

Коллоидная химия



Т. Грэм,
1861г

Коллоидами Грэм назвал вещества, которые образуют водные растворы с клееподобными свойствами и не проходят через полупроницаемые перегородки – мембраны. По гречески колла (κόλλα) означает клей, эйдос (εἶδος) – 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**.



Т. Грэм,
1861г

коллоидное состояние вещества - состояние материи, промежуточное между молекулярным состоянием (атомы, ионы, молекулы) и макросостоянием.

свойства вещества в коллоидном состоянии определяет не его природа, а размер частиц.

К признакам объектов коллоидной химии относится не только **дисперсность**, но и **гетерогенность**

Современная коллоидная химия – 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.

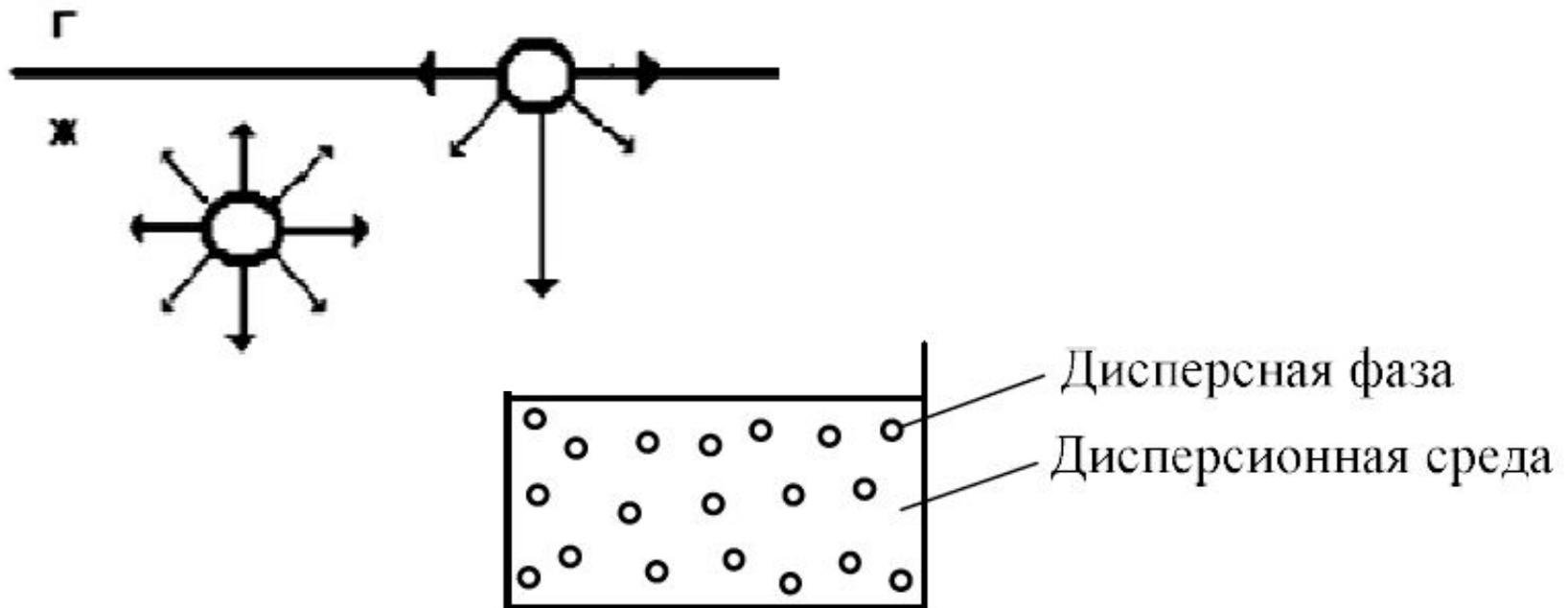
В геометрии

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

В коллоидной химии

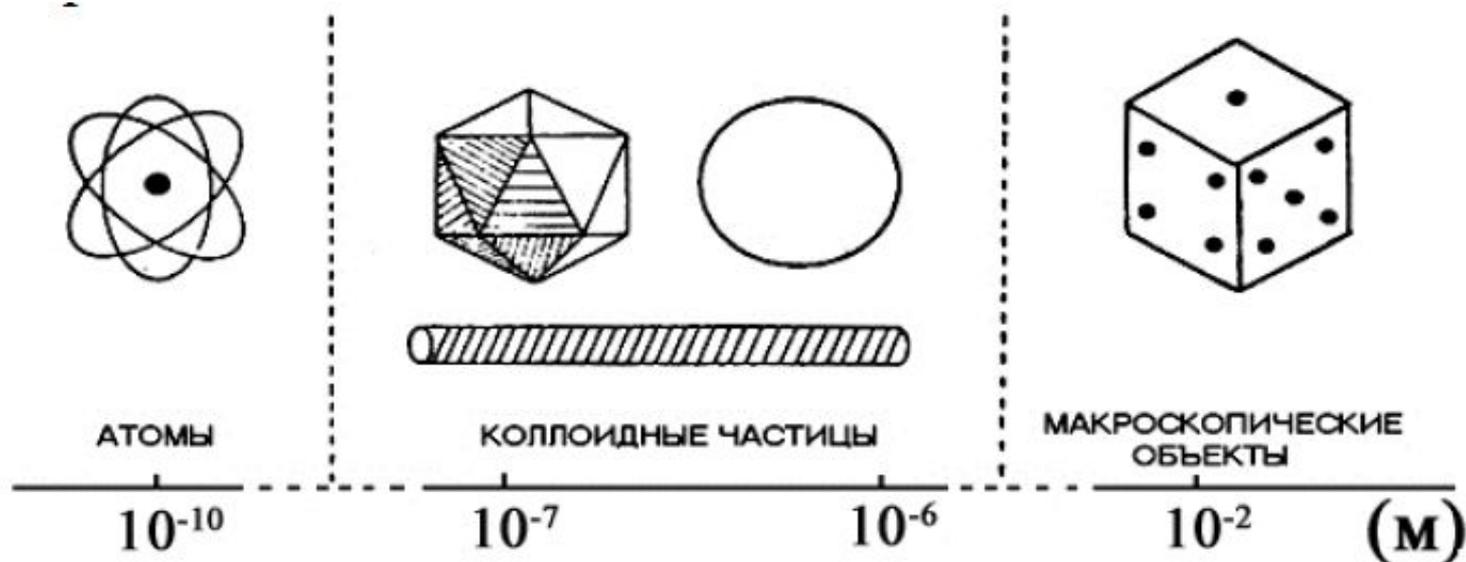
Поверхность раздела фаз – это граничная область между фазами, конечный по толщине слой, в котором происходит изменение свойств от значений, характерных для одной фазы, до значений, характерных для другой.

