

4. Дисперсные системы. Коллоидные растворы

Широкое распространение в природе и важное значение в практической деятельности человека имеют дисперсные системы, которые представляют собой скопление большого числа мелких частиц одной фазы (дисперсной фазы), находящихся в окружении другой фазы (дисперсионной среды). Поведение дисперсных систем во многом определяется поверхностью раздела фаз. Влияние этой поверхности тем сильнее, чем больше ее площадь, т. е. чем тоньше измельчена (диспергирована) дисперсная фаза. Особенно важна роль поверхности раздела у высокодисперсных систем с размером частиц до 100 нм. Такие системы называют коллоидными.

Как дисперсная фаза, так и дисперсионная среда могут находиться в газообразном, жидком или твердом состоянии. Из девяти мыслимых комбинаций агрегатных состояний двух фаз реализуется восемь комбинаций. Комбинация двух газов не может образовать дисперсную систему, поскольку два любых газа, будучи приведены в контакт, самопроизвольно смешиваются.

Газ может выступать в качестве дисперсной фазы, если дисперсионной средой является жидкость или твердое тело. Дисперсные системы, представляющие собой скопление мелких пузырьков газа, разделенных друг с другом пленкой жидкости, называются газовыми эмульсиями или пенами. Пены могут быть получены, если использовать в качестве дисперсионной среды растворы поверхностно-активных веществ. В качестве дисперсной фазы в сочетании с твердой дисперсионной средой газ выступает в высушенных мелкопористых твердых телах, таких, как активированный уголь или силикагель.

Жидкость, диспергированная в газовой фазе, образует туман. Дисперсную систему, представляющую собой жидкость, диспергированную в другой не смешивающейся с ней жидкости, называют эмульсией. Например, гидрофобные масла могут быть диспергированы в водном растворе. Такой эмульсией, в частности, является молоко. В виде эмульсий изготавливаются многие лекарственные и косметические препараты. Наконец, влажные пористые тела представляют собой жидкость, диспергированную в твердом теле. Примером природной дисперсной системы такого рода являются почвы.

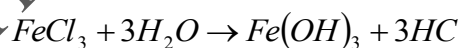
Дисперсная система, образованная мельчайшими частицами твердого тела в воздухе или другом газе, называется аэрозолем. Им, в частности, является дым, образующийся при сжигании сырого дерева и многих синтетических полимерных органических материалов. Диспергирование твердого тела в жидкости приводит к образованию суспензии. Если при этом измельчение твердой фазы достигает уровня коллоидных частиц, то суспензию называют коллоидным раствором (золем). Дисперсные системы, содержащие две (или большее число) твердые фазы, образуются при затвердевании многих

расплавов. Если компоненты расплава не способны образовать твердый раствор, то при охлаждении они кристаллизуются в виде не зависящих друг от друга мелких частиц этих компонентов. Такими системами являются многие металлические сплавы и ряд минералов.

Дисперсные системы, в том числе коллоидные растворы, могут быть получены двумя альтернативными путями — измельчением крупных частиц дисперсной фазы или образованием этой фазы из молекул, изначально находившихся в гомогенной системе, при соответствующем изменении ее состояния или состава (конденсационные методы).

Измельчение проводится механически, путем вращения с большой скоростью ножа в замкнутом объеме, содержащем измельчаемые частицы, подобно тому, как это делается в электрической кофемолке, либо путем раздавливания частиц между двумя механически прочными поверхностями (ступка с пестиком, жернова). Для тонкого измельчения широко используются ультразвуковые мельницы, в которых измельчаемые частицы подвергаются действию ультразвука.

Конденсационные методы основаны на образовании пересыщенных систем. Например, влажный воздух охлаждается до температуры, при которой парциальное давление паров воды выше давления насыщенного пара при этой температуре. При этом может начаться конденсация паров воды с образованием тумана. Другой вариант конденсационных методов — образование новой фазы путем химического превращения. Например, концентрированная соляная кислота в атмосфере, содержащей аммиак, дымит, поскольку выходящий из раствора в газовую фазу HCl реагирует с аммиаком с образованием мелких частиц твердого хлорида аммония NH_4Cl . Добавление к кипящей воде нескольких капель концентрированного раствора FeCl_3 приводит к образованию нерастворимого гидроксида железа (III)



молекулы которого объединяются в коллоидные частицы, т. е. образуется коллоидный раствор. Аналогично, добавляя восстановитель к раствору соли золота AuCl_3 , можно получить золь металлического золота.

Если дисперсионной средой является жидкость или газ, то частицы дисперсной фазы могут перемещаться относительно среды. В то же время плотности фаз, образующих дисперсную систему, как правило, не совпадают. Это очевидно, если одной из фаз является газ (туманы, аэрозоли, пены). Достаточно существенно отличаются плотности составляющих фаз в эмульсиях и суспензиях. Под действием силы тяжести должно происходить направленное перемещение менее плотной фазы вверх (всплывание), а более плотной — вниз (оседание или седиментация). Капли тумана или частицы аэрозоля стремятся под действием силы тяжести осесть, пузырьки газа в пенах — всплыть над дисперсной фазой и уйти в находящийся над ней свободный от жидкости объем. Эмульсии имеют тенденцию к разделению на два слоя — верхний, образованный жидкостью с меньшей плотностью, и

нижний, содержащий жидкость с большей плотностью. Твердые частицы, образующие суспензию, оседают на дно, если их плотность выше, чем плотность жидкости, образующей дисперсионную среду, или всплывают — в противоположном случае. Способность дисперсных систем противостоять такому механическому расслаиванию называют кинетической устойчивостью дисперсных систем.

