

# 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.

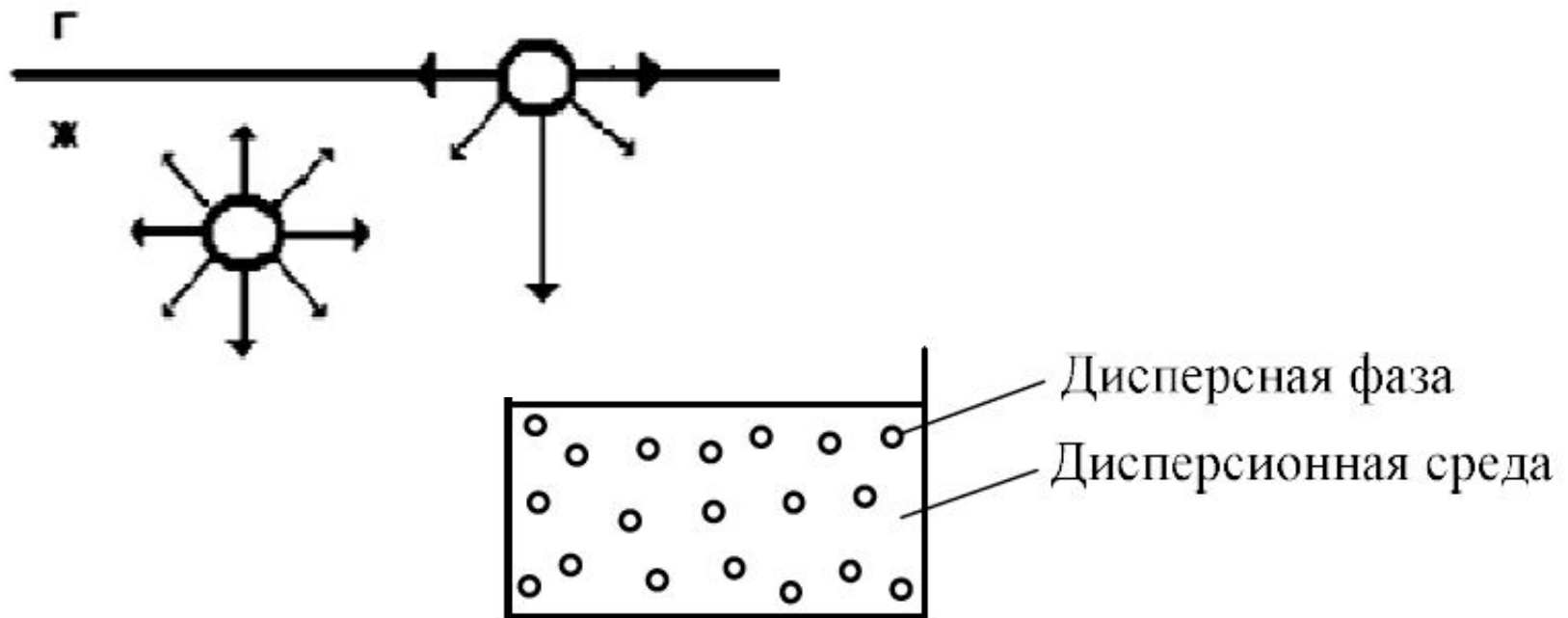
## **В геометрии**

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

## **В коллоидной химии**

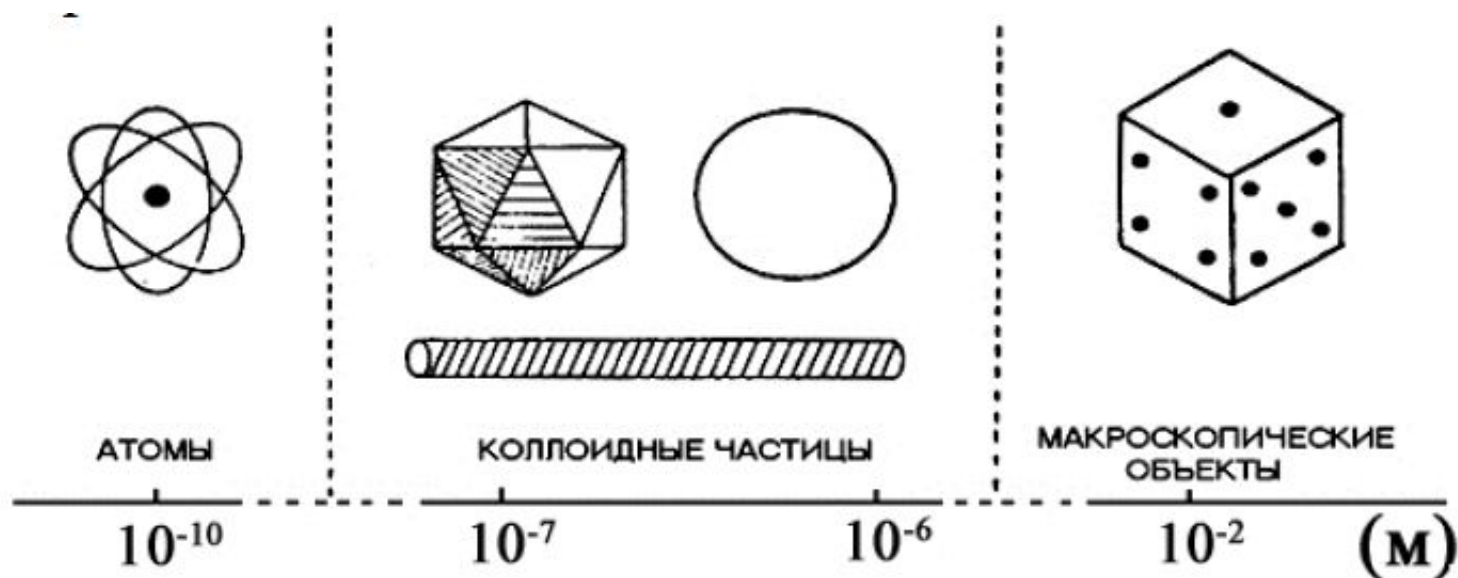
Поверхность раздела фаз – это граничная область между фазами, конечный по толщине слой, в котором происходит изменение свойств от значений, характерных для одной фазы, до значений, характерных для другой.

