

ЧАСТЬ II КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Введение

Коллоидная химия – это наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях. Она изучает физико-химические свойства высокодисперсных систем и растворов высокомолекулярных соединений.

Дисперсная система (ДС) – это система, в которой хотя бы одно вещество находится в диспергированном (раздробленном) состоянии.

Дисперсная фаза (ДФ)– это то, что находится в диспергированном состоянии.

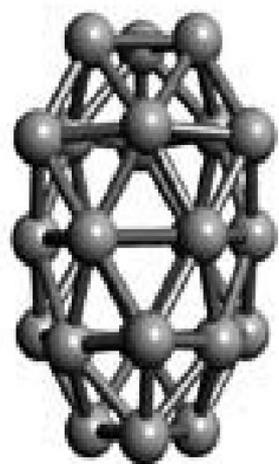
Дисперсионная среда – это сплошная однородная среда, в объеме которой распределена дисперсная фаза.

Для ДС характерно:

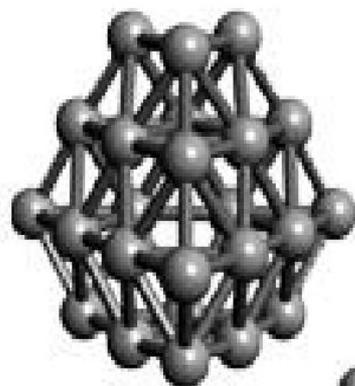
- 1) наличие высокоразвитой поверхности частиц ДФ, что является причиной появления в ДС избыточной свободной поверхностной энергии (ΔG_s) и связанной с ней различных *поверхностных явлений*;

Поперечный размер,	Удельная поверхность, кв.м / кг
Монолит (0,1 м)	0,04
1 мм	4,0
10 мкм	400,0
0,1 мкм	40000,0

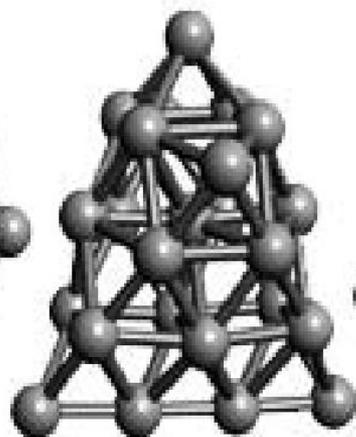
- 2) возникновение в ДС размерных (масштабных) эффектов, которые проявляются в виде значительного отличия их свойств от подобных свойств макроскопических тел.



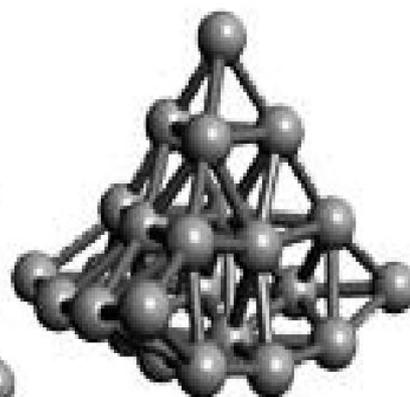
a



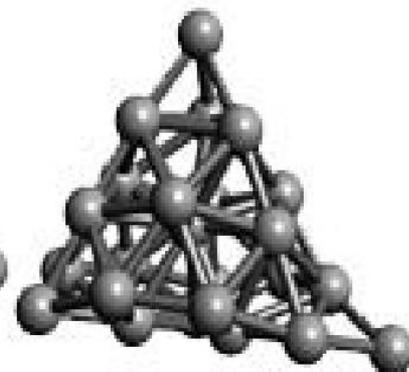
б



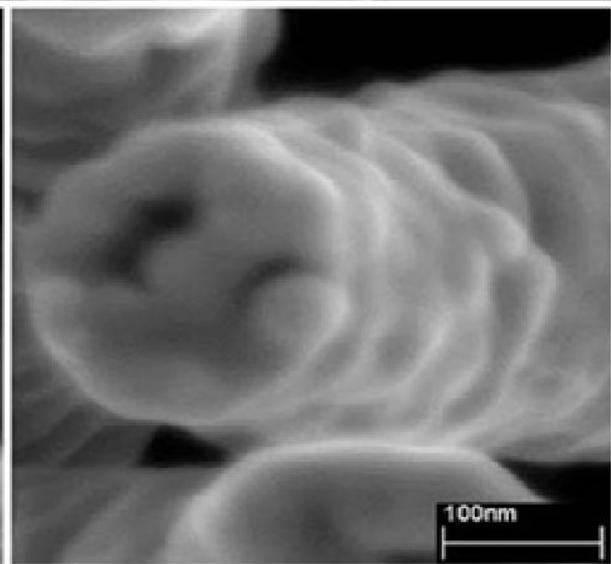
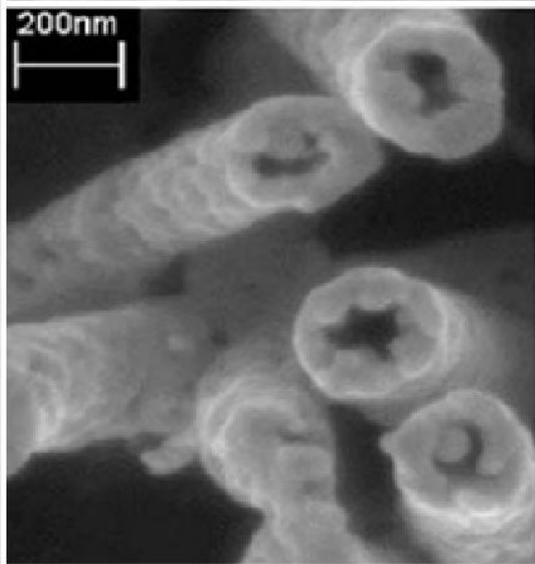
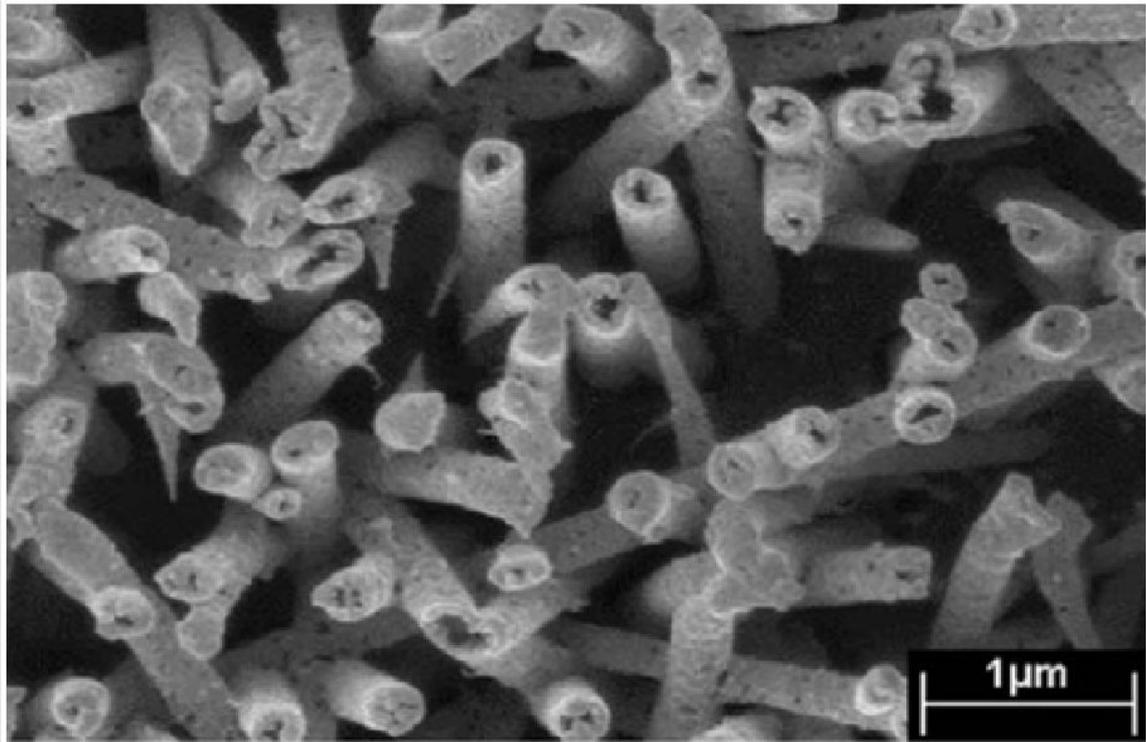
в



г



д

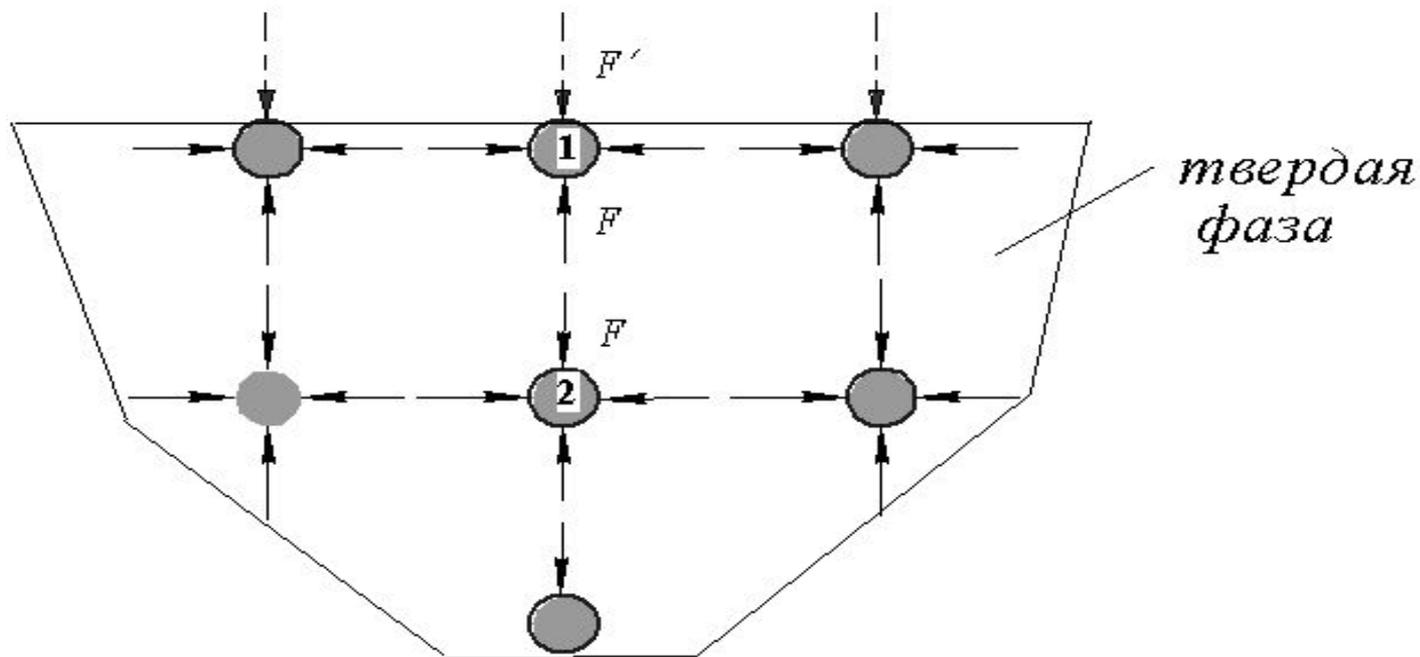


6 ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Поверхностные явления – это физико-химические явления, которые обусловлены особыми (по сравнению с объемными) свойствами поверхностных слоев жидкостей и твердых тел.

6.1 Поверхностная энергия дисперсных систем

газ



$$dG_s = \left(\frac{\partial G_s}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial G_s}{\partial p}\right) dp + \left(\frac{\partial G_s}{\partial s}\right) ds + \sum \left(\frac{\partial G_s}{\partial n_i}\right) dn_i + \left(\frac{\partial G_s}{\partial q}\right) dq$$

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для поверхности

$$dG_s = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum (\mu_i dn_i) + \varphi dq$$

$$\sigma = \left(\frac{\partial G_s}{\partial s}\right)_{T,p,q,n_i}$$

При постоянстве температуры, давления, величины заряда поверхности и число молей адсорбированного вещества поверхностное натяжение σ представляет собой удельную свободную поверхностную энергию.

На величину σ влияют:

- химическая природа веществ.
- температура
- природа граничащих фаз
- кривизна поверхности жидкости
- наличие примесей
- заряд поверхности

$$\sigma_T = \sigma_0 + \alpha \cdot \Delta T$$

$$\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2$$

$$\sigma_r = Kr$$

$$-\frac{d\sigma}{d\varphi} = q_s$$

6.2 Классификация поверхностных явлений

А. Для самопроизвольных поверхностных явлений $\Delta G_s < 0$

$$\Delta G_s = \sigma \cdot \Delta s$$

1. За счет уменьшения σ происходят поверхностные явления:
- 1) адсорбция;
 - 2) адгезия (прилипание);
 - 3) смачивание;
 - 4) гетерогенное образование зародышей новой фазы;
 - 5) коагуляция;
 - 6) электроповерхностные явления;
 - 7) образование различной огранки кристаллов.

2. За счет уменьшения площади поверхности ($\Delta s < 0$) идут:

- 1) *капиллярные явления;*
- 2) *коалесценция;*
- 3) *спекание частиц ДФ в порошках;*
- 4) *собирательная рекристаллизация;*
- 5) *изотермическая перегонка.*

Б. Для несамопроизвольных поверхностных явлений $\Delta G_s > 0$.

Закономерности их изучает *физико-химическая механика.*

- 1) *эффект Ребиндера;*
- 2) *эффект Иоффе;*
- 3) *механохимические реакции .*

Литература: Химическая энциклопедия. т.3, с.590, 1992.

6.3 Адсорбция

Основные понятия: сорбция, адсорбция, адсорбент, адсорбат, адсорбтив, абсорбция, хемосорбция.

Силы, вызывающие адсорбцию:

- 1) *межмолекулярные силы (силы ван-дер-ваальса):*
 - *ориентационные, индукционные, дисперсионные;*
- 2) *образование водородной связи;*
- 3) *образование химической связи.*

Особенности адсорбционных процессов:

- *самопроизвольность ($\Delta G < 0$);*
- *экзотермичность ($\Delta H < 0$);*
- *обратимость; процесс обратный адсорбции называется десорбцией;*
- *высокая скорость из-за низкой энергии активации;*
- *специфичность (избирательность).*

Классификация адсорбции по природе граничащих фаз:

- на границе «газ-жидкость»;
- на границе «газ-твердое тело»;
- на границе «жидкость-твердое тело».

Параметры адсорбции:

1) *абсолютная адсорбция (A)*

$$A = \frac{n}{S} \quad [A] = \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2}$$

2) *удельная адсорбция (a)*

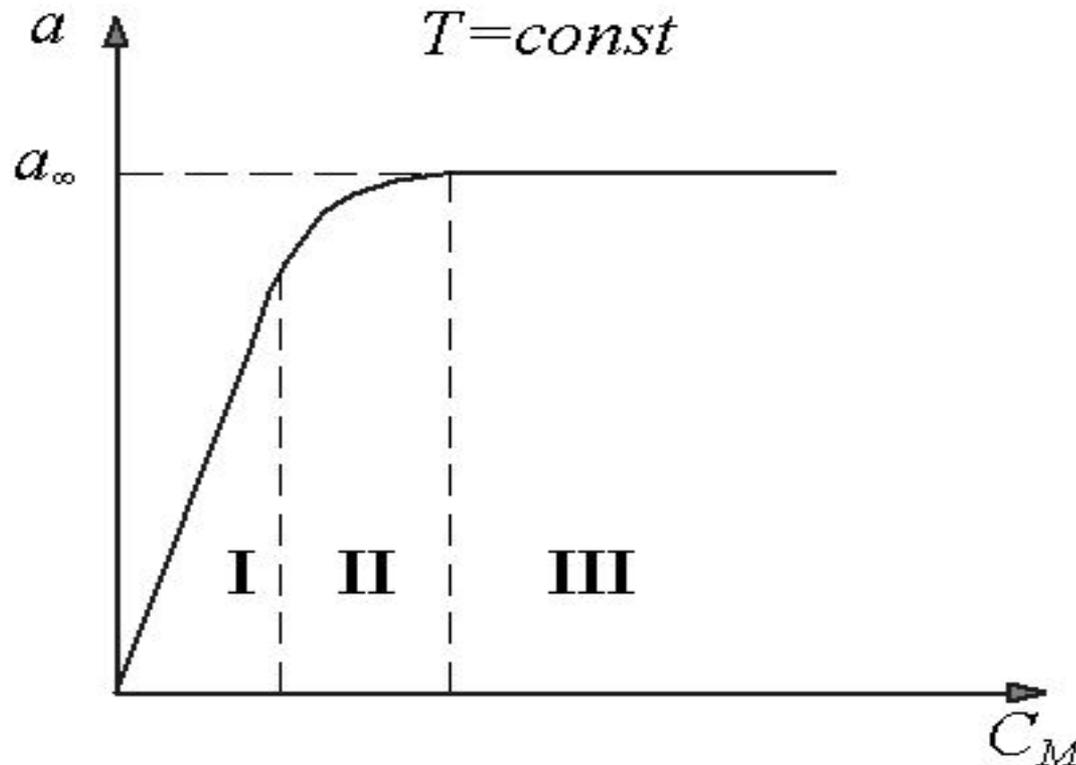
$$a = \frac{n}{m} \quad \text{или} \quad a = \frac{n}{V} \quad [a] = \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \quad \text{или} \quad [a] = \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}$$

3) *избыточная (гиббсовская адсорбция)*

$$\Gamma = C_n - C_\phi \quad [\Gamma] = \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2}$$

Количественное описание адсорбции.

Изотерма адсорбции

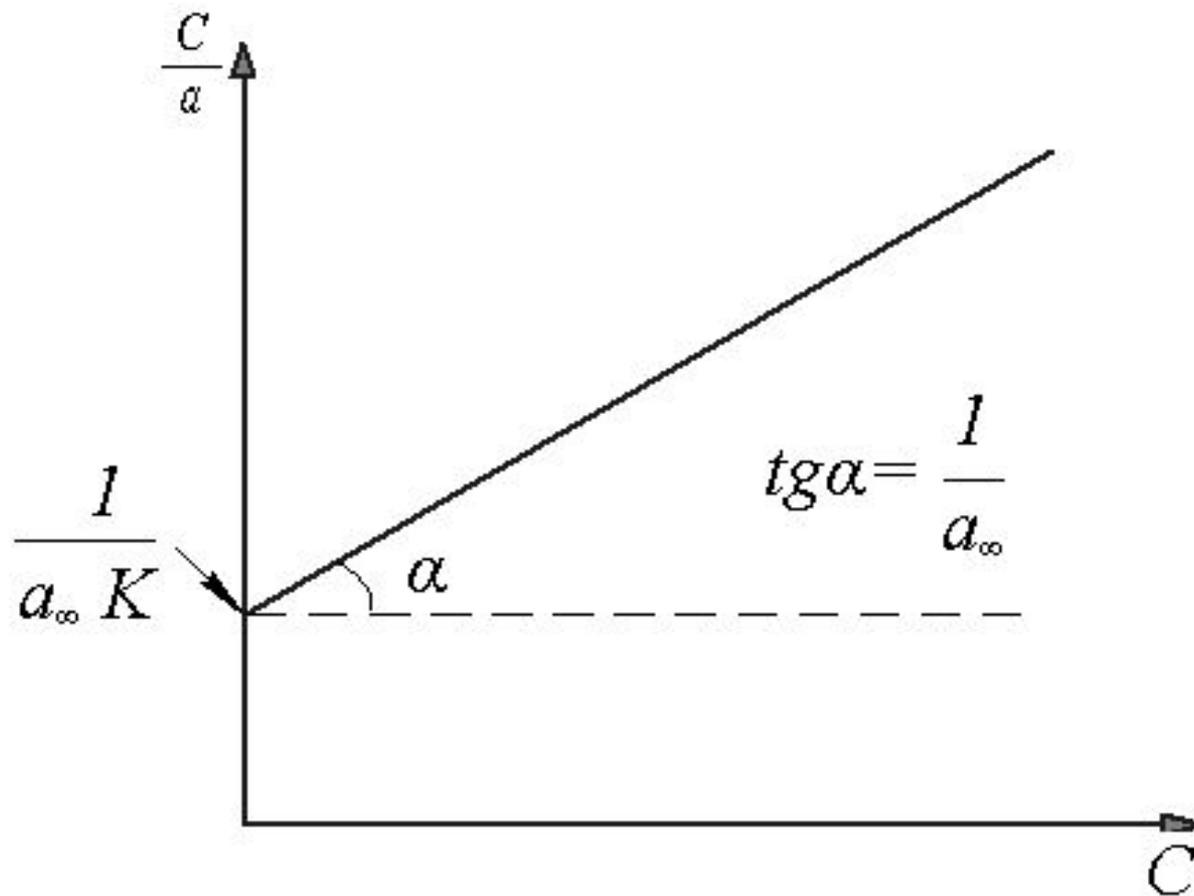


Уравнение изотермы адсорбции – это уравнение, которое описывает изотерму адсорбции

1. Уравнение Ленгмюра

$$a = a_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}$$

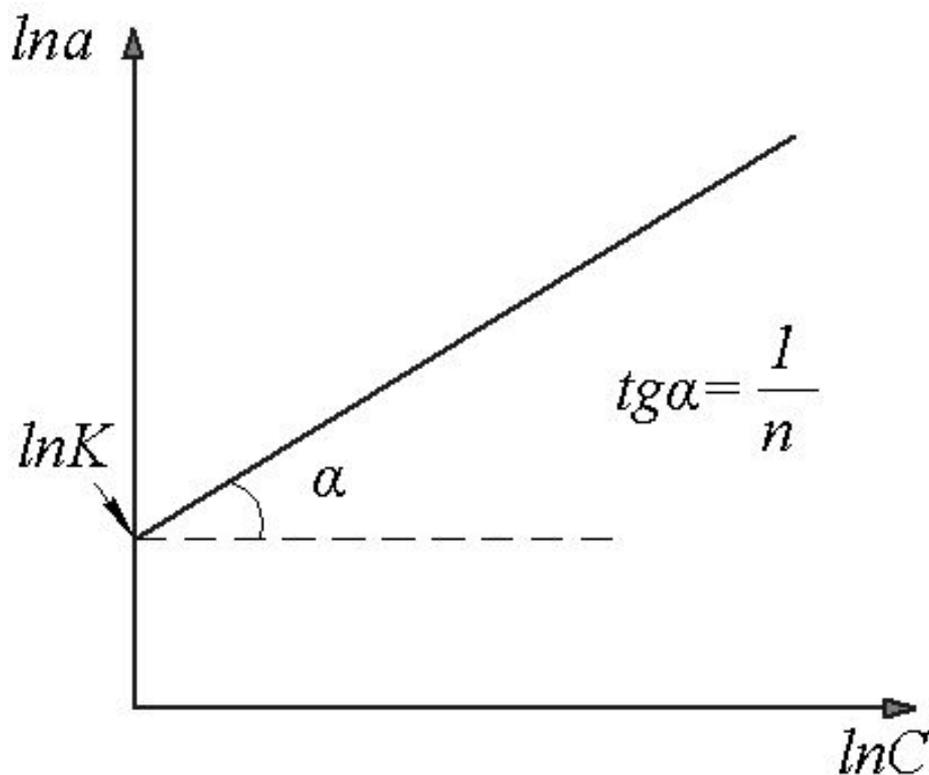
$$\frac{C}{a} = \frac{1}{a_{\infty} K} + \frac{1}{a_{\infty}} C$$



2. Уравнение Фрейндлиха

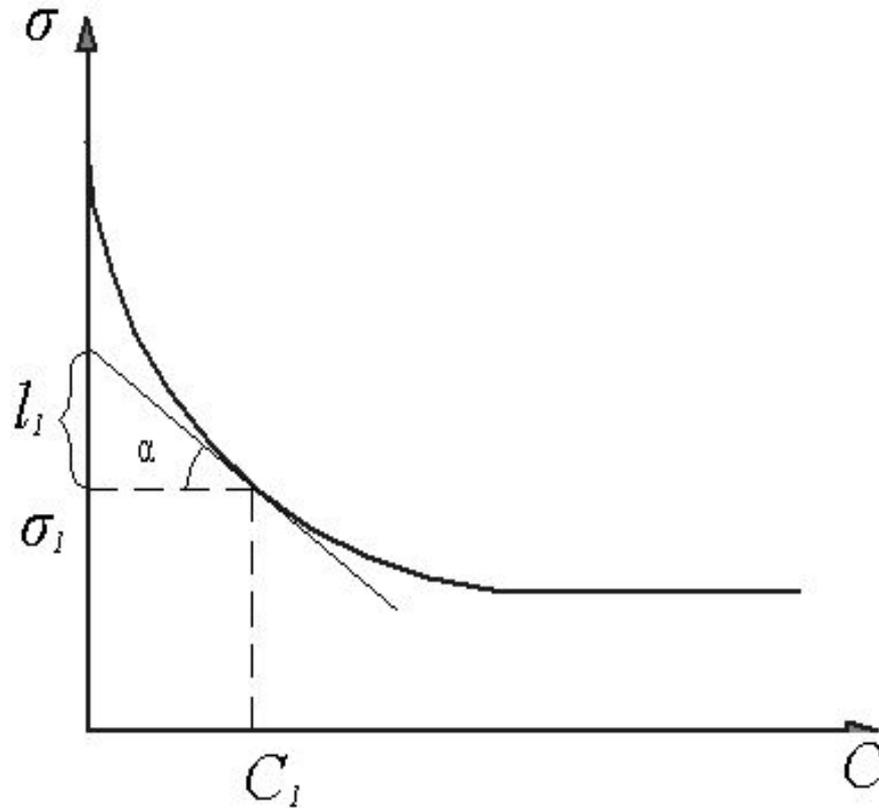
$$a = K C^{\frac{1}{n}}$$

$$\ln a = \ln K + \frac{1}{n} \ln C$$



3. Уравнение Гиббса

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$$



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{l_1}{C_1} = -\frac{d\sigma}{dC}$$

$$\Gamma_1 = \frac{C_1}{RT} \cdot \frac{l_1}{C_1} = \frac{l_1}{RT}$$

$$\Gamma_i = \frac{l_i}{RT}$$

$$\Gamma = f(C)$$

6.3.1 Адсорбция на границе «газ-твёрдое тело»

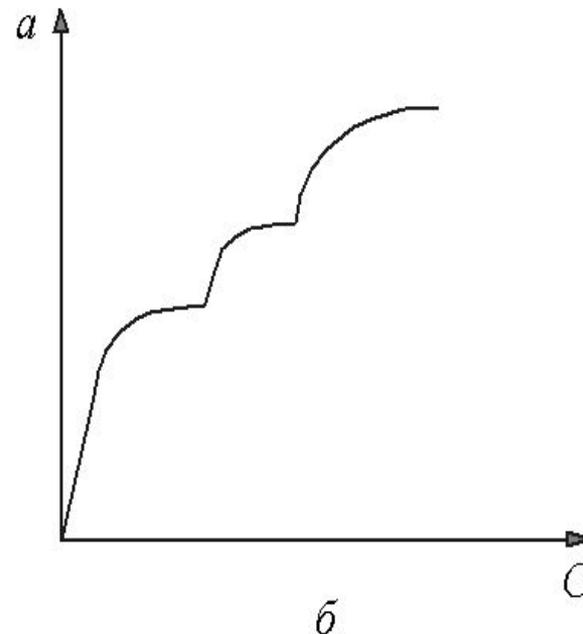
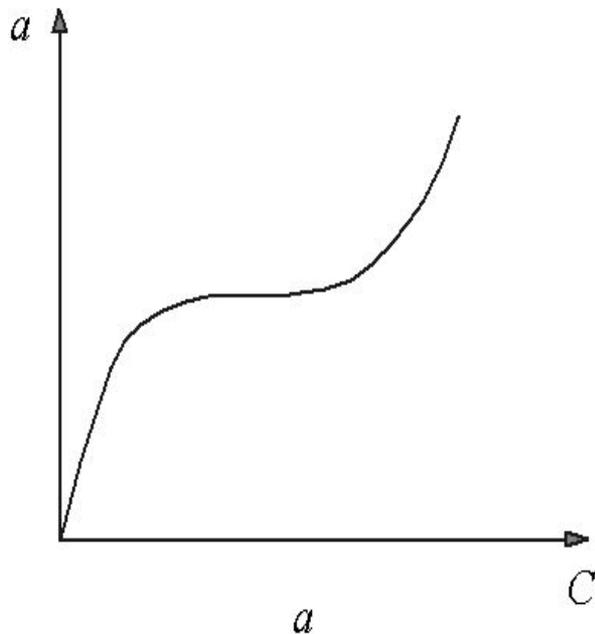
Мономолекулярная адсорбция.

$$a = a_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}$$

$$a = Kp^{\frac{1}{n}}$$

$$S_{\text{уд}} = a_{\infty} s_1 N_A$$

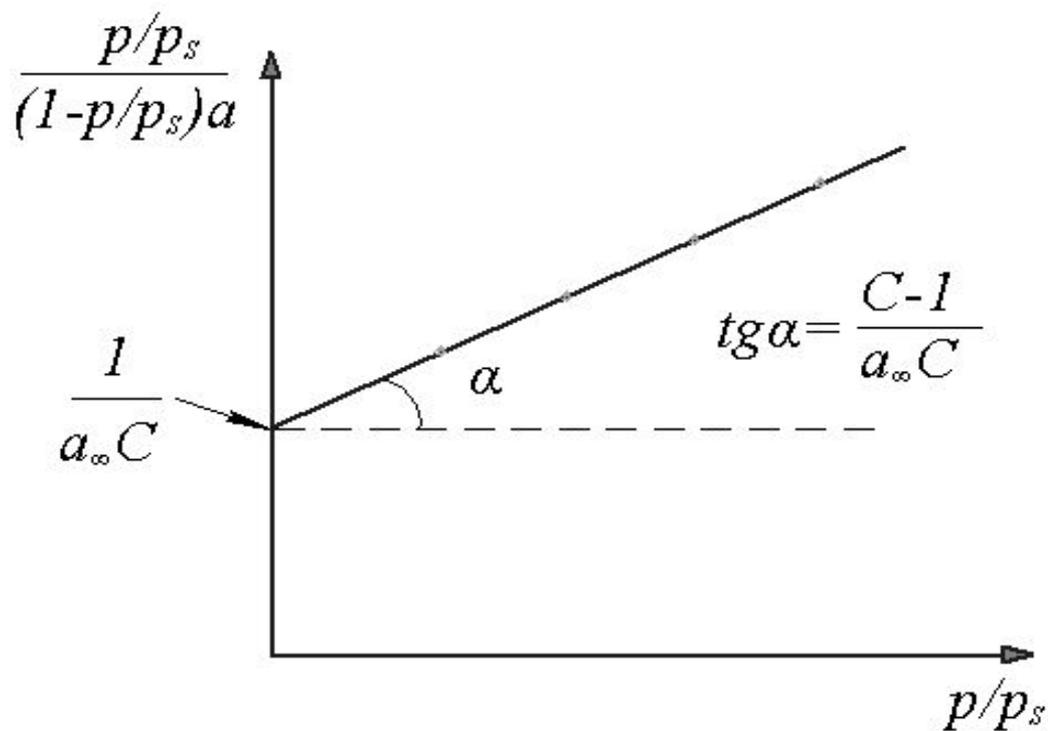
Полимолекулярная адсорбция.



Теория БЭТ (авторы С.Брунауэр, П.Эммет и Е.Теллер)

$$a = \frac{a_{\infty} C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}\right]}$$

$$\frac{p/p_s}{a(1 - p/p_s)} = \frac{1}{a_{\infty} C} + \frac{C - 1}{a_{\infty} C} \cdot \frac{p}{p_s}$$



6.3.3 Адсорбция на границе «жидкость-твердое тело»

Различают 2 вида адсорбции:

- *молекулярная* – адсорбатом являются молекулы неэлектролита и растворителя;
- *ионная* – адсорбатом является один из ионов раствора электролита.

Молекулярная адсорбция.

На активных центрах преимущественно адсорбируется тот компонент раствора, у которого теплота смачивания поверхности адсорбента выше.

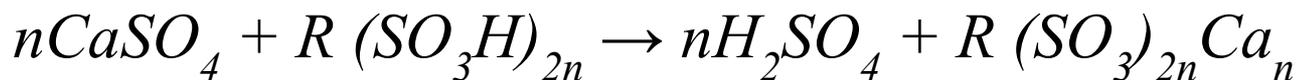
Ионная адсорбция:

- *эквивалентная адсорбция;*
- *обменная адсорбция;*
- *специфическая адсорбция.*

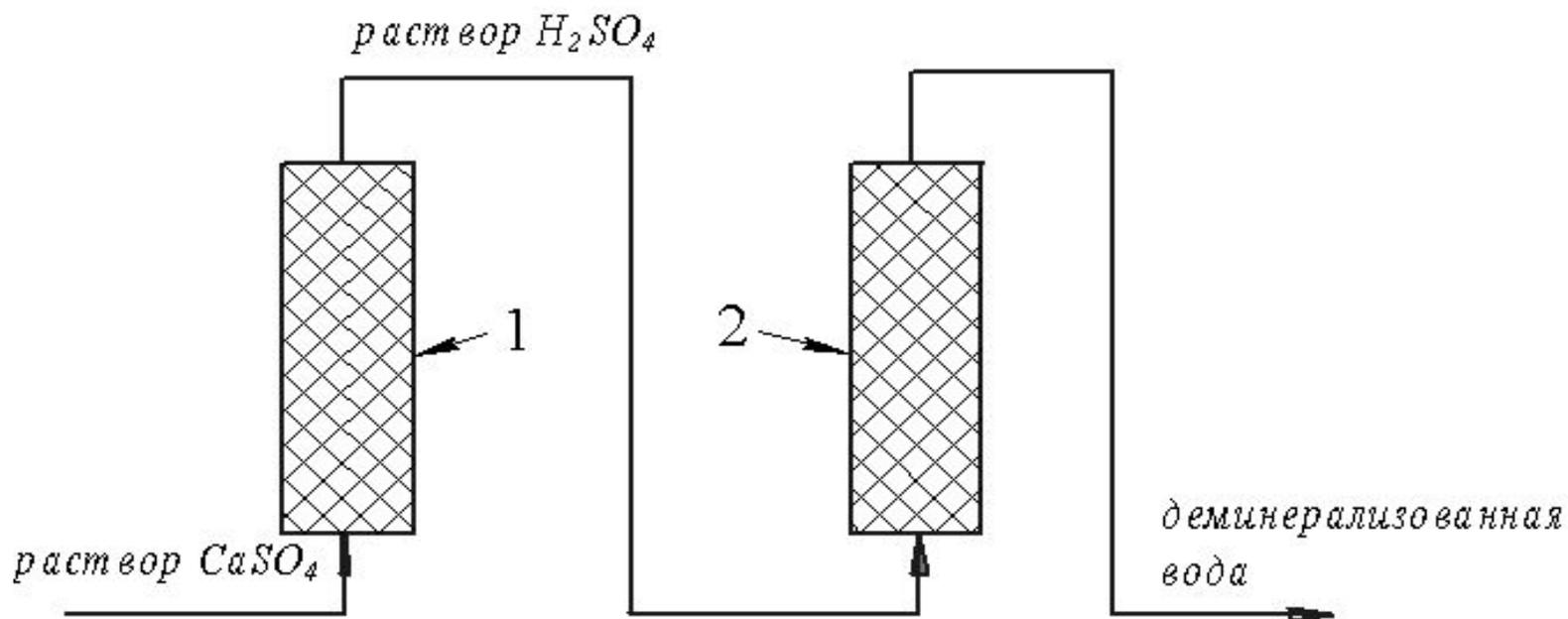
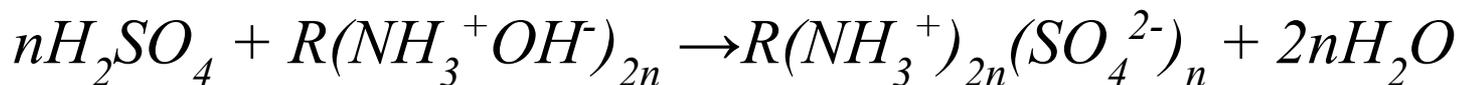
Уравнение Никольского:

$$\frac{z_1 \sqrt{a_1}}{z_2 \sqrt{a_2}} = K \frac{z_1 \sqrt{C_1}}{z_2 \sqrt{C_2}}$$

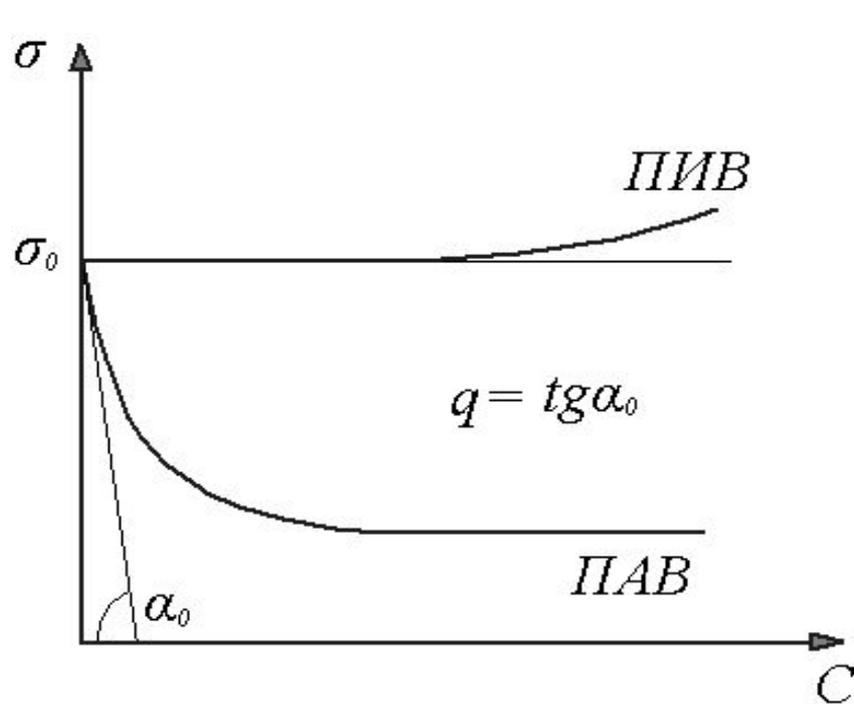
Катионит (КУ-1 ... КУ-9 и другие)



Анионит (АВ-15 ... АВ-20 и другие)



6.3.2 Адсорбция на границе «газ-жидкость»



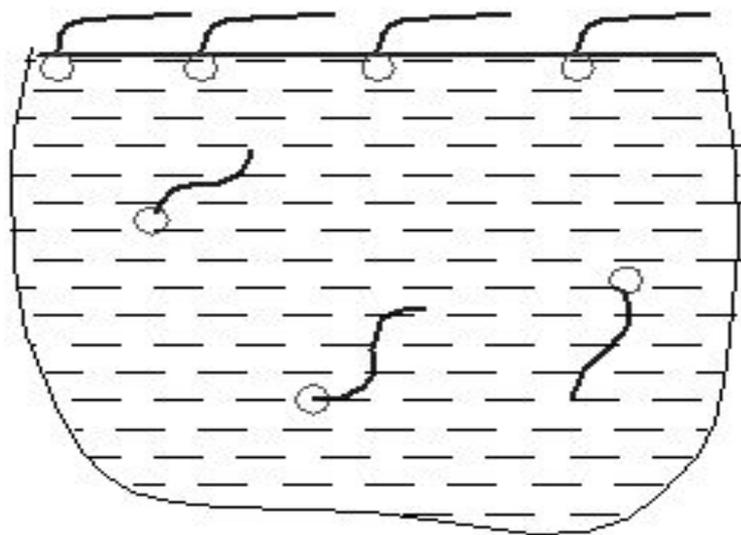
$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$$

$$q = \lim_{C \rightarrow 0} \left(-\frac{d\sigma}{dC} \right) = \operatorname{tg} \alpha_0$$

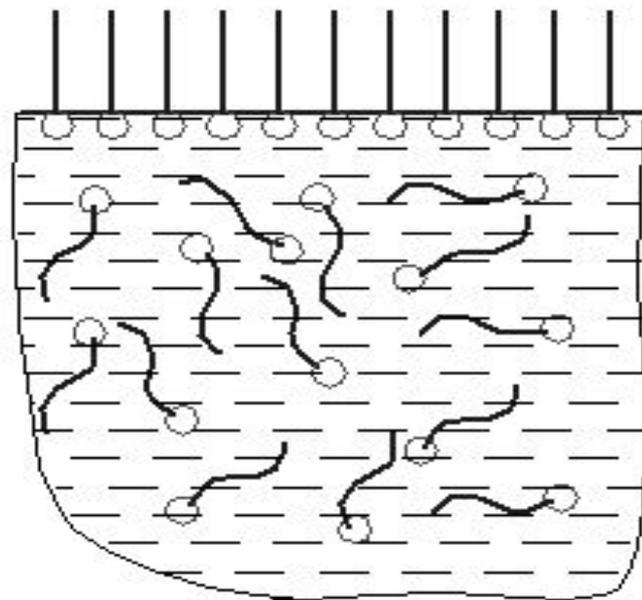
*Правило Дюкло-Траубе (Д.Дюкло, 1878 г; И.Траубе, 1884 г):
при удлинении углеводородного радикала ПАВ на CH_2 -группу
поверхностная активность q увеличивается в 3...3,5 раза.*

Уравнение Шишковского (Б.Шишковский, 1908 г.),

$$\sigma_0 - \sigma = A_{\infty} RT \ln(1 + KC)$$



a



б