На границе раздела фаз формируется поверхностный слой (межфазная поверхность) толщиной в один или несколько молекулярных размеров (диаметров).



Схематическое изображение дисперсной системы

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.



1. 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

2. 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 частицы, порошок цемента и бетона, мука, молоко, майонез, кофе
Два	Нити, волокна, капилляры, поры	Фибриллярная (лат. <i>fibrila</i> – нить)	Древесина, ткани, пористые вещества, хлеб, сухари, волосы, кожа, паутина
Один	Пленки, мембраны	Ламинарная (лат. <i>lamina</i> – пленка)	Жидкие пленки, в том числе и нефти на жидкой и твердой поверхностях, тонкие пленки (мембраны)

3. Классификация по характеру взаимодействия между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды

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

4. 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

4. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

	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,

4. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

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		—	

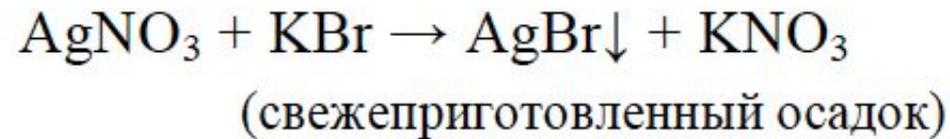
Самопроизвольное диспергирование характерно для лиофильных систем.

Несамопроизвольное диспергирование характерно для лиофобных систем.

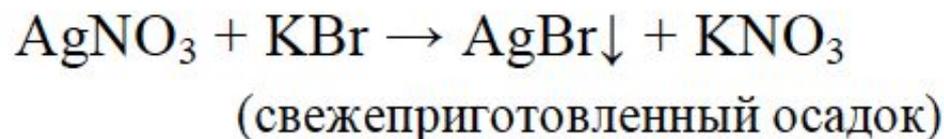
Несамопроизвольное диспергирование бывает:

- механическое;
- физическое (диспергирование ультразвуком, электрическими методами);
- физико-химическое (пептизация).

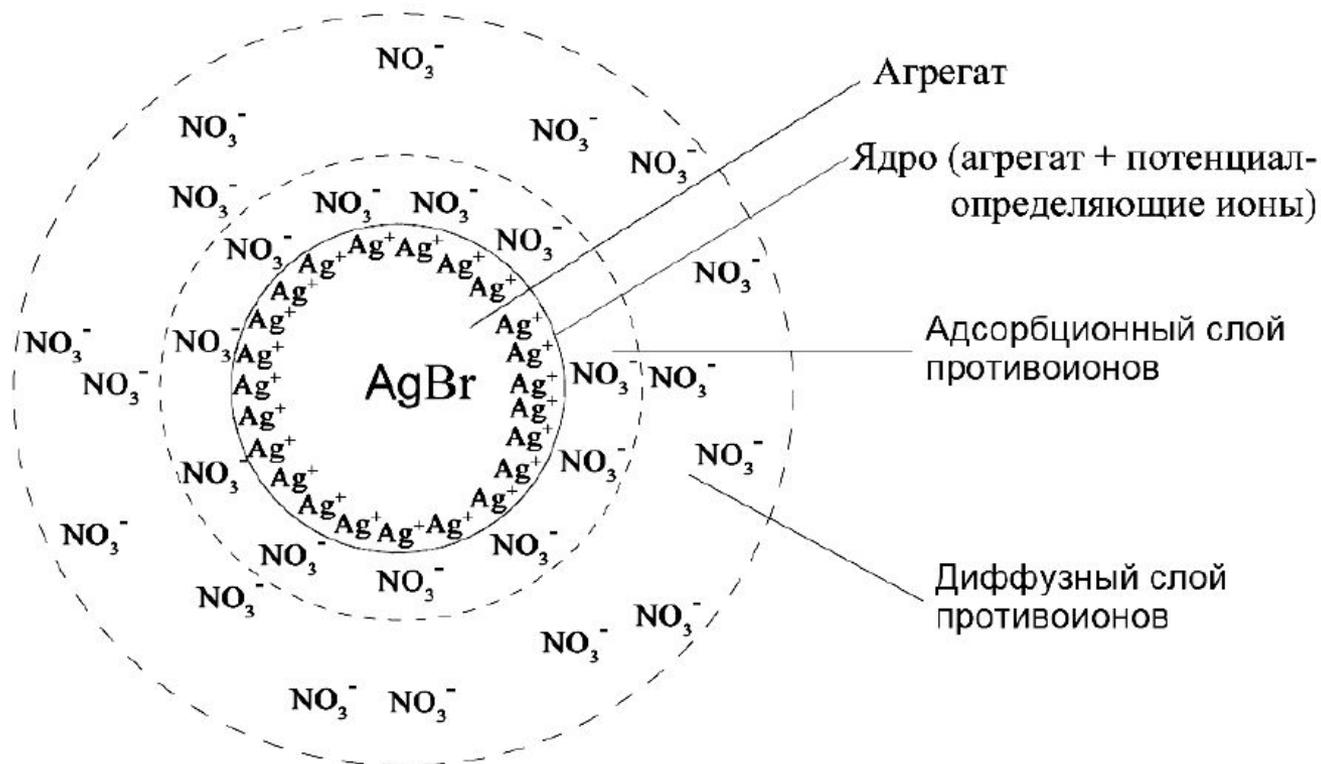
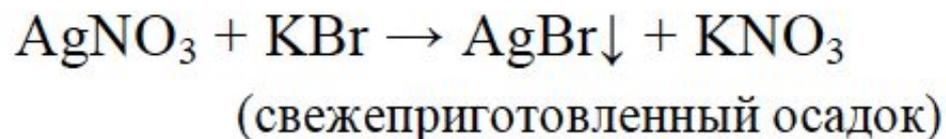
Пептизацией называют переход осадков под действием пептизаторов в состояние коллоидного раствора.