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		—	

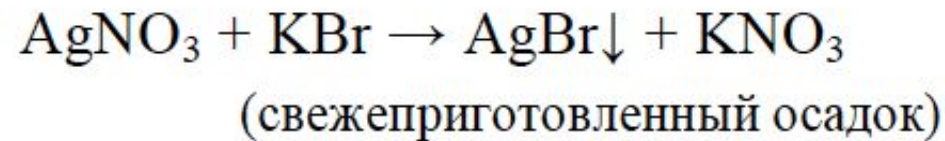
Самопроизвольное диспергирование характерно для лиофильных систем.

Несамопроизвольное диспергирование характерно для лиофобных систем.

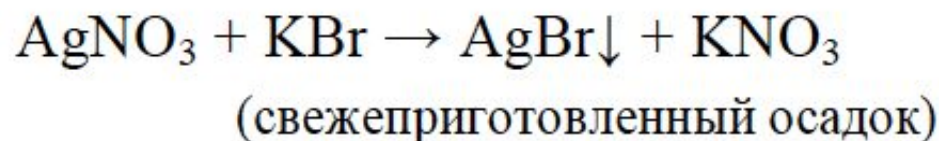
Несамопроизвольное диспергирование бывает:

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

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

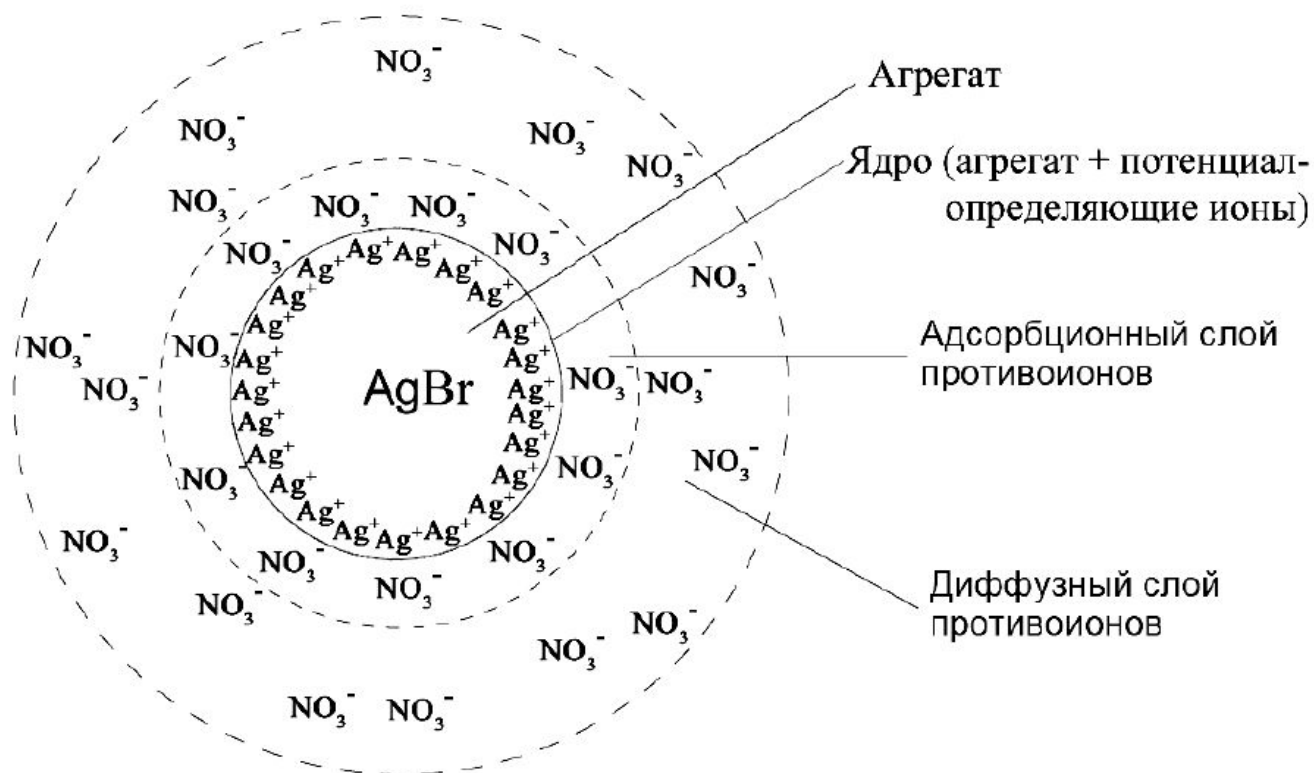
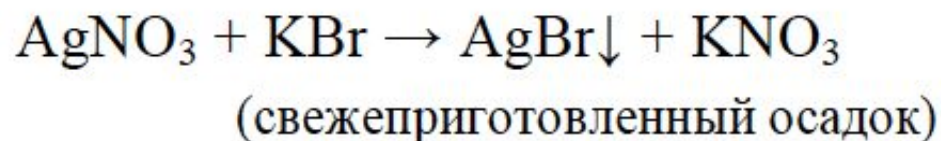


Пептизацией называют переход осадков под действием пептизаторов в состояние коллоидного раствора.

