

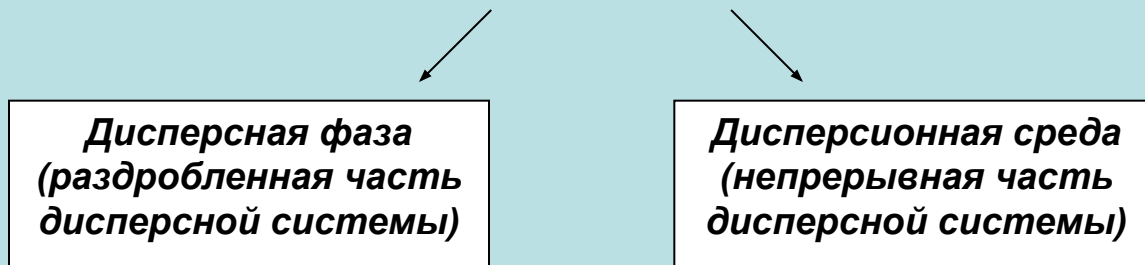
Коллоидная химия

Коллоидная химия – наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

Поверхностные явления – совокупность явлений, связанных с физическими особенностями границ раздела между соприкасающимися фазами.

Дисперсные системы – гетерогенные системы, в которых одна из фаз находится в дисперсном (раздробленном состоянии).

Дисперсная система



Признаки объектов коллоидной химии

1. Гетерогенность (многофазность).

2. Дисперсность (раздробленность).

Меры дисперсности

Поперечный размер частицы (a) – диаметр для сферических частиц (d) и длина ребра для кубических частиц (l).

Дисперсность (D) – величина, обратная поперечному размеру частицы: $D=1/a$.

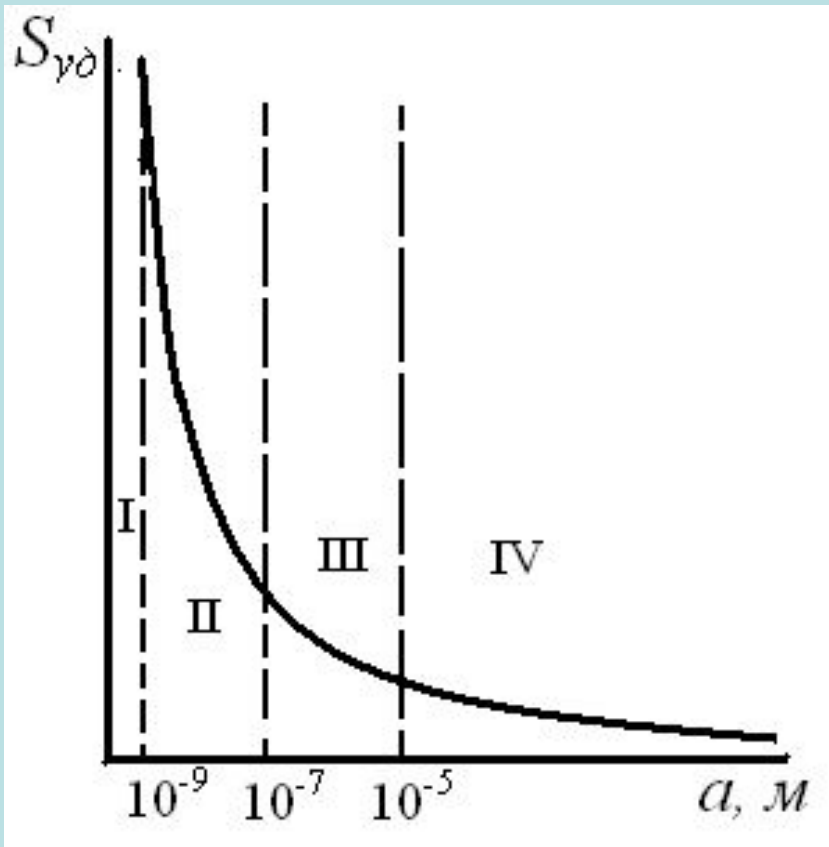
Удельная поверхность ($S_{y\partial}$) – межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема или массы дисперсной фазы:

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.ф}}{\sum V_{\partial.ф}}$$

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.ф}}{m_{\partial.ф}}$$

| | |
|------------------------------|------------------------------|
| Частицы сферической формы | $S_{y\partial} = 6 / d = 6D$ |
| Частицы цилиндрической формы | $S_{y\partial} = 4 / d = 4D$ |
| Частицы кубической формы | $S_{y\partial} = 6 / l = 6D$ |

Зависимость удельной поверхности от размера частиц



**I – молекулярные системы
(истинные растворы)**

$$a < 10^{-9}$$

**II – высокодисперсные,
коллоидные (наносистемы)**

$$10^{-9} < a < 10^{-7}$$

**III – среднедисперсные
(микрорегетерогенные)**

$$10^{-7} < a < 10^{-5}$$

IV – грубодисперсные

$$a > 10^{-5}$$

Пример:

Дисперсность частиц коллоидного золота 10^8 м^{-1} . Принимая частицы золота в виде кубиков определить, какую поверхность они могут покрыть, если их плотно уложить в один слой. Масса коллоидных частиц золота 1 г. Плотность золота $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение:

1. Общая поверхность частиц коллоидного золота $S = S_{y\partial} \cdot V$.
2. Удельная поверхность кубических частиц $S_{y\partial} = 6D$.
3. Объем золота равен $V = m/\rho$.

Тогда:

$$S = \frac{6 \cdot D \cdot m}{\rho} = \frac{6 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{19,6 \cdot 10^3 \text{ кг} / \text{м}^3} = 30,61 \text{ м}^2$$

Особенности коллоидных систем

1. Избыточная поверхностная энергия G^S

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

При увеличении дисперсности увеличивается удельная поверхность частиц дисперсной фазы, большая часть всех молекул или атомов находится на поверхности раздела фаз в несимметричном силовом поле, что приводит к возникновению избыточной поверхностной энергии.

2. Термодинамическая неустойчивость

3. Невоспроизводимость (индивидуальность)

4. Способность к структурообразованию

Виды дисперсных систем

| 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, сырая нефть, крема) |
| | 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) |

Получение дисперсных систем

Диспергационные методы

измельчение крупных образцов вещества до частиц дисперсных размеров;

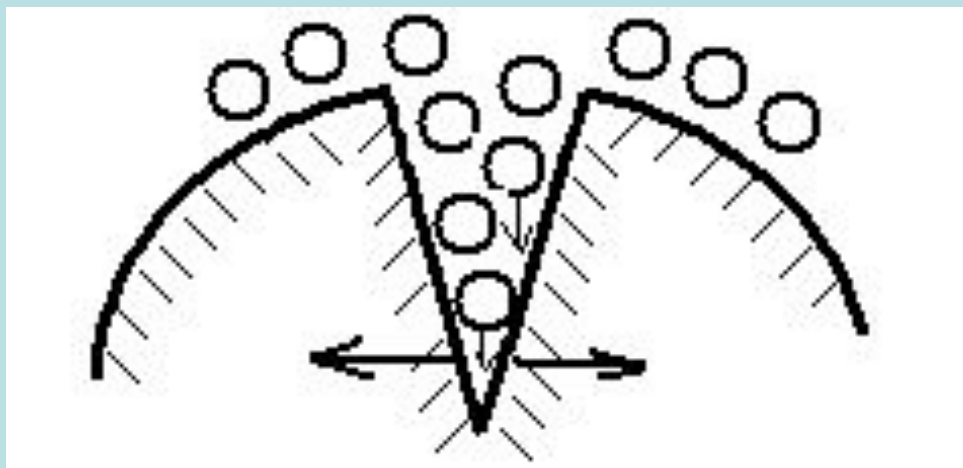
химический состав и агрегатное состояние вещества не меняется;

затрачивается внешняя работа;

используют для получения грубодисперсных систем – производство цемента (1 млрд.т в год), измельчении руд полезных ископаемых, помол муки и т.д.

Для облегчения диспергирования используют *понижители твердости* (электролиты, эмульсии, ПАВ и др.)

Понижители твердости составляют 0,1 % от общей массы измельчаемых веществ и при этом снижают энергозатраты на получение дисперсных систем более чем в два раза.



Конденсационные методы

- **основаны на ассоциации молекул в агрегаты из истинных растворов;**
- **используют для получения высокодисперсных систем;**
- **не требуют затраты внешней работы;**
- **появление новой фазы происходит при пересыщении среды.**

Стадии конденсации

1. Зародышеобразование - возникновение центров кристаллизации в пересыщенном растворе; зародыши образуются тем легче, чем больше чужеродных частиц.

