Коллоидная химия

В отличие от базовых химических дисциплин, объектами изучения которых являются те или иные вещества и их смеси, объектами исследования коллоидной химии являются реальные физические тела и материалы.

Поэтому коллоидную химию можно назвать физикой и химией реальных тел.

Краткий исторический экскурс

Термин «Коллоидная химия» происходит от понятия *коллоиды*, что означает клееподобные тела (от греческого «æολλα» или латинского «colla» - клей). Томас Грэм (1861г.).

- Накопленный экспериментальный материал указывал на особые св-ва некоторых в-в и их р-ров: сами эти в-ва (желатина, крахмал, яичный белок) обладали клееподобными св-вами, не фильтровались в растворах через мембраны (пергаментную плёнку), а их р-ры рассеивали свет.

Т. Грэм выделил такие в-ва в особую группу в-в (коллоиды), в отличие от в-в первой группы - хорошо кристаллизирующихся и диффундирующих в р-рах через мембраны – (кристаллоиды).

Дата возникновения как самостоятельной науки 1906 год, в Лейпциге начал выходить журнал «Коллоидцайтшрифт» (В.Ф. Оствальд).

по Грэму:
жидкие коллоидные системы – золи,
полутвёрдые коллоидные образования – гели.

И.Г.Борщов (1869 г.) не признавал резкого разграничения веществ на коллоиды и кристаллоиды, а полагал, что и кристаллические вещества в зависимости от условий кристаллизации могут образовать коллоидные системы . Взгляды Борщова нашли подтверждение в позднейших экспериментальных исследованиях: электронографический и рентгенографический методы анализа.

Начало 20 века – *любое* в-во можно получить в виде коллоида (т.е. высокодисперсного состояния) и нужно говорить не о коллоидных веществах, а о *коллоидном состоянии*, как о всеобщем особом состоянии материи. С тех пор коллоидами называют наиболее высокодисперсные системы с предельно развитой поверхностью раздела фаз (коллоидные системы).

Признаки объектов коллоидной химии – ***гетерогенность*** (многофазность) и ***дисперсность*** (проф. Н.П. Песков, 1917). Это послужило основой для формирования современной коллоидной химии как *науки о поверхностных явлениях и дисперсных системах*.

В настоящее время коллоидная химия получила чрезвычайно широкое применение в самых различных областях человеческой деятельности.

Дисперсное состояние материи и поверхностные явления универсальны и многообразны, потому явления и объекты изучения коллоидной химии встречаются повсеместно.

Различные ДС ест. и искуст. происхождения широко исп-ся в разл. областях челов. деятельности и влияют на её существование, поэтому коллоидная химия носит общенаучный хар-р и служит научной основой многих произв. и технол. процессов.

Для решения **экологических** проблем также необходимо знание коллоидной химии (при очистке воздуха, природных и сточных вод). В мировой промышленности используются более 500 тыс. различных химических соединений. Из них около 40 тыс. являются вредными для человека, а около 12 тыс. обладают токсическими свойствами. В результате промышленной деятельности человека создан широкий ряд таких **новых химических веществ и отходов** их производства, которые не имеют аналогов в природе и поэтому **не могут уничтожаться естественным биологическим и биохимическим путем**.

Основные процессы и явления, используемые для борьбы с загрязнением среды, в которой обитает человек, подробно изучаются в курсе коллоидной химии.

Современная коллоидная химия:

учение о поверхностных явлениях

учение о дисперсных системах

Поверхностные явления – совокупность процессов, происходящих на поверхности раздела соприкасающихся фаз и вызванных особыми свойствами межфазных поверхностных слоев.

Дисперсная система – гетерогенная система из двух или большего числа фаз, из которых одна (дисперсионная среда) непрерывна, а другая (дисперсная фаза) диспергирована (распределена) в ней в виде отдельных частиц (твёрдых, жидких или газообразных). При размере частиц 10^{-5}см и меньше система называется *коллоидной*.

Для удобства сравнения различных систем, размера их частиц и величины поверхности раздела фаз пользуются понятиями дисперсность (раздробленность) и удельная поверхность систем.

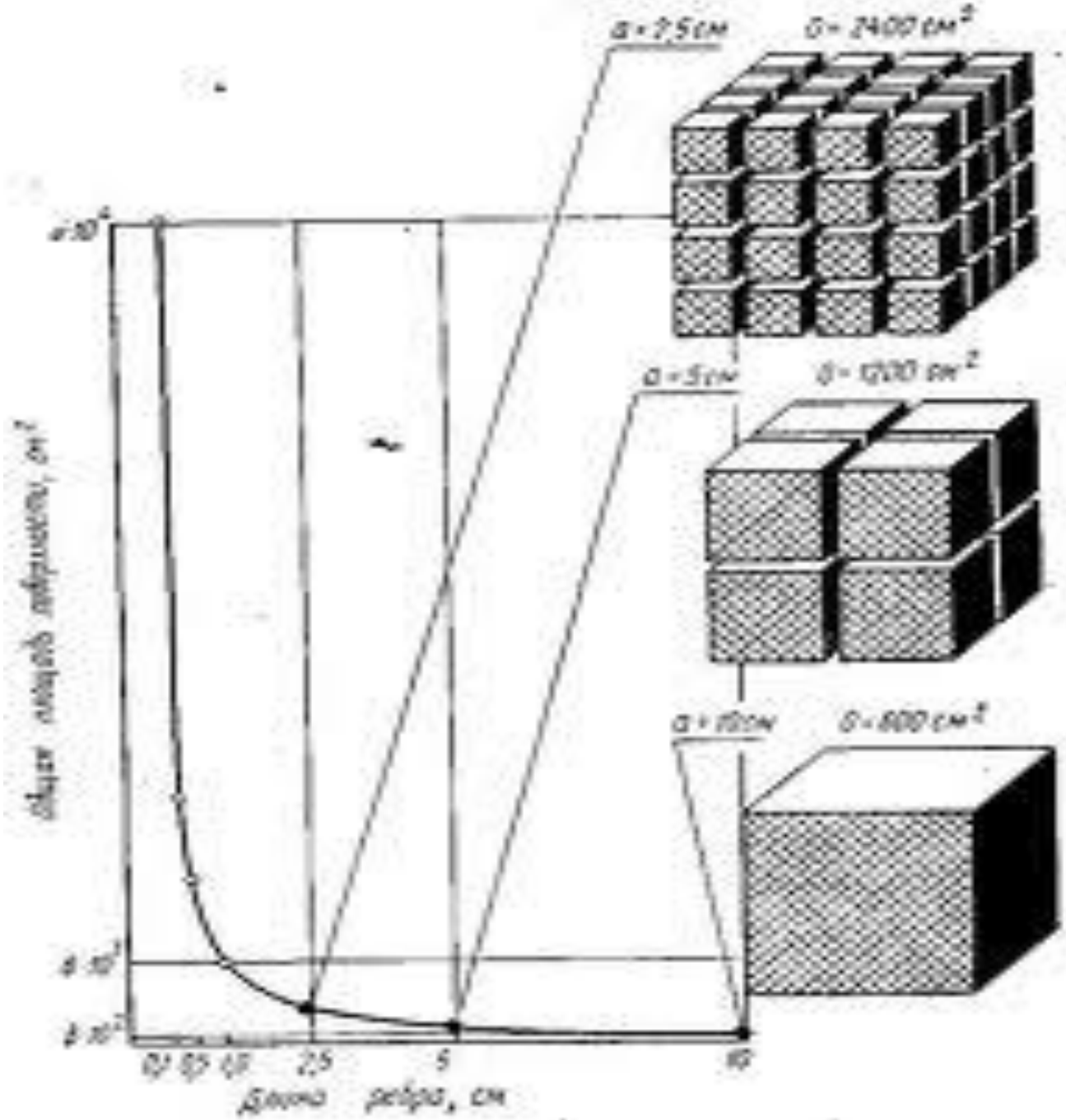
Дисперсность $\boldsymbol{D}$ – это колич. мера раздробленности системы, представляющая собой величину, обратную размеру (диаметру) дисперсной частицы $\boldsymbol{a}$:

$$D = \frac{1}{a}, \quad см^{-1}$$

Удельная поверхность $\boldsymbol{S_{уд}}$ – это величина межфазной поверхности, приходящаяся на единицу объёма (или массы) дисперсной фазы:

$$S_{уд} = \frac{S_{12}}{V_1} \quad \text{или} \quad S_{уд} = \frac{S_{12}}{m_1}$$

где S_{12} – поверхность между фазами 1 и 2;
V_1 – объём дисперсной фазы;
m_1 – масса дисперсной фазы.


a = 2,5 см
S = 2400 см²
a = 5 см
S = 1200 см²
a = 10 см
S = 600 см²
2,5
5
10
ребра, см

Чем меньше размеры частиц, тем больше дисперсность и удельная поверхность, и наоборот.

Таблица 1.

Изменение $S_{уд}$ при дроблении 1 см^3 вещества.

Длина ребра кубика α, см	Дисп- сть D, см$^{-1}$	Число куб-ов N	Объём кубика v, см^3	Пов-сть кубика s, см^2	$S_{уд}=S_{12}/V_1$, см^2/см^3
1	1	1	1	6	6
$1*10^{-1}$ (1мм)	10	$1*10^{3}$	$1*10^{-3}$	$6*10^{-2}$	$6*10^{1}$
$1*10^{-2}$	10^{2}	$1*10^{6}$	$1*10^{-6}$	$6*10^{-4}$	$6*10^{2}$
$1*10^{-3}$	10^{3}	$1*10^{9}$	$1*10^{-9}$	$6*10^{-6}$	$6*10^{3}$
$1*10^{-4}$ (1мк)	10^{4}	$1*10^{12}$	$1*10^{-12}$	$6*10^{-8}$	$6*10^{4}$
$1*10^{-5}$ (100нм)	10^{5}	$1*10^{15}$	$1*10^{-15}$	$6*10^{-10}$	$6*10^{5}$ (60 м^2)
$1*10^{-6}$ (10нм)	10^{6}	$1*10^{18}$	$1*10^{-18}$	$6*10^{-12}$	$6*10^{6}$ (600 м^2)
$1*10^{-7}$ (1нм)	10^{7}	$1*10^{21}$	$1*10^{-21}$	$6*10^{-14}$	$6*10^{7}$ (6000 м^2)

