

Коллоидная химия



Лектор: к.х.н., доцент кафедры ФАХ
Асташкина Анна Павловна

Литература

- Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. - 464 с.
- Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. СПб.: Химия, 1995. - 400 с.
- Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976. – 512 с.
- Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия. М.: Химия, 1995 – 336 с.
- Щукин Е.Д. Коллоидная химия. М.: Высш.шк., 2004. – 445 с.
- **Михеева Е.В., Карбаинова С.Н., Пикула Н.П., Асташкина А.П. Коллоидная химия: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – 204 с.**
- **Михеева Е.В., Пикула Н.П., Карбаинова С.Н. Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия. Сборник примеров и задач. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 126 с.**

План изучения дисциплины «Коллоидная химия»

1. Дисперсные системы. Специфические особенности.
2. Термодинамика поверхностных явлений.
3. Адсорбция на границе твердое тело – раствор.
4. Адсорбция на границе раствор-газ.
5. Электрические свойства дисперсных систем..
6. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем.
7. Оптические, молекулярно-кинетические и структурно-механические свойства дисперсных систем (самостоятельно)

Лабораторные работы:

1. Получение коллоидного раствора
2. Определение поверхностного натяжения ПАВ
3. Адсорбция на границе уксусная кислота – активированном угле
4. Определение электрокинетического потенциала методом электрофореза
5. Получение и исследование эмульсии (дополнительно)

Задачи: 12

Коллоидное состояние вещества - высокодисперсное (сильно раздробленное) состояние, в котором отдельные частицы представляют собой агрегаты, состоящие из множества молекул. Такие агрегаты из молекул называют мицеллами.

Коллоиды – гетерогенные системы, содержащие вещества в высокодисперсном состоянии.

Истинный раствор – дробление вещества до молекул (атомов, ионов) – NaCl в воде, канифоль в спирте.

Коллоидный раствор – дробление до микрочастиц (агрегатов из молекул) – NaCl в спирте, канифоль в воде.

Особенности коллоидных растворов

1. **Опалесценция** (светорассеяние) – наблюдается «конус Тиндаля» - Светорассеяние наблюдается когда $\lambda > d$.

$$I = I_0 24\pi^3 \frac{\nu \cdot \nu^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2$$

2. **Малая скорость диффузии** $D = \frac{RT}{6\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot r}$

3. **Способность к диализу** : $r_{\text{колл}} > r_{\text{молекул}}$.

4. **Способность к электрофорезу**

Раздел I. Дисперсные системы

Признаки объектов коллоидной химии

~~1. Гетерогенность (многофазность) – дисперсная система состоит из дисперсной фазы (ДФ) и дисперсионной среды (ДС).~~

Дисперсная фаза – фаза дисперсной системы, раздробленная до мельчайших частиц и находящаяся в непрерывной дисперсионной среде.

- *качественная характеристика* – наличие межфазной поверхности или поверхностного слоя;
- *количественная характеристика* – величина поверхностного натяжения (σ) на границе раздела фаз.

2. Дисперсность (D) – величина, обратная поперечному размеру частицы. Определяется размерами тела в трех измерениях.

$$D = \frac{1}{a}, \quad [D] = \text{м}^{-1} (\text{см}^{-1})$$

Удельная поверхность ($S_{уд}$) – межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема или массы дисперсной фазы:

- Для сферических частиц:
$$S_{уд} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D$$

- Для кубических частиц:
$$S_{уд} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l} = 6D$$

- Для цилиндрических частиц:
$$S_{уд} = \frac{2\pi r h}{\pi r^2 h} = \frac{2}{r} = \frac{4}{d} = 4D$$

$$S_{уд} = \frac{k}{D} = kD$$

В общем случае: (1)

где: k – коэффициент, зависящий от формы частиц.

Специфические особенности коллоидных систем

1. Избыточная поверхностная энергия G^S :

$$G^S = \sigma \cdot S$$

Поверхностные молекулы находятся в несимметричном силовом поле, что приводит к возникновению избыточной поверхностной энергии, которая обуславливает все своеобразие высокодисперсных систем.

2. Термодинамическая неустойчивость

3. Невоспроизводимость (индивидуальность)

Две системы одного и того же состава с одинаковой удельной поверхностью могут быть энергетически неравноценны.

4. Структурообразование

Любая система стремится к образованию ориентированных структур, чтобы быть термодинамической устойчивой.

Классификации дисперсных систем

- 1. Классификация по размерам частиц дисперсной фазы**
- 2. Классификация по агрегатному состоянию дисперсной фазы (ДФ) и дисперсионной среды (ДС)**
- 3. Классификация по силе межфазного взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды**
- 4. Классификация по подвижности частиц ДФ(по структуре)**
 - 5. Классификация по форме частиц ДФ (по топографическому признаку)**

Классификации дисперсных систем

1. Классификация по размерам частиц дисперсной фазы

- грубодисперсные ГД ($r > 10^{-5}$ м) – частицы видны в обычный микроскоп, оседают под действием силы тяжести, не проходят через бумажные фильтры;
- среднедисперсные (микрорегетерогенные) ($r \approx 10^{-5} \div 10^{-7}$ м);
- высокодисперсные ВД (коллоидные) ($r \approx 10^{-7} \div 10^{-9}$ м), частицы имеют наноразмеры.

.

2. Классификация по агрегатному состоянию дисперсной фазы (ДФ) и дисперсионной среды (ДС)

ДФ	ДС	Обозначение	Примеры
Твердая	Газообразная	Т/Г	Аэрозоли (пыль, дым, смог)
	Жидкая	Т/Ж	Золи (золи металлов в воде, взвеси в природных водах – ВД), суспензии - ГД
	Твердая	Т/Т	Твердые коллоидные растворы (бетон, сплавы, цветные стекла, минералы – самоцветы)
Жидкая	Газообразная	Ж/Г	Аэрозоли (туман, облака)
	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии (молоко, крема, сырая нефть)
	Твердая	Ж/Т	Жидкость в пористых телах (адсорбенты, почвы)
Газообразная	Газообразная	Г/Г	Системы с флуктуациями плотности (атмосфера)
	Жидкая	Г/Ж	Газовые эмульсии, пены
	Твердая	Г/Т	Пористые и капиллярные тела (адсорбенты, катализаторы, пемза, активированный уголь)

3. Классификация по силе межфазного взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды

(применима только для систем с жидкой дисперсионной средой)

Лиофильные	Лиофобные
Сильное взаимодействие между ДФ и ДС	Слабое межфазное взаимодействие
Термодинамически устойчивые (равновесные) $\Delta G \leq 0$	Термодинамически не устойчивы (неравновесные) $\Delta G > 0$
Можно получить самопроизвольным диспергированием	Для получения нужно затратить работу
Примеры: растворы желатина, водорастворимых белков в воде, каучука в бензоле, мыло в воде, коллоидные ПАВы, критические эмульсии и т.д	Примеры: золи Me в воде, частицы м.р.с и оксидов (AgI , V_2O_5) в воде, капли воды в органической жидкости (нефти) и др.

4. Классификация по подвижности частиц ДФ (по структуре)

Свободнодисперсные – частицы ДФ не связаны между собой, находятся на больших расстояниях друг от друга и могут свободно перемещаться относительно друг друга (суспензии, эмульсии, золи).

Связнодисперсные – частицы ДФ связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил, образуя в ДС пространственные сетки или каркасы (капиллярно–пористые тела, мембраны, гели, пасты, концентрированные эмульсии и пены, порошки).

5. Классификация по форме частиц ДФ

Корпускулярные – частицы ДФ имеют коллоидные размеры по всем трем измерениям.

Фибриллярные (волокнистые) – частицы ДФ имеют коллоидные размеры по двум измерениям (нити, волокна, поры, капилляры).

