

# КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

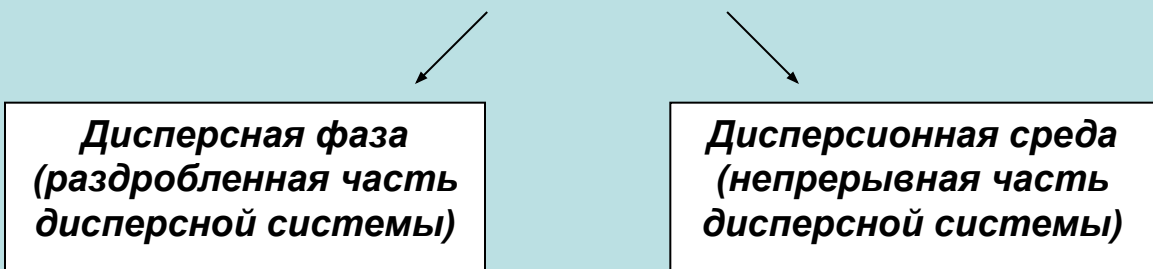
# Коллоидная химия

**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:  $D=1/a$ .

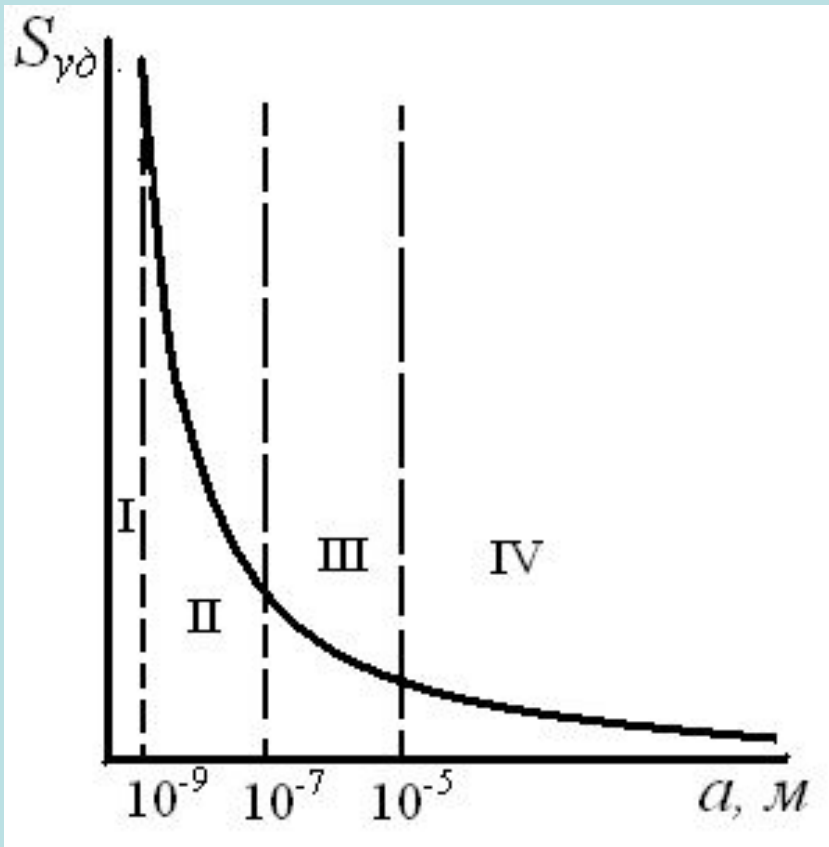
**Удельная поверхность ( $S_{y\partial}$ )** – межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема или массы дисперсной фазы:

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

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

|                              |                              |
|------------------------------|------------------------------|
| 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  $10^8 \text{ м}^{-1}$ . 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:

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

# 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*

| <b>ДФ</b>           | <b>ДС</b>           | <b>Обозначение</b> | <b>Примеры</b>   |
|---------------------|---------------------|--------------------|--|
| <b>Твердая</b>      | <b>Газообразная</b> | <b>Т/Г</b>         | <b>Аэрозоли (пыль, дым, смог )</b>   |
|                     | <b>Жидкая</b>       | <b>Т/Ж</b>         | <b>Золи (золи металлов в воде, взвеси в природных водах – ВД), суспензии - ГД</b>          |
|                     | <b>Твердая</b>      | <b>Т/Т</b>         | <b>Твердые коллоидные растворы (бетон, сплавы, цветные стекла, минералы – самоцветы)</b>   |
| <b>Жидкая</b>       | <b>Газообразная</b> | <b>Ж/Г</b>         | <b>Аэрозоли (туман, облака)</b>  |
|                     | <b>Жидкая</b>       | <b>Ж/Ж</b>         | <b>Эмульсии (молоко, сырая нефть, крема)</b>   |
|                     | <b>Твердая</b>      | <b>Ж/Т</b>         | <b>Жидкость в пористых телах (адсорбенты, почвы)</b>                                       |
| <b>Газообразная</b> | <b>Газообразная</b> | <b>Г/Г</b>         | <b>Системы с флуктуациями плотности (атмосфера)</b>  |
|                     | <b>Жидкая</b>       | <b>Г/Ж</b>         | <b>Газовые эмульсии, пены</b>  |
|                     | <b>Твердая</b>      | <b>Г/Т</b>         | <b>Пористые и капиллярные тела (адсорбенты, катализаторы, пемза, активированный уголь)</b> |



