

# 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 « $\alpha\omicron\lambda\lambda\alpha$ » 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 искус. 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.

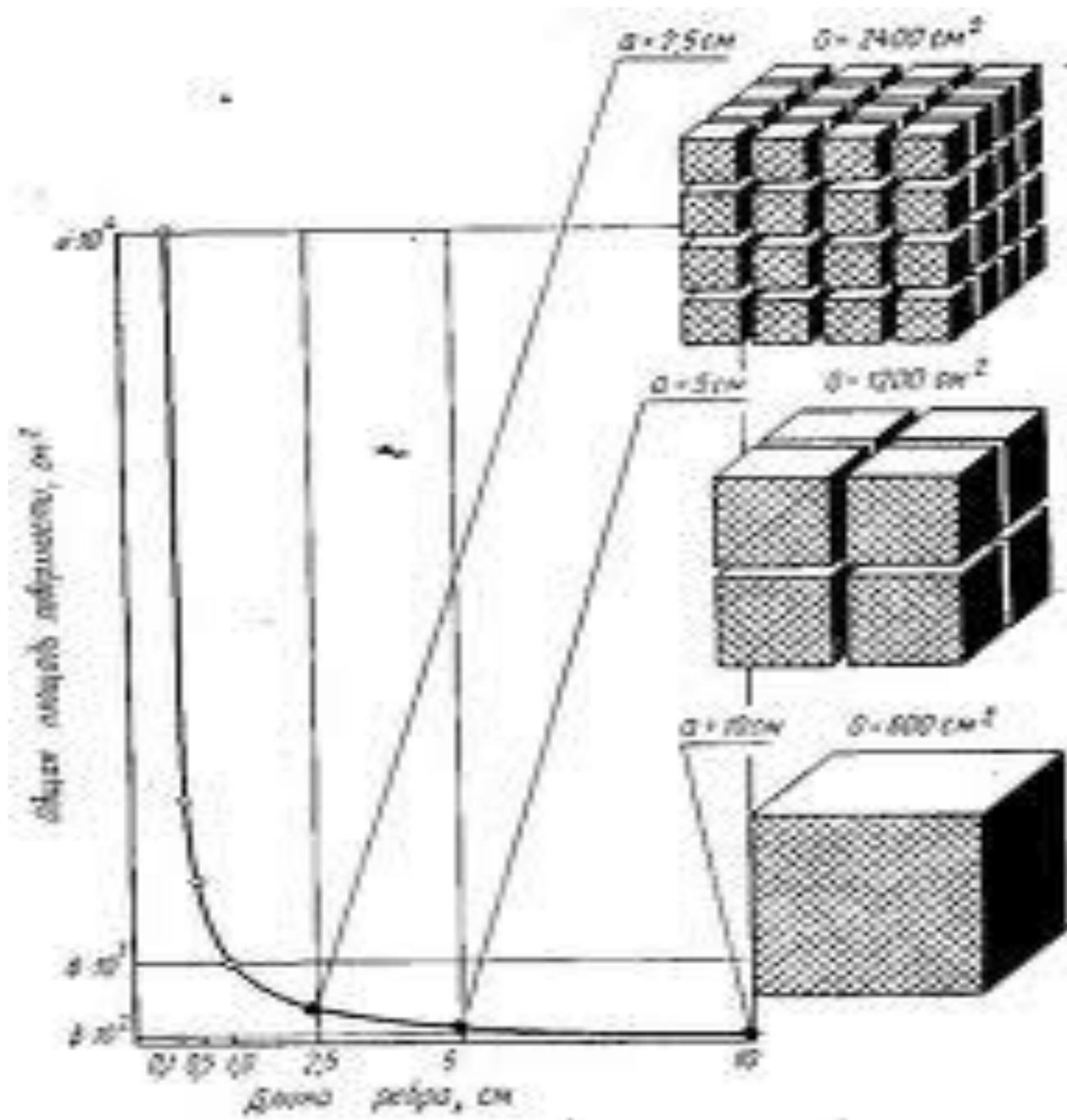
*Дисперсность*  $D$  – это колич. мера раздробленности системы, представляющая собой величину, обратную размