

# Основы ядерной физики, радиохимии и дозиметрии

Лекция 3

КОЛЛОИДООБРАЗОВАНИЕ

НЕДОБУХ ТАТЬЯНА АЛЕКСЕЕВНА

Доцент кафедры радиохимии и прикладной экологии ФТИ

# Содержание лекции

*Дисперсные системы. Гетерогенность и дисперсность. Образование и строение двойного электрического слоя. Строение мицеллы. Устойчивость коллоидных систем. Получение дисперсных систем.*

# Признаки объектов коллоидной химии

- **Гетерогенность** или многофазность, выступает в коллоидной химии как признак, указывающий на наличие межфазной поверхности, т.е. поверхностного слоя, который не просто определяет граничную область между фазами, но и представляет коллоидное состояние вещества и обуславливает характерные свойства этих объектов.
- **Дисперсность (раздробленность)** определяется размерами и геометрией тела. Раздробленность определяется размером тела по той оси, уменьшением которого она достигнута.

**Дисперсность** – *количественный параметр*, характеризующий степень раздробленности, размер межфазной поверхности

**Гетерогенность** указывает на качественную характеристику объектов. Если существует гетерогенность, то существует и дисперсность.

# Форма дисперсий

Возможно образование различных дисперсий при уменьшении куба по трем его осям:

по  $y$  – пленка или поверхностный слой;

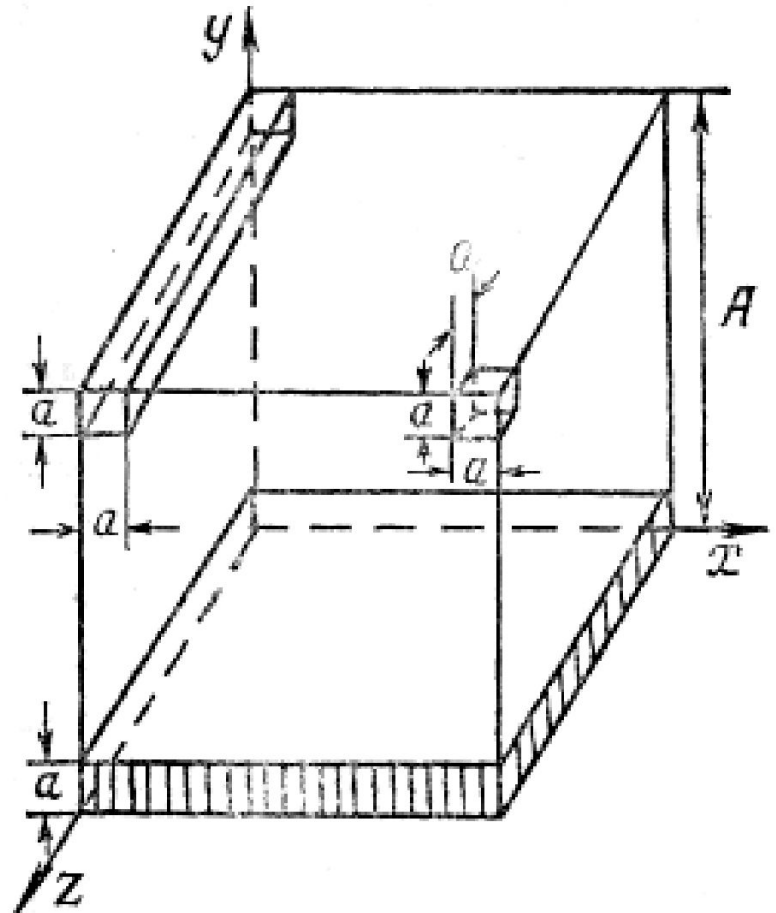
по  $x$  – нить или капилляр,

по  $xuz$  – образование мелких частиц.

**Раздробленность** определяется размером тела по той оси, уменьшением которого она достигнута, т.е. наименьшим размером  $a$ .

**Дисперсность**  $D = 1/a$ .

**Удельная поверхность**  $S_{\text{уд.}} = S/V$ , определяемая отношением площади межфазной поверхности к объему тела.



# Классификация дисперсных систем

## Классификация по структуре:

*свободно дисперсные*, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут перемещаться свободно (суспензии, эмульсии, золи);

*связно дисперсные*, в которых одна из фаз не перемещается свободно, поскольку структурно закреплена. К ним относятся капиллярно-пористые тела, называемые диафрагмами; мембраны: тонкие пленки, обычно полимерные, проницаемые для жидкостей и газов; гели и студни; пены — жидкие сетки с воздушными ячейками, твердые растворы.

## Классификация по межфазному взаимодействию:

*лиофильные*, для которых характерно сильное межмолекулярное взаимодействие между веществом дисперсной фазы и дисперсионной среды за счет межмолекулярных сил на границе раздела фаз. Это взаимодействие приводит к образованию сольватных (гидратных, в случае воды) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы, и как в обычных растворах, называется сольватацией (гидратацией);

*лиофобные*, для которых характерно слабое взаимодействие между веществом дисперсной фазы и дисперсионной среды.

# Классификация по дисперсности

Частицы с размерами  $< 10^{-7}$  см (1 нм, 10 Å) не относятся к коллоидным системам и образуют молекулярные или ионные истинные растворы.

**Свободно дисперсные системы** подразделяются на:

- Ультрамикрогетерогенные  $10^{-7} - 10^{-5}$  см (1 – 100 нм)
- Микрогетерогенные  $10^{-5} - 10^{-3}$  см (0,1 – 10 мкм)
- Грубодисперсные  $> 10^{-3}$  см.

**Связно дисперсные системы** классифицируются в зависимости от размера пор:

- микропористые – с размером пор до 2 нм;
- переходнопористые - с размером пор 2 – 200 нм;
- макропористые – с размером пор  $> 200$  нм.

Указанные пределы являются приближенными и зависят от методов определения и природы объектов исследования. Как правило, все твердые частицы, какие бы размеры они не имели, состоят из частиц коллоидных размеров, образуя сложную иерархическую структуру.

# Классификация по агрегатному состоянию

	Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условное обозначение	Название системы и примеры
1.	Твердая	Твердая	Т/Т	Твердые гетерогенные системы: минералы, сплавы, бетон.
2.	Твердая	Жидкая	Ж/Т	Капиллярные системы: жидкость в пористых телах.
3.	Твердая	Газообразная	Г/Т	Пористые тела: адсорбенты и катализаторы в газах.
4.	Жидкая	Твердая	Т/Ж	Суспензии и золи: пульпы, взвеси, пасты, илы.
5.	Жидкая	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии: природная нефть, кремы, молоко.
6.	Жидкая	газообразная	Г/Ж	Газовые эмульсии и пены: флотационные, мыльные пены.
7.	Газообразная	Твердая	Т/Г	Аэрозоли: пыли, дымы.
8.	Газообразная	Жидкая	Ж/Г	Аэрозоли: туманы, промышленные облака
9.	Газообразная	газообразная	Г/Г	Коллоидная система не образуется

# Параметры поверхности

**Поверхностная энергия**  $G^S = \sigma \cdot S$ .

*Поверхностное натяжение* определяет резкость перехода от одной фазы к другой, различие между соприкасающимися фазами. Чем более резко различаются по природе сопряженные фазы, тем больше поверхностное натяжение.

*Удельная поверхность* тела определяется отношением площади его поверхности  $S_{1,2}$  между фазами 1 и 2 к объему тела  $V$ :

$$S_{уд.} = S_{1,2} / V. \quad S_{уд.} = \frac{k}{a} = kD,$$

где  $k$  – коэффициент формы частицы

Изменение удельной поверхности существенно зависит от формы частиц. Например,  $A \gg a$ :

для пленки –  $S_{уд.} = \frac{2A^2}{A^2 a} = \frac{2}{a}$  ;

для бруска –  $S_{уд.} = \frac{4Aa}{Aa^2} = \frac{4}{a}$  ;

для куба -  $S_{уд.} = \frac{6a^2}{a^3} = \frac{6}{a}$  .



# Удельная поверхность кубических тел в зависимости от степени измельчения

$a$ , см	Число частиц	$S_{\text{уд.}}$ , см <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>
1	1	6
$10^{-1}$ ( 1 мм)	$10^3$	$6 \cdot 10$
$10^{-4}$ ( 1 мкм)	$10^{12}$	$6 \cdot 10^4$ (6 м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup> )
$10^{-7}$ ( 1 нм)	$10^{21}$	$6 \cdot 10^7$ (6000 м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup> )

# Образование двойного электрического слоя

## 1. ДЭС образуется в результате поверхностной ионизации - перехода ионов или электронов из одной фазы в другую.

ДЭС образуется на межфазной поверхности между водой и малорастворимым  $\text{AgI}$ . При растворении  $\text{AgI}$  в воду преимущественно переходят катионы  $\text{Ag}^+$ , т.к. они сильнее гидратируются, чем  $\text{I}^-$ . В результате поверхность иодида серебра будет иметь некоторый избыток отрицательных ионов иода (потенциалопределяющих ионов), который нейтрализует избыток положительных ионов серебра в прилегающем водном слое (противоионы).

**Изоэлектрическая точка (ИЭТ)** - отрицательный логарифм концентрации потенциалопределяющего иона, при которой суммарный электрический заряд на поверхности равен 0 ( в отсутствии посторонних ионов):

$$\text{ИЭТ}_+ = -\lg C_+ \quad \text{или} \quad \text{ИЭТ}_- = -\lg C_- .$$

ИЭТ связана с произведением растворимости:

$$PP = C_+^{v_+} \cdot C_-^{v_-} \quad \text{или} \quad \lg PP = v_+ \lg C_+ + v_- \lg C_-$$

где  $v_+$  и  $v_-$  - стехиометрические коэффициенты ионов.

## **2. ДЭС может образовываться при избирательной адсорбции в межфазном слое ионов электролитов, не входящих в состав веществ, образующих фазы, т.е. в результате адсорбции примесей.**

Например, добавление в систему металл-вода NaCl приводит к избирательной адсорбции Cl<sup>-</sup> на поверхности металла. Появляется избыточный отрицательный заряд на поверхности металла и положительный (Na<sup>+</sup>) в ближайшем слое раствора, т.е. на межфазной поверхности образуется двойной электрический слой.

## **3. ДЭС может образовываться благодаря ориентированию полярных молекул сопряженных фаз в результате их взаимодействия.**

Этот механизм реализуется в том случае, если составляющие фазы системы не способны обмениваться зарядами. Следовательно, ДЭС образуется в результате адсорбции недиссоциирующих полярных молекул, находящихся в растворе.

ДЭС могут образовывать и неполярные молекулы и атомы, которые могут поляризоваться в силовом поле поверхности раздела.

# Строение ДЭС

1. Согласно представлениям Гельмгольца заряды располагаются в виде двух рядов разноименных ионов: ряд потенциалопределяющих ионов на расстоянии, равном их радиусу в несольватированном состоянии и прилегающий к нему ряд противоионов. Толщина электрического слоя близка к молекулярным размерам или размерам сольватированных ионов.
2. ДЭС имеет диффузное (размытое) строение и все противоионы находятся в его диффузной части.
3. Современная теория ДЭС: слой противоионов состоит из двух частей.