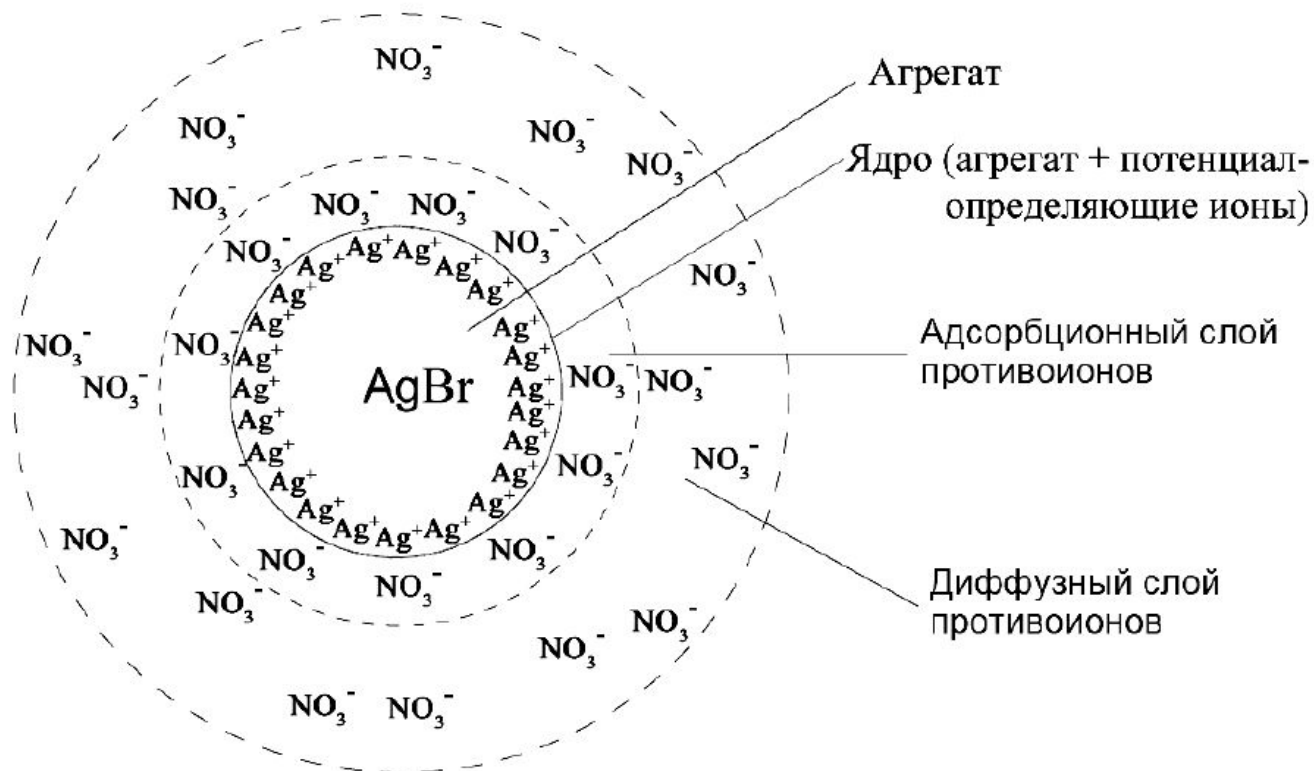
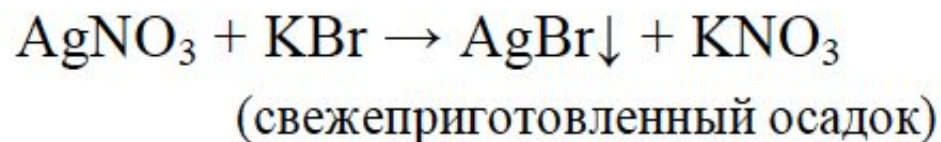




Пептизацией называют переход осадков под действием пептизаторов в состояние коллоидного раствора.



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.

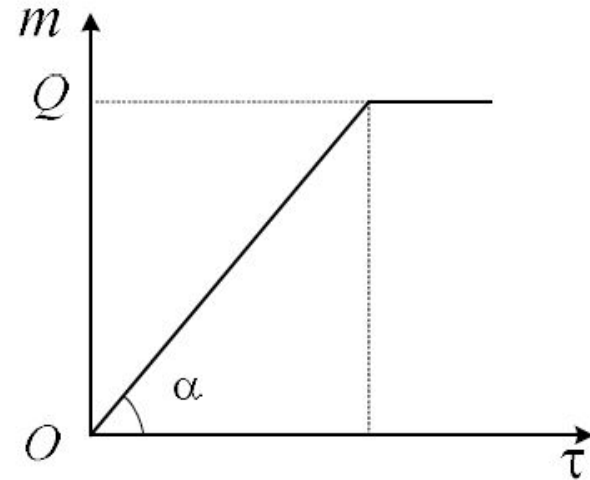
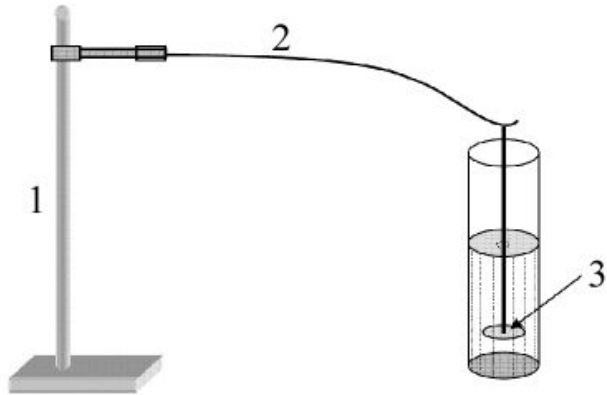
Процедура ДА различается для высоко- и грубодисперсных систем.