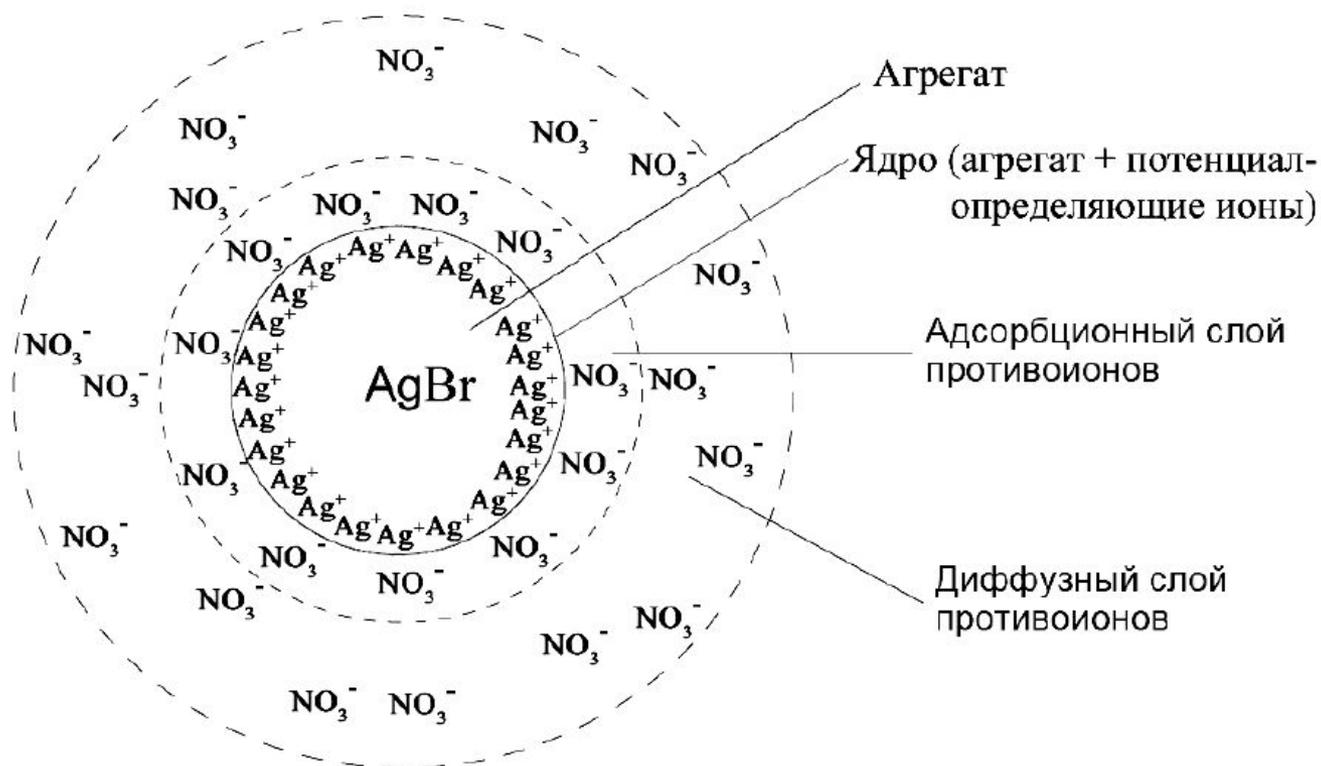
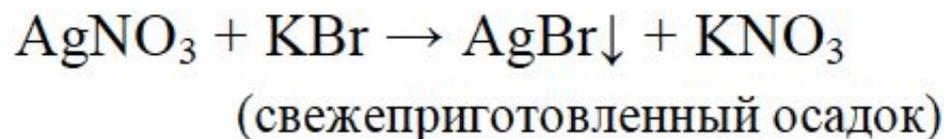
Пептизацией называют переход осадков под действием пептизаторов в состояние коллоидного раствора.



Пептизацией называют переход осадков под действием пептизаторов в состояние коллоидного раствора.



Пептизацией называют переход осадков под действием пептизаторов в состояние коллоидного раствора.



Дисперсионный анализ (ДА) – это совокупность методов измерения размеров частиц.

Процедура ДА различается для высоко- и грубодисперсных систем.

Существует три группы методов ДА

Методы измерения параметров отдельных частиц (размеров, массы и т. д.), например, с помощью оптического микроскопа, с последующей статистической обработкой результатов большого числа измерений (микроскопический анализ).

Дисперсионный анализ (ДА) – это совокупность методов измерения размеров частиц.

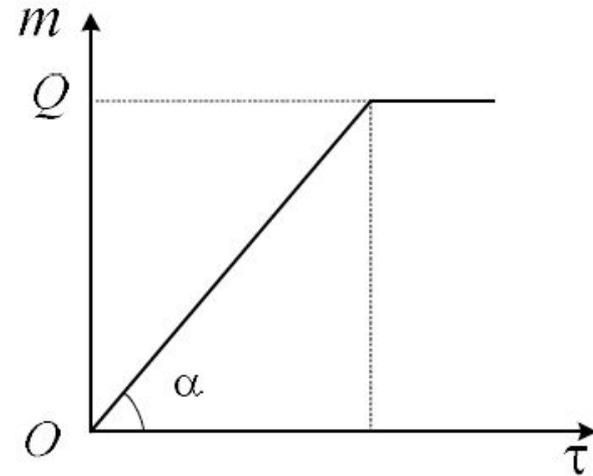
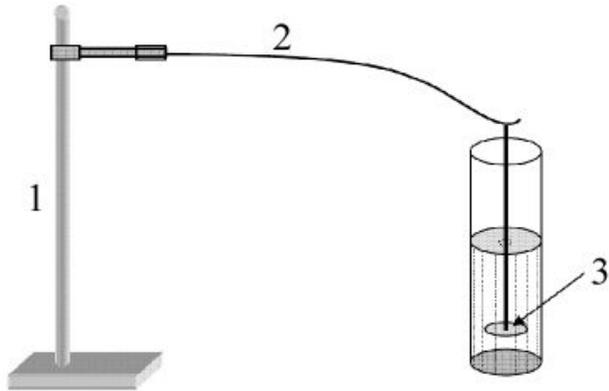
Процедура ДА различается для высоко- и грубодисперсных систем.

Существует три группы методов ДА

Методы, основанные на механическом разделении дисперсной системы на несколько классов по крупности частиц, например, ситовый анализ.