# ***Получение дисперсных систем***

## ***Диспергационные методы***

**измельчение крупных образцов вещества до частиц дисперсных размеров;**

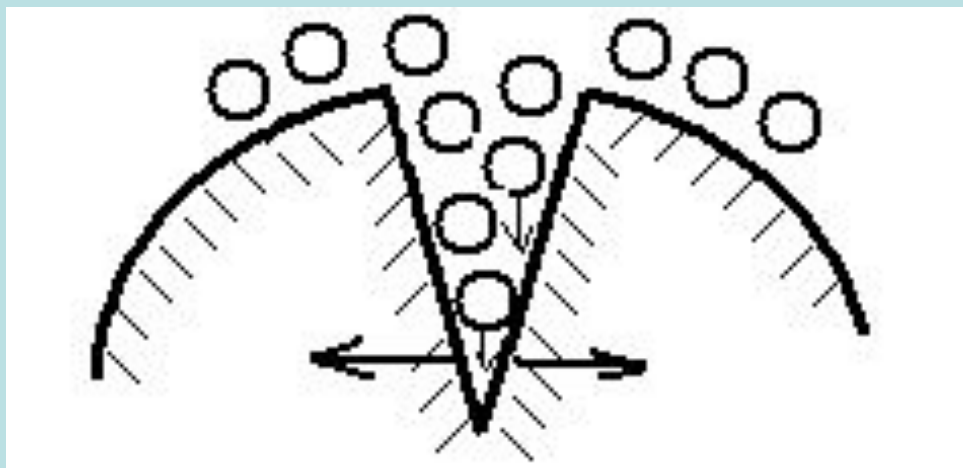
**химический состав и агрегатное состояние вещества не меняется;**

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

***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

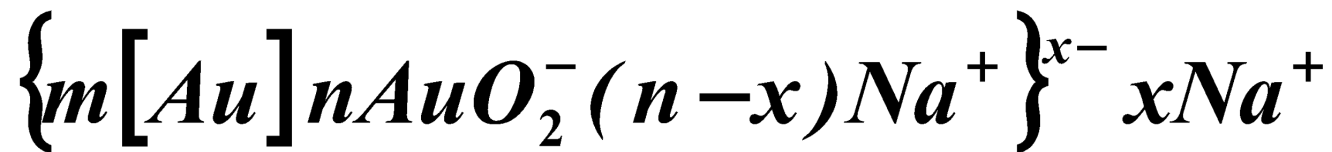
Методы основаны на образовании м.р.с. в результате протекания химических реакций.

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

Восстановление аурата натрия формальдегидом.

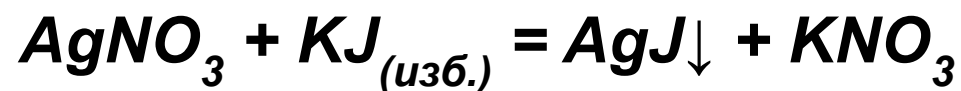


Строение мицеллы :

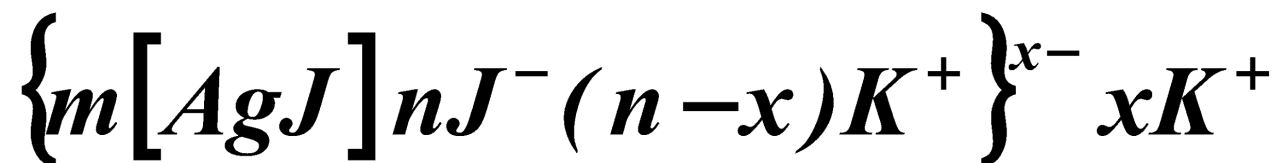


## 2. Реакции обмена.

Получение золя иодида серебра.