Направленному взаимному перемещению частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды прежде всего противостоит хаотическое тепловое движение частиц — броуновское движение. Чем мельче частицы, тем более они подвержены воздействию теплового движения. Поэтому кинетическая устойчивость дисперсной системы при прочих равных условиях тем выше, чем меньше размеры частиц дисперсной фазы. Особенно велика при благоприятных условиях кинетическая устойчивость коллоидных растворов. Сохранению, а в ряде случаев даже восстановлению эмульсий и суспензий способствует приведение в движение одних слоев дисперсионной среды относительно других путем перемешивания или встряхивания.

Перемещаясь относительно дисперсионной среды, частицы дисперсной фазы встречаются друг с другом и могут при этом объединяться в частицы более крупного размера. Такое объединение, как правило, выгодно, так как приводит к уменьшению поверхности раздела фаз и тем самым к уменьшению избыточной поверхности энергии Гиббса. Слипание частиц называют агрегацией. Этот процесс способствует расслоению дисперсной системы, так как укрупнение частиц дисперсной фазы приводит к уменьшению кинетической устойчивости. Способность системы противостоять объединению частиц дисперсной фазы называют агрегативной устойчивостью дисперсной системы. Агрегацию частиц коллоидного раствора, приводящую к потере кинетической устойчивости и осаждению дисперсной фазы, называют коагуляцией.

Если две частицы дисперсной фазы сблизить на достаточно короткое расстояние, то далее они будут удерживаться друг около друга силами вандер-ваальсова притяжения, которые весьма существенны для частиц большого размера. Это должно привести к их слипанию в случае твердой дисперсной фазы или к слиянию — в случае жидкой и газообразной. Если бы это происходило при каждой встрече частиц, то расслаивание эмульсий и коагуляция суспензий происходили бы за очень короткое время. Однако это случается далеко не всегда в силу наличия у частиц дисперсной фазы электрического заряда. Например, золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ проявляет основные свойства и присоединяет протоны, в результате чего коллоидная частица $\text{Fe}(\text{OH})_3$ приобретает положительный заряд. Частицы коллоидного золота адсорбируют на своей поверхности многие анионы и заряжаются отрицательно. Заряд на поверхности коллоидных частиц скомпенсирован ионами противоположного знака (противоионами), которые под действием электростатического поля этих частиц концентрируются вблизи поверхности, образуя ионную атмосферу. Заряженную поверхность вместе с примы-

кающей к ней ионной атмосферой называют двойным электрическим слоем. Поскольку все одинаковые по своей химической природе коллоидные частицы имеют одноименный заряд, между их ионными атмосферами действуют силы электростатического отталкивания. Это препятствует их сближению до расстояний, на которых ван-дер-ваальсово притяжение пересиливает электростатическое отталкивание и создаются условия, благоприятные для слипания частиц.

Внешняя часть двойного электрического слоя образована находящимися в растворе подвижными противоионами и имеет размытый (диффузный) характер. Толщина диффузной зоны, т. е. примыкающей к частице области, в которой достаточно сильно электростатическое поле, создаваемое зарядом поверхности частицы, и поэтому имеется достаточно отчетливое преобладание ионов одного знака над ионами противоположного знака, зависит от ионной силы раствора. Чем выше общая концентрация ионов, а следовательно, и ионная сила, тем в большей степени эти ионы экранируют раствор от электростатического поля поверхности, и поэтому тем меньше толщина ионной атмосферы вокруг коллоидной частицы. При высокой ионной силе ионные атмосферы вокруг коллоидных частиц могут сжаться до таких размеров, что уже не будут препятствовать сближению частиц до расстояний, благоприятствующих их слипанию, т. е. коллоидный раствор может оказаться агрегативно неустойчивым. Коагуляцию, возникающую при увеличении ионной силы дисперсионной среды, т. е. при добавлении высоких концентраций солей, часто называют высаливанием.

В ряде аспектов с коллоидными растворами сходны истинные растворы высокомолекулярных соединений. Молекулы полимеров имеют размеры того же порядка, что и коллоидные частицы, и при достаточно большой силе, действующей на частицы (центробежная сила в центрифугах), могут оказаться кинетически неустойчивыми и оседать из раствора. В силу больших размеров таких молекул они имеют тенденцию к слипанию под действием ван-дер-ваальсова притяжения, и этому слипанию противодействует наличие у них электрического заряда и возникающего вследствие этого отталкивания одноименно заряженных ионных атмосфер. Сжатие ионных атмосфер путем увеличения ионной силы раствора может привести к осаждению полимера из раствора. Это явление широко используется для осаждения полимеров. Например, многие белки удается перевести из раствора в осадок созданием достаточно высокой концентрации сульфата аммония. Благодаря этим и некоторым другим чертам сходства растворы высокомолекулярных соединений часто рассматривают как особую форму коллоидных растворов и называют лиофильными коллоидами. Истинно коллоидные растворы в этом случае называют лиофобными коллоидами.