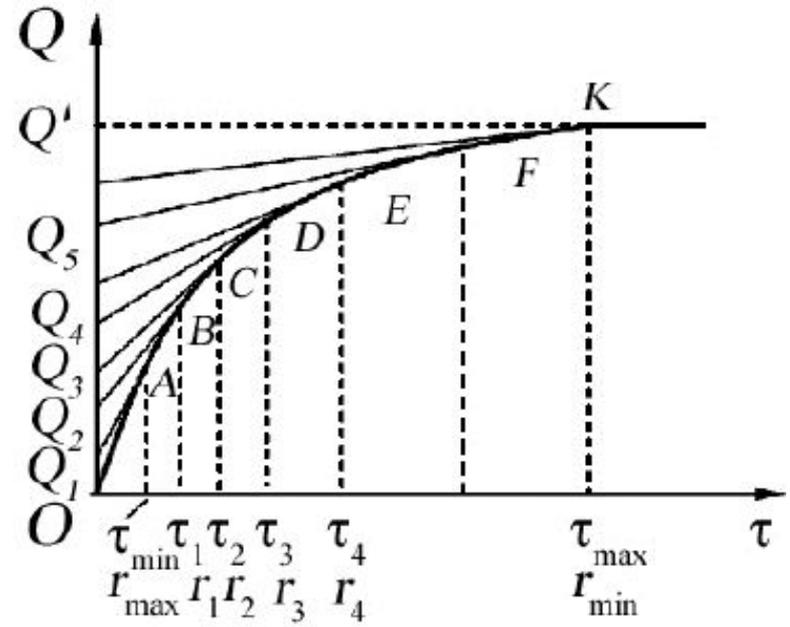
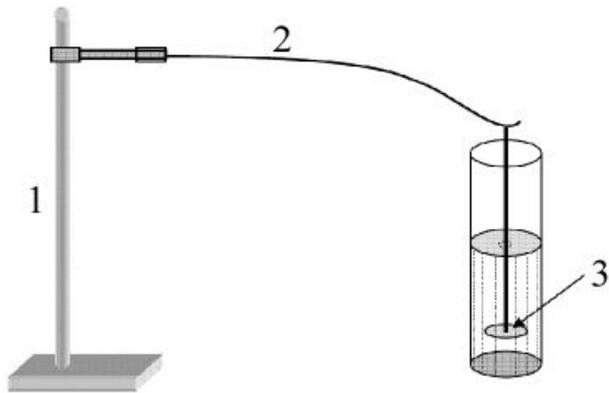
Методы, основанные на изучении свойств ансамбля частиц. Это адсорбционные методы, используемые для определения удельной поверхности, седиментационный анализ и др.

седиментационный анализ



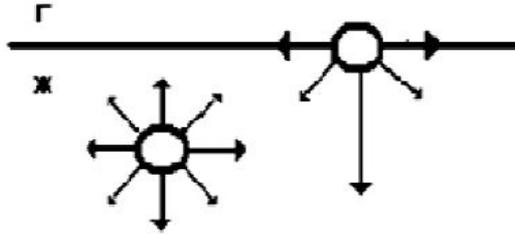
$$r = \sqrt{\frac{m \cdot H \cdot 9\eta}{Q \cdot 2(\rho - \rho_0)g \cdot \tau}} \quad \text{либо} \quad r = K \sqrt{\frac{H}{\tau}} .$$

седиментационный анализ



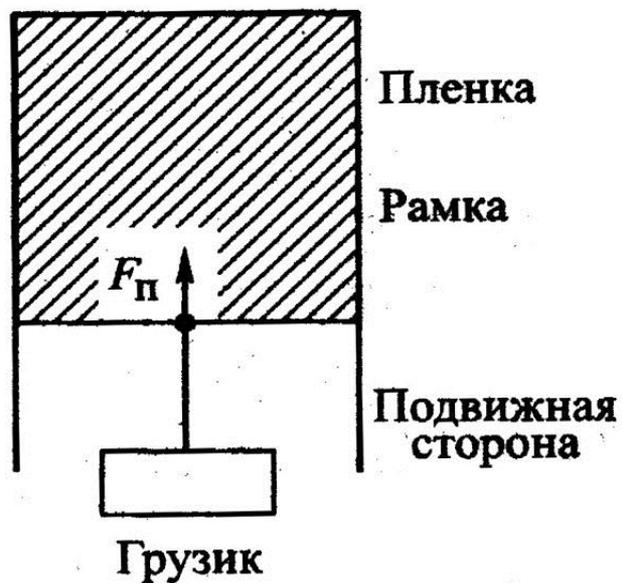
$$r = \sqrt{\frac{m \cdot H \cdot 9\eta}{Q \cdot 2(\rho - \rho_0)g \cdot \tau}} \quad \text{либо} \quad r = K \sqrt{\frac{H}{\tau}}$$

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

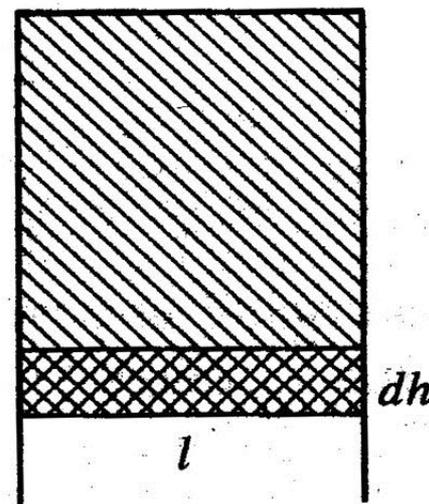


Поверхностные молекулы втягиваются в глубь жидкости, и возникает внутреннее давление. Следствием этого является **поверхностное натяжение** (σ) – важная характеристика поверхности.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ



А

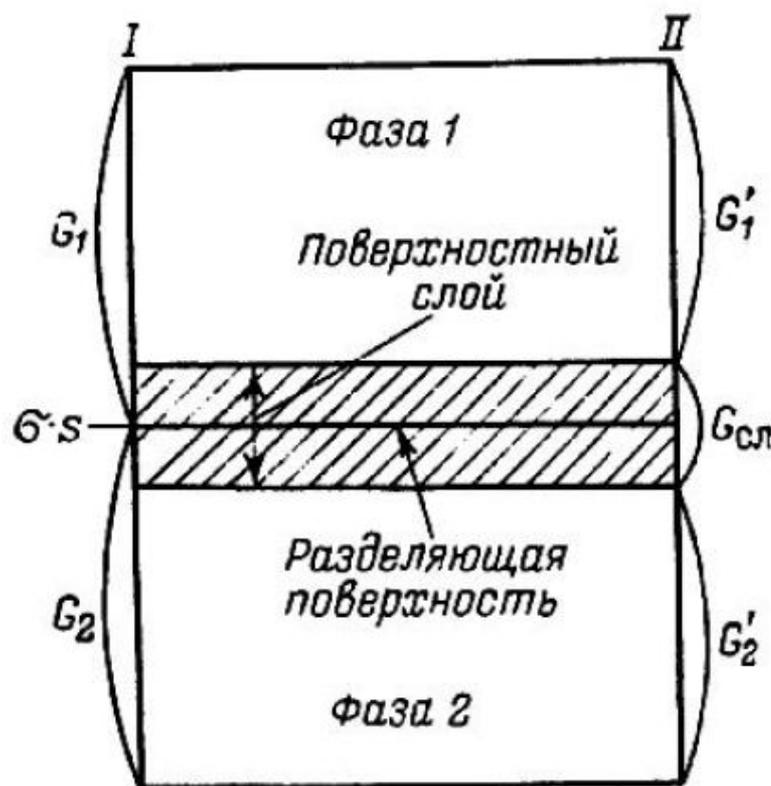


Б

$$\delta W = -F_n dh \quad dG = \sigma ds = \sigma 2l dh$$

$$\sigma = \frac{F_n}{2l} \left[\frac{\text{Н}}{\text{м}} = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \right]$$

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ



$$G = G_1 + G_2 + \sigma S$$

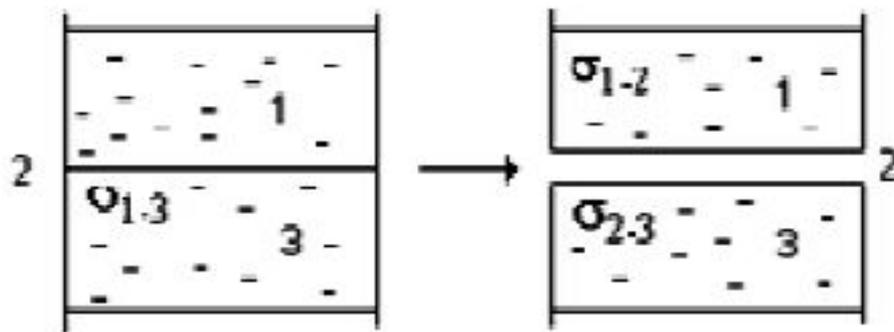
$$G = G_1' + G_2'' + G_{\text{сл}} = G_1' + G_2'' + G_{\text{сл}}^U + \sigma S$$

$$U_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \text{ — уравнение Гиббса — Гельмгольца.}$$

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

$$dG = \sigma ds + sd\sigma$$

Адгезия – это слипание двух разнородных твердых тел или жидких поверхностей за счет межмолекулярных сил.

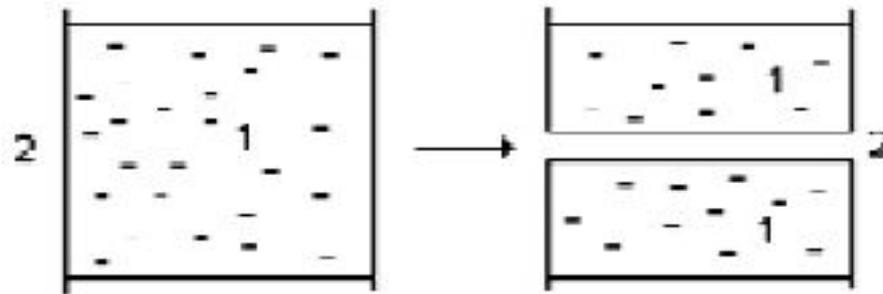


$$W_a = \sigma_{1-2} + \sigma_{2-3} - \sigma_{1-3} \text{ — уравнение Дюпре.}$$

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА
ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

$$dG = \sigma ds + sd\sigma$$

Работа когезии – работа, необходимая для разрыва однородной объемной конденсированной фазы W_k

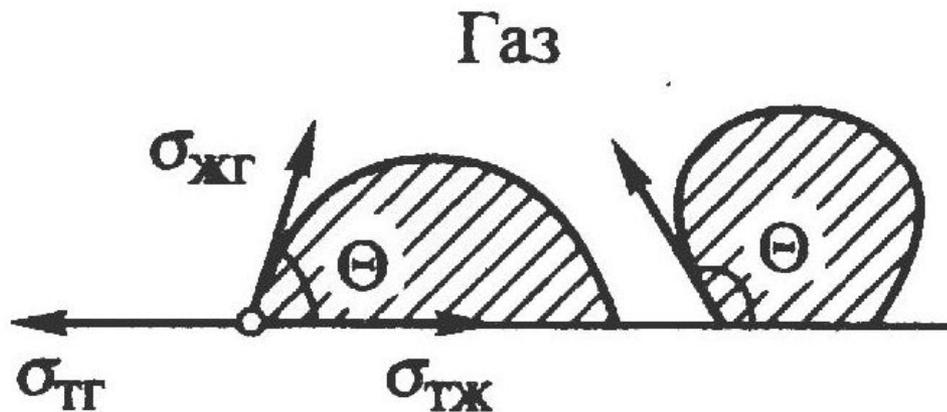


$$\bar{W}_k = 2\sigma_{1-2}$$

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

$$dG = \sigma ds + sd\sigma$$

Смачивание – разновидность адгезии, относящаяся к взаимодействию типа ЖТ.



$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos \theta$$

$$W_a = \frac{W_k}{2} (1 + \cos \theta)$$

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

Адсорбция – самопроизвольное перераспределение компонентов между поверхностным слоем и объемной фазой.

Удельная (гиббсовская) адсорбция Γ_i :

$$\Gamma_i = \frac{n_i - (n'_i + n''_i)}{s} = \frac{n_i^s}{s}$$

$$\Gamma_i = \frac{(c_i^s - c_i)V}{s} = (c_i^s - c_i)\delta$$

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

Полная адсорбция – количество вещества в поверхностном слое толщиной δ на единицу поверхности или массы адсорбента:

$$a_i = c_i^s \delta$$

Между Γ_i и a_i существует взаимосвязь:

$$a_i = \Gamma_i + c_i \delta$$

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

Равновесие между объемными фазами и поверхностным слоем при постоянных температуре и объеме

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu} \text{ — термодинамическое уравнение адсорбции Гиббса}$$