$$S_{уд} = \frac{S_{12}}{V_1} = \frac{a^2}{a^3} = \frac{1}{a} = D$$

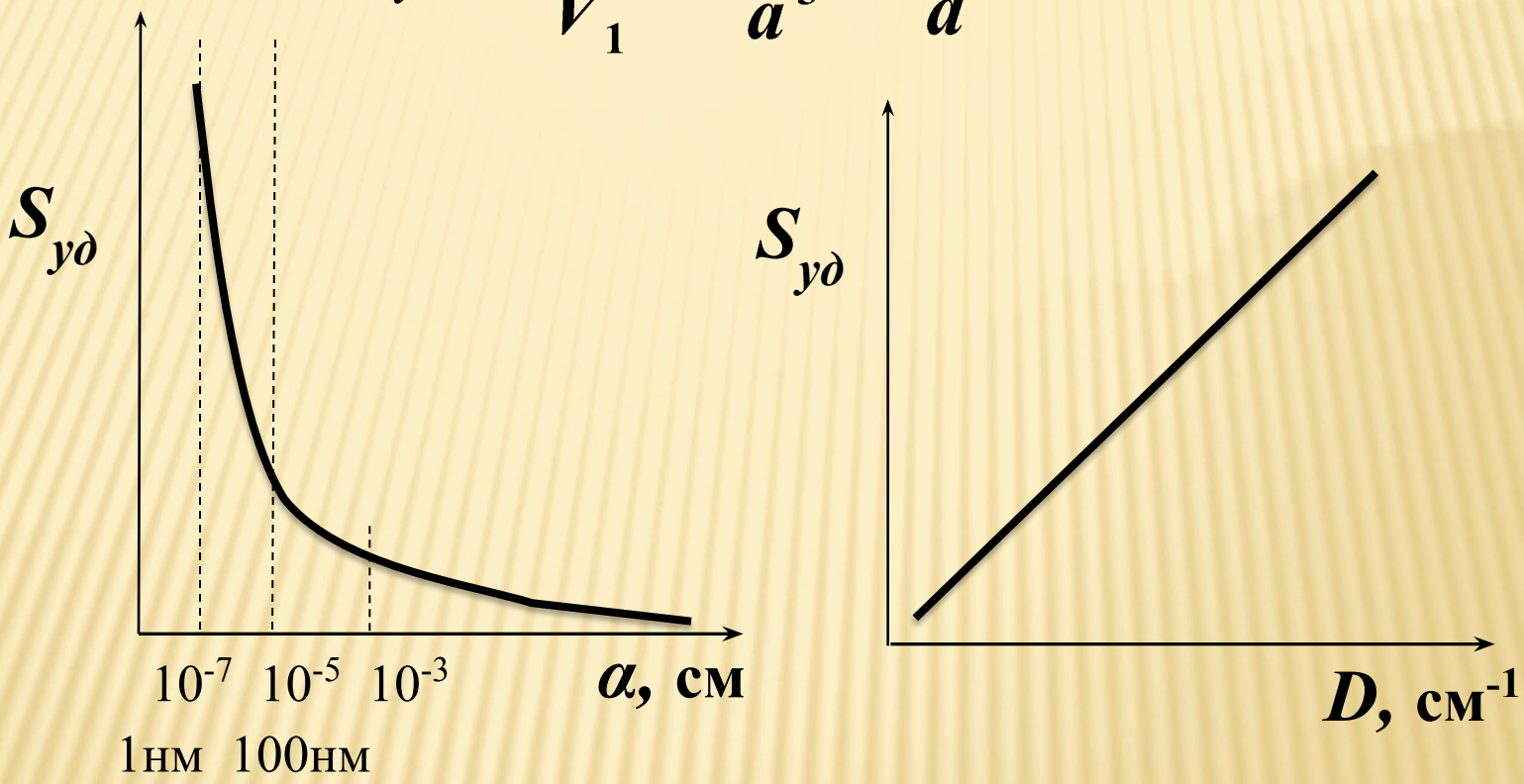
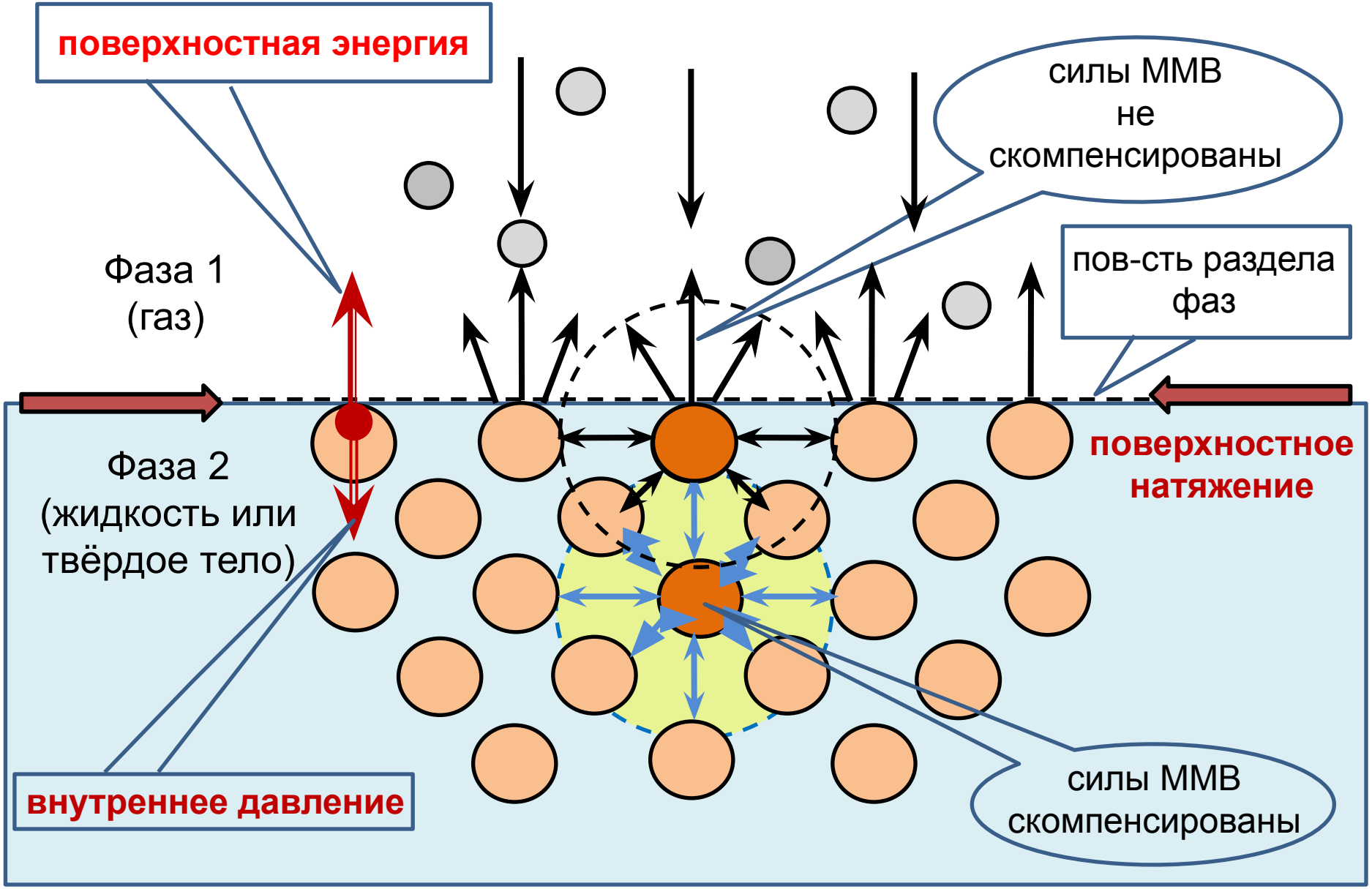


Рис.1. Зависимость $S_{уд}$ системы от размера и дисперсности её частиц.

§1. Основы термодинамики поверхностных явлений. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение



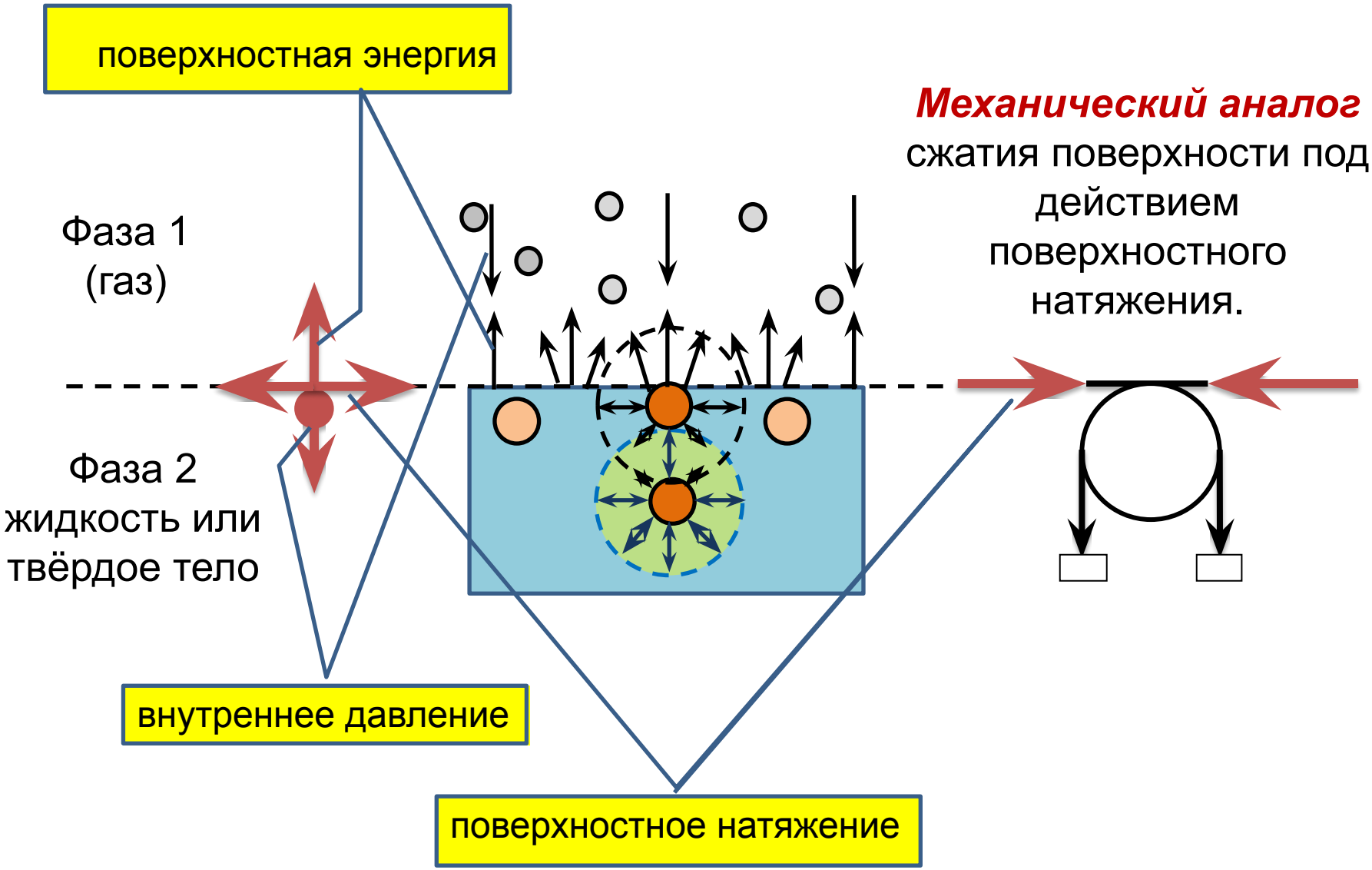


Рис. 3. Действие основных сил
на границе раздела двух разных фаз

Поверхностная энергия на границе: вода – пар, как равнодействующая сил ММВ направлена в сторону жидкости и стремится втянуть поверхностную молекулу внутрь жидкости и **уменьшить поверхность** до минимума (капля жидкости стремится к сфере: поверхность шара – минимум объёма).

Внутреннее давление тем выше, чем полярнее вещество. У воды оно = 14800 *атм*, а у менее полярного бензола - 3800 *атм*. (Поэтому жидкости под действием обычных давлений практически несжимаемы.)

В физике – сила поверхностного натяжения (***повер. натяжение***), действующая тангенциально (касательно) пов-сти жидкости и на <u>единицу длины</u> контура границы раздела и обуславливающая сокращение поверхности жидкости.

Применительно к границе двух конденсированных фаз (ех., жидкость – жидкость или твёрдое тело – жидкость) применяют термин «*межфазное натяжение*», реже «пограничное натяжение».

Все самопроизвольные процессы подчиняются **принципу минимума энергии** (2-ой з-н ТД). Стремление к снижению поверхностной энергии сопровождается самопроизвольным ум-нием пов-сти раздела системы. Это означает, что **самопроизвольное ув-ние пов-сти раздела фаз невозможно** и требует совершения работы против сил внутреннего давления.

Эта работа W в обр. изотермических условиях при постоянстве состава *пропорциональна* площади образующейся новой поверхности **s**:

$$-dW = \sigma ds$$

где W – работа образования поверхности раздела, Дж;
σ – уд. свободная пов-ная энергия или пов-ное натяжение, Дж/м^2;
s – площадь поверхности раздела, м^2.

$$\sigma = -\left(\frac{\partial W}{\partial s}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial G}{\partial s}\right)_{T,p,n} = \left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)_{T,V,n}$$

В ТД макс. работа W, взятая со знаком «минус», равна при *p=const* ув-нию энергии Гиббса ΔG>0 (изобарный потенциал), а при *V=const* ув-нию энергии Гельмгольца ΔF>0 (изохорный потенциал) и наз-ся в общем случае **свободной энергией**.

При образовании новой поверхности – это свободная поверхностная энергия (отнесённая к единице поверхности – это ***удельная свободная поверхностная энергия «σ»***).

$$-W = \Delta F = \Delta G = \sigma s$$

1Дж/м^2 = 1000эрг/см^2 = 1Н/м = 1000дин/см = 1000мДж/м^2

Количественно поверхностная энергия может быть получена из общего т.д. выражения для внутр. эн. системы *U*, например, в изохорных условиях при *V=const*:

$$U = F + TS$$

где U – внутренняя энергия, F – энергия Гельмгольца, T – температура, S – энтропия.

В изохорных условиях энтропия м.б. дана в виде:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

При замене S получим ***уравнение Гиббса – Гельмгольца*** для поверхностной энергии:

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

Внутр. эн. U при обратимом изохорно-изотерм. увеличении площади пов-сти на единицу, ех., для однокомпонентной жидкости, равна полной поверхностной энергии этой единичной поверхности, а увеличение энергии Гельмгольца F равно её поверхностному натяжению σ, т.е. **σ = F**.

При замене получим уравнение Гиббса–Гельмгольца для процесса образования единичной поверхности:

$$U_s = \sigma - T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_V$$

Если обозначить полную поверхностную энергию через ε, то уравнение для поверхности примет вид:

$$\varepsilon = \sigma - T\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_V$$

полная внутр. (уд.) поверхн. энергия = ***свободная*** + ***связанная*** поверхн. энергия

эн. Гиббса или Гельмгольца или поверхн. натяжение

Скрытая теплота обр-ния пов-сти равна кол-ву теплоты, к-рое необходимо сообщить телу, чтобы при пост. т-ре увеличить его поверхность на единицу.

$$TS = -T(\partial\sigma/\partial T)_V > 0$$

Поэтому всегда ε > σ.

ех, для воды $-\partial\sigma/\partial T \approx 0{,}1541$ эрг/см^2·град.
Откуда для 1 см^2 воды при 298К :
ε = **72,0**+298·0,1541 = **118** эрг.

Зависимость т.д. параметров поверхности от температуры.

Из рис.4 видно, что с ростом температуры св. поверхн. энергия ***σ*** уменьшается практически линейно, а скрытая теплота обр-ния пов-сти q_s(**TS**), наоборот, увеличивается.

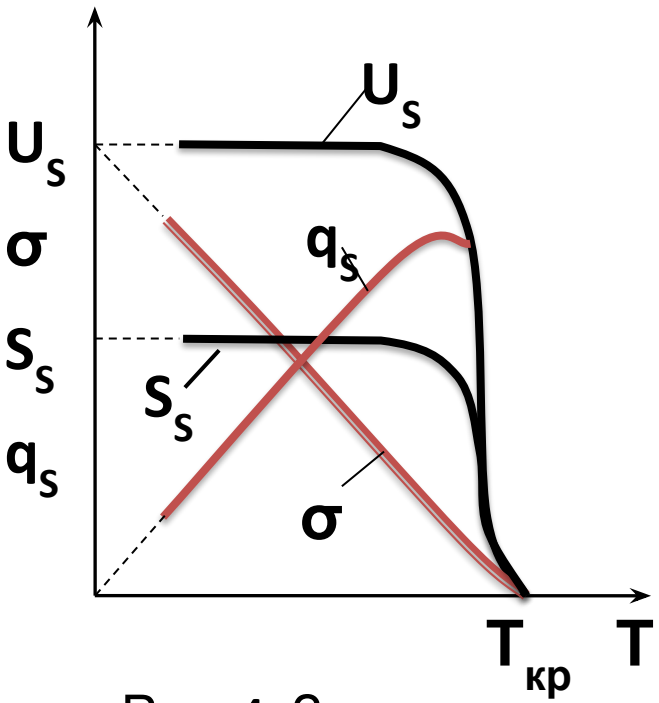


Рис. 4. Зав-сть т.д. параметров поверхности от т-ры T.
$T_{кр}$ – критическая температура

В рез-те полная поверхностная энергия U_s вдали от критической точки практически не зависит от температуры.