Ламинарные (пленочные) – частицы ДФ имеют коллоидные размеры по одному измерению (мембраны, пленки).

Методы получения дисперсных систем

Дисперсные системы получают с необходимым набором физических и химических свойств (состав, агрегатное состояние, размер, форма, структура, поверхностные свойства).

1. **Диспергационные методы** (грубодисперсные)
2. **Конденсационные методы** (высокодисперсные и ультрадисперсные частицы)
3. **Пептизации** (высокодисперсные и ультрадисперсные частицы)

Диспергационные методы

Методы заключаются в измельчении крупных (макроскопических) образцов данного вещества до частиц дисперсных размеров.

При диспергировании химический состав и агрегатное состояние вещества обычно не меняются, меняется размер частиц и их форма.

Диспергирование происходит, как правило, не самопроизвольно, а с затратой внешней работы, расходуемой на преодоление межмолекулярных сил при дроблении вещества.

«Путь к прочности материала лежит через его разрушение». (П.А.Ребиндер).

Работа, затрачиваемая на диспергирование твердого тела, складывается из работы деформирования W_{def} и работы образования новой поверхности $W_{н.п}$:

Работа деформирования пропорциональна объему тела:

$$W_{def} = kV$$

Работа образования новой поверхности пропорциональна приращению поверхности:

$$W_{н.п} = \sigma \Delta S$$

Полная работа, затрачиваемая на диспергирование, выражается уравнением Ребиндера:

$$W = W_{def} + W_{н.п} = kV + \sigma \Delta S$$

Для *диспергирования жидкостей* используют:

- встряхивание,
- ~~быстрое перемешивание с кавитационными взрывами,~~
- воздействие ультразвука,
- распыление при течении жидкости через тонкие отверстия при быстром движении струи.

Процессы диспергирования жидкостей имеют большое значение в энергетике – обеспечение эффективного сжигания жидкого топлива, в медицине и т.д.

Для *диспергирования газов* используют:

- одновременное смешивание потоков жидкости и газа в специальных устройствах.
- барботирование – прохождение газовой струи через жидкость с большой скоростью;

Значение диспергационных методов

Диспергационные методы занимают ведущее место в мировом производстве различных веществ.

Вещество в дисперсном состоянии:

- обеспечивает удобство расфасовки, транспортировки, дозирования;
- способствуют увеличению скорости химических реакций, процессов растворения, сорбции, экстракции и др;
- дает возможность получать однородные материалы при составлении смесей и материалы с более высокими прочностными свойствами.

Пример: дробление руды, угля, цемента, минеральных удобрений, получение пищевых продуктов (помол муки).

Конденсационные методы

Конденсационные методы основаны на ассоциации молекул в агрегаты из истинных растворов (гомогенных сред).

Путем конденсации в зависимости от условий могут быть получены системы любой дисперсности, с частицами любого размера.

Эти методы в основном используют для получения дисперсных систем с размерами частиц 10^{-8} – 10^{-9} м (высокодисперсные и ультрадисперсные), поэтому эти методы широко используют в нанотехнологиях.

Конденсационные методы не требуют затраты внешней работы. Появление новой фазы происходит при пересыщении среды, т.е. создании концентраций, превышающих равновесные.

Конденсационные методы

Механизм конденсации включает стадии:

1. Стадия зародышеобразования - возникновение зародышей (центров кристаллизации) в пересыщенном растворе; зародыши образуются тем легче, чем больше в растворе центров зародышеобразования (чужеродных частиц).
2. Рост зародышей.
3. Формирование слоя стабилизатора (слоя противоионов), определяющего устойчивость полученной дисперсной системы (для дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой).

Правила получения дисперсных систем конденсационными методами

1. Чем больше степень пересыщения, тем меньше радиус зародыша, тем легче он образуется.

2. Для получения мелких частиц необходимо, чтобы скорость образования зародышей была больше скорости их роста.