Существует три группы методов ДА

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

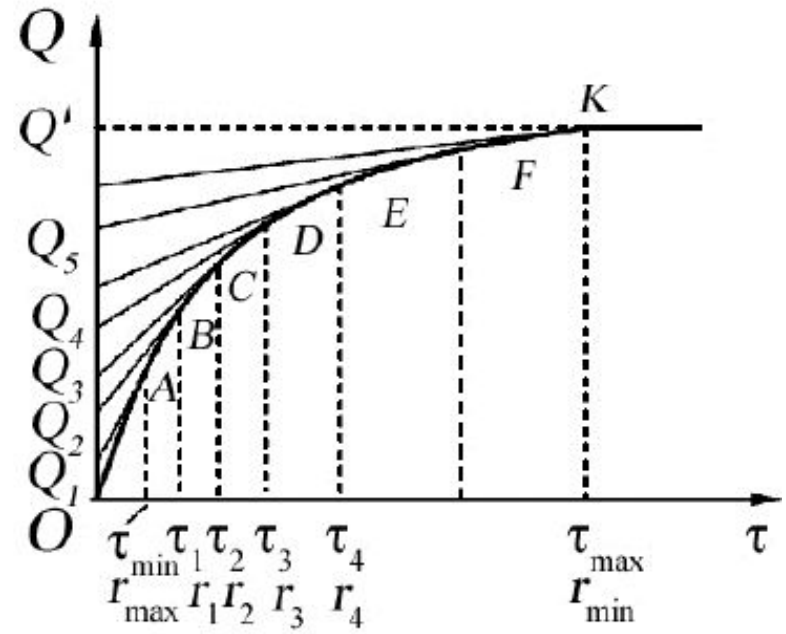
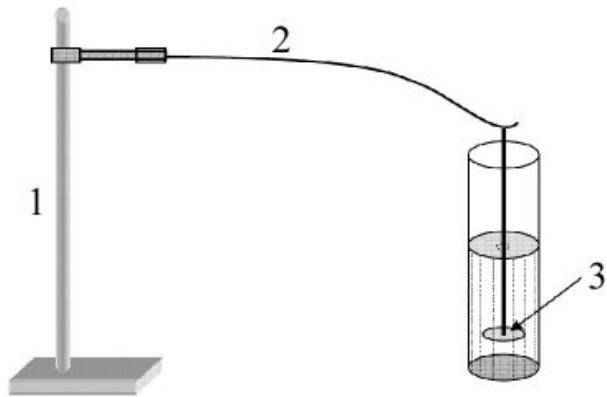
**Методы, основанные на изучении свойств ансамбля частиц.** Это адсорбционные методы, используемые для определения удельной поверхности, седиментационный анализ и др.

седиментационный анализ



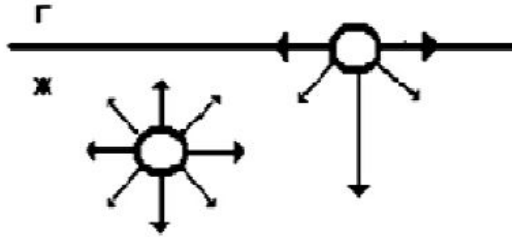
$$r = \sqrt{\frac{m \cdot H \cdot 9\eta}{Q \cdot 2(\rho - \rho_0)g \cdot \tau}} \quad \text{либо} \quad r = K \sqrt{\frac{H}{\tau}}.$$

седиментационный анализ



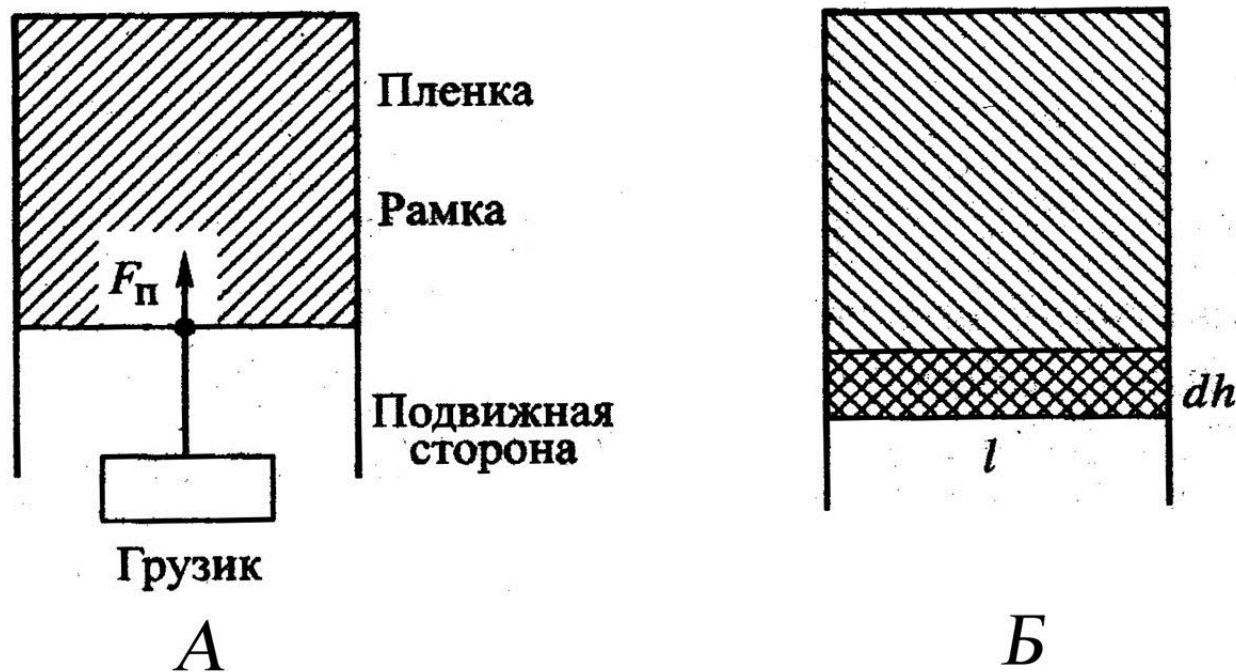
$$r = \sqrt{\frac{m \cdot H \cdot 9\eta}{Q \cdot 2(\rho - \rho_0)g \cdot \tau}} \quad \text{либо} \quad r = K \sqrt{\frac{H}{\tau}}$$