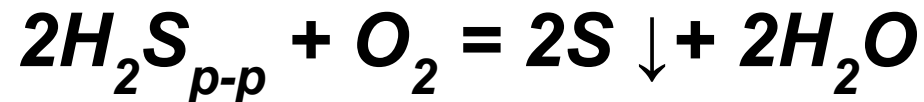


Строение мицеллы:

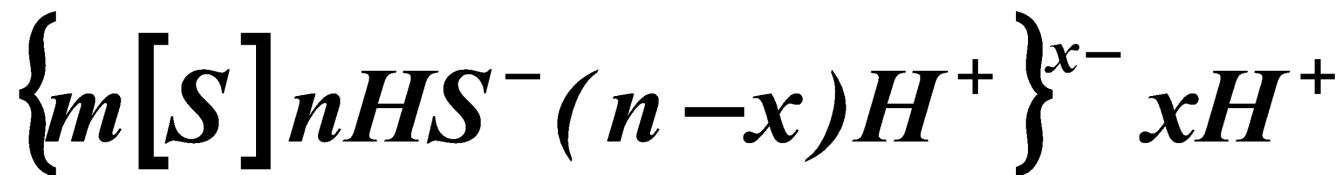


### 3. Реакции окисления

Образование золя серы.



Строение мицеллы:



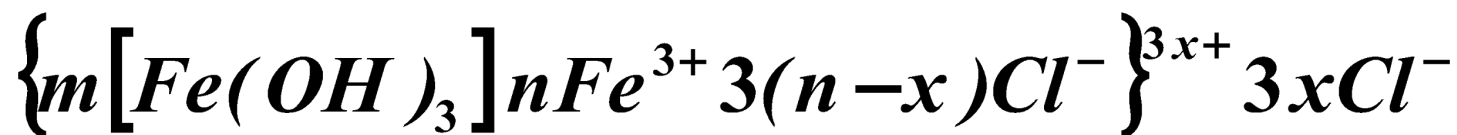


#### 4. Реакции гидролиза

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**

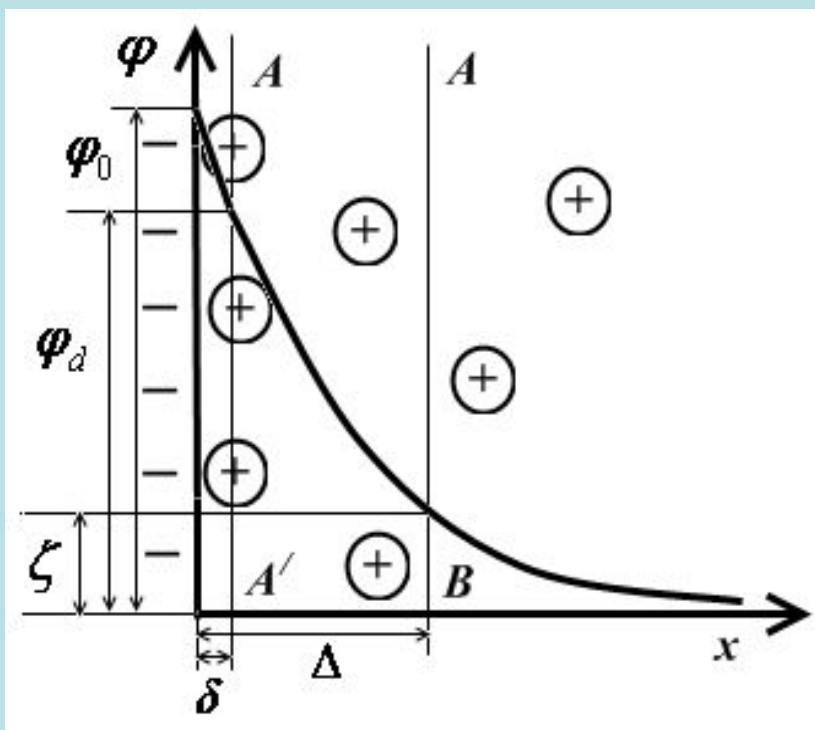
**Рубин** – коллоидный раствор *Cr* или *Au* в  $Al_2O_3$ ,

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

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

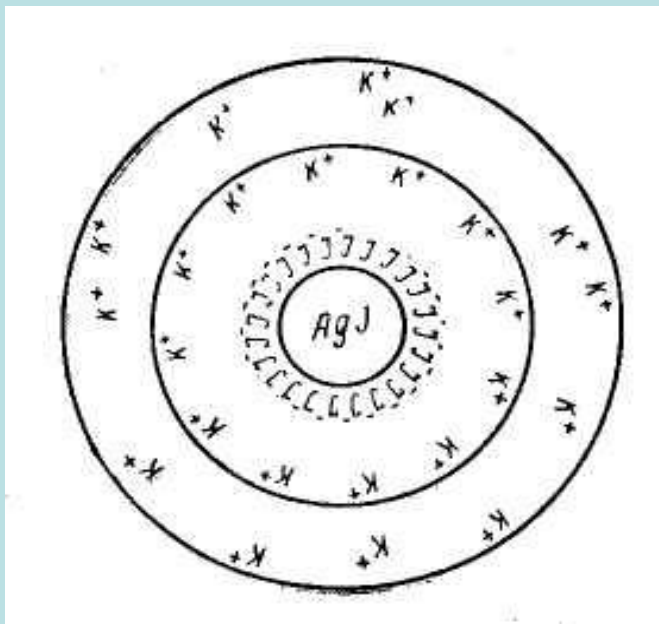
**2. Способность к электрофорезу** - явление перемещения частиц ДФ относительно неподвижной ДС по действию внешнего электрического поля.