2. Рост зародышей.

3. Формирование слоя стабилизатора (ДЭС).

Физические конденсационные методы

1. Метод конденсации из паров – образование тумана в газовой фазе при понижении температуры.

Образование тумана, облаков, производство H_2SO_4 , H_3PO_4 .

2. Метод замены растворителя – раствор вещества приливают к жидкости, в которой это вещество практически не растворимо.

Получение гидрозолей серы, холестерина, канифоли и др.

Химические конденсационные методы

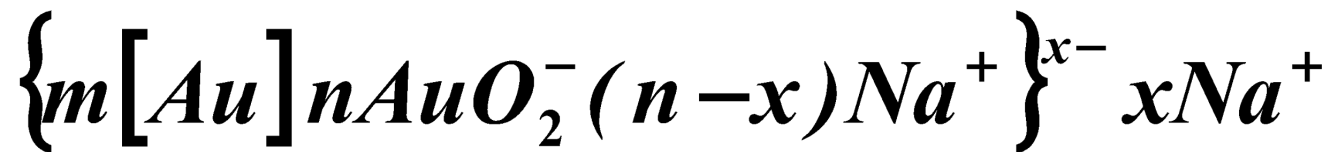
Методы основаны на образовании м.р.с. в результате протекания химических реакций.

1. Реакции восстановления (получение золь Au, Ag, Pt).

Восстановление аурата натрия формальдегидом.

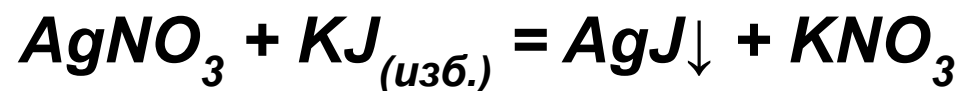


Строение мицеллы :

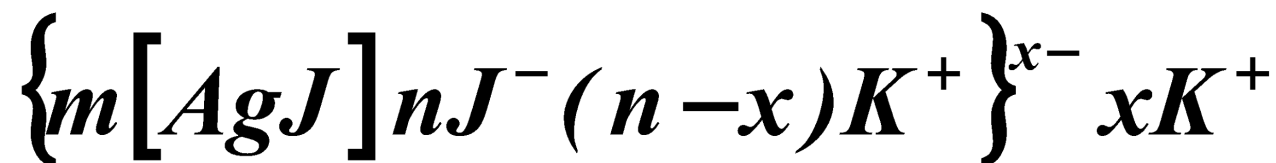


2. Реакции обмена.

Получение золя иодида серебра.

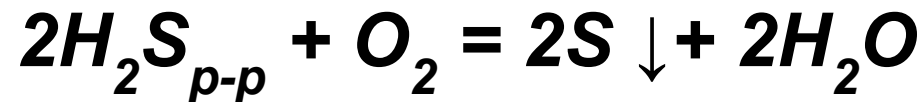


Строение мицеллы:

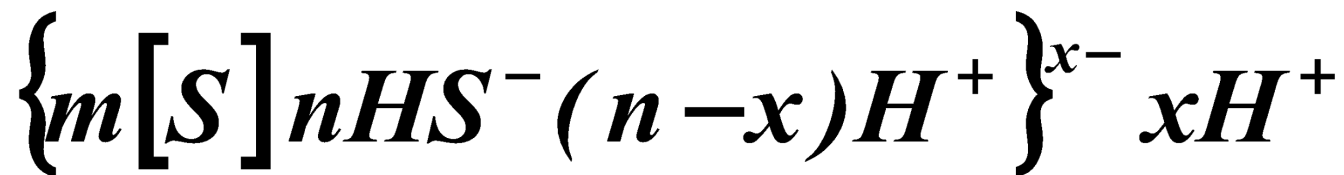


3. Реакции окисления

Образование золя серы.