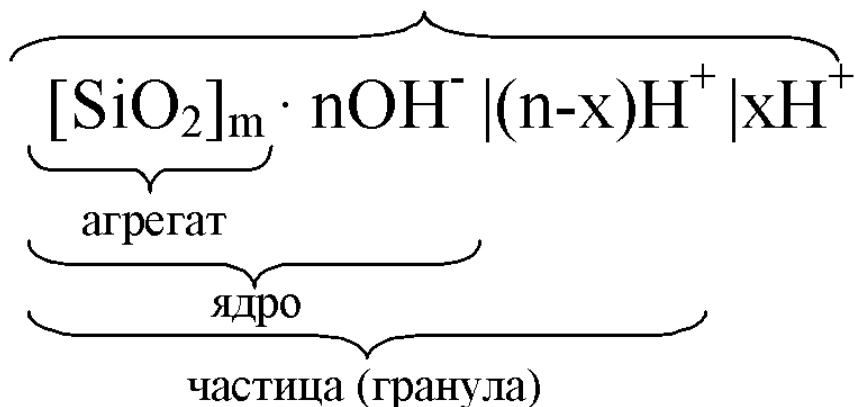
Одна часть примыкает непосредственно к межфазной поверхности и образует адсорбционный слой (слой Гельмгольца) толщиной  $\delta$ , равной радиусу гидратированных (сольватированных) ионов, его составляющих.

Другая часть противоионов находится в диффузной части - диффузный слой с потенциалом  $\phi_\delta$  и толщиной  $\lambda$ , который может быть значительным, что зависит от свойств и состава системы.

# Строение мицеллы

На поверхности оксидов, находящихся в растворе, в качестве потенциалопределяющих ионов выступают  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в зависимости от кислотности среды. В результате преобладающей адсорбции одного из этих ионов поверхность оксида приобретает соответствующий заряд, причем знак заряда поверхности в той или иной области рН определяется кислотно-основными свойствами оксида.

мицелла



Например,  $\text{SiO}_2$  обладает ярко выраженными кислыми свойствами, и поэтому в широкой области рН (выше ИЭТ = 2,0) его поверхность заряжена отрицательно

# Устойчивость дисперсных систем

- **Седиментационная устойчивость** – устойчивость к осаждению дисперсной фазы, т.е. способность системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды или устойчивость системы к разделению фаз;
- **Агрегативная устойчивость** – устойчивость к агрегации ее частиц.

Агрегативно неустойчивые системы – системы, в которых протекают процессы самопроизвольного укрупнения частиц, т.е. происходит снижение поверхностной энергии за счет уменьшения удельной поверхности.

Укрупнение частиц может идти двумя путями:

- перенос вещества от мелких частиц к крупным. В результате мелкие частицы постепенно растворяются, а крупные растут;
- процесс коагуляции, заключающийся в слипании, слиянии частиц. Это наиболее характерный и общий процесс для дисперсных систем.

*В общем случае под коагуляцией понимают потерю агрегативной устойчивости дисперсной системы. В разбавленных системах коагуляция приводит к потере седиментационной устойчивости.*

# Термодинамические факторы устойчивости дисперсных систем

- **Электростатический фактор** заключается в уменьшении межфазного натяжения вследствие возникновения двойного электрического слоя на поверхности частиц. Появление электрического потенциала на межфазной поверхности обуславливается поверхностной электролитической диссоциацией или адсорбцией электролитов.
- **Адсорбционно-сольватный фактор** состоит в уменьшении межфазного натяжения при взаимодействии частиц дисперсной фазы со средой (благодаря адсорбции и сольватации).
- **Энтропийный фактор** действует в системах, в которых частицы или их поверхностные слои участвуют в тепловом движении. Сущность его состоит в стремлении дисперсной фазы к равномерному распределению по объему (как и распределение растворенного вещества в истинных растворах).

# *Кинетические факторы устойчивости дисперсных систем*

- **Структурно – механический фактор.** Его действие обусловлено тем, что на поверхности частиц имеются пленки, обладающие упругостью и механической прочностью, разрушение которых требует затраты энергии и времени.
- **Гидродинамический фактор** снижает скорость коагуляции благодаря изменению вязкости среды и плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Для реальных систем наиболее характерны смешанные факторы. Особенно высокая устойчивость наблюдается при действии термодинамических и кинетических факторов, когда наряду со снижением межфазного натяжения проявляются структурно-механические свойства межчастичных прослоек.

*Каждому фактору устойчивости соответствует специфический метод его нейтрализации.*



# Получение дисперсных систем

Существует два основных способа получения коллоидов: дисперсионный и конденсационный.

