Ж, Г – твердое, жидкое и газообразное (пар) состояние (первым указано состояние жидкой фазы, а вторым дисперсионной среды).

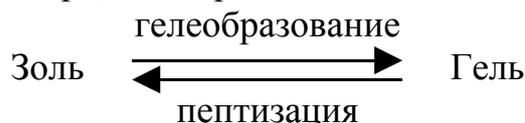
в) по взаимодействию между частицами дисперсной фазы

Согласно этой классификации, все ДС разделяются на свободнодисперсные и связнодисперсные системы.

В свободнодисперсных системах частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом, находятся на большом расстоянии одна от другой и могут свободно перемещаться в дисперсионной среде. ДС, в которых частицы связаны друг с другом межмолекулярными силами и вследствие этого не способны к взаимному перемещению, относятся к связнодисперсным системам. Частицы дисперсной фазы в таких системах образуют пространственную сетку (структуру), в ячейках которой находится дисперсионная среда.

Переход коллоидной системы из свободнодисперсного состояния в связнодисперсное, называется гелеобразованием, а образующиеся при этом структурированные коллоидные системы называются гелями. При полной потере агрегативной устойчивости коллоидные частицы соединяются в крупные агрегаты, образуя плотный осадок – коагулят. Гелеобразование может быть вызвано прибавлением к дисперсионной системе электролитов, увеличением концентрации золя, понижением температуры.

Гель может быть снова переведен в золь при добавлении к нему электролита - стабилизатора; этот процесс называется пептизацией:



При добавлении к гелю электролита – пептизатора его ионы, адсорбируясь на частицах, восстанавливают двойной электрический слой. Сцепление между частицами нарушается, мицеллярная структура разрушается, и гель превращается в золь.

г) по межфазному взаимодействию

В зависимости от силы межмолекулярного взаимодействия между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды ДС подразделяют на лиофобные и лиофильные. Для лиофобных систем характерно слабое взаимодействие вещества дисперсной фазы со средой. Такие системы термодинамически неустойчивы и требуют специальных методов стабилизации. К ним относится большинство ДС – лиозоли, аэрозоли, эмульсии, пены.

Лиофильные золи отличаются достаточно сильным межмолекулярным взаимодействием веществ фазы и среды с образованием сольватных (гидратных) оболочек из молекул вещества дисперсионной среды. Эти системы термодинамически устойчивы; дисперсная фаза в таких средах может подвергаться самопроизвольному диспергированию. Так, мыла, глины самопроизвольно образуют коллоидные растворы в воде.

Ультрамикрогетерогенные (коллоидные) системы или золи

а) Основные признаки коллоидных систем:

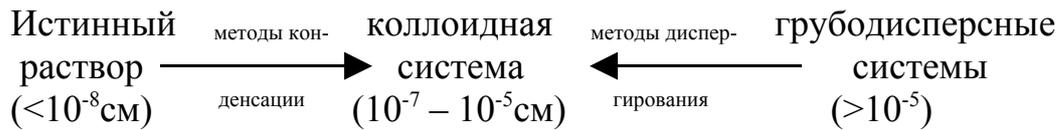
- размер частиц дисперсной фазы от $10^{-7} - 10^{-5}$ см;
- гетерогенность;
- многокомпонентность (двух и более компонентные).

б) Общие (независимо от метода) условия получения коллоидных систем

- нерастворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде;
- достижение коллоидной степени дисперсности ($10^{-7} - 10^{-5}$ см) частицами дисперсной фазы;
- наличие третьего компонента - стабилизатора, который препятствует агрегации (слиянию) частиц и сообщает коллоидной системе агрегативную устойчивость. Стабилизаторами могут служить вещества, специально вводимые в дисперсионную среду (электролиты, ПАВ), или продукты взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой. Вокруг коллоидных частиц молекулы (ионы) стабилизатора создают адсорбционный защитный слой, предохраняющий частицы от агрегации.

в) Методы получения коллоидных систем

По размеру частиц золи занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами (порошками, суспензиями, эмульсиями). Поэтому все методы получения можно разбить на две основные группы: 1) диспергирование – дробление крупных частиц грубодисперсных систем до коллоидной степени дисперсности; 2) конденсация – соединение атомов, ионов или молекул истинного раствора в более крупные частицы (агрегаты) коллоидных размеров:



К методам диспергирования относятся:

-механическое диспергирование (раздавливание, дробление, растирание крупных частиц суспензий, эмульсий, порошков). Введение в жидкость ПАВ способствует диспергированию (эффект Ребиндера).

-ультразвуковое диспергирование;

-электрическое диспергирование металлов (испарение металлов при температуре вольтовой дуги с последующей конденсацией в холодной жидкости);

-пептизация.

Сущность пептизации состоит в том, что к свежеприготовленному, рыхлому осадку прибавляют раствор стабилизатора, под действием которого частицы осадка отделяются друг от друга и переходят во взвешенное состояние, образуя золь. Частицы осадка уже должны иметь коллоидную степень дисперсности, а стабилизатор только придает системе агрегативную устойчивость, т.е. процесс дробления здесь отсутствует.

К методам конденсации относятся:

-конденсация паров;

-замена растворителя;

-различные химические реакции.

Метод замены растворителя состоит в том, что к истинному раствору какого-либо вещества добавляют в большом объеме другую жидкость, которая является для этого вещества плохим растворителем, но хорошо смешивается с исходным растворителем.

Золи можно получить в результате химических реакций почти всех типов: обмена, окислительно-восстановительных, гидролиза и др. Обязательными условиями получения золь в этом случае является образование малорастворимого вещества, низкая концентрация реагирующих веществ и для реакции между растворенными веществами – избыток одного из реагентов, который необходим как стабилизатор коллоидной системы.

г) Диализ (очистка) коллоидных систем

Золи содержат различные примеси, обычно электролиты. Для очистки золь от примесей низкомолекулярных веществ применяют диализ, электродиализ или ультрафильтрацию. Диализ основан на способности молекул малых размеров или ионов проходить через полупроницаемые пленки (мембраны). Крупные же частицы золь через такие пленки пройти не могут. Приборы, применяемые для диализа, называют диализаторами. Давление или электрический ток ускоряют процесс диализа.