

Некоторые аспекты
физической и коллоидной
ХИМИИ

Полярность и поляризуемость связи. Момент диполя молекулы.

Молекулы, состоящие из одинаковых атомов, или многоатомные молекулы, характеризующиеся симметричностью строения (H_2 , O_2 , CO_2 , CS_2 , C_6H_6 и др.) отличаются также симметричностью распределения электронной плотности, и следовательно *неполярны*.

Полярность и поляризуемость связи. Момент диполя молекулы.

В остальных молекулах распределение электронной плотности в той или иной степени несимметричны и следовательно молекулы в целом *полярны*.

В полярных молекулах электрические центры тяжести положительных зарядов ядер и отрицательных зарядов электронов не совпадают.

В молекулах возникает постоянный электрический диполь.

Полярность и поляризуемость связи. Момент диполя молекулы.

Электрический диполь – это система двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов g^+ и g^- , разделенных расстоянием l , называемым длиной диполя.

Вектор, направленный от отрицательного к положительному полюсу называют вектором электрического момента диполя μ .

$$\mu = g \cdot l$$

Полярность и поляризуемость связи. Момент диполя молекулы.

Вектор электрического момента диполя μ выражают в кулон-метрах или дебаях ($1\text{Д}=3,33564 \cdot 10^{-30}\text{ Кл}\cdot\text{м}$).

Взаимодействие молекул с электрическим полем зависит от величины и направления вектора электрического момента диполя.

Момент диполя определяют экспериментально, измеряя диэлектрическую проницаемость ϵ вещества при различных температурах.

Полярность и поляризуемость связи. Момент диполя молекулы.

Диэлектрическая проницаемость ϵ вещества – это величина, характеризующая степень уменьшения напряженности электрического поля веществом по сравнению с вакуумом.

Если вещество поместить во внешнее электрическое поле, создаваемое конденсатором, то емкость конденсатора возрастает в ϵ раз.

Полярность и поляризуемость связи. Момент диполя молекулы.

Под влиянием электрического поля происходит не только ориентация молекул полярного вещества по направлению поля, но и возникновение дополнительного – наведенного (индуцированного) момента диполя $\mu_{инд}$ за счёт смещения электронов и частично ядер.

Для не очень сильных полей

$$\mu_{инд} = \alpha \cdot E$$

где E – напряженность поля, в котором находится частица; α – коэффициент пропорциональности

Полярность и поляризуемость связи. Момент диполя молекулы.

Коэффициент пропорциональности α – называют *деформационной поляризуемостью молекул*. *Поляризуемость* – это способность атомов и молекул приобретать момент диполя в электрическом поле. Чем больше значение α тем больше молекул поддаётся деформации. Наведенный момент диполя сразу же исчезает, как только поле снимается.

Различают несколько видов поляризуемости.

Полярность и поляризуемость связи. Момент диполя молекулы.

Электронная поляризуемость $\alpha_{эл}$ обусловлена смещением электронных орбиталей относительно атомных ядер во внешнем электрическом поле.

Атомная поляризуемость $\alpha_{ат}$ - смещением атомов разного типа в молекулах (её величина очень мала).

Ориентационная поляризуемость $\alpha_{ор}$ – стремление молекулы ориентировать свой постоянный диполь в направлениях силовых линий поля.

Полярность и поляризуемость связи. Момент диполя молекулы.

Таким образом полная поляризуемость полярных молекул

$$\alpha = \alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ор}}$$

Поляризуемость молекул связана с диэлектрической проницаемостью вещества формулой Ланжевена – Дебая:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_r}{\rho} = \frac{4}{3} \pi \cdot N_A \left(\alpha_{\text{эл}} + \frac{N_A \mu^2}{3RT} \right)$$

Полярность и поляризуемость связи. Момент диполя молекулы.

Полярность и поляризуемость связи. Момент диполя молекулы.

Если экспериментально измерить емкость конденсатора с изучаемым веществом при различных температурах, зная его плотность, можно определить μ , построив график в координатах

$$f(1/T) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M_r}{\rho}$$

Тогда отрезок, отсекаемый на оси ординат будет равен

$$\frac{4\pi}{3} N_A \alpha_{эл}$$

А тангенс угла наклона прямой – $\frac{4N_A^2 \mu^2}{9R}$

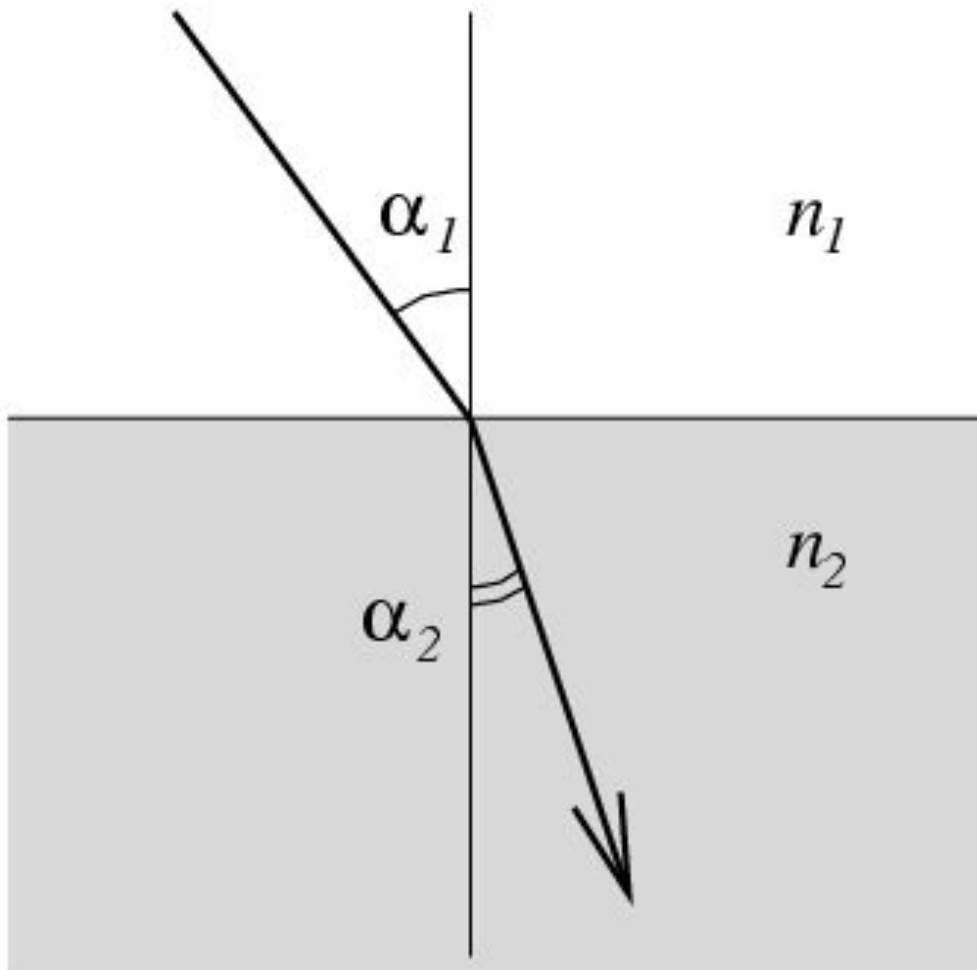
Зная μ и ϵ , по уравнению можно вычислить $\alpha_{эл}$.

Полярность и поляризуемость связи. Момент диполя молекулы.

Поляризуемость молекул (атомов, ионов) возникает не только под действием внешнего постоянного электрического поля в конденсаторе, но и при взаимодействии частиц друг с другом, а также под действием переменного поля, которое создаётся в веществе тогда, когда через него проходят электромагнитные колебания. К последним относятся и лучи видимого света.

Ход луча на границе перехода из прозрачного вещества в вещество с большей плотностью изменяет направление, то есть преломляется.

Полярность и поляризуемость связи. Момент диполя молекулы.



Полярность и поляризуемость связи. Момент диполя молекулы.

Относительный показатель преломления вещества 2 по отношению к веществу 1. Оно равнозначно отношению скорости распространения в веществе 1 к скорости распространения в веществе 2:

$$n_{21} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2}$$

Практически показатель преломления вещества определяют рефрактометром по отношению к воздуху и обозначают его n_λ . Если ε и n_λ для прозрачных неполярных диэлектриков измерены для электромагнитных волн с одной и той же бесконечно большой длиной, то

$$\varepsilon = n^2$$

Полярность и поляризуемость связи. Момент диполя молекулы.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M_r}{\rho} = R_m = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha_{эл}$$

Показатель преломления зависит от фазового состояния вещества, поляризуемости, длины волны проходящего света, температуры и давления. Рефракция (R) не зависит от этих факторов и является электрооптической характеристикой вещества, зависящей от строения его молекул.

Сравнивая мольную поляризуемость и мольную рефракцию можно сделать заключение о полярности молекулы исследуемого вещества. Если молекулы вещества полярные и обладают постоянным дипольным моментом, то $P > R$, если молекулы неполярные, то $P \approx R$.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Вещество при изменении давления и температуры может переходить из одного агрегатного состояния в другое. Эти переходы, совершающиеся при постоянной температуре, называют фазовыми переходами первого рода. Количество теплоты, которое вещество получает из окружающей среды либо отдает окружающей среде при фазовом переходе, есть скрытая теплота фазового перехода $\lambda_{фп}$. Если рассматривается гетерогенная система, в которой нет химических взаимодействий, а возможны лишь фазовые переходы, то при постоянстве температуры и давления в системе существует т. н. *фазовое равновесие*. Фазовое равновесие характеризуется некоторым числом фаз, компонентов и числом степеней термодинамической свободы системы.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Компонент – химически однородная составная часть системы, которая может быть выделена из системы и существовать вне её. Число независимых компонентов системы равно числу компонентов минус число возможных химических реакций между ними.

Число степеней свободы – число параметров состояния системы, которые могут быть одновременно произвольно изменены в некоторых пределах без изменения числа и природы фаз в системе.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Число степеней свободы гетерогенной термодинамической системы, находящейся в состоянии фазового равновесия, определяется *правилом фаз*, сформулированным [Дж. Гиббсом](#):

Число степеней свободы равновесной термодинамической системы S равно числу независимых компонентов системы K минус число фаз Φ плюс число внешних факторов, влияющих на равновесие.

Для системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, можно записать: **$S = K - \Phi + 2$**

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Системы принято классифицировать по числу компонентов (одно-, двухкомпонентные и т.д.), по числу фаз (одно-, двухфазные и т.д.) и числу степеней свободы (инвариантные, моно-, дивариантные и т.д.). Для систем с фазовыми переходами обычно рассматривают графическую зависимость состояния системы от внешних условий – т.н. диаграммы состояния.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Анализ диаграмм состояния позволяет определить число фаз в системе, границы их существования, характер взаимодействия компонентов. В основе анализа диаграмм состояния лежат два принципа: принцип непрерывности и принцип соответствия.

Согласно принципу непрерывности, при непрерывном изменении параметров состояния все свойства отдельных фаз изменяются также непрерывно; свойства системы в целом изменяются непрерывно до тех пор, пока не изменится число или природа фаз в системе, что приводит к скачкообразному изменению свойств системы.

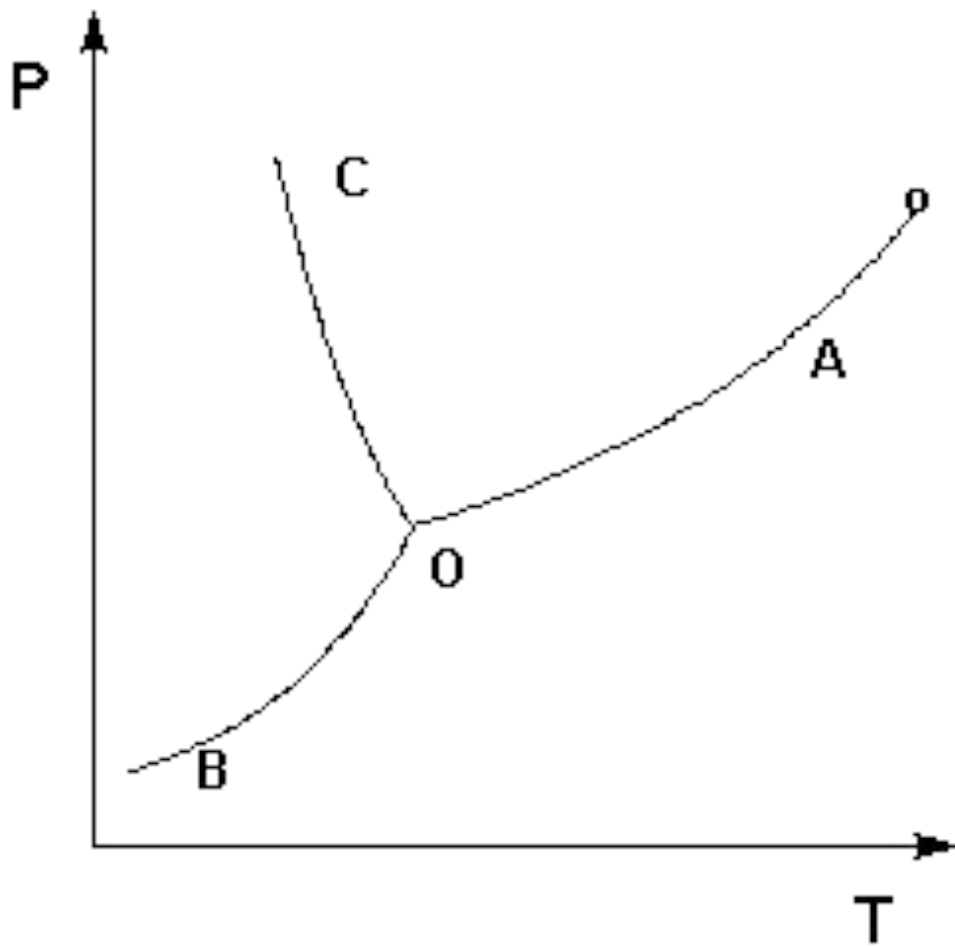
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Согласно принципу соответствия, на диаграмме состояния системы каждой фазе соответствует часть плоскости – поле фазы. Линии пересечения плоскостей отвечают равновесию между двумя фазами. Всякая точка на диаграмме состояния (т. н. фигуративная точка) отвечает некоторому состоянию системы с определенными значениями параметров состояния.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим и проанализируем диаграмму состояния воды. Поскольку вода – единственное присутствующее в системе вещество, число независимых компонентов $K = 1$. В системе возможны три фазовых равновесия: между жидкостью и газом (линия ОА – зависимость давления насыщенного пара воды от температуры), твердым телом и газом (линия ОВ – зависимость давления насыщенного пара над льдом от температуры), твердым телом и жидкостью (линия ОС – зависимость температуры плавления льда от давления). Три кривые имеют точку пересечения О, называемую тройной точкой воды; тройная точка отвечает равновесию между тремя фазами.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ



ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

В тройной точке система трехфазна и число степеней свободы равно нулю; три фазы могут находиться в равновесии лишь при строго определенных значениях температуры и давления (для воды тройная точка отвечает состоянию с $P = 6.1$ кПа и $T = 273.16$ К).

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Кривая ОВ теоретически продолжается до абсолютного нуля, а кривая давления насыщенного пара над жидкостью ОА заканчивается в критической точке воды ($T_{кр} = 607.46 \text{ К}$, $P_{кр} = 19.5 \text{ МПа}$); выше критической температуры газ и жидкость не могут существовать как отдельные фазы. Кривая ОС в верхней части (при высоких давлениях) изменяет свой наклон (появляются новые кристаллические фазы, плотность которых, в отличие от обычного льда, выше, чем у воды).

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Внутри каждой из областей диаграммы (АОВ, ВОС, АОС) система однофазна; число степеней свободы системы равно двум (система дивариантна), т.е. можно одновременно изменять и температуру, и давление, не вызывая изменения числа фаз в системе:

$$C = 1 - 1 + 2 = 2$$

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

На каждой из линий число фаз в системе равно двум и, согласно правилу фаз, система моновариантна, т.е. для каждого значения температуры имеется только одно значение давления, при котором система двухфазна:

$$C = 1 - 2 + 2 = 1$$

Влияние давления на температуру фазового перехода описывает уравнение

Клаузиуса Клаузиуса – Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi\pi}}{T_{\phi\pi} \Delta V_{\phi\pi}}$$

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Здесь $\Delta V_{\text{фп}} = V_2 - V_1$ есть изменение молярного объема вещества при фазовом переходе (причем V_2 относится к состоянию, переход в которое сопровождается поглощением теплоты). Уравнение Клаузиуса – Клапейрона позволяет объяснить наклон кривых равновесия на диаграмме состояния однокомпонентной системы.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Для переходов "жидкость – пар" и "твердое вещество – пар" ΔV всегда больше нуля; поэтому кривые на диаграмме состояния, отвечающие этим равновесиям, всегда наклонены вправо (повышение температуры всегда увеличивает давление насыщенного пара). Поскольку молярный объем газа много больше молярного объема того же вещества в жидком или твердом агрегатном состоянии ($V_g \gg V_{ж}$, $V_g \gg V_T$), уравнение для частных случаев испарения и возгонки примет следующий вид:

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{\phi\Pi}}{T_{\phi\Pi} V_{\Gamma}}$$

Для многих веществ скрытая теплота парообразования или возгонки постоянна в большом интервале температур; в этом случае уравнение можно проинтегрировать:

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\lambda_{\phi\Pi}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Кривая равновесия "твердое вещество – жидкость" на диаграммах состояния воды и висмута наклонена влево, а на диаграммах состояния остальных веществ – вправо. Это связано с тем, что плотность воды больше, чем плотность льда (и плотность жидкого висмута больше его плотности в твердом состоянии), т. е. плавление сопровождается уменьшением объема ($\Delta V < 0$).

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Как следует из последнего выражения, в этом случае увеличение давления будет понижать температуру фазового перехода "твердое тело – жидкость" (воду и висмут относят поэтому к т.н. *аномальным веществам*). Для всех остальных веществ (т. н. *нормальные вещества*) $\Delta V_{\text{пл}} > 0$ и, согласно уравнению Клаузиуса – Клапейрона, увеличение давления приводит к повышению температуры плавления.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

- **Адсорбция на границе твердое тело – газ**

При адсорбции газов на твердых телах описание взаимодействия молекул адсорбата и адсорбента представляет собой весьма сложную задачу, поскольку характер их взаимодействия, определяющий характер адсорбции, может быть различным. Поэтому обычно задачу упрощают, рассматривая два крайних случая, когда адсорбция вызывается физическими или химическими силами – соответственно физическую и химическую адсорбцию.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

Физическая адсорбция возникает за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Она характеризуется обратимостью и уменьшением адсорбции при повышении температуры, т.е. экзотермичностью, причем тепловой эффект физической адсорбции обычно близок к теплоте сжижения адсорбата (10 – 80 кДж/моль). Таковой является, например, адсорбция инертных газов на угле.

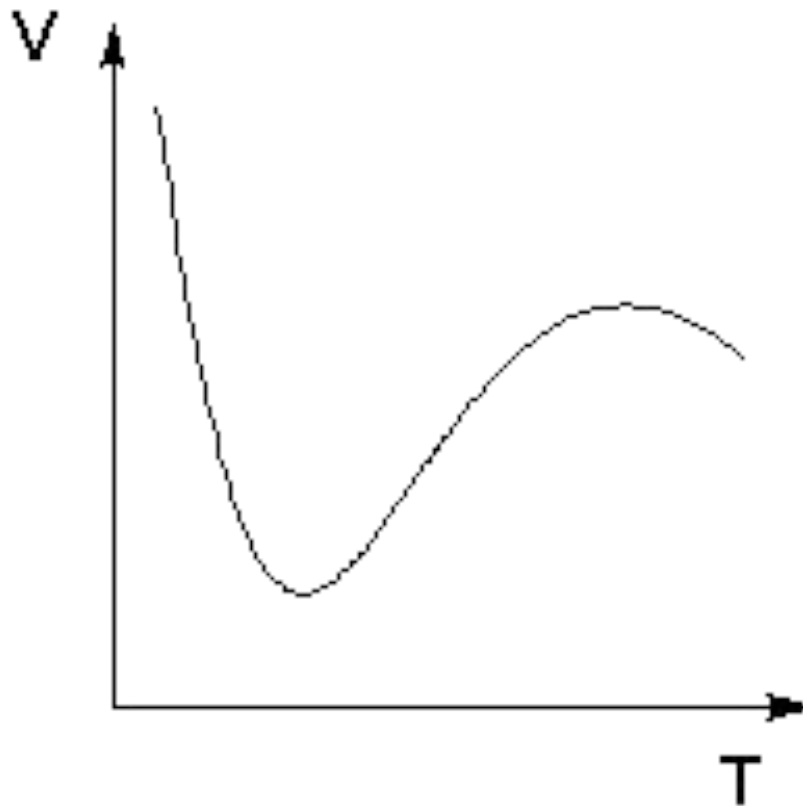
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

Химическая адсорбция (хемосорбция) осуществляется путем химического взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата. Хемосорбция обычно необратима; химическая адсорбция, в отличие от физической, является локализованной, т.е. молекулы адсорбата не могут перемещаться по поверхности адсорбента. Так как хемосорбция является химическим процессом, требующим энергии активации порядка 40 – 120 кДж/моль, повышение температуры способствует её протеканию. Примером химической адсорбции является адсорбция кислорода на вольфраме или серебре при высоких температурах.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

Следует подчеркнуть, что явления физической и химической адсорбции чётко различаются в очень редких случаях. Обычно осуществляются промежуточные варианты, когда основная масса адсорбированного вещества связывается сравнительно слабо и лишь небольшая часть – прочно. Например, кислород на металлах или водород на никеле при низких температурах адсорбируются по законам физической адсорбции, но при повышении температуры начинает протекать химическая адсорбция. При повышении температуры увеличение химической адсорбции с некоторой температуры начинает перекрывать падение физической адсорбции, поэтому температурная зависимость адсорбции в этом случае имеет четко выраженный минимум.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ



Зависимость объема адсорбированного никелем водорода от температуры

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

При постоянной температуре количество адсорбированного вещества зависит только от равновесных давления либо концентрации адсорбата; уравнение, связывающее эти величины, называется изотермой адсорбции.

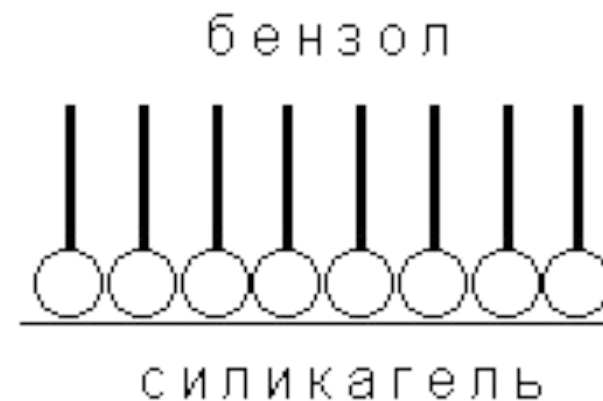
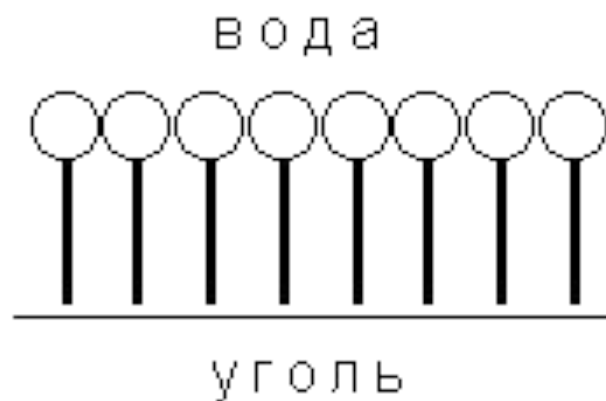
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

Адсорбция на границе твердое тело – раствор

Молекулярная адсорбция из растворов

Изотермы адсорбции растворенных веществ из раствора по своему виду аналогичны изотермам адсорбции для газов; для разбавленных растворов эти изотермы хорошо описываются уравнениями Фрейндлиха или Ленгмюра, если в них подставить равновесную концентрацию растворенного вещества в растворе. Однако адсорбция из растворов является значительно более сложным явлением по сравнению с газовой, поскольку одновременно с адсорбцией растворенного вещества часто происходит и адсорбция растворителя.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ



Ориентация молекул ПАВ на поверхности адсорбента

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

Зависимость адсорбции от строения молекул адсорбата очень сложна, и вывести какие-либо закономерности довольно трудно. Молекулы многих органических веществ состоят из полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной) группировок, т.е. являются поверхностно-активными веществами. Молекулы ПАВ при адсорбции на твердом адсорбенте ориентируются на его поверхности таким образом, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная – к неполярной. Так, при адсорбции алифатических карбоновых кислот из водных растворов на неполярном адсорбенте – активированном угле – молекулы ориентируются углеводородными радикалами к адсорбенту; при адсорбции из бензола (неполярный растворитель) на полярном адсорбенте – силикагеле – ориентация молекул кислоты будет обратной.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

Адсорбция из растворов электролитов

Адсорбция из водных растворов электролитов происходит, как правило, таким образом, что на твердом адсорбента из раствора адсорбируются преимущественно ионы одного вида. Преимущественная адсорбция из раствора или аниона, или катиона определяется природой адсорбента и ионов. Механизм адсорбции ионов из растворов электролитов может быть различным; выделяют обменную и специфическую адсорбцию ионов.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

Обменная адсорбция представляет собой процесс обмена ионов между раствором и твердой фазой, при котором твердая фаза поглощает из раствора ионы какого-либо знака (катионы либо анионы) и вместо них выделяет в раствор эквивалентное число других ионов того же знака. Обменная адсорбция всегда специфична, т.е. для данного адсорбента к обмену способны только определенные ионы; обменная адсорбция обычно необратима.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

При *специфической адсорбции* адсорбция на поверхности твердой фазы ионов какого-либо вида не сопровождается выделением в раствор эквивалентного числа других ионов того же знака; твердая фаза при этом приобретает электрический заряд. Это приводит к тому, что вблизи поверхности под действием сил электростатического притяжения группируется эквивалентное число ионов с противоположным зарядом, т.е. образуется двойной электрический слой.

Взаимодействие концентрирующихся на поверхности зарядов приводит к понижению поверхностной энергии системы. Для случая специфической адсорбции электролита Песковым и Фаянсом было сформулировано следующее эмпирическое правило (*правило Пескова – [Фаянса](#)*):

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

На поверхности кристаллического твердого тела из раствора электролита специфически адсорбируется ион, который способен достраивать его кристаллическую решетку или может образовывать с одним из ионов, входящим в состав кристалла, малорастворимое соединение.

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Коллоидные системы относятся к *дисперсным системам* – системам, где одно вещество в виде частиц различной величины распределено в другом. Дисперсные системы чрезвычайно многообразны; практически всякая реальная система является дисперсной. Дисперсные системы классифицируют прежде всего по размеру частиц дисперсной фазы (или степени дисперсности); кроме того, их разделяют на группы, различающиеся по природе и агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Если дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой – твердые частицы, система называется взвесью или *суспензией*; если дисперсная фаза представляет собой капельки жидкости, то систему называют *эмульсией*. Эмульсии, в свою очередь, подразделяют на два типа: *прямые*, или "*масло в воде*" (когда дисперсная фаза – неполярная жидкость, а дисперсионная среда – полярная жидкость) и *обратные*, или "*вода в масле*" (когда полярная жидкость диспергирована в неполярной). Среди дисперсных систем выделяют также *пены* (газ диспергирован в жидкости) и *пористые тела* (твердая фаза, в которой диспергированы газ либо жидкость). Основные типы дисперсных систем приведены в табл.1.

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Таблица 1. Основные типы дисперсных систем

<i>Дисперсная фаза</i>	<i>Дисперсионная среда</i>	<i>Условное обозначение</i>	<i>Примеры дисперсных систем</i>
Жидкость	Газ	ж/г	Туман, облака, жидкие аэрозоли
Твердое тело	Газ	т/г	Дым, пыль, твердые аэрозоли
Газ	Жидкость	г/ж	Пены, газовые эмульсии
Жидкость	Жидкость	ж/ж	Эмульсии (молоко, латекс)
Твердое тело	Жидкость	т/ж	Суспензии, коллоидные растворы, гели, пасты
Газ	Твердое тело	г/т	Твердые пены, пористые тела (пенопласты, силикагель, пемза)
Жидкость	Твердое тело	ж/т	Жемчуг, опал
Твердое тело	Твердое тело	т/т	Цветные стекла, сплавы

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

По степени дисперсности выделяют обычно следующие классы дисперсных систем:

Грубодисперсные системы – системы, размер частиц дисперсной фазы в которых превышает 10^{-7} м.

Коллоидные системы – системы, размер частиц дисперсной фазы в которых составляет 10^{-7} – 10^{-9} м. Коллоидные системы характеризуются гетерогенностью, т.е. наличием поверхностей раздела фаз и очень большим значением удельной поверхности дисперсной фазы. Это обуславливает значительный вклад поверхностной фазы в состояние системы и приводит к появлению у коллоидных систем особых, присущих только им, свойств.

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Иногда выделяют молекулярно(ионно)-дисперсные системы, которые, строго говоря, являются истинными растворами, т.е. гомогенными системами, поскольку в них нет поверхностей раздела фаз.

Коллоидные системы, в свою очередь, подразделяются на две группы, резко отличные по характеру взаимодействий между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды – *лиофобные коллоидные растворы (золи)* и растворы высокомолекулярных соединений (ВМС), которые ранее называли *лиофильными коллоидами*. К лиофобным коллоидам относятся системы, в которых частицы дисперсной фазы слабо взаимодействуют с дисперсионной средой; эти системы могут быть получены только с затратой энергии и устойчивы лишь в присутствии стабилизаторов.

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Растворы ВМС образуются самопроизвольно благодаря сильному взаимодействию частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой и способны сохранять устойчивость без стабилизаторов. Лиофобные коллоиды и растворы ВМС различаются также и структурой частиц, составляющих дисперсную фазу. Для лиофобных коллоидов *единицей структуры* является сложный многокомпонентный агрегат переменного состава – *мицелла*, для растворов ВМС – *макромолекула*.

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Методы получения лиофобных коллоидов

Коллоидные системы по степени дисперсности занимают промежуточное положение между истинными растворами (молекулярно- или ионно-дисперсными системами) и грубодисперсными системами. Поэтому коллоидные растворы могут быть получены либо путем ассоциации (конденсации) молекул и ионов истинных растворов, либо дальнейшим раздроблением частиц дисперсной фазы грубодисперсных систем.

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Методы получения коллоидных растворов также можно разделить на две группы: методы *конденсации* и *диспергирования* (в отдельную группу выделяется метод *пептизации*, который будет рассмотрен позднее). Еще одним необходимым для получения зольей условием, помимо доведения размеров частиц до коллоидных, является наличие в системе стабилизаторов – веществ, препятствующих процессу самопроизвольного укрупнения коллоидных частиц.

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Дисперсионные методы

Дисперсионные методы основаны на раздроблении твердых тел до частиц коллоидного размера и образовании таким образом коллоидных растворов. Процесс диспергирования осуществляется различными методами: механическим размалыванием вещества в т.н. коллоидных мельницах, электродуговым распылением металлов, дроблением вещества при помощи ультразвука.

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Методы конденсации

Вещество, находящееся в молекулярно-дисперсном состоянии, можно перевести в коллоидное состояние при замене одного растворителя другим – т.н. *методом замены растворителя*. В качестве примера можно привести получение золя канифоли, которая не растворяется в воде, но хорошо растворима в этаноле. При постепенном добавлении спиртового раствора канифоли к воде происходит резкое понижение растворимости канифоли, в результате чего образуется коллоидный раствор канифоли в воде. Аналогичным образом может быть получен гидрозоль серы.

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

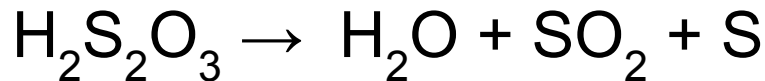
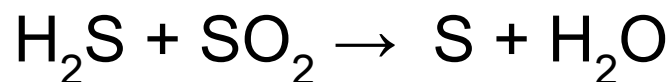
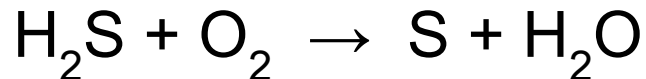
Коллоидные растворы можно получать также и *методом химической конденсации*, основанном на проведении химических реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых или малорастворимых веществ. Для этой цели используются различные типы реакций – разложения, гидролиза, окислительно-восстановительные и т.д. Так, *красный золь золота* получают восстановлением натриевой соли золотой кислоты формальдегидом:



Строение мицеллы данного золя можно представить следующей схемой: $\{[Au]_m \cdot n AuO_2^- \cdot (n-x) Na^+\}x^- \cdot xNa^+$

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Аналогичным образом получают золь серебра из разбавленных растворов нитрата серебра. *Золь серы* может быть получен окислением сероводорода кислородом в водном растворе, действием на сероводород сернистого газа либо разложением тиосерной кислоты:



Строение золя серы можно представить

схемой: $\{[\text{S}]_m \cdot n \text{HS}^- \cdot (n-x) \text{H}^+\}_x^- \cdot x \text{H}^+$

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Золи могут быть получены также в результате реакций ионного обмена, в результате которых выделяется нерастворимая соль, образующая при определенных условиях коллоидный раствор; так получают, например, *золь иодида серебра* (см. [ниже](#)).

Процесс гидролиза различных солей может приводить к образованию коллоидных растворов нерастворимых гидроксидов или кислот; так получают, например, *золь гидроксида железа(III)*, имеющий следующее строение: $\{[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m \cdot n \text{FeO}^+ \cdot (n-x)\text{Cl}^-\}_{x+} \cdot x \text{Cl}^-$

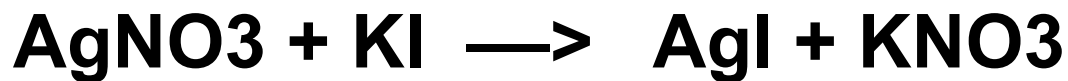
Агрегативная устойчивость лиофобных коллоидов

Строение коллоидной мицеллы

Леофобные коллоиды обладают очень высокой поверхностной энергией и являются поэтому термодинамически неустойчивыми; это делает возможным самопроизвольный процесс уменьшения степени дисперсности дисперсной фазы (т.е. объединение частиц в более крупные агрегаты) – *коагуляцию зольей*. Тем не менее зольям присуща способность сохранять степень дисперсности – *агрегативная устойчивость*, которая обусловлена, во-первых, снижением поверхностной энергии системы благодаря наличию на поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя и, во-вторых, наличием кинетических препятствий для коагуляции в виде электростатического отталкивания частиц дисперсной фазы, имеющих одноименный электрический заряд.

Агрегативная устойчивость лиофобных коллоидов

Строение структурной единицы лиофобных коллоидов – *мицеллы* – может быть показано лишь схематически, поскольку мицелла не имеет определенного состава. Рассмотрим строение коллоидной мицеллы на примере *гидрозоля иодида серебра*, получаемого взаимодействием разбавленных растворов нитрата серебра и иодида калия:



Агрегативная устойчивость лиофобных коллоидов

Коллоидная мицелла золя иодида серебра (см. рис. 4.9) образована микрокристаллом иодида серебра, который способен к избирательной адсорбции из окружающей среды катионов Ag^+ или иодид-ионов. Если реакция проводится в избытке иодида калия, то кристалл будет адсорбировать иодид-ионы; при избытке нитрата серебра микрокристалл адсорбирует ионы Ag^+ . В результате этого микрокристалл приобретает отрицательный либо положительный заряд; ионы, сообщаемые ему этот заряд, называются *потенциалопределяющими*, а сам заряженный кристалл – *ядром мицеллы*.

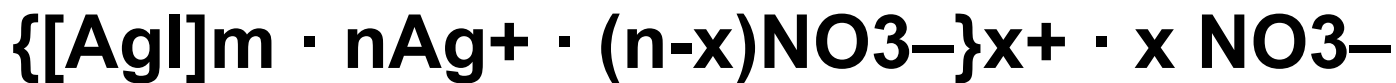
Агрегативная устойчивость лиофобных коллоидов

Заряженное ядро притягивает из раствора ионы с противоположным зарядом – *противоионы*; на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой. Некоторая часть противоионов адсорбируется на поверхности ядра, образуя т. н. *адсорбционный слой противоионов*; ядро вместе с адсорбированными на нем противоионами называют *коллоидной частицей* или гранулой. Остальные противоионы, число которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют *диффузный слой противоионов*; противоионы адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии динамического равновесия адсорбции – десорбции.

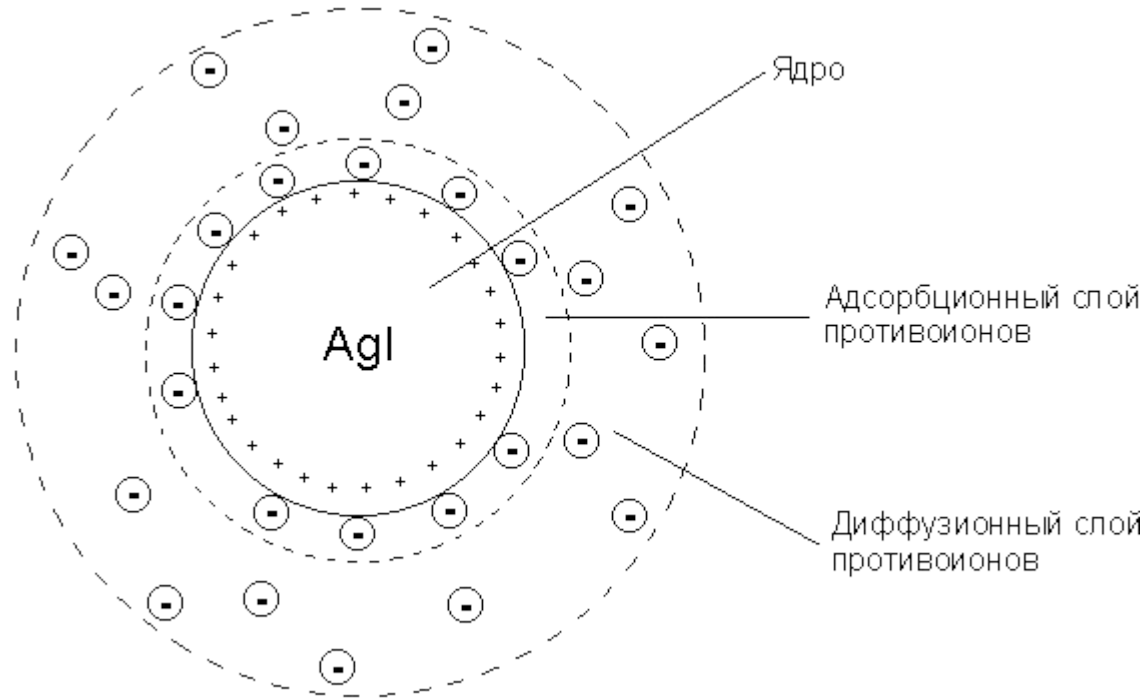
Агрегативная устойчивость лиофобных коллоидов

Схематически мицелла золя иодида серебра, полученного в избытке иодида калия (потенциалопределяющие ионы – анионы I⁻, противоионы – ионы K⁺) может быть изображена следующим образом: $\{[AgI]_m \cdot nI^- \cdot (n-x)K^+\}_x^- \cdot x K^+$

При получении золя иодида серебра в избытке нитрата серебра коллоидные частицы будут иметь положительный заряд:



Агрегативная устойчивость лиофобных коллоидов



Строение коллоидной мицеллы

Агрегативная устойчивость лиофобных коллоидов

Агрегативная устойчивость зольей обусловлена, таким образом, рядом факторов: во-первых, снижением поверхностной энергии дисперсной фазы (т.е. уменьшения движущей силы коагуляции) в результате образования двойного электрического слоя и, во-вторых, наличием кинетических препятствий для коагуляции в виде электростатического отталкивания имеющих одноименный заряд коллоидных частиц и противоионов. Еще одна причина устойчивости коллоидов связана с процессом гидратации (сольватации) ионов. Противоионы диффузного слоя сольватированы; эта оболочка из сольватированных противоионов также препятствует слипанию частиц.

Агрегативная устойчивость лиофобных коллоидов

Коагуляция лиофобных коллоидов

Как было показано выше, лиофобные коллоиды являются термодинамически неустойчивыми системами, существующими благодаря стабилизации за счет возникновения двойного электрического слоя. Изменение состояния ДЭС может, следовательно, привести к потере агрегативной устойчивости – слипанию частиц в более крупные агрегаты, т. е. *коагуляции золя*. Коагуляция зольей может быть вызвана различными факторами: прибавлением электролитов, нагреванием или замораживанием, механическим воздействием и т.д. Наиболее важным и изученным фактором коагуляции гидрофобных коллоидов является воздействие на них растворов электролитов.

Агрегативная устойчивость лиофобных коллоидов

Для коагуляции зольей электролитами установлен ряд эмпирических закономерностей.

1. Для начала коагуляции золь необходима некоторая минимальная концентрация электролита, называемая *порогом коагуляции* γ .
2. *Коагулирующим действием* обладает тот из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц, причем коагулирующее действие иона тем сильнее, чем больше его заряд (правило Шульце – Гарди или правило значности). Величины порогов коагуляции двухзарядных ионов примерно на порядок, а трехзарядных – на два порядка меньше, чем для однозарядных ионов. Правило значности имеет приближенный характер и справедливо только для неорганических ионов; некоторые однозарядные органические ионы обладают более сильным коагулирующим действием, чем двухзарядные неорганические ионы, что обусловлено их сильной специфической адсорбируемостью.

Агрегативная устойчивость лиофобных коллоидов

3. В рядах неорганических ионов с одинаковыми зарядами *коагулирующее действие* возрастает с уменьшением гидратируемости ионов; например, в ряду однозарядных катионов щелочных металлов коагулирующее действие возрастает от лития к рубидию: $\gamma (\text{Li}^+) > \gamma (\text{Na}^+) > \gamma (\text{K}^+) > \gamma (\text{Rb}^+)$

Ряды, в которые сгруппированы по возрастанию либо по убыванию коагулирующего действия ионы с одинаковым зарядом, называют *лиотропными рядами*.

Агрегативная устойчивость лиофобных коллоидов

- 4. В осадках, получаемых при коагуляции золей электролитами, всегда присутствуют ионы, вызвавшие коагуляцию.
- 5. При коагуляции золей смесями электролитов сравнительно редко наблюдается их независимое (*аддитивное*) действие; обычно имеет место взаимное усиление либо ослабление коагулирующего действия (*синергизм* либо *антагонизм* ионов).

Агрегативная устойчивость лиофобных коллоидов

- **Механизм и кинетика коагуляции золь электролитами**
- Необходимому для коагуляции сближению частиц дисперсной фазы препятствует, как было показано выше, электростатическое отталкивание имеющих одноименный заряд коллоидных частиц и противоионов и взаимодействие сольватных оболочек противоионов диффузного слоя. При добавлении к золю раствора электролита имеющееся *равновесие адсорбции – десорбции* между противоионами адсорбционного и диффузного слоев *смещается в сторону адсорбции* вследствие увеличения в дисперсионной среде концентрации ионов, имеющих заряд, противоположный заряду ядра (ионы с одноименным зарядом в равновесии адсорбции – десорбции не участвуют). Адсорбция дополнительных числа противоионов приводит к уменьшению заряда коллоидных частиц, уменьшению числа противоионов диффузного слоя (уменьшению толщины ДЭС) и, следовательно, к снижению агрегативной устойчивости золя. При достижении некоторого предельного значения заряда коллоидные частицы получают возможность сближения и объединения в более крупные агрегаты за счет ван-дер-ваальсовых сил; иными словами, происходит коагуляция золя.
- Очевидно, что, поскольку при адсорбции многозарядных противоионов заряд коллоидной частицы уменьшается быстрее, чем при адсорбции того же числа однозарядных противоионов; адсорбируемость неорганических ионов с увеличением их заряда также возрастает. Следствием этого и является тот факт, что величина порога коагуляции для неорганических ионов будет тем меньше, чем больше заряд иона-коагулянта (величина порога коагуляции γ обратно пропорциональна заряду иона-коагулянта в шестой степени z^6).
- Процесс коагуляции золя характеризуется определенной величиной *скорости коагуляции*, которую можно определить как изменение числа коллоидных частиц в единицу объема за единицу времени. Скорость коагуляции золя электролитами зависит как от концентрации самого золя, так и от концентрации электролитов. Типичный вид коагуляционной кривой (зависимости отношения концентрации коллоидных частиц n к их начальной концентрации n_0 от времени t) и кривой зависимости скорости коагуляции V от концентрации электролита C показан на рисунках 4.10-4.11. На кривой ОАБВ (рис. 4.11) отрезок ОА отвечает периоду *скрытой коагуляции*, при которой золь сохраняет свою устойчивость. В точке А при концентрации электролита C_1 начинается *явная коагуляция*; на участке АВ скорость коагуляции быстро возрастает с ростом концентрации электролита. На участке БВ скорость коагуляции остается постоянной; это связано с тем, что при концентрации электролита C_2 величина ζ -потенциала становится равной нулю; скорость коагуляции при этом достигает максимального значения.

Рис. 4.10 Коагуляционная кривая.

Рис. 4.11 Зависимость скорости коагуляции от концентрации.

- **Взаимная коагуляция зольей**
- Коагуляция золя может быть вызвана его взаимодействием с другим зольем, частицы которого имеют противоположный заряд. Так, смешение золя гидроксида железа, частицы которого имеют положительный заряд, с отрицательно заряженным зольем сульфида мышьяка приводит к их взаимной коагуляции:
- $$\{[Fe(OH)_3]m \cdot n FeO^{+} \cdot (n-x)Cl^{-}\}x^{+} \cdot xCl^{-} \quad \{[As_2S_3]m \cdot n HS^{-} \cdot (n-x)H^{+}\}x^{-} \cdot xH^{+}$$
- В данном случае коагуляция обусловлена тем, что коллоидные частицы одного вида являются как бы очень крупными многозарядными ионами – коагулянтами для частиц другого вида. Взаимная коагуляция коллоидных систем может наблюдаться и тогда, когда частицы зольей имеют одноименный заряд; в этом случае причиной потери устойчивости одного из зольей является сильная специфическая адсорбция иона – стабилизатора данной системы.
- **Старение зольей и пептизация**
- Термодинамическая неустойчивость лиофобных коллоидных систем является причиной старения зольей – самопроизвольной коагуляции (автокоагуляции) зольей. Автокоагуляция зольей происходит значительно медленнее, чем коагуляция электролитами; так, золи золота могут сохраняться без видимых изменений десятилетиями. Одной из основных причин старения зольей является медленно совершающийся процесс перекристаллизации вещества ядра.
- **Пептизацией** (деагрегацией) называется процесс расщепления коагулировавшего золя (коагулята) на первичные частицы – процесс, противоположный коагуляции. Пептизация возможна лишь тогда, когда структура частиц в коагуляте не изменена по сравнению с первоначальной (т.е. когда еще не произошло полного срачивания частиц и они слабо связаны друг с другом). Различают непосредственную и опосредованную пептизацию.
- **Непосредственная пептизация** происходит в результате добавления к коагуляту электролита, содержащего потенциалопределяющий ион; в результате его специфической адсорбции на поверхности частиц дисперсной фазы их заряд вновь увеличивается, толщина двойного электрического слоя возрастает. Это приводит к тому, что силы отталкивания между частицами начинают преобладать над силами притяжения; происходит деагрегация – распад образовавшегося ранее агрегата из слипшихся частиц.
- **Опосредованная пептизация** вызывается добавлением в систему вещества, химическое взаимодействие которого с поверхностью коагулята приводит к высвобождению потенциалопределяющих ионов. Например, коагулировавший золь гидроксида железа(III) может быть пептизирован добавлением в систему либо какой-либо соли железа (непосредственная пептизация), либо соляной кислоты (опосредованная пептизация).