**Дисперсионным способом**, например, получают лиофильные коллоидные растворы при самопроизвольном распускании или растворении в подходящем растворителе. Для лиофобных характерны механические способы – дробление или истирание.

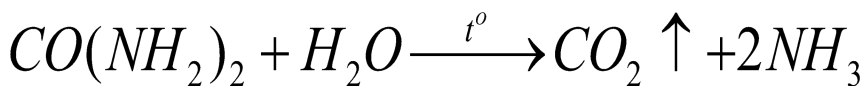
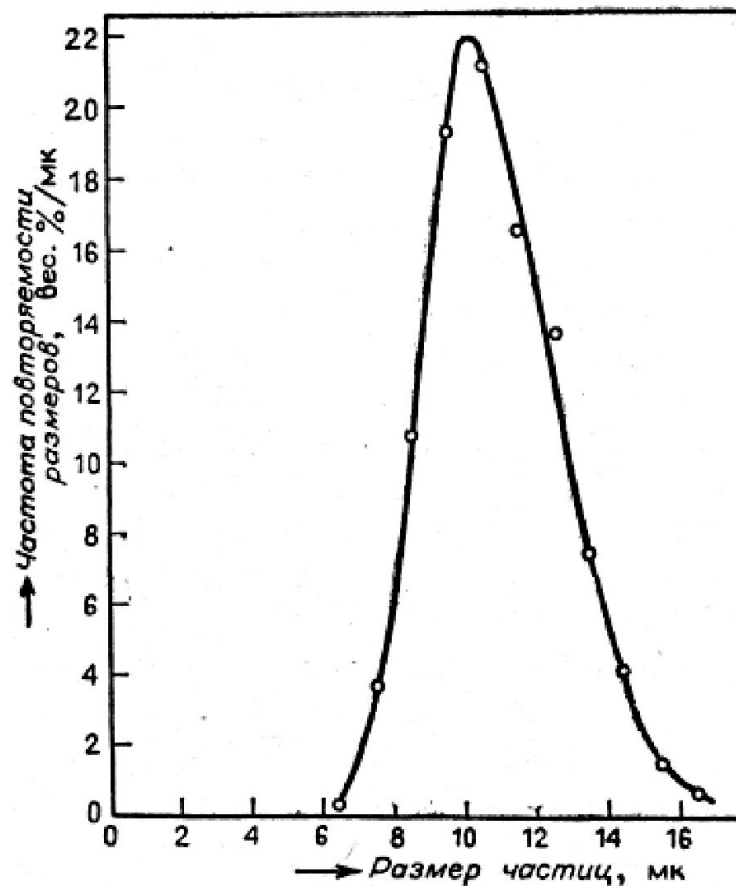
**Химическая конденсация** – конденсационное выделение новой фазы из пересыщенного раствора. Системы с размерами частиц  $10^{-6}$  –  $10^{-7}$  см обычно получают конденсационными методами.

# Осаждение из гомогенных растворов

Получение порошков  $UO_2$  со сферической или почти сферической формой частиц с диаметром около 10 мкм.

Осаждение проводят из кипящего раствора азотнокислого уранила, содержащего в качестве донора аммиака мочевины.

В результате гидролиза мочевины при повышенной температуре происходит контролируемое выделение аммиака и, следовательно, повышение pH.



Распределение по размерам частиц  $UO_2$ , полученной по мочевиному методу

# Выводы

- Рассмотрены основные характеристики дисперсных систем
- Дана классификация дисперсных систем
- Проанализированы процессы, приводящие к образованию дисперсных систем.
- Рассмотрены факторы, обеспечивающие устойчивость дисперсных систем.

*В целом эволюция дисперсных систем происходит в результате перехода от истинных растворов через процессы моноядерного и полиядерного комплексообразования к образованию коллоидов, которые подвержены процессам коагуляции, пептизации и стабилизации, к образованию осадков.*

# *Библиографический список*

Строение и свойства адсорбентов и катализаторов/ Под ред. Б.Г. Линсена. М.: Мир. 1973. 653 с.

Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы/ Ю.Г. Фролов. М.: Химия. 1982. 400 с.