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ



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

# МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

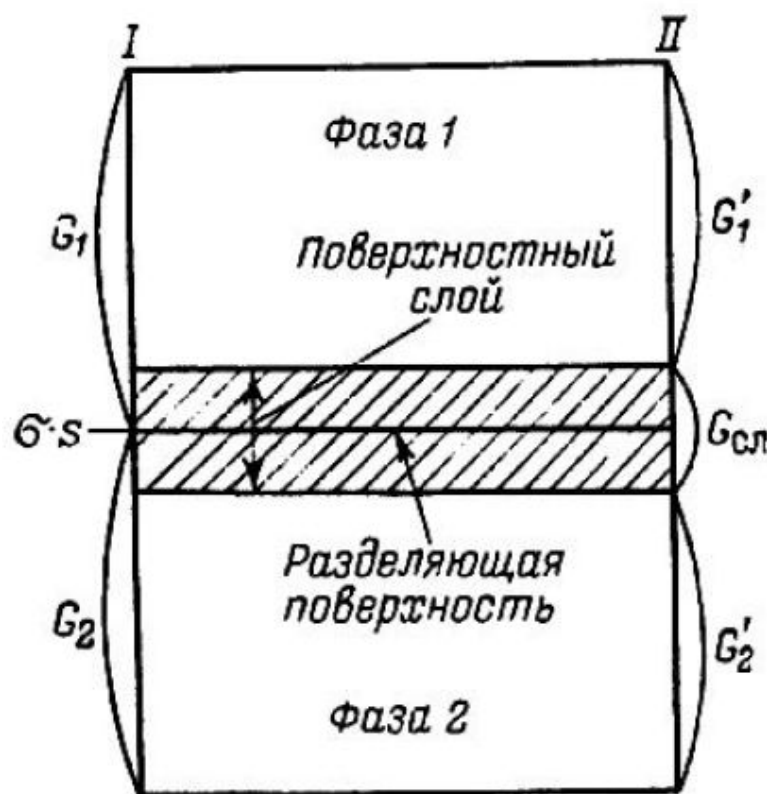


$$\delta W = -F_n dh \quad dG = \sigma ds = \sigma 2l dh$$

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



## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ



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

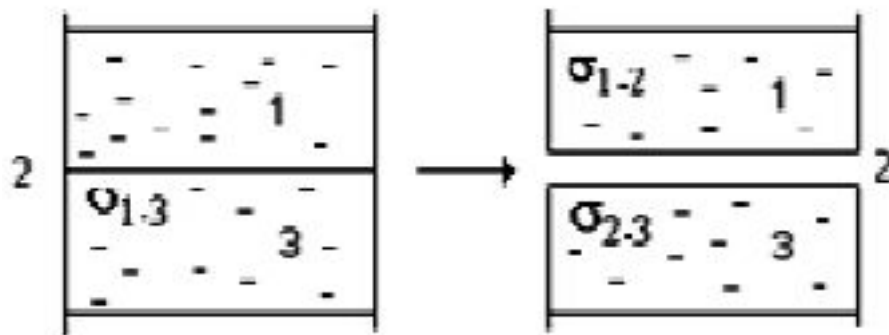
$$G = G_1' + G_2'' + G_{\text{сл}} = G_1' + G_2'' + G_{\text{сл}}^U + \sigma S$$

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

# 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.

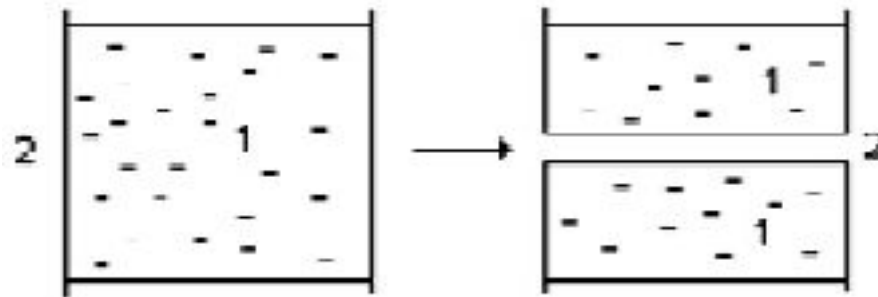


$$W_a = \sigma_{1-2} + \sigma_{2-3} - \sigma_{1-3} \text{ — уравнение Дюпре.}$$

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА  
ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

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

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

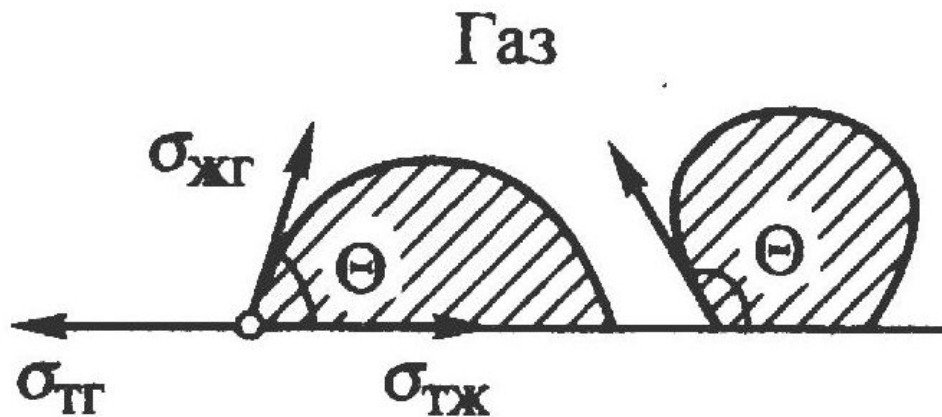


$$\bar{W}_k = 2\sigma_{1-2}$$

# 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  $\Gamma_i$ :

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

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

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

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

$$a_i = c_i^s \delta$$

Между  $\Gamma_i$  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

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

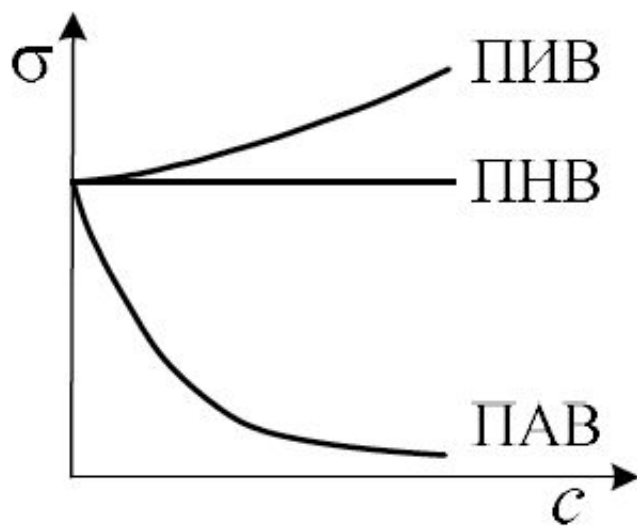
Процессы адсорбции в коллоидных системах идут в сторону самопроизвольного увеличения градиента концентрации веществ на межфазной поверхности.

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

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

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

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ



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

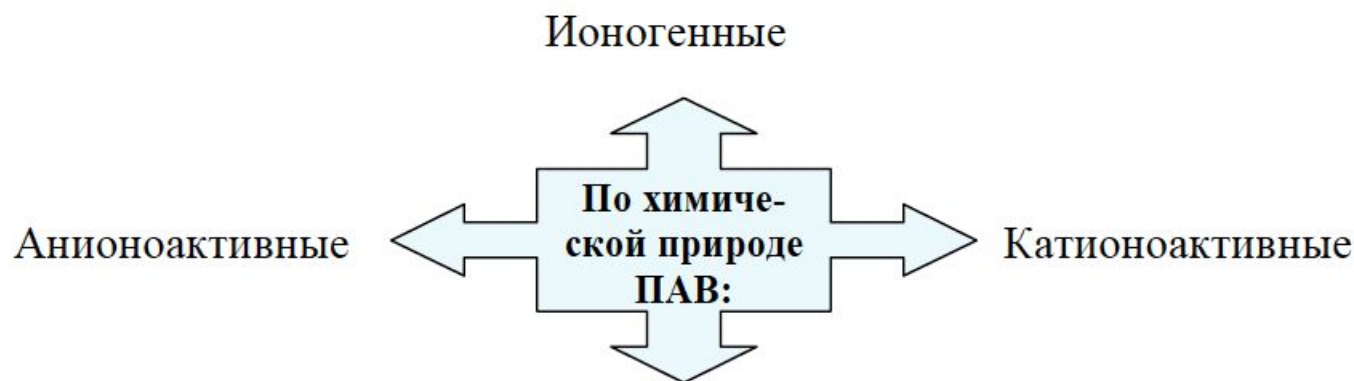
это ПАВ, поскольку  $\left(\frac{d\sigma}{dc}\right) < 0$  — это ПАВ, поверхностно-активные вещества;

вещества, для которых  $\Gamma < 0$ ,  
повышают  $\sigma$ , но незначительно — это ПИВ, поверхностно-инактивные вещества;  
вещества, которые не влияют на  $\sigma$  — 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

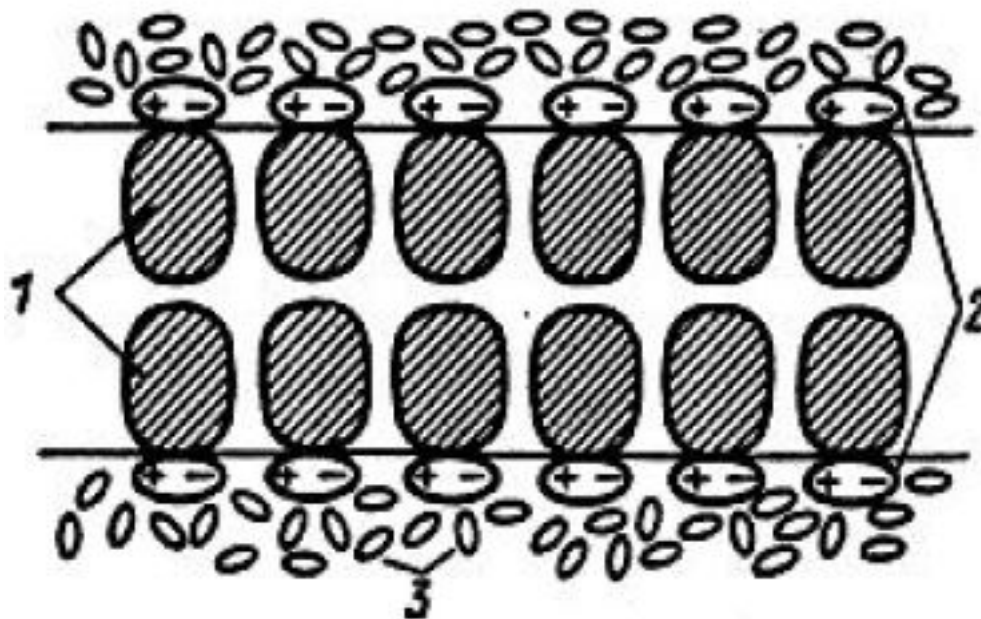


Ребиндер делит ПАВ на две группы:

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

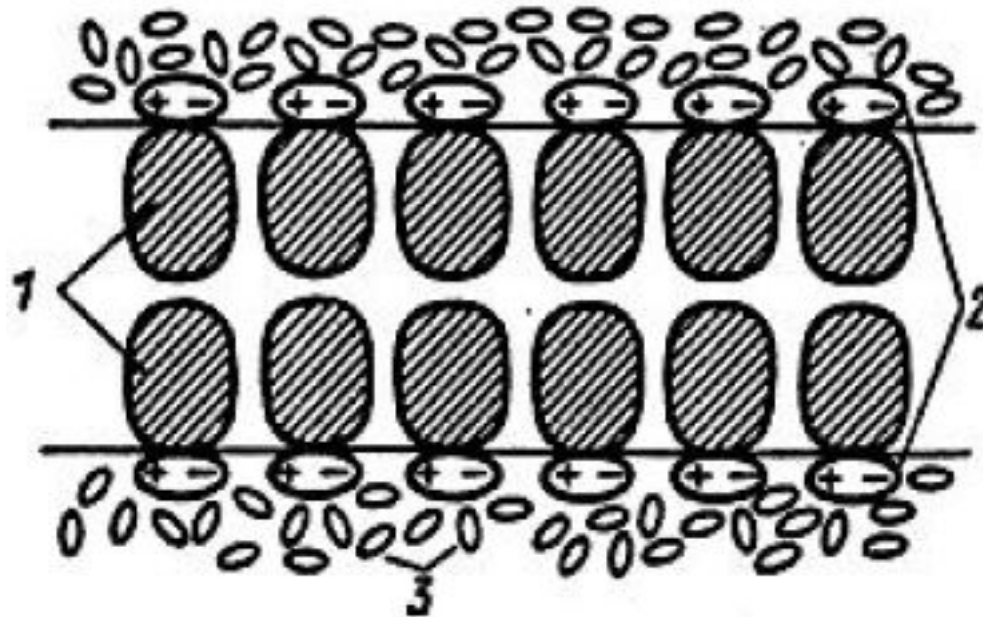
II. Мицеллообразующие ПАВ. Такие ПАВ используются в качестве моющих средств, смачивателей, флотореагентов, эмульгаторов и т. д.

## 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

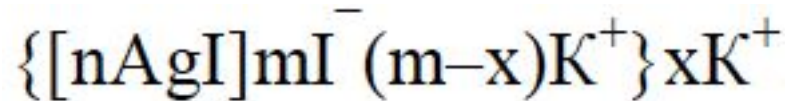
↘ обменную.

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

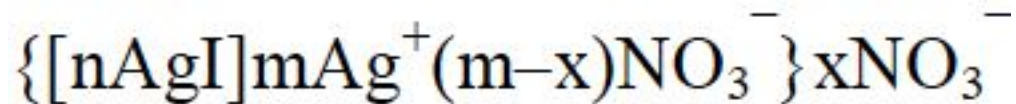
- способны достраивать кристаллическую решетку твердого тела и образовывать с ионами, входящими в ее состав, нерастворимые соединения;
- присутствуют в растворе в избытке. Кроме того, могут адсорбироваться и изоморфные (близкие по структуре и размерам) с данной кристаллической структурой ионы.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

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



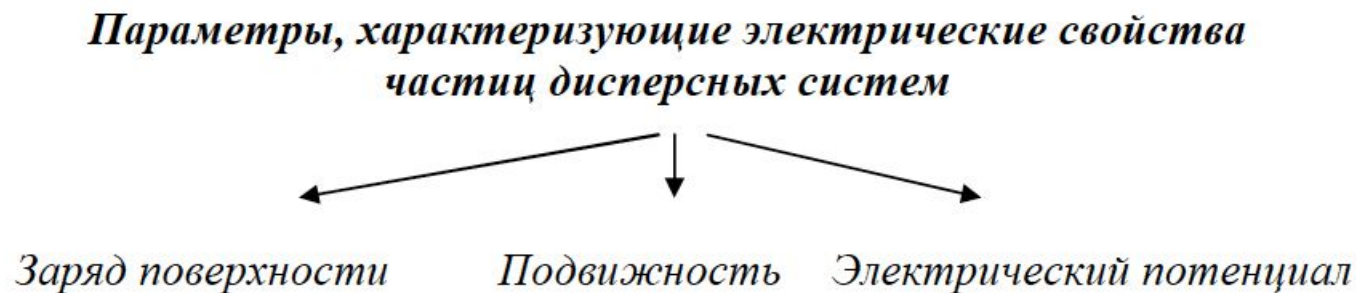
При избытке  $AgNO_3$  ядро приобретает положительный заряд



## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

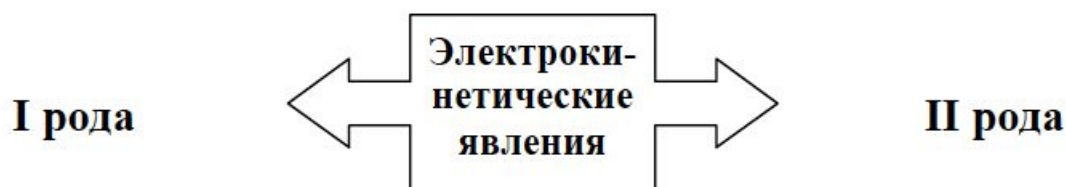
Способность к адсорбции зависит от заряда и размера иона: чем больше размер иона, тем меньше плотность заряда и меньше размеры гидратной оболочки, следовательно, тем легче адсорбируется ион.

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



## ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

явления, при которых происходит движение двух фаз дисперсной системы относительно друг друга – либо под действием электрического поля, либо само движение вызывает образование электрического поля.



**Связаны с перемещением одной из фаз под действием разности потенциалов – *электрофорез и электроосмос***

**Проявляются, когда взаимное перемещение фаз вызывает возникновение разности потенциалов – *потенциал седиментации и потенциал протекания***



## ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

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

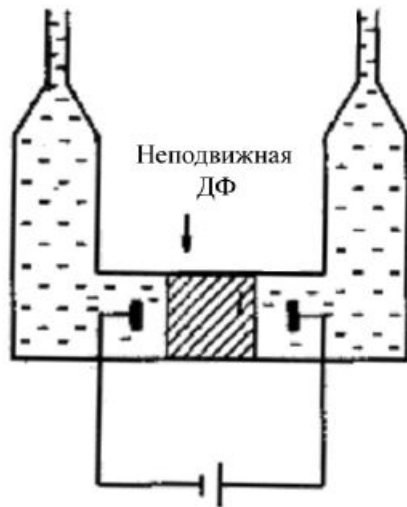
При наложении внешнего электрического поля частицы ДФ начинают двигаться к электроду, заряд которого противоположен по знаку заряду потенциалопределяющих ионов.

