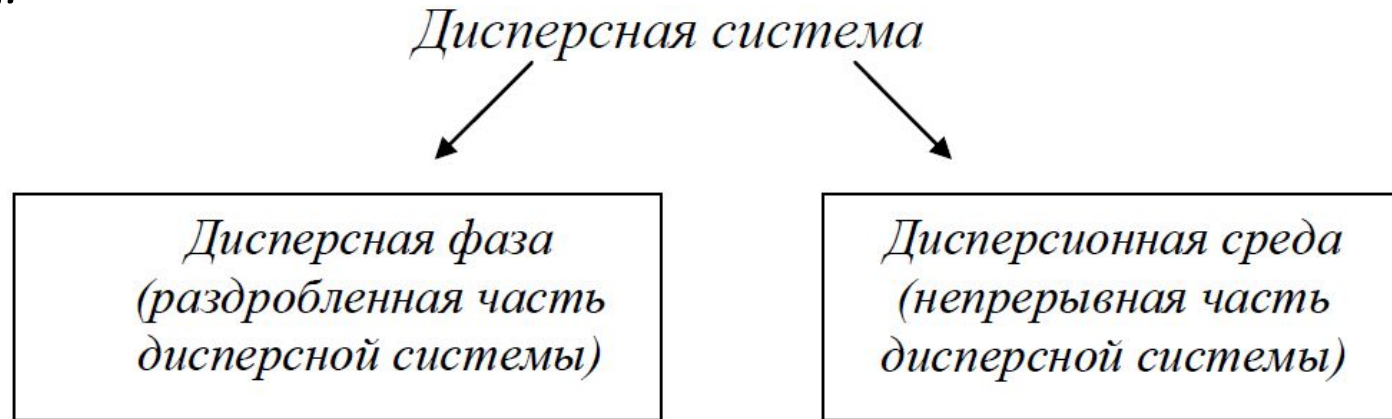


# Коллоидная химия -

это наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях, возникающих на границах раздела фаз.

**Дисперсные системы** – гетерогенные системы, в которых одна из фаз находится в дисперсном (раздробленном) состоянии. Всякая дисперсная система состоит из **дисперсной фазы** и **дисперсионной среды**.



Примерами природных дисперсных систем могут быть горные породы, почвы, песок, пыль, дым, облака и туман; растительные и животные ткани, клетки и внутриклеточные образования растений, животных, микроорганизмов, а также и сами микроорганизмы – бактерии и вирусы. Дисперсными системами являются и многие продукты производства, например, строительные материалы, металлические сплавы, бумага, ткани, пищевые продукты и многие лекарственные формы (порошки, эмульсии, суспензии, аэрозоли и т. д.).

# ПРИЗНАКИ ОБЪЕКТОВ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Для объектов коллоидной химии характерны два основных признака, сформулированных одним из основоположников отечественной коллоидной химии Н. П. Песковым: **гетерогенность и дисперсность**.

**Гетерогенность (многофазность)** указывает на наличие межфазной поверхности. Количественной характеристикой гетерогенности является величина поверхностного натяжения (удельной поверхностной энергии) на границе раздела фаз.

**Дисперсность** (раздробленность) - определяется размерами и геометрией, тела.

**Дисперсность  $D$**  – величина, обратная размеру частицы  $a$ .

$$D = 1/a$$

где  $a$  - поперечный размер частиц дисперсной фазы [м]

- Для сферических частиц - это **диаметр сферы** ( $d$ ),
- для частиц, имеющих форму куба - **ребро куба** ( $l$ )

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

$$S_{уд} = S/V$$

где  $S$  - площадь межфазной поверхности,  $V$  - объем тела

• Для системы, содержащей сферические частицы с радиусом  $r$ , получим:

$$S_{уд.} = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{4/3\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d}$$

• Для системы с кубическими частицами с ребром  $l$  имеем:

$$S_{уд.} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}$$

• В общем случае:

$$S_{уд.} = K \cdot \frac{1}{a} = K \cdot D,$$

Согласно уравнению удельная поверхность прямо пропорциональна дисперсности  $D$  и обратно пропорциональна размеру частиц  $a$ . С повышением дисперсности (раздробленности) системы  $S_{уд.}$  резко возрастает.

# Классификация дисперсных

## 1. По агрегатному состоянию фаз СИСТЕМ

Наиболее общая классификация дисперсных систем основана на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы (ДФ) и дисперсионной среды (ДС). Сочетание трех агрегатных состояний дисперсной фазы и дисперсионной среды позволяет выделить девять типов дисп

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условное обозначение	Примеры дисперсных систем
Газ (аэрозоли)	Газ	Г / Г	Отсутствует Туман, облака Дым, пыль, порошки
	Жидкость	Ж / Г	
	Твердое тело	Т / Г	
Жидкость (лиозоли)	Газ	Г / Ж	Пена Эмульсии Взвеси, суспензии
	Жидкость	Ж <sub>1</sub> / Ж <sub>2</sub>	
Твердое тело (солидозоли)	Твердое тело	Т / Ж	Пемза, хлеб Почва, грунт Минералы, сплавы
	Газ	Г / Т	
	Жидкость	Ж / Т	
	Твердое тело	Т <sub>1</sub> / Т <sub>2</sub>	

# Классификация дисперсных систем

## 2. По степени дисперсности

- Грубодисперсные ( $> 10$  мкм): сахар-песок, грунты, туман, капли дождя, вулканический пепел, магма и т. п.
- Среднедисперсные (микрорегетерогенные) (0,1-10 мкм): эритроциты крови человека, кишечная палочка и т. п.
- Высокодисперсные (ультрамикрорегетерогенные) (1-100 нм): вирус гриппа, дым, муть в природных водах, искусственно полученные золи различных веществ, водные растворы природных полимеров (альбумин, желатин и др.) и т. п.

## 3. Классификация по подвижности частиц ДФ (по структуре)

По структуре все дисперсные системы можно разделить на два основных класса: свободнодисперсные и связнодисперсные.

- Свободнодисперсные – частицы дисперсной фазы не связаны между собой, находятся на больших расстояниях друг от друга и могут свободно перемещаться относительно друг друга. К ним относятся: суспензии, эмульсии, золи.
- Связнодисперсные – частицы дисперсной фазы связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил, образуя в дисперсионной среде своеобразные пространственные сетки или каркасы (структуры). К ним относятся: капиллярно-пористые тела, мембраны, гели, пасты, концентрированные эмульсии и пены, порошки.

# Классификация дисперсных

## СИСТЕМ

4. По силе межфазного взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды (применима только для систем с жидкой дисперсионной средой)

В зависимости от характера взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой различают лиофильные и лиофобные дисперсные системы.

<i>Леофильные</i>	<i>Леофобные</i>
Сильное взаимодействием между ДФ и ДС (сильное межфазное взаимодействие)	Слабое 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 их получения нужно затратить работу
Примеры: растворы желатина, водорастворимых белков в воде, каучука в бензоле, мыло в воде, коллоидные ПАВ, критические эмульсии и др.	Примеры: золи металлов в воде, частицы малорастворимых соединений ( $AgJ$ , $V_2O_5$ ) в воде, капли воды в органической жидкости (нефти) и др.

# Методы получения дисперсных

## СИСТЕМ

Методы получения коллоидных систем можно разбить на 2 основные группы:

- диспергирование – дробление крупных частиц грубодисперсных систем до коллоидной дисперсности;
- конденсация – соединение атомов, ионов или молекул в более крупные частицы (агрегаты) коллоидных размеров.

Среди дисперсионных методов наиболее широко известны:

Механическое измельчение материалов дроблением их при помощи шаровых и коллоидных мельниц, с использованием ударной энергии специально сконструированных лопастей.

Ультразвуковое измельчение, которое основано на частой смене сжатий и расширений твердых частиц под воздействием ультразвуковых колебаний. Чаще всего данный метод применяют для получения эмульсий.

Химическое диспергирование осуществляют при помощи веществ – пептизаторов. Добавки электролита способны создавать гидратную оболочку на поверхности частиц, что препятствует слипанию и способствует превращению дисперсной фазы в золь(коллоид).

Электрическое диспергирование применяется для получения коллоидных растворов благородных металлов.

# Методы получения дисперсных

## СИСТЕМ

Конденсационные методы состоят во взаимодействии молекул истинных растворов с образованием частиц коллоидных размеров, что может быть достигнуто как физическими, так и химическими методами.

### Физические конденсационные методы:

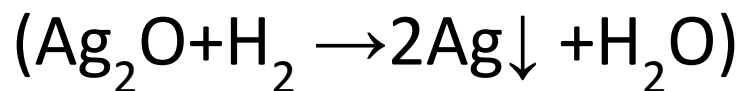
- Метод конденсации из паров - образование тумана в газовой фазе при понижении температуры. Пример: образование тумана, облаков, производство  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Метод замены растворителя - раствор вещества приливают к жидкости, в которой это вещество практически не растворимо. Пример: Получение гидрозолей серы, холестерина, канифоли.

Химические конденсационные методы - методы основаны на образовании новой фазы (малорастворимого соединения) в результате протекания химических реакций. Любая химическая реакция, протекающая с образованием новой фазы, может быть источником получения коллоидной системы.

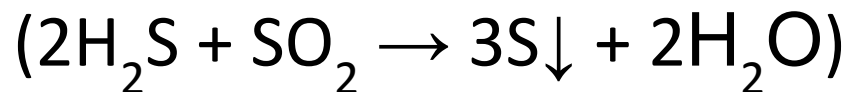


Для получения высокодисперсных зольей концентрированный раствор одного компонента добавляют к разбавленному раствору другого компонента при постоянном перемешивании.

- реакции восстановления



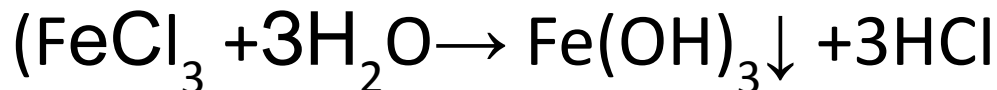
- реакции окисления



- реакции обмена



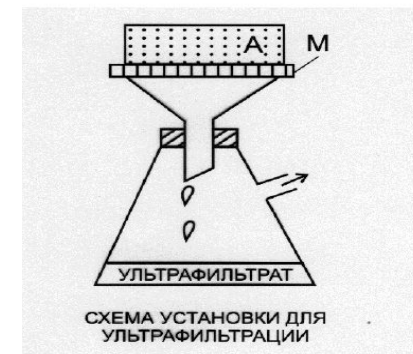
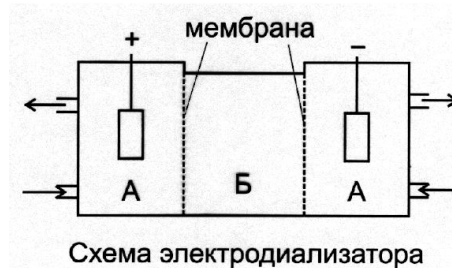
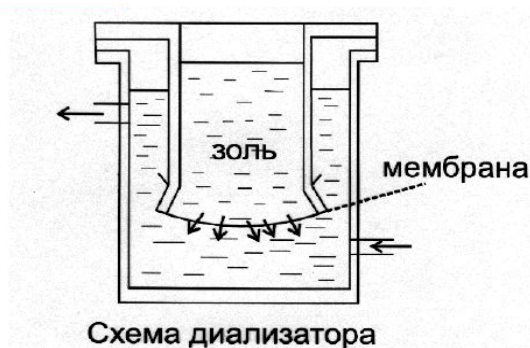
- реакции гидролиза



# Методы очистки дисперсных систем

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

- Диализ – извлечение из золь низкомолекулярных веществ чистым растворителем с помощью полупроницаемой перегородки (мембраны), через которую не проходят коллоидные частицы.
- Электродиализ – диализ, ускоренный применением внешнего электрического поля.
- Ультрафильтрация – диализ под давлением.



# Молекулярно-кинетические свойства

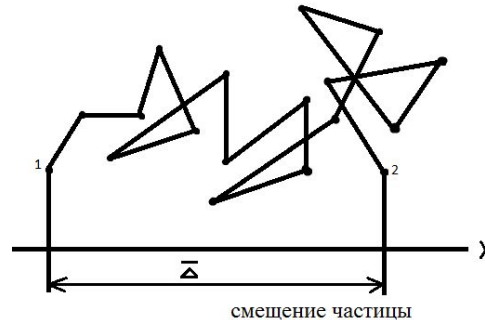
## КОЛЛОИДНЫХ растворов

- Молекулярно-кинетические свойства  
КОЛЛОИДНЫХ
- систем, как и обычных растворов НМС,
- обнаруживаются в таких явлениях, как:
- **броуновское движение,**
- **диффузия**
- **осмос.**

# Броуновское движение

- это хаотическое непрерывное движение частиц дисперсной фазы под действием ударов частиц дисперсионной среды, находящихся в молекулярно-тепловом движении. Примерно за 1 с коллоидная частица может изменить свое направление свыше  $10^{20}$  раз.

Схема броуновского движения коллоидной частицы



Для характеристики броуновского движения Эйнштейном и Смолуховским было введено понятие среднего квадратичного сдвига коллоидных частиц:

$$\overline{\Delta x}^2 = 2D \cdot t = \frac{2RT \cdot t}{6\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot r} = \frac{k_B T \cdot t}{3\pi \cdot \eta \cdot r}$$

Где  $D$  - коэффициент диффузии;  $N_A$  - число Авогадро ( $6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>);  $k_B$  - постоянная Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К)  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T$  - температура, К;  $t$  - время наблюдения;  $\eta$  - вязкость дисперсионной среды, Н·с/м<sup>2</sup>;  $r$  - размер диффундирующей частицы, м.

**Интенсивность броуновского движения** изменяется в зависимости от:

- 1) **Температуры:** чем  $\uparrow t$ , тем  $\uparrow$ .
- 2) **Вязкости дисперсионной среды:** чем  $\downarrow$  вязкость, тем  $\uparrow$ ;
- 3) **размеров частиц:** чем  $\downarrow$  размер, тем  $\uparrow$  интенсивность броуновского движения

# Диффузия в коллоидных системах

- это процесс самопроизвольного выравнивания концентрации коллоидных частиц в данном объеме, как результат броуновского движения.

Процесс диффузии необратим. Диффузия прекращается, когда концентрация частиц станет одинаковой по всему объему раствора. Скорость диффузии пропорциональна разности концентраций и температуре, обратно пропорциональна вязкости дисперсионной среды и размеру диффундирующих частиц. Скорость диффузии коллоидных частиц в растворе подчиняется общим закономерностям, установленным Фиком для газов.

Закон Фика:

Масса ( $m$ ) вещества, продиффундировавшая за время  $t$  из первого слоя с концентрацией  $C_1$  в другой слой, в котором концентрация его  $C_2$ , при расстоянии между слоями  $\Delta x$  прямо пропорциональна площади поверхности  $S$ , через которую идет диффузия, промежутку времени  $t$ , разности концентраций  $\Delta C$ , и обратно пропорциональна расстоянию между слоями:

$$m = D \cdot S \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x} \cdot \tau \quad \text{или} \quad \frac{dm}{dt} = DS \left( - \frac{dc}{dx} \right)$$

# Осмоз, осмотическое давление

**Осмоз** – процесс самопроизвольного перехода молекул растворителя через полупроницаемую мембрану (односторонняя диффузия дисперсионной среды). Давление, которое нужно приложить к системе, чтобы прекратился осмоз – **осмотическое давление** ( $P_{осм}$ ).

Величина осмотического давления для разбавленных растворов электролитов определяется уравнением Вант – Гоффа:

$$P_{осм} = CRT$$

В дисперсных системах вместо молярной концентрации вводят понятие частичной концентрации  $v$  – число коллоидных частиц в единице объема системы (1 л). Частичная концентрация частиц связана с молярной соотношением:  $v = CN_A$ , тогда выражение для расчета осмотического давления в коллоидных растворах примет вид:

$$P_{осм} = vRT/N_A$$

Осмотическое давление зависит только от числа частиц в единице объема и не зависит от природы и размера частиц. При одинаковой массовой концентрации частичная концентрация коллоидных растворов всегда меньше, чем у истинных растворов, поэтому коллоидные растворы отличаются от истинных очень маленьким осмотическим давлением

# Оптические свойства коллоидных систем

Свет, проходя через дисперсную систему, может:

- преломляться,
- отражаться,
- поглощаться или рассеиваться.

Зависит это от соотношения между размером частиц дисперсной фазы и длиной волн ( $\lambda$ ) падающего света.

В **истинных** растворах частицы растворенного вещества имеют размеры меньше, чем длины волн видимого света, поэтому они пропускают свет и являются прозрачными

В **грубодисперсные** системы, размеры частиц в которых больше  $10^{-6}$  м, т.е. значительно превышают  $\lambda$  видимого света, отражают свет и поэтому мутные.

Размер коллоидных частиц  $\approx \lambda$  падающего света. Поэтому для коллоидов характерно **дифракционное рассеяние** света. Световая волна изгибает коллоидную частицу. Свет рассеивается, и частица становится вторичным источником света. Рассеяние света можно наблюдать при **боковом** освещении коллоидного раствора: в случае **точечного** источника света - в виде светящегося конуса (**эффект Фарадея-Тиндаля**), а при обычном **боковом** освещении - в виде голубоватой **опалесценции** раствора. По конусу легко отличить коллоидные растворы от истинных.

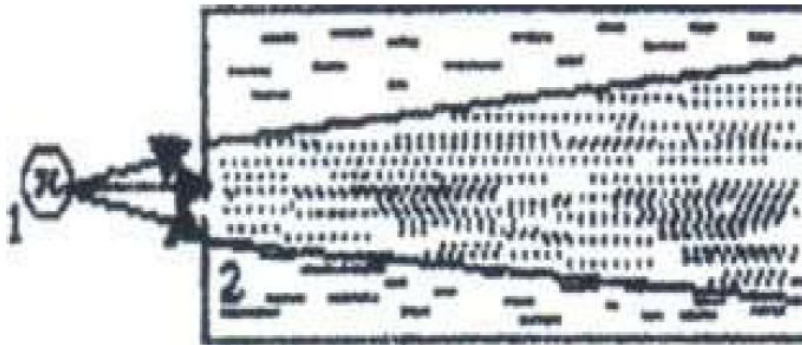


Рис. Эффект Фарадея-Тиндаля.

- 1) - источник света;
- 2) - коллоидный раствор;
- 3) - направление наблюдения

Теоретическое обоснование светорассеяния было сделано английским физиком Д. Рэлеем, который вывел уравнение интенсивности рассеянного света:

$$I = 24\pi I_0 \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 * \frac{vV^2}{\lambda^4},$$

где  $I$  – интенсивность света, рассеянного единицей объема золя;  $I_0$  – интенсивность падающего света;  $n_1, n_2$  – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды;  $v$  – частичная концентрация, то есть число частиц в единице объема;  $V$  – объем одной частицы;  $\lambda$  – длина световой волны.

Из уравнения Рэлея видно:

Интенсивность рассеянного света тем больше, чем больше различаются показатели преломления коллоидной частицы и среды (при равенстве показателей преломления рассеяние света может отсутствовать).

Интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна длине волны падающего света. Следовательно, чем короче длина волны падающего света, тем больше рассеяние. Таким образом, если на частицу будет падать белый свет, то наибольшее рассеяние будет испытывать синяя и фиолетовая части спектра, обладающие наименьшей длиной волны. Поэтому при боковом свечении дисперсные системы будут иметь голубоватую окраску и желтовато-красную- в проходящем свете.

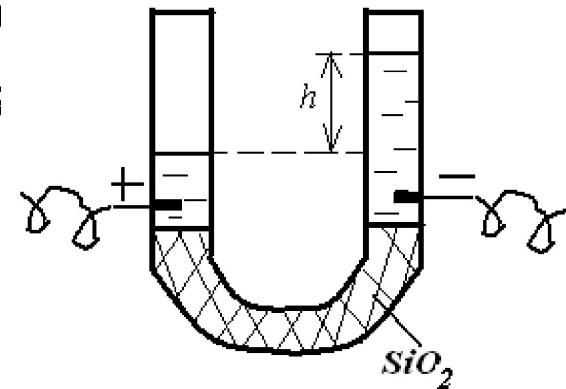


# Электрические свойства дисперсных систем.

## Электрокинетические явления.

Электрокинетические явления были открыты профессором Московского университета Ф.Ф.Рейсом в 1807 г. Рейс исследовал явление электролиза воды. Он заполнил нижнюю часть U-образной трубки толченым кварцем с целью разделения продуктов электролиза и заметил, что приложение внешнего напряжения к электродам приводит к перемещению воды в сторону отрицательного электрода, это явление было названо электроосмосом.

- Схема опыта Рейса по электроосмосу
- Электроосмос – явление перемещения жидкой дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы под действием электрического поля.

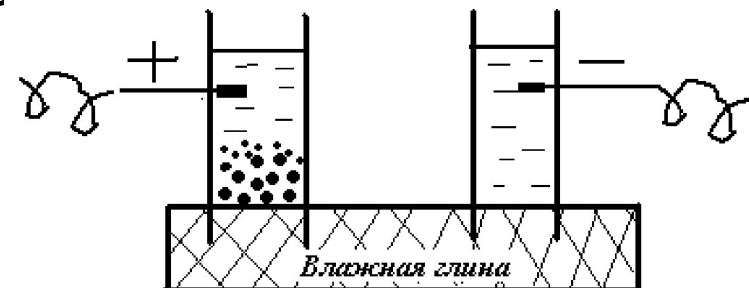


# Электрокинетические явления.

Во второй серии опытов Рейс погрузил во влажную глину две стеклянные трубки, наполненные водой, в трубки были введены электроды. После включения электрического тока наблюдалось движение отрывающихся частичек глины к положительному электроду. Это явление было названо электрофорезом.

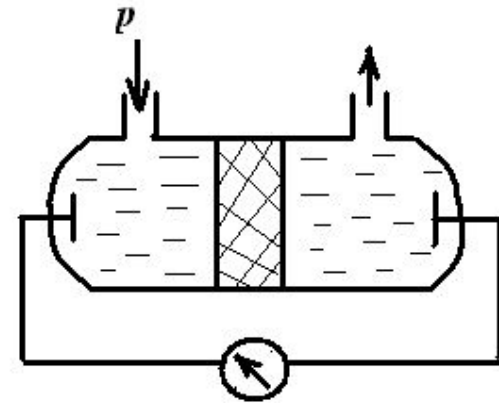
**Электрофорез** – явление перемещения дисперсной фазы относительно жидкой дисперсионной среды под действием электрического поля.

- Схема опыта Рейса по электрофорезу



# Электрокинетические явления.

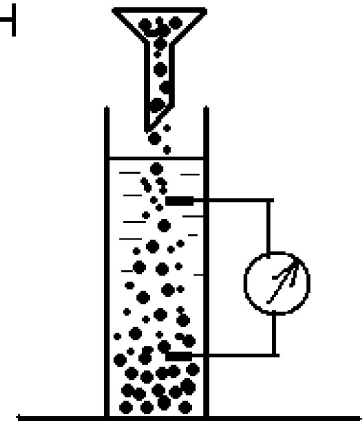
- Несколько позже были обнаружены явления, обратные по характеру. В 1859 году Квинке обнаружил, что при фильтрации воды через пористую диафрагму возникает разность потенциалов, пропорциональная давлению, под которым протекает жидкость. Это явление, обратное электроосмосу, было названо потенциалом течения



- **Потенциал течения** – возникновение разности потенциалов при движении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы.

## Электрокинетические явления.

- В 1879 г Дорном было открыто явление, обратное электрофорезу. При оседании частиц кварца в воде возникала разность потенциалов, возникающая между двумя электродами, расположенными на разной высоте. Это явление, обратное электрофорезу было названо потенциалом оседания (седимен



- ***Потенциал оседания (седиментации)*** – возникновение разности потенциалов при движении дисперсной фазы относительно дисперсионной среды.