Строение мицеллы:

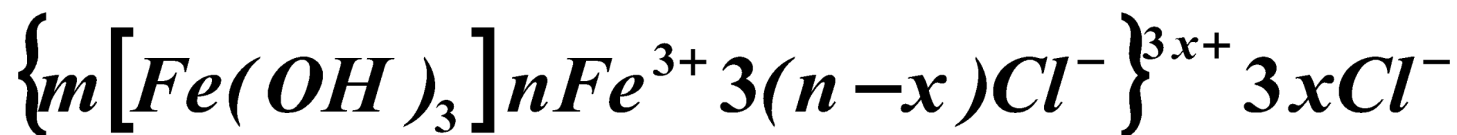


4. Реакции гидролиза

Получение золя гидроксида железа.



Строение мицеллы:



Метод пептизации

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

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

Методы очистки дисперсных систем

Низкомолекулярные примеси (чужеродные электролиты) разрушают коллоидные системы.

Диализ – отделение золь от низкомолекулярных примесей с помощью полупроницаемой мембраны.

Электродиализ – диализ, ускоренный внешним электрическим полем.

Ультрафильтрация – электродиализ под давлением (гемодиализ).

Особенности коллоидных растворов

1. **Опалесценция (светорассеяние)** наблюдается когда $\lambda > d$.

$$I_p \approx \frac{1}{\lambda^4}$$

Чем короче длина волны падающего света, тем больше рассеяние.

400 нм - синий, 780 нм - красный

При боковом свечении дисперсные системы имеют голубоватую окраску (атмосфера Земли), а в проходящем свете – красноватую (восход и закат Солнца).

Светомаскировка - синий свет.

Сигнализация – красный, оранжевый свет.

Окраска драгоценных камней и самоцветов

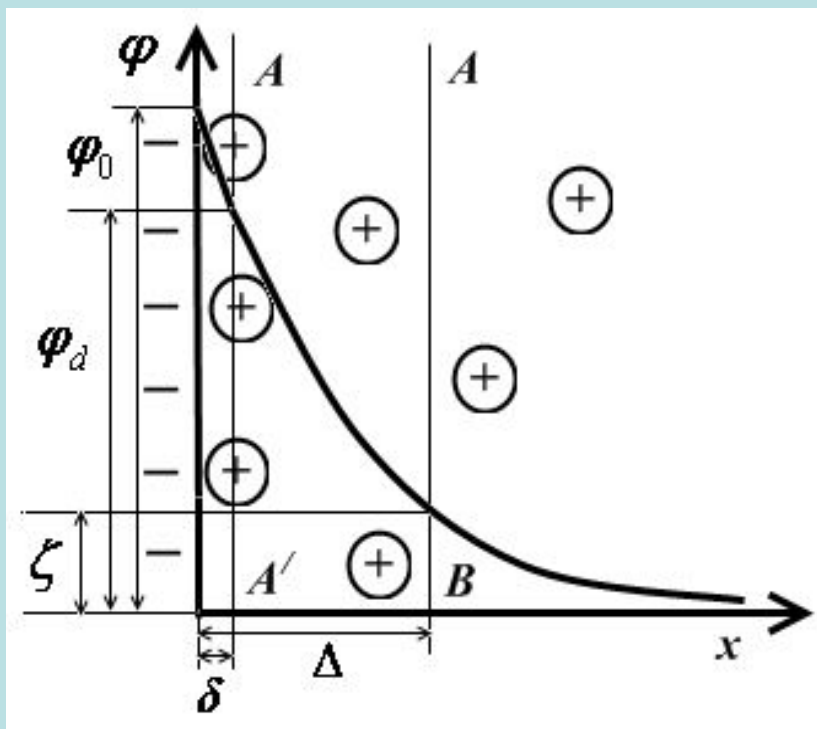
Рубин – коллоидный раствор *Cr* или *Au* в Al_2O_3 ,

Сапфир - коллоидный раствор *Ti* в Al_2O_3 ,

Аметист – коллоидный раствор *Mn* в SiO_2 .

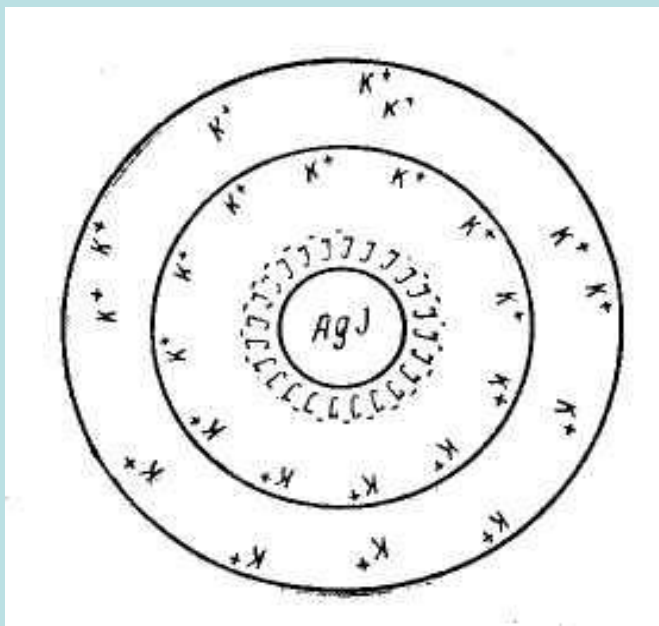
2. Способность к электрофорезу - явление перемещения частиц ДФ относительно неподвижной ДС по действию внешнего электрического поля.

Причина электрофореза - наличие **двойного электрического слоя (ДЭС)** на поверхности частиц ДФ.



Электрокинетический потенциал (дзета-потенциал) - потенциал, возникающий на границе скольжения **AB** при относительном перемещении фаз в электрическом поле.

Строение коллоидных мицелл



Мицелла – частица дисперсной фазы вместе с ДЭС.

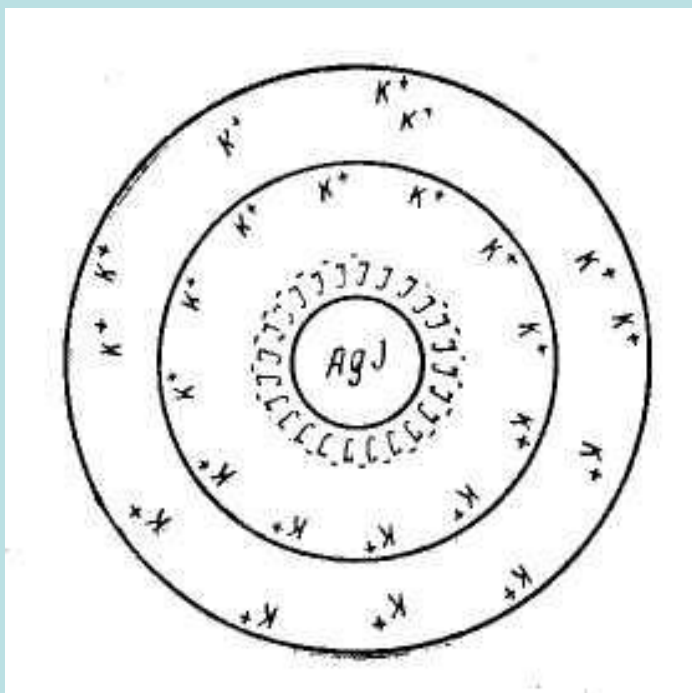
Внутренняя часть мицеллы – **агрегат**, состоящий из большого числа молекул или атомов м.р.с.

Агрегат электронейтрален, но адсорбирует на своей поверхности ионы из раствора – **ПОИ**.

Правило Фаянса-Пескова:

«На твердой поверхности агрегата в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

- входят в состав агрегата;
- способны достраивать кристаллическую решетку агрегата;
- образуют малорастворимое соединение с ионами агрегата;
- изоморфны с ионами агрегата.»

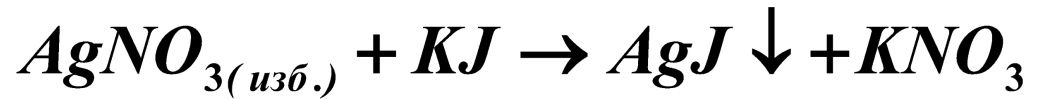


Агрегат вместе с ПОИ составляет **ядро мицеллы**. Заряженное **ядро мицеллы**, притягивает **ПИ** из раствора. Часть ПИ образует адсорбционный слой. Ядро с ПИ плотной части ДЭС образуют **гранулу** или **коллоидную частицу**. Знак заряда коллоидной частицы определяется знаком заряда ПОИ.

Коллоидную частицу окружают **ПИ диффузной слоя** – остальная часть ПИ, подвергавшихся броуновскому движению и менее прочно связанная с ядром.

В целом образуется **мицелла**. Мицелла в отличие от коллоидной частицы электронейтральна.

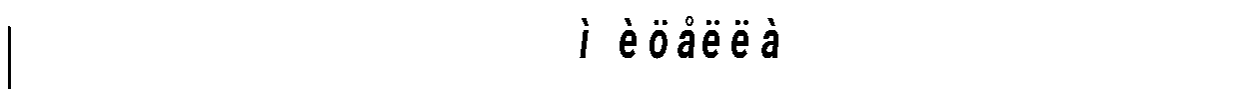
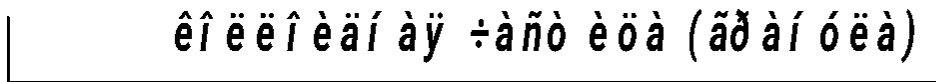
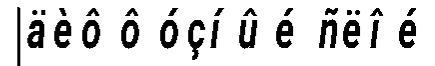
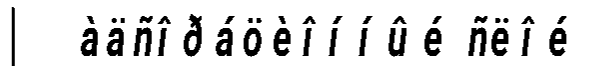
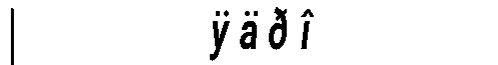
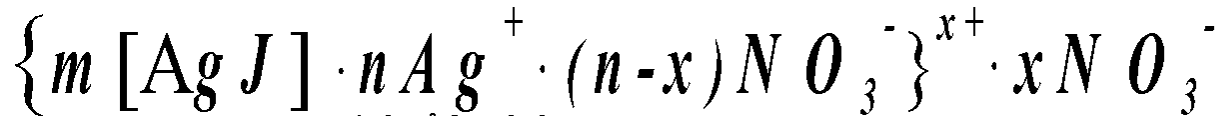
Пример 1:



$AgNO_3$ – электролит-стабилизатор



Ag^+ – ПОИ, NO_3^- – ПИ



Устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Устойчивость – неизменность во времени основных параметров дисперсной системы: степени дисперсности и равномерного распределения частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Коагуляция – процесс разрушения коллоидных систем за счет слипания частиц, образования более крупных агрегатов с потерей устойчивости и последующим разделением фаз.

Коагуляция золей электролитами

Правила электролитной коагуляции

- Все электролиты при определенной концентрации могут вызвать коагуляцию золя.
- **Правило знака заряда:** коагуляцию золя вызывает тот ион электролита, знак заряда которого противоположен заряду коллоидной частицы.
Этот ион называют **ионом-коагулятором**.
- Каждый электролит по отношению к коллоидному раствору обладает порогом коагуляции (коагулирующей способностью).

Порог коагуляции ($\gamma, C_{кр}$) – наименьшая концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать коагуляцию золя

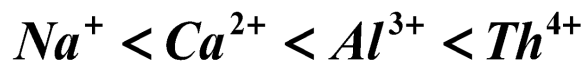
$$\gamma(C_{кр}) = \frac{V \cdot C}{W}$$

Коагулирующая способность (P) – величина, обратная порогу коагуляции

$$P = \frac{1}{\gamma}$$

- **Влияние заряда иона-коагулятора (правило Шульце-Гарди):** коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением заряда иона – коагулятора

$$\gamma = \frac{const}{z^n} \quad n = 2 \div 6$$



→ возрастание коагулирующей способности →

Пример решения задания

Золь гидроксида цинка получен путем сливания растворов $ZnCl_2$ и $NaOH$. Определите знак заряда коллоидной частицы, напишите формулу мицеллы, если пороги коагуляции растворов электролитов следующие:

| | | | | |
|-------------------|-------|---------|----------|--------------|
| Электролит | KCl | KNO_3 | $BaCl_2$ | $Al(NO_3)_3$ |
| γ , моль/л | 5,2 | 5,1 | 0,08 | 0,007 |

Решение: Определим знак заряда частиц золя.

Так как анионы всех электролитов одновалентны, а их пороги коагуляции разные, то коагуляцию золя вызывают катионы электролитов.

В данном случае: чем выше заряд катиона, тем меньше порог коагуляции (справедливо правило Шульце – Гарди). Следовательно, согласно «правилу знака заряда», заряд коллоидной частицы отрицательный.

Следовательно, ПОИ – OH^- , ПИ – Na^+ .