Пересыщение можно вызвать физическим процессом или проведением химической реакции. Различают **физические** и **химические** конденсационные методы.

Физические конденсационные методы

1. Метод конденсации из паров – образование тумана в газовой фазе при понижении температуры. Применяют при производстве серной и фосфорной кислот, в ректификационных аппаратах (перегонка летучих смесей).

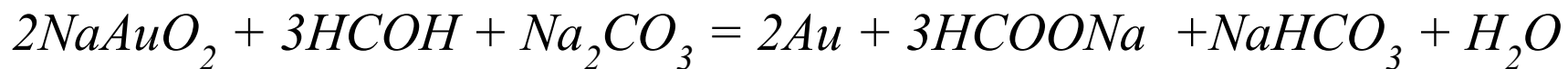
2. Метод замены растворителя – раствор данного вещества при постоянном перемешивании приливают к жидкости, в которой это вещество практически не растворимо, возникающее при этом пересыщение приводит к образованию дисперсных частиц. Так получают гидрозоли серы, холестерина, канифоли и др.

Химические конденсационные методы

Для получения высокодисперсных золь концентрированный раствор одного компонента добавляют к разбавленному раствору другого компонента при постоянном перемешивании.

1. Реакции восстановления (получение зольей Au, Ag, Pt и др. металлов).

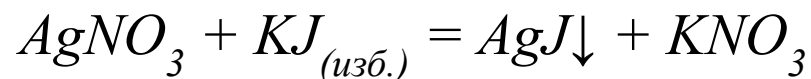
Восстановление аурата калия формальдегидом.



В результате получается золь золота, стабилизированный ауратом калия.

2. Реакции обмена (метод, наиболее часто встречающийся на практике).

Получение золя иодида серебра.

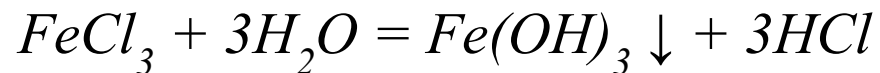


3. Реакции окисления.

Образование золя серы: $2H_2S_{p-p} + O_2 = 2S \downarrow + 2H_2O$

4. Реакции гидролиза (широко применяются для получения золь гидроксидов металлов).

Получение золя гидроксида железа:



Метод пептизации

Пептизация – метод, основанный на переводе в коллоидный раствор осадков, первичные размеры которых уже имеют размеры высокодисперсных систем.

Суть метода: свежевыпавший рыхлый осадок переводят в золь путем обработки пептизаторами (растворами электролитов, ПАВов, растворителем).

Кинетические закономерности при гомогенной конденсации

С кинетической точки зрения образование новой фазы протекает через две последовательные стадии: образование зародышей (скорость ν_1) и рост зародышей (скорость ν_2). Каждая из этих стадий включает два процесса: возникновение центров конденсации (скорость J_1) и доставку вещества к центрам конденсации (скорость J_2).

Скорость возникновения центров конденсации пропорциональна вероятности их зарождения:

$$J_1 = A_1 \cdot e^{\frac{-\Delta G_1}{RT}}$$

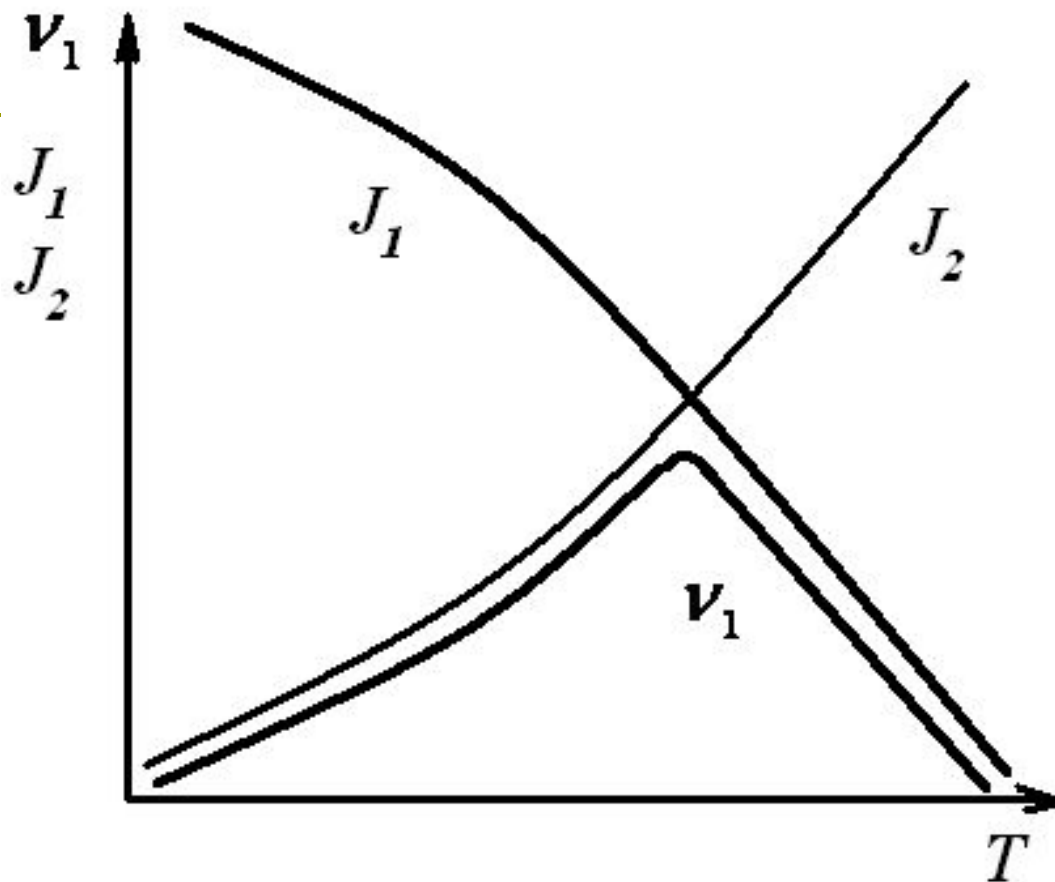
Скорость доставки вещества к центрам конденсации пропорциональна вероятности «выживания» возникших центров:

$$J_2 = A_2 \cdot e^{\frac{-E_\eta}{RT}}$$

причем

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\frac{E_\eta}{RT}}$$

$$v_1 = J_1 \cdot J_2 = A_1 e^{\frac{-\Delta G_1}{RT}} \cdot A_2 e^{\frac{-E_\eta}{RT}} = A_1 A_2 e^{\frac{-\Delta G_1 + E_\eta}{RT}}$$