S_s и $-\partial\sigma/\partial T$ от температуры также не зависят.

При приближении к критической т-ре $T_{кр}$ плотности жидкости и пара сближаются, а при $T_{кр}$ граница раздела фаз исчезает, и все энергетические характеристики пов-сти становятся равными нулю.

§ 2. Классификация поверхностных явлений

Стремление любой, особенно высокодисперсной, системы к уменьшению запаса поверхностной энергии **σs** и пути её реализации можно представить в виде следующей схемы:

$$\sigma s \longrightarrow \min$$

$$\sigma s \xrightarrow{2} \min \qquad \sigma s \xrightarrow{1} \min$$

Эта схема даёт представление о двух видах поверхностных явлений:

1 – условно ***физические*** явления, связанные с изменением формы и величины поверхностей раздела (капиллярные явления, смачивание, трение, адгезия, слипание, слияние - коалесценция и др.).

2 – условно ***химические*** явления, в основе которых лежит адсорбционное изменение состава поверхностного слоя.

Часто стремление к уменьшению поверхностной энергии сочетает оба вида явлений и усложняет их классификацию.

Ю.Г.Фролов предложил классифицировать поверхностные явления на основе объединённого уравнения 1 и 2 начал ТД. Для любой гетерогенной системы его можно записать в виде:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq \qquad (12)$$

где G – энергия Гиббса, S – энтропия, T – температура; V – объём; p – давление; σ - поверхностное натяжение; s – площадь пов-сти; μ_i – химический потенциал компонента i; n_i – число моль компонента i; φ – электрический потенциал; q – кол-во электричества.

Это уравнение выражает приращение энергии Гиббса системы через алгебраическую сумму приращений других видов энергии. Стрелки указывают на пять возможных процессов превращения поверхностной энергии: 1) в энергию Гиббса; 2) в теплоту; 3) в механическую энергию; 4) в химическую энергию; 5) в электрическую энергию.

Каждому превращению ПЭ отвечают определённые **поверхностные явления**, демонстрируя более широкие возможности достижения минимума энергии.

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq \qquad (12)$$

капиллярность

адгезия и смачивание

адсорбция

изменение реакционной способности с изменением дисперсности

электрические явления

Дисперсные системы.

Общие сведения

Все хим. в-ва существуют в природе преимущественно в составе ***дисперных систем***, т.е.
многокомпонентных гетерофазных смесей разл. агрегат. сост-я, состоящих из сплошной, непрерывной фазы (дисперсионной среды), и прерывистой дисперсной фазы в виде частиц различного размера, формы и агрегатного состояния).

Дисперсные системы в природе чрезвычайно распространены и многообразны. Например, земная атмосфера, природные воды, почва, грунты, различные изделия и материалы и др. относятся к Д.с.

§ 3. Классификация дисперсных систем.

1. размер частиц дисперсной фазы,
2. агрегатное состояние частиц д.ф. и д.с.;
3. форма частиц дисперсной фазы,
4. интенсивность межфазового взаимодействия,
5. наличие структурообразования между частицами д.ф.

1) Классификация дисперсных систем по размеру частиц дисперсной фазы

В зависимости от степени дисперсности и особенностей поведения все дисперсные системы подразделяют на молекулярные, высокодисперсные и грубодисперсные.

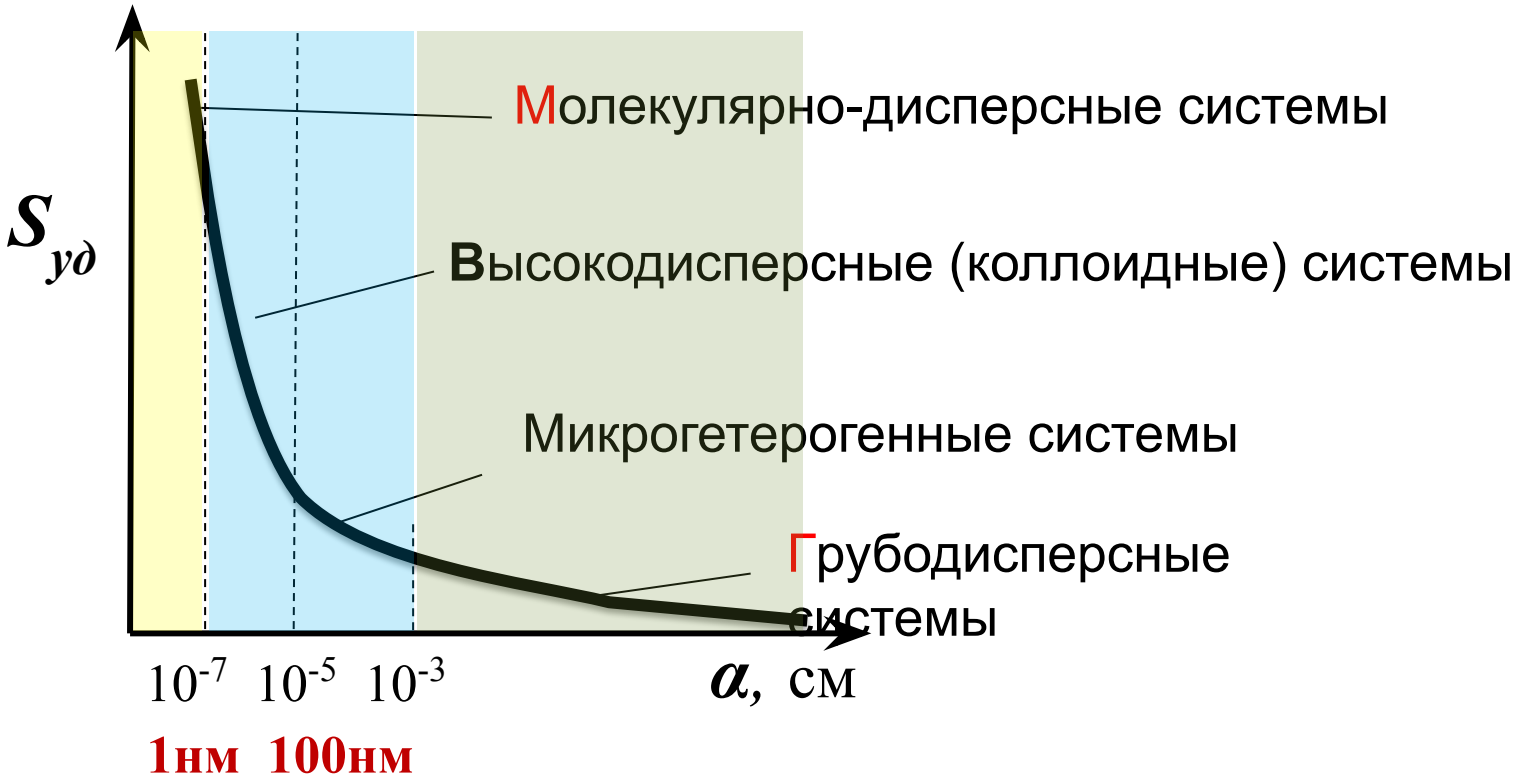


Рис.5. Зависимость $S_{уд}$ системы от размера её частиц.

Классификация дисперсных систем по размеру ч-ц д.ф. Таблица 2.

	Тип системы	Размер частиц	Название	Состояние системы
I	Молекулярно- и ионно-дисперсные	< 10 Å (10^{-9} м)	истинные растворы	гомогенные
II	Высокодисперсные	10 – 1000 Å	коллоидны е растворы	Ультра- и микро-гетерогенные
III	Грубодисперсные	>1000 Å	взвеси	гетерогенные

Истинные р-ры – однородные смеси (*гомогенные)*, в к-рых ч-цами дисп. фазы являются отдельные мол-лы, атомы или ионы с размером не более 10^{-9} м (1нм). Такие ч-цы не имеют фазовой границы или собственной пов-сти раздела. Это качественное отличие. «Растворы».

В высоко- и грубодисперсных системах ч-цы дисп. фазы имеют более крупные размеры (10 – 100 нм), чем отдельные атомы и обладают собственной фазовой пов-стью. Они *гетерогенны.*

<u>Высокодисперсные</u> системы имеют качественные отличия и от р-ров и от грубодисперсных систем.

2) Классификация ДС по агрегатному состоянию д. ср. и д. фазы

$Т_1/Ж_2$

Агрегатное состояние обозначают буквами:
Т – твёрдое (кристаллическое), Ж – жидкость, Г – газ.
Дисперсионная среда – индекс 1, а дисперсная фаза – индекс 2.

Таблица 3.

Фазовое состояние системы	Условное обозначение и примеры			Тип дисперсной системы
Газообразное	$Г_1 – Г_2$ *	$Г_1 – Ж_2$ туман, облака	$Г_1 – Т_2$ дым, пыль	Аэрозоли
Жидкое	$Ж_1 – Г_2$ Ж. пены	$Ж_1 – Ж_2$ эмульсии	$Ж_1 – Т_2$ суспензии, взвеси	Лиозоли
Твёрдое	$Т_1 – Г_2$ Тв. пены	$Т_1 – Ж_2$ жемчуг, опал	$Т_1 – Т_2$ сплавы	Солиозоли

* - В нормальных условиях гомогенны, гетерогенность возможна только при очень низких температурах или высоких давлениях.

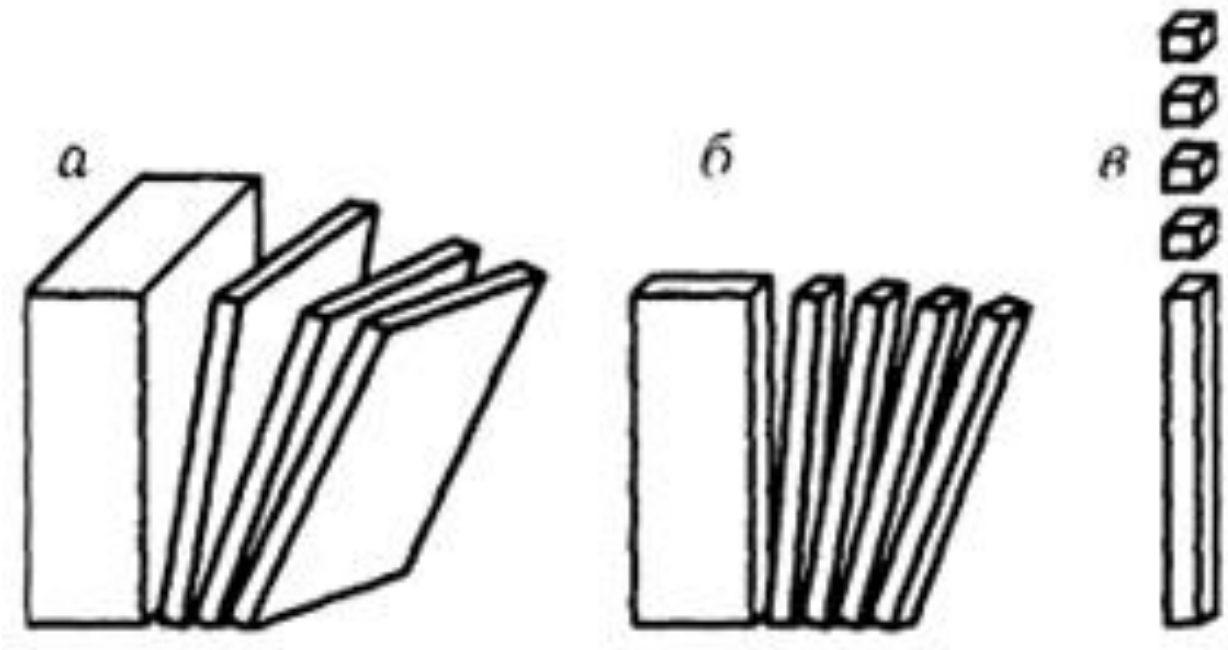
3). Классификация ДС по форме ч-ц д.ф.

Форма частиц дисперсной фазы (или топология) может быть разнообразной. Наиболее удобный способ классификации связан с делением на

а) ***линейные*** частицы, вытянутые в одном измерении;

б) ***плоские*** или пластинчатые, имеющие два измерения;

в) ***объёмные***, когда ч-цы имеют все три пространственные измерения примерно в равной степени.

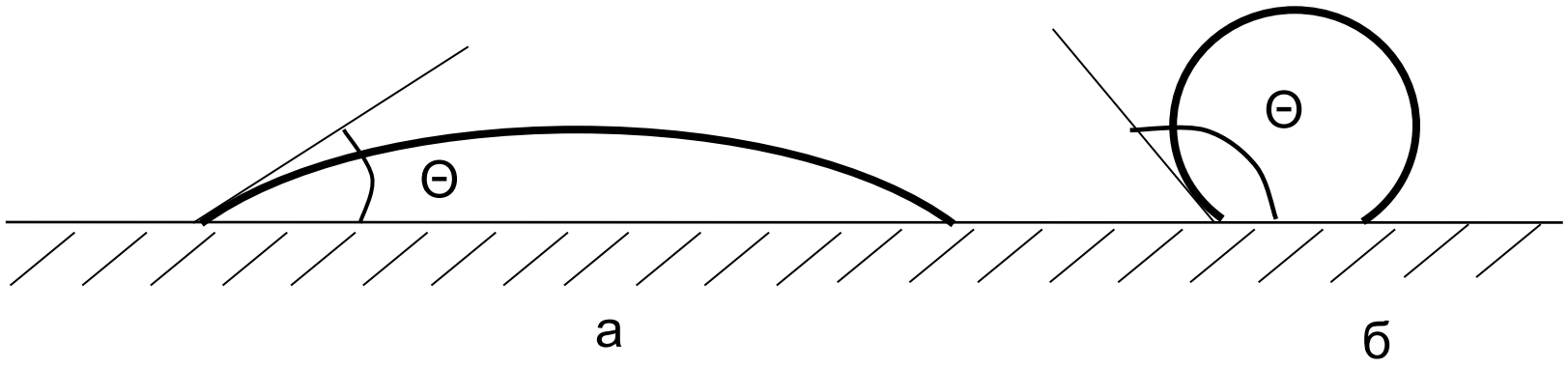


4). Классификация Д.С. по интенсивности межфазового. вз-я

Выделяют два типа систем:

а) с интенсивным межфазовым взаимодействием (например, когда поверхность твёрдых частиц смачивается жидкой дисперсионной средой – ***лиофильность***), и

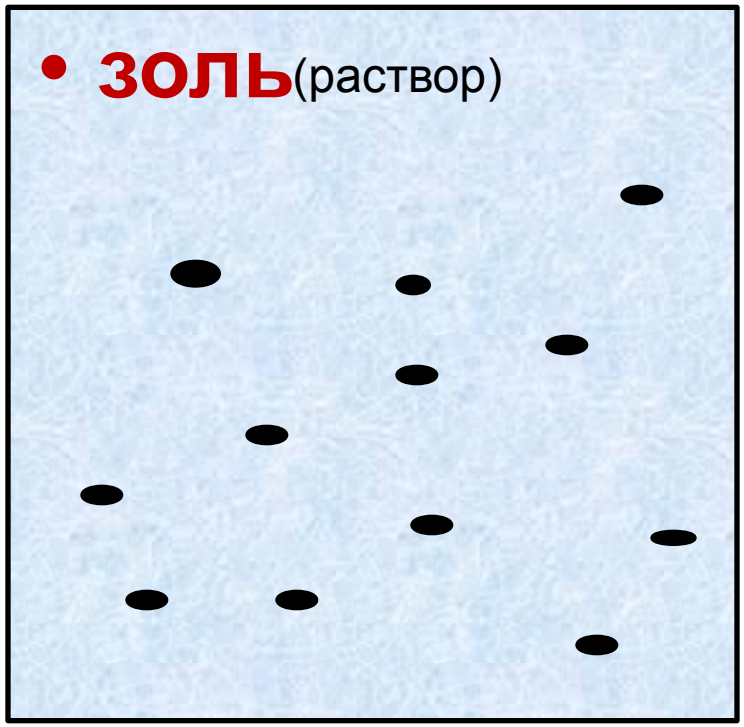
б) с его отсутствием (например, когда поверхность твёрдых частиц не смачивается жидкой дисперсионной средой – ***лиофобность***).



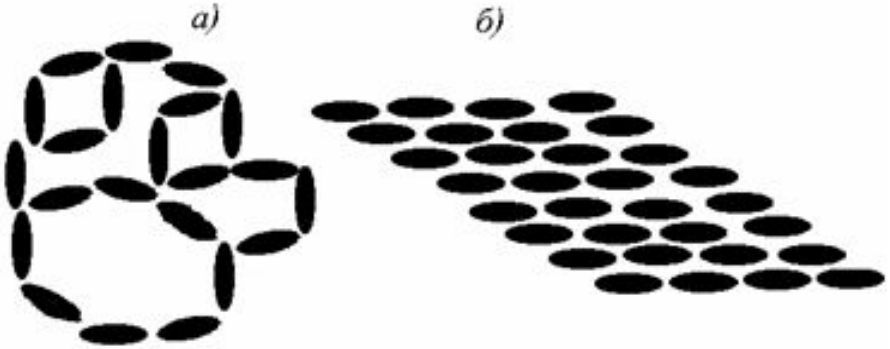
5). Классификация дисп. систем по структурообразованию (взаимодействию между частицами дисперсной фазы)

- **свободно-дисперсные системы**
- **связно-дисперсные системы**

- **ЗОЛЬ**(раствор)



- **ГЕЛЬ**(от лат. gelate - замерзать)



a. рыхлая неупорядоченная структура

b. плотная упорядоченная структура

текучая **нетекучая**

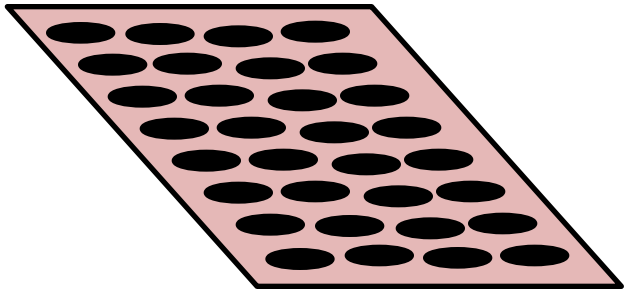
Процесс структурообразования называют гелеобразованием (желатинированием, желатинизацией или студнеобразованием).

Связнодисперсные системы могут представлять из себя и **пористые тела**, которые наряду с внешней поверхностью характеризуются размером пор, их объемом и внутренней поверхностью.

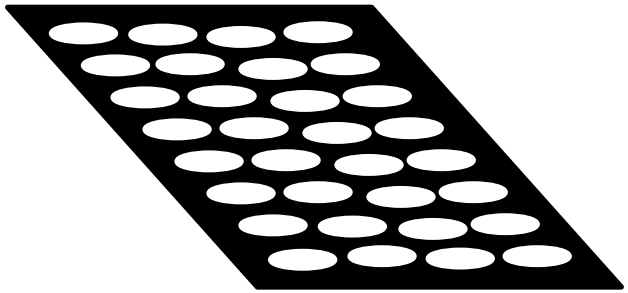
По М.М. Дубинину все пористые тела можно разделить на три класса (в зависимости от адсорбционных свойств):

микропористые тела с радиусом пор $2 \cdot 10^{-9}$ м,
мезопористые $(2 – 50) \cdot 10^{-9}$ м,
макропористые $50 \cdot 10^{-9}$ м.