Величина  $\zeta$ -потенциала связана со скоростью электрофореза заряженных частиц уравнением Гельмгольца – Смолуховского:

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

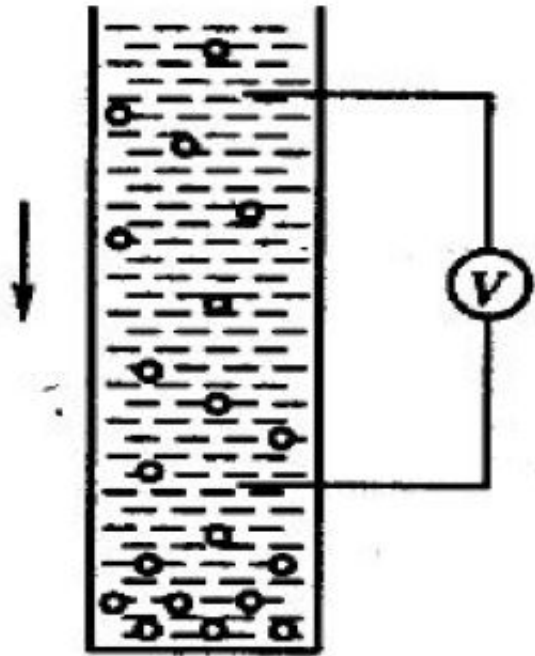
## ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

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



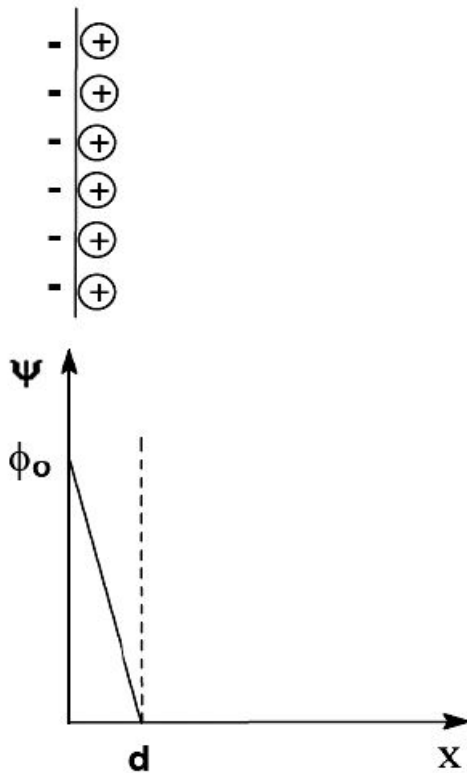
## ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

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

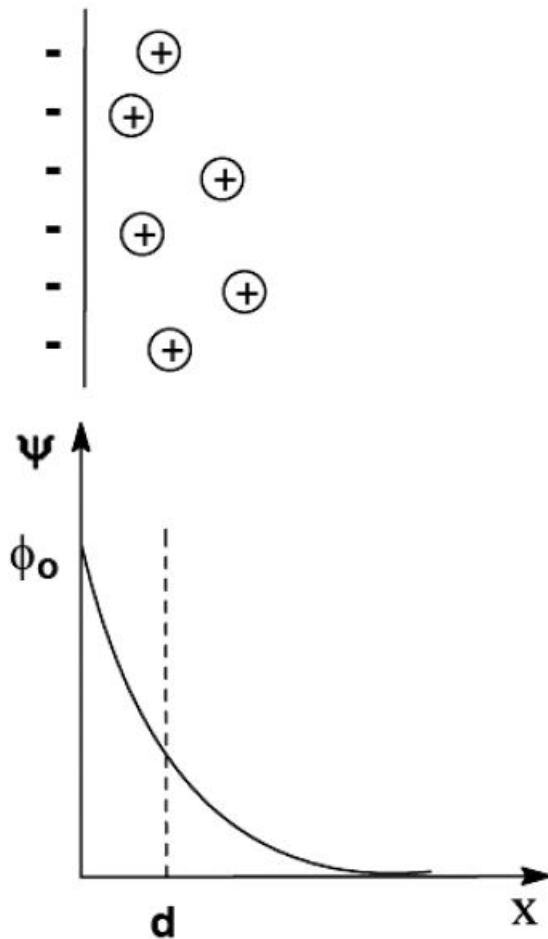
### Теория Гельмгольца – Перрена



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

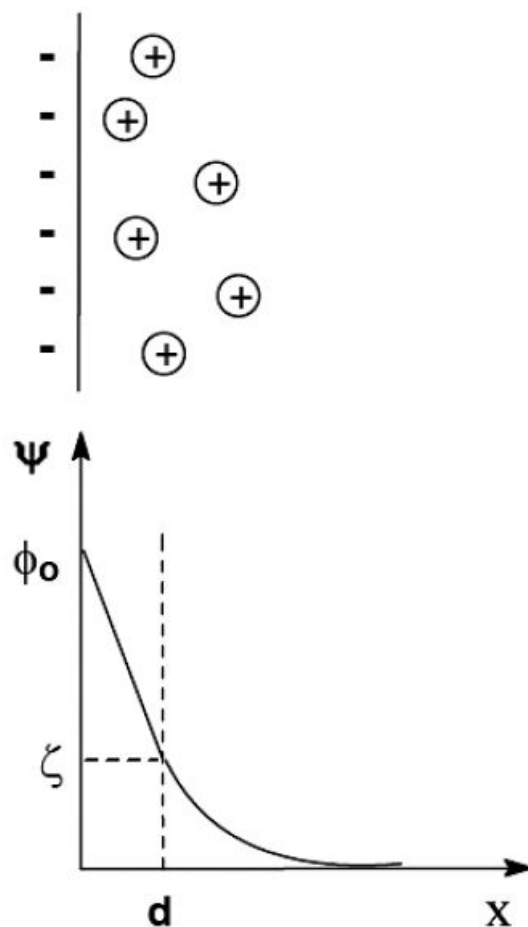
### Теория Гуи – Чепмена



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.