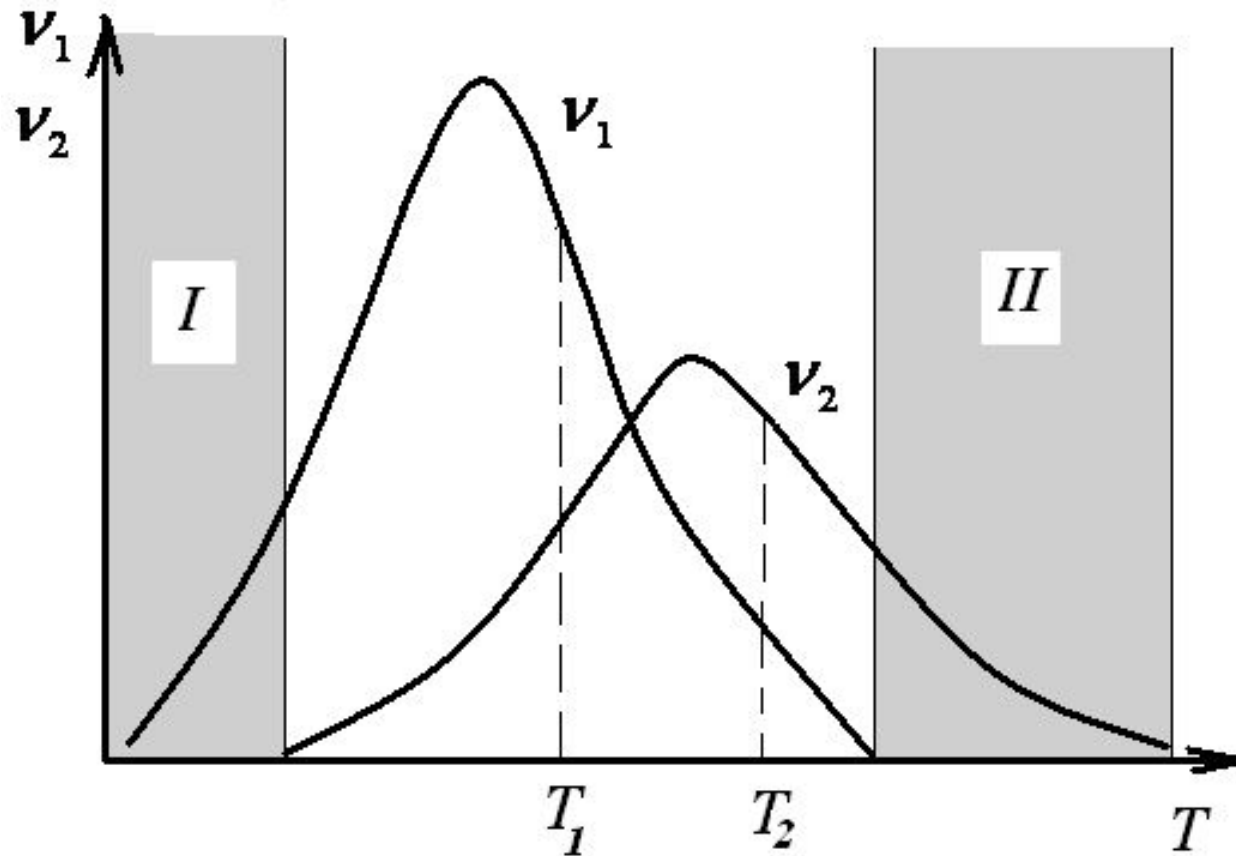
Зависимость скорости возникновения центров конденсации J_1 , доставки вещества к ним J_2 и общей скорости образования центров конденсации от температуры

Вторая стадия состоит из двух процессов:
возникновение двумерных зародышей и доставка
вещества к двумерным зародышам (образование
новых слоев).

Уравнение для скорости роста зародышей:

$$v_2 = B e^{-\frac{\Delta G_2 + E_\eta}{RT}}$$

Температурные зависимости v_1 и v_2 при гомогенной конденсации



1. В зоне I – низкотемпературной, зародыши образуются, но не растут, так как в этих условиях вязкость системы велика и вещество не доставляется к центрам конденсации.
2. В зоне II – высокотемпературной зародыши не образуются, хотя могут расти центры конденсации.
3. В области перекрывания кривых никаких препятствий для конденсации нет.

Воздействуя на скорость образования зародышей и на их рост, то есть изменяя соотношения между v и τ , можно управлять степенью дисперсности в системе.

Методы очистки дисперсных систем

Полученные золи часто содержат низкомолекулярные примеси (чужеродные электролиты), способные разрушать коллоидные системы. Полученные золи во многих случаях приходится очищать.

Очищают также и дисперсные системы природного происхождения (латексы, нефть, вакцины, сыворотки и т.д.).

Для очистки от примесей используют: диализ, электродиализ, ультрафильтрацию.

Диализ – извлечение из зольных систем низкомолекулярных веществ чистым растворителем с помощью полупроницаемой перегородки (мембраны), через которую не проходят коллоидные частицы.

Электродиализ – диализ, ускоренный применением внешнего электрического поля.

Ультрафильтрация – электродиализ под давлением (гемодиализ).