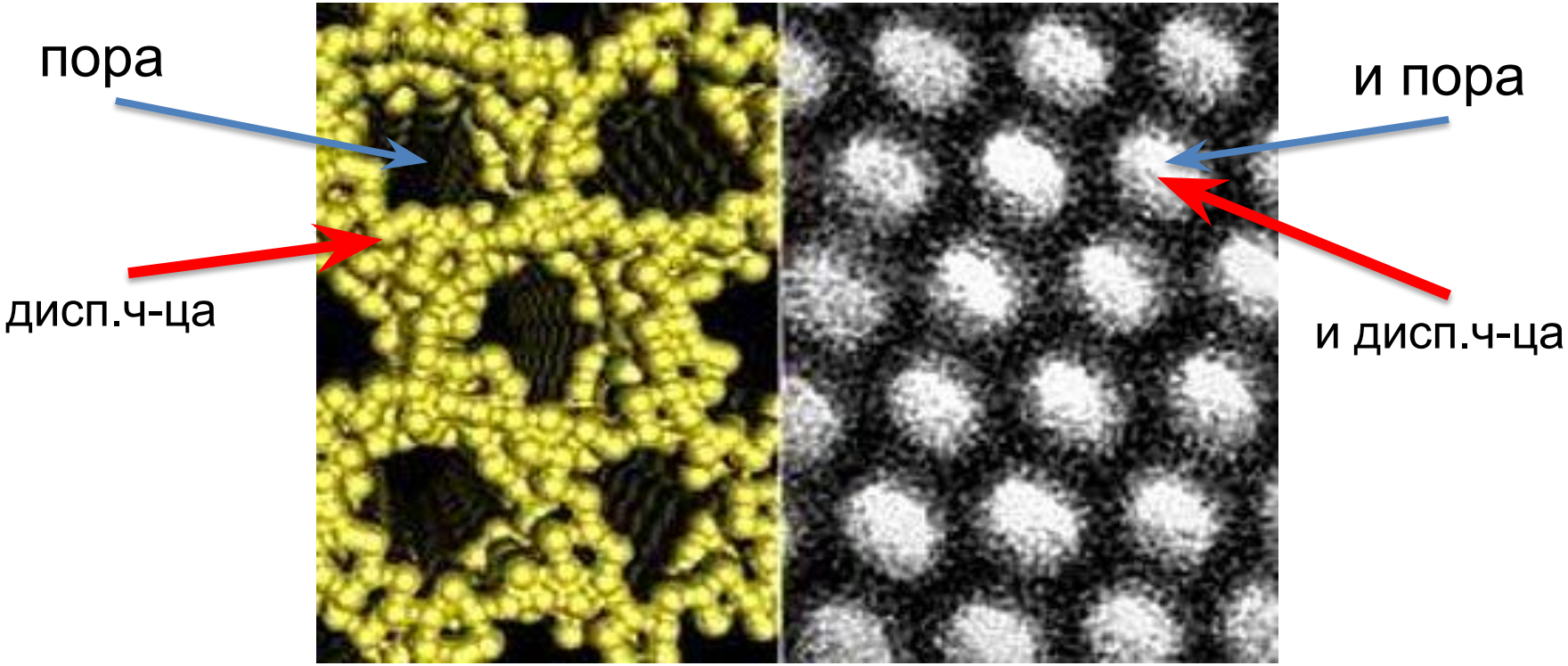
В последнее время выделяют также ультра- и супер- микропоры. Любая классификация весьма приближенно отражает весь спектр возможных размеров пор (от макропор через мезопоры и микропоры до субатомных «пор» в виде промежутков между макрокристаллами в полимерах или точечных дефектов в кристаллах). В этой связи следует отметить, что любая классификация не может полностью охватить все многообразие дисперсных систем, существующих в природе и технологической практике.

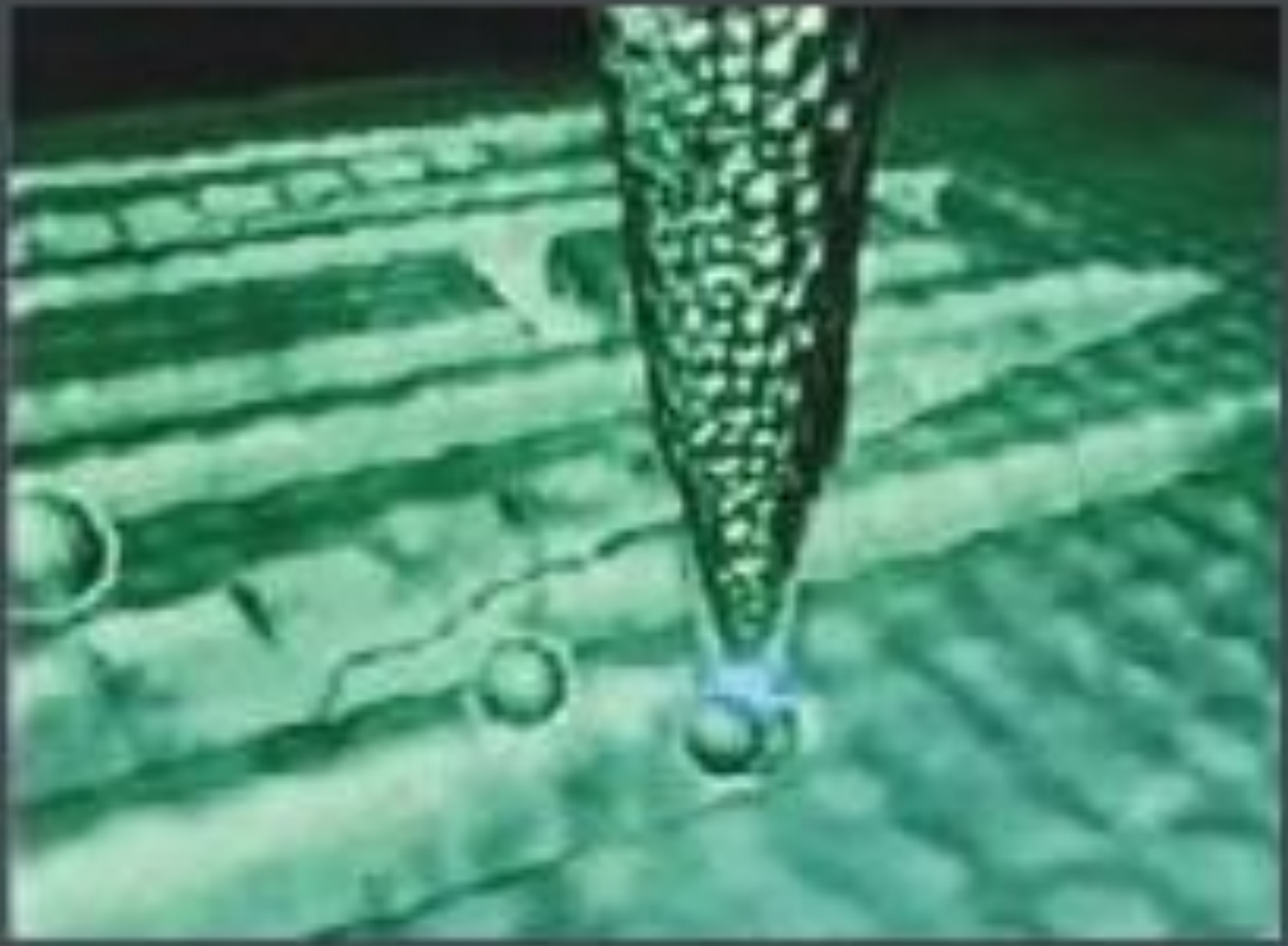


Периодическая гелевая структура



Пористая структура



Электронный сканирующий микроскоп с тоннельным эффектом

Разработан и построен в 1986 г. Компанией Ibm, прове -