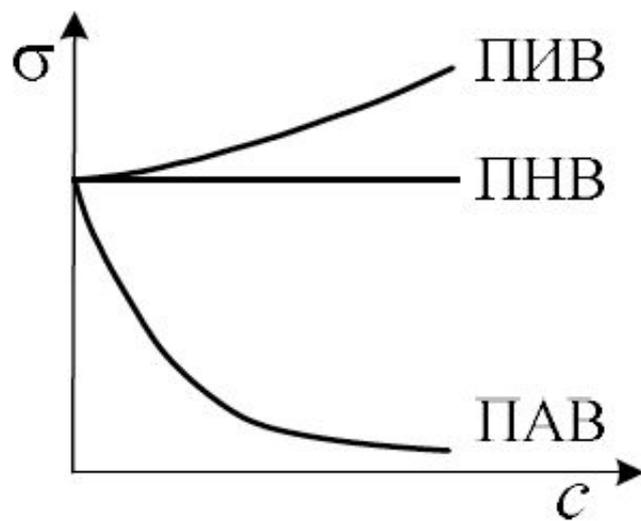
Процессы адсорбции в коллоидных системах идут в сторону самопроизвольного увеличения градиента концентрации веществ на межфазной поверхности.

$$\mu = \mu_0 + RT \ln c$$

$$d\mu = RT \frac{dc}{c}$$

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \text{ — уравнение Гиббса для разбавленных растворов}$$

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ



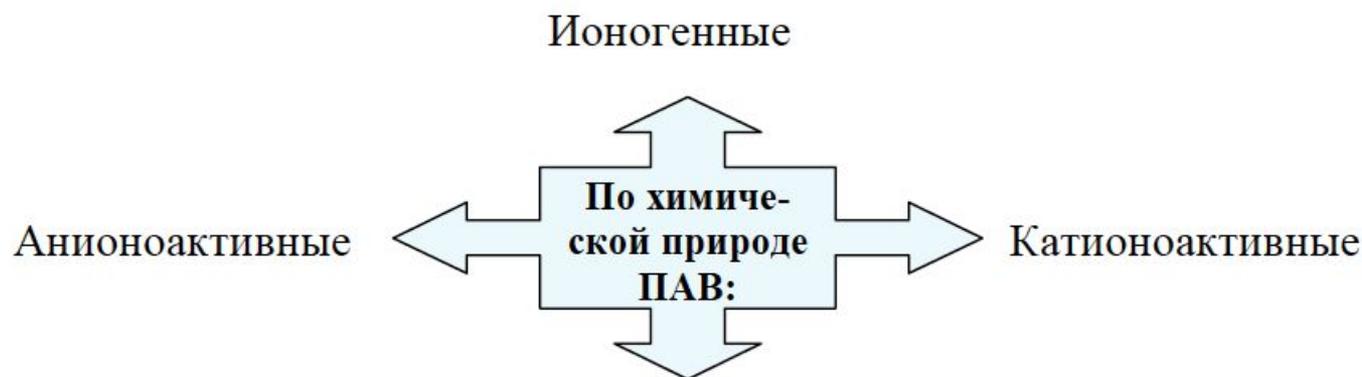
Вещества, для которых $\Gamma > 0$,
Снижают

это ПАВ, поскольку $\left(\frac{d\sigma}{dc}\right) < 0$ — это ПАВ, поверхностно-активные вещества;

вещества, для которых $\Gamma < 0$,
повышают σ , но незначительно — это ПИВ, поверхностно-инактивные вещества;
вещества, которые не влияют на σ — поверхностно-неактивные вещества (ПНВ).

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \text{ — уравнение Гиббса для разбавленных растворов}$$

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

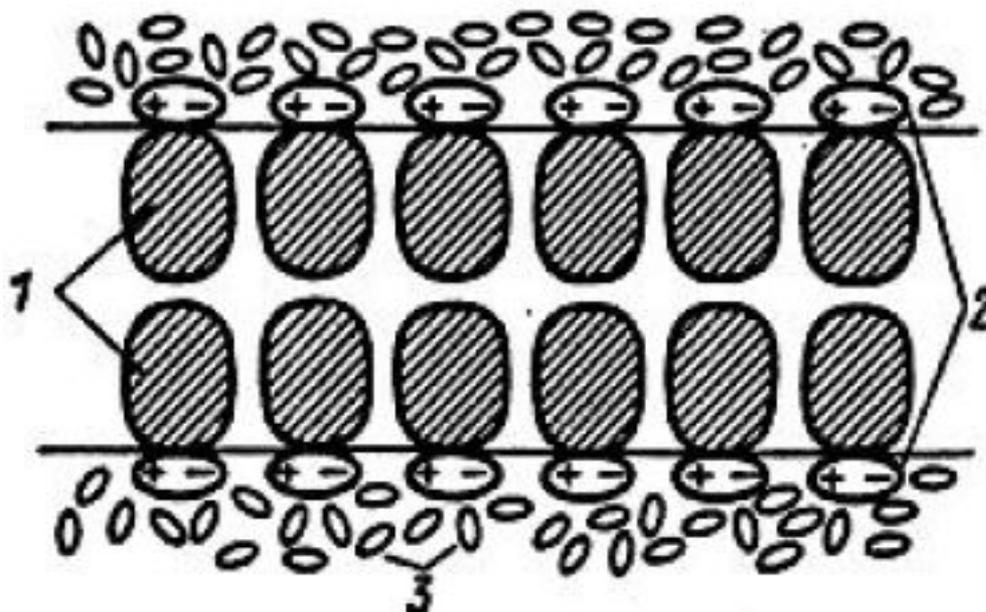


Ребиндер делит ПАВ на две группы:

I. Истинно растворимые в воде, не образующие мицеллярных структур. Такие ПАВ поверхностно активны на границе вода–воздух, проявляют слабое смачивающее и пенообразующее действие

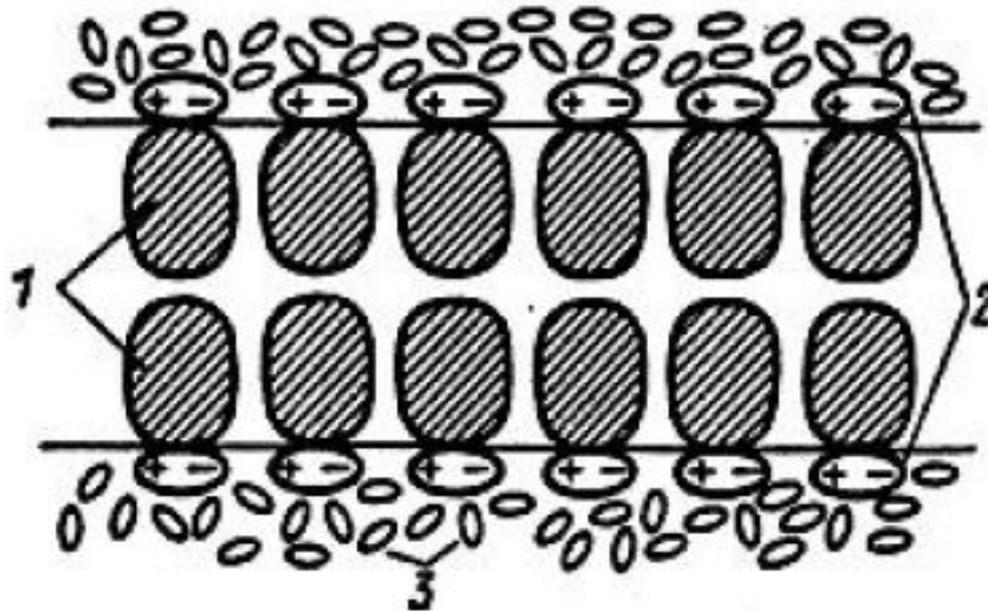
II. Мицеллообразующие ПАВ. Такие ПАВ используются в качестве моющих средств, смачивателей, флотореагентов, эмульгаторов и т. д.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ



Для важнейших фосфолипидов характерно наличие гидрофильного фрагмента, содержащего одновременно положительный и отрицательный заряды (цвиттер-ион) в сочетании с большими гидрофобными фрагментами.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ



Строение фосфолипидной мембраны:

1 – гидрофобная область;

2 – гидрофильные цвиттер-ионные фрагменты;

3 – дипольные молекулы растворителя.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

ДЭС – важнейший фактор, обеспечивающий агрегативную устойчивость дисперсных систем. В коллоидных системах он возникает в результате адсорбции ионов на поверхности частиц дисперсной фазы или диссоциации расположенных на поверхности функциональных групп и представляет собой систему пространственно разделенных зарядов противоположного знака на межфазной поверхности.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Различают адсорбцию ионов

↗ избирательную

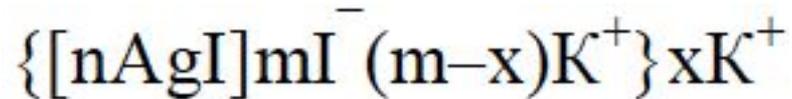
↘ обменную.

Избирательная адсорбция регулируется **правилом Фаянса – Панета**: На поверхности твердого тела, в том числе частицах дисперсной фазы, преимущественно адсорбируются те ионы, которые

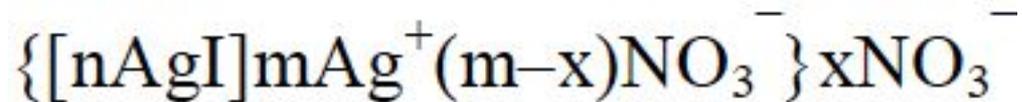
- а) способны достраивать кристаллическую решетку твердого тела и образовывать с ионами, входящими в ее состав, нерастворимые соединения;
- б) присутствуют в растворе в избытке. Кроме того, могут адсорбироваться и изоморфные (близкие по структуре и размерам) с данной кристаллической структурой ионы.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Заряд ядра мицеллы золя иодида серебра, получаемого по реакции $AgNO_3$ с KI при избытке последнего



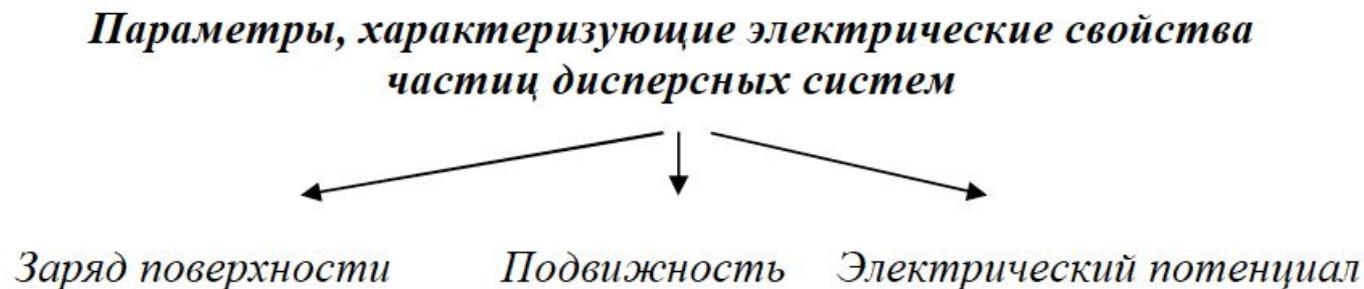
При избытке $AgNO_3$ ядро приобретает положительный заряд



ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Способность к адсорбции зависит от заряда и размера иона: чем больше размер иона, тем меньше плотность заряда и меньше размеры гидратной оболочки, следовательно, тем легче адсорбируется ион.

ДЭС образуется не только на поверхности частиц золей, но и эмульсий.



ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Электрофорез (от греч. форео – увлекать) – это перемещение под действием электрического поля неэлектропроводных частиц ДФ относительно ДС.

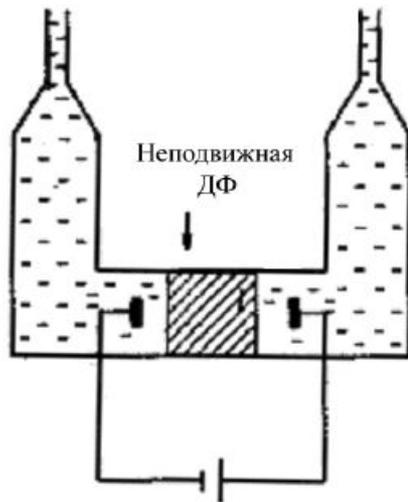
При наложении внешнего электрического поля частицы ДФ начинают двигаться к электроду, заряд которого противоположен по знаку заряду потенциалопределяющих ионов.

