

# **Коллоидные системы**

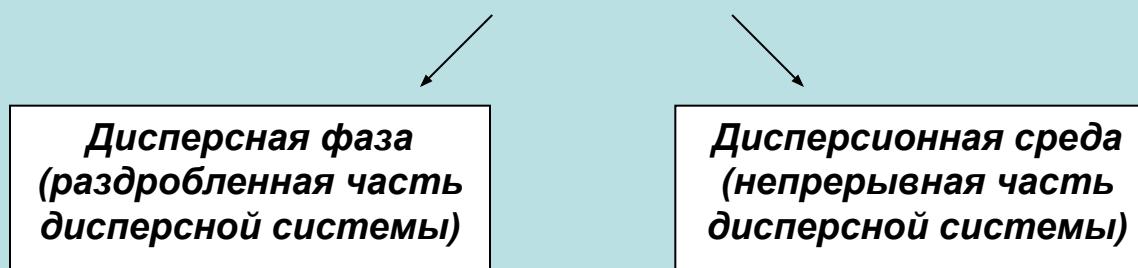
# Коллоидная химия

**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:  $D=1/a$ .

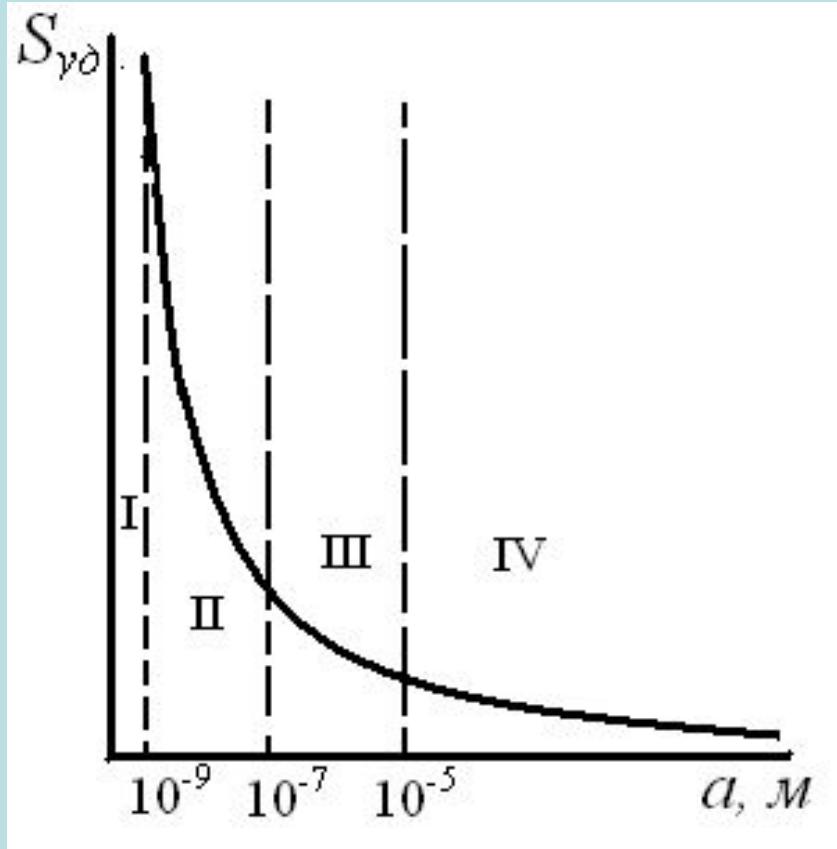
*Удельная поверхность ( $S_{y\partial}$ )* – межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема или массы дисперсной фазы:

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial\cdot\phi}}{\sum V_{\partial\cdot\phi}}$$

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial\cdot\phi}}{m_{\partial\cdot\phi}}$$

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  
(микрогетерогенные)

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

IV – грубодисперсные

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

## **Пример:**

Дисперсность частиц коллоидного золота  $10^8 \text{ м}^{-1}$ . 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:

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

# **Особенности коллоидных систем**

## **1. Избыточная поверхностная энергия $G^S$**

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

При увеличении дисперсности увеличивается удельная поверхность частиц дисперской 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 флюктуациями 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;**

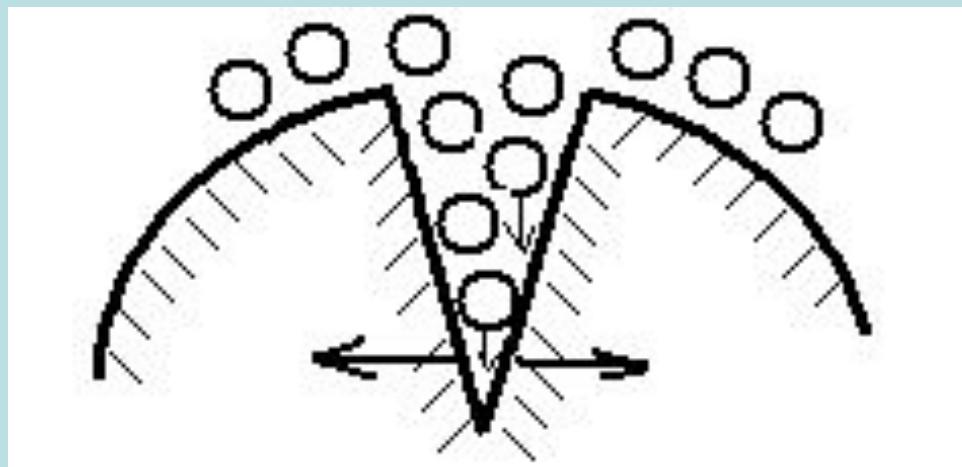
**химический состав и агрегатное состояние вещества не меняется;**

**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 **понизители твердости** (электролиты, эмульсии, ПАВ и др.)

Понизители 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

**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

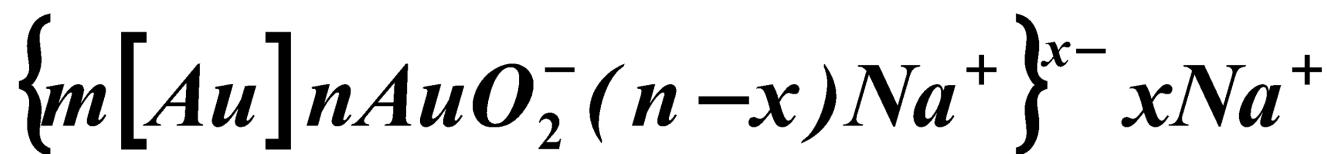
Методы основаны на образовании м.р.с. в результате протекания химических реакций.

1. *Реакции восстановления* (получение золей Au, Ag, Pt).

Восстановление аурата натрия формальдегидом.

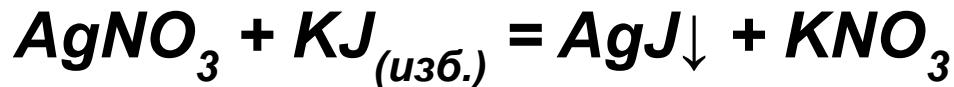


Строение мицеллы :

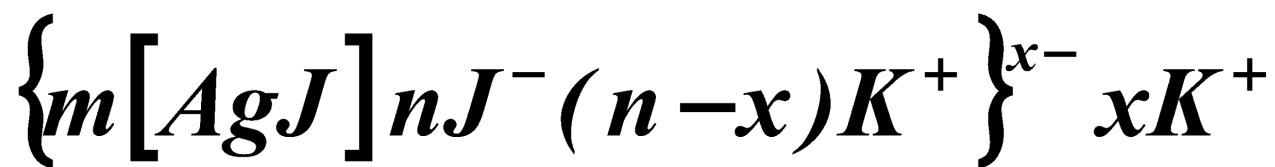


## **2. Реакции обмена.**

**Получение золя иодида серебра.**

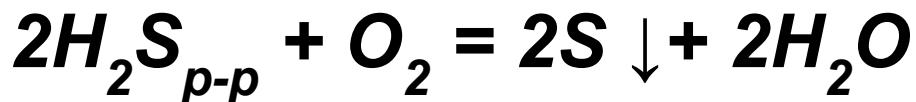


**Строение мицеллы:**

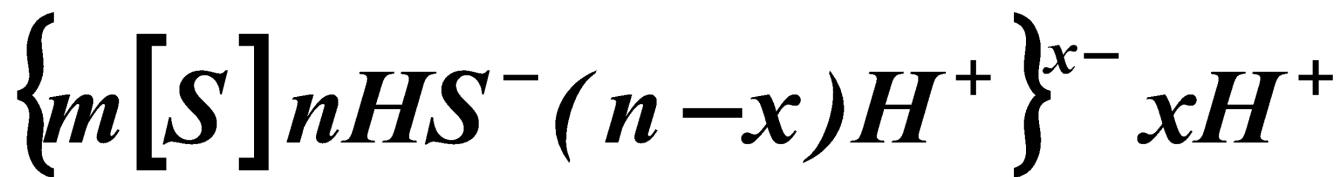


### **3. Реакции окисления**

**Образование золя серы.**



**Строение мицеллы:**

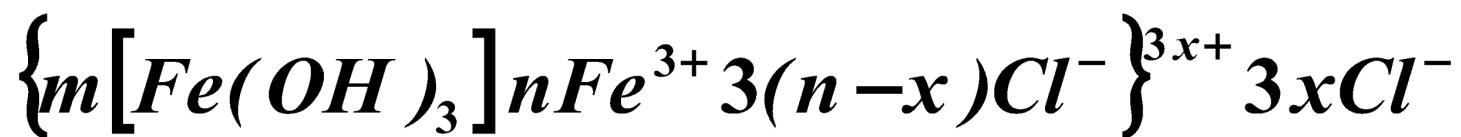


#### *4. Реакции гидролиза*

**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:** свежевыпавший 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 золей от низкомолекулярных примесей с помощью полупроницаемой мембранны.

**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**

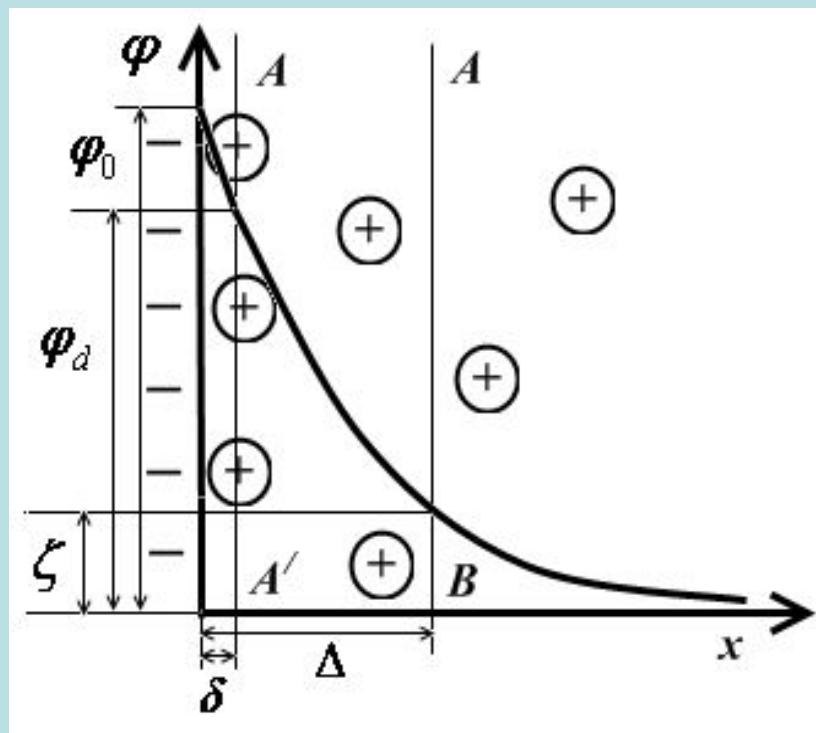
**Рубин** – коллоидный раствор  $Cr$  или  $Au$  в  $Al_2O_3$ ,

**Сапфир** - коллоидный раствор  $Ti$  в  $Al_2O_3$ ,

**Аметист** – коллоидный раствор  $Mn$  в  $SiO_2$ .

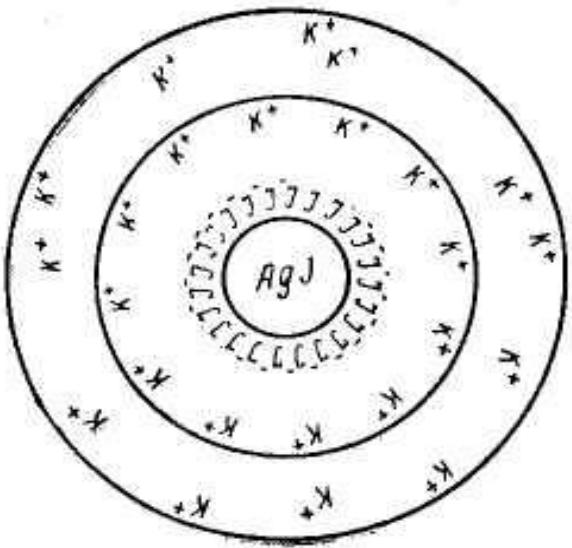
**2. Способность к электрофорезу** - явление перемещения частиц ДФ относительно неподвижной ДС по действием внешнего электрического поля.

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.

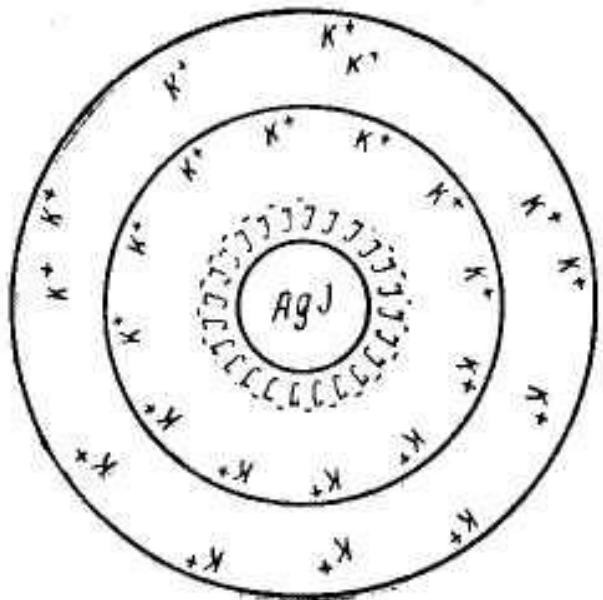
Внутренняя часть мицеллы – **агрегат**, состоящий из большого числа молекул или атомов м.р.с.

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.»

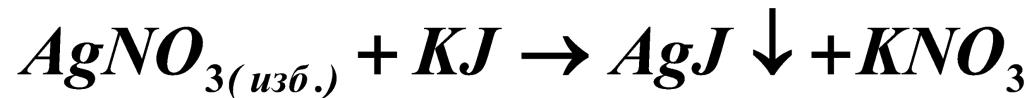


Агрегат вместе с ПОИ составляет ядро мицеллы. Заряженное ядро мицеллы, притягивает ПИ из раствора. Часть ПИ образует адсорбционный слой. Ядро с ПИ плотной части ДЭС образуют гранулу или коллоидную частицу. Знак заряда коллоидной частицы определяется знаком заряда ПОИ.

Коллоидную частицу окружают ПИ диффузной слоя – остальная часть ПИ, подвергающихся броуновскому движению и менееочно связанная с ядром.

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

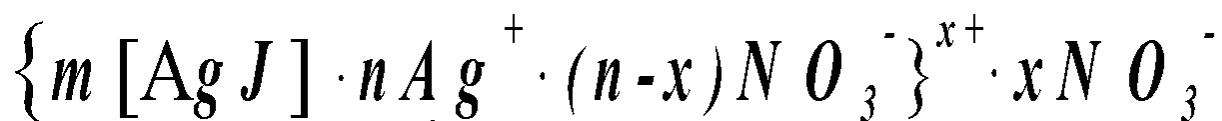
**Пример 1:**



$AgNO_3$  – электролит-стабилизатор



$Ag^+$  – ПОИ,       $NO_3^-$  – ПИ



à að áãà ò      i ï ò áí öè àë -  
à að áãà ò      i ï ðåä åë ýþ ù è å i ð ï ò è âî è î í û  
                      è î í û

ÿ ä ð î

à äñî ð áöè î í û é ñëî é

äèô ô óçí û é ñëî é

ê î èë î è äí à ÿ ÷ à ñò è ö à (äð àí óë à)

i è ö åëë à

## **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 ( $\gamma$ ,  $C_{kp}$ ) – наименьшая концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать коагуляцию золя**

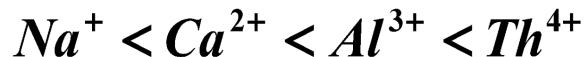
$$\gamma(C_{kp}) = \frac{V \cdot C}{W}$$

**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

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



→ возрастание коагулирующей способности →

## Пример решения задания

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

Электролит	$KCl$	$KNO_3$	$BaCl_2$	$Al(NO_3)_3$
$\gamma$ , 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 –  $Na^+$ .