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.

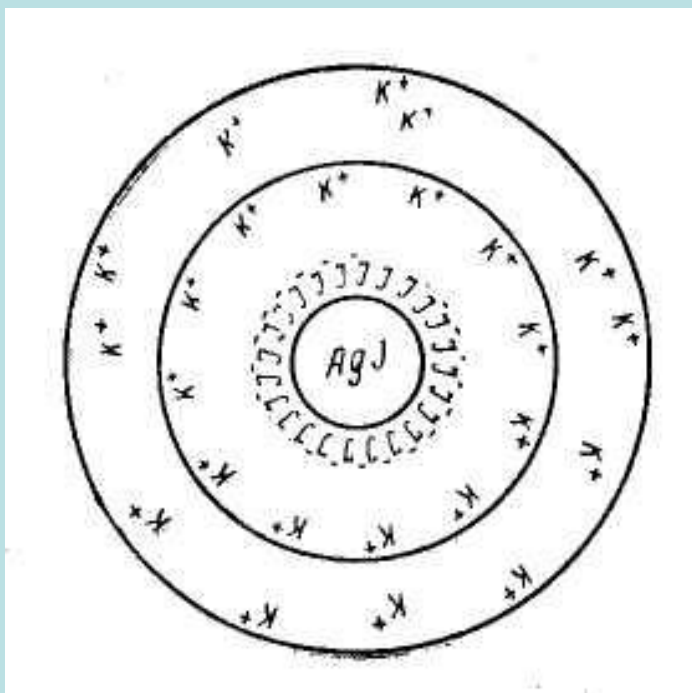
Внутренняя часть мицеллы – **агрегат**, состоящий из большого числа молекул или атомов м.р.с.

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.»

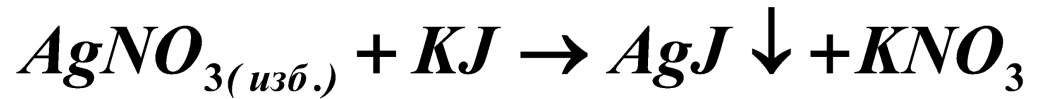


Агрегат вместе с ПОИ составляет ядро мицеллы. Заряженное ядро мицеллы, притягивает ПИ из раствора. Часть ПИ образует адсорбционный слой. Ядро с ПИ плотной части ДЭС образуют гранулу или коллоидную частицу. Знак заряда коллоидной частицы определяется знаком заряда ПОИ.

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.

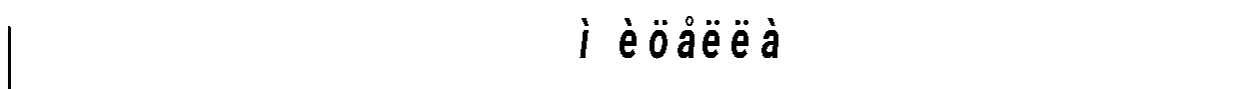
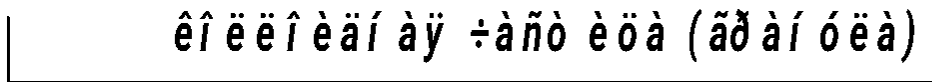
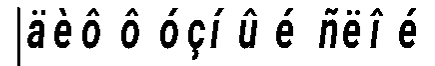
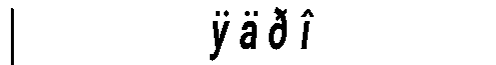
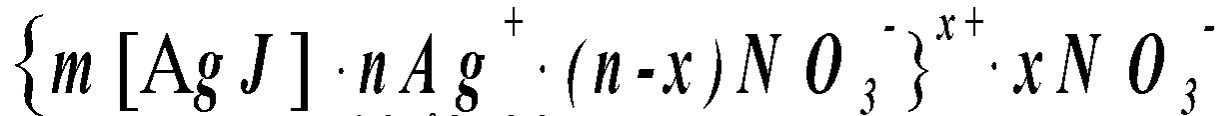
Пример 1:



$AgNO_3$  – 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

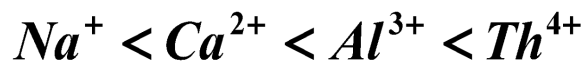
$$\gamma(C_{кр}) = \frac{V \cdot C}{W}$$

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