Величина ζ -потенциала связана со скоростью электрофореза заряженных частиц уравнением Гельмгольца – Смолуховского:

$$\zeta = \frac{k\pi\eta v}{\epsilon x}$$

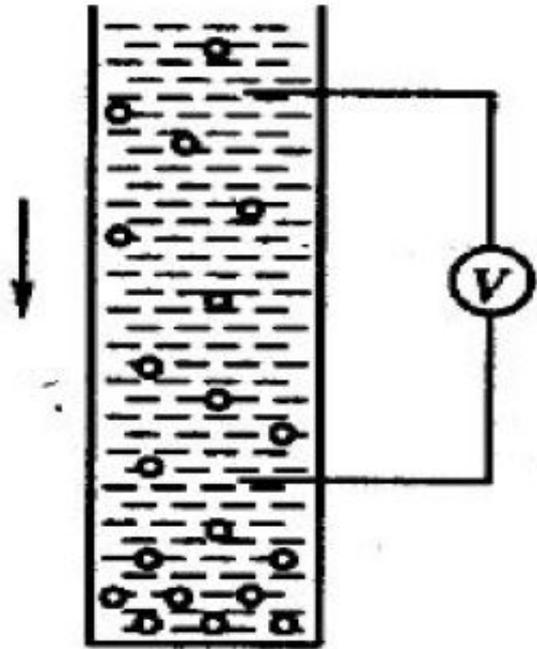
ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Электроосмосом называется протекание дисперсионной среды через неподвижную пористую перегородку под действием приложенного электрического поля.



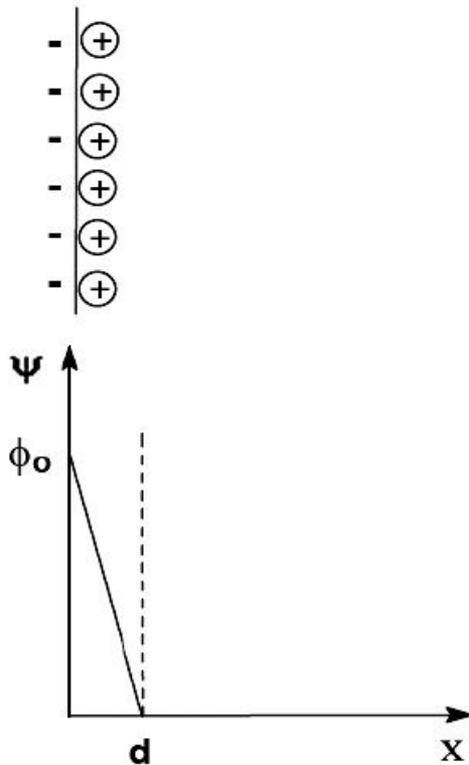
ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Если в этой же установке не подавать напряжения на электроды, но создать ток жидкости мимо неподвижных частиц, то между электродами возникнет разность потенциалов (так называемый потенциал протекания).



объяснения строения ДЭС

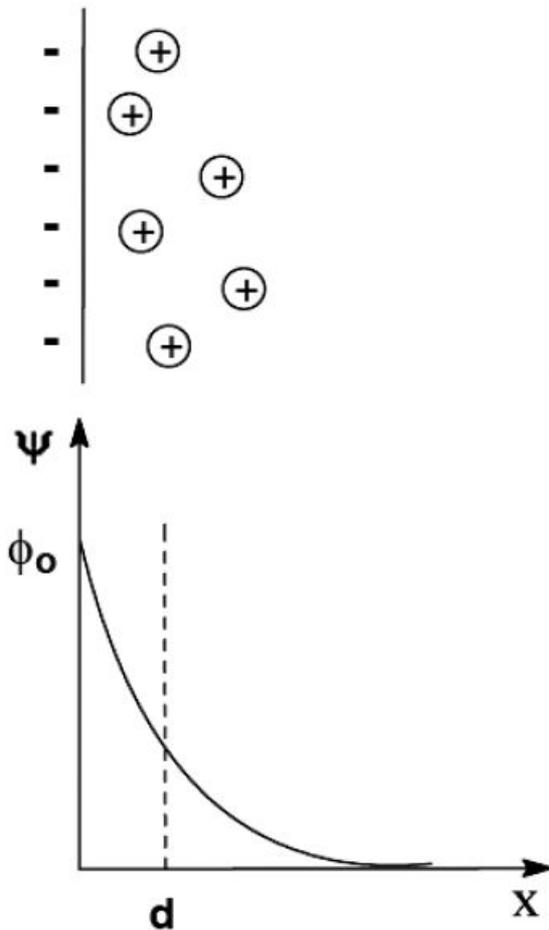
Теория Гельмгольца – Перрена



ДЭС представляется в виде плоского конденсатора, обкладки которого состоят из слоев противоположных зарядов и расположены на расстоянии порядка молекулярного диаметра. Падение потенциала между слоями ДЭС происходит линейно в зависимости от расстояния от поверхности раздела фаз.

объяснения строения ДЭС

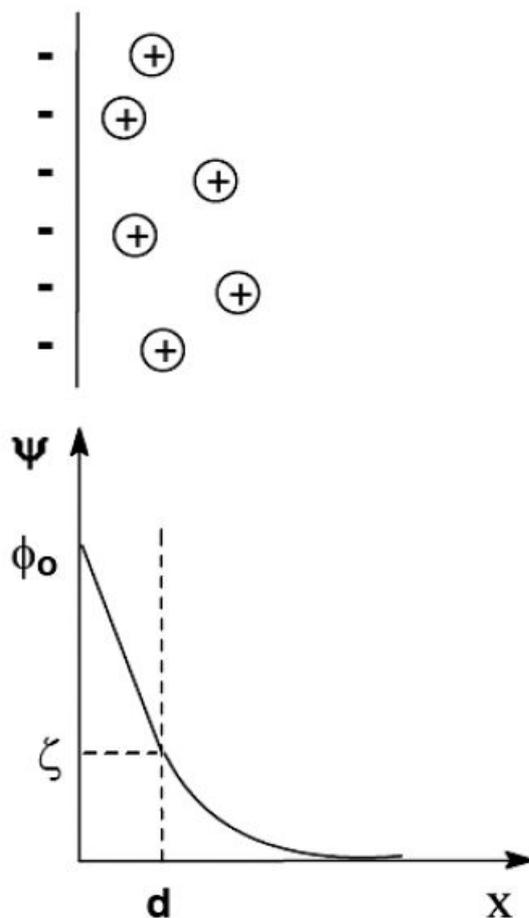
Теория Гуи – Чепмена



На твердой поверхности адсорбируются ионы определенного знака и, помимо электростатических сил, на их распределение влияет тепловое движение.

объяснения строения ДЭС

Теория Штерна



Согласно его теории ионы – не точечные заряды, они имеют размеры и не могут находиться на расстоянии от поверхности меньшем, чем радиус иона

Помимо электростатического взаимодействия с твердой поверхностью существует специфическое адсорбционное. Эти силы действуют на небольших расстояниях, имеют адсорбционную природу и убывают с расстоянием быстрее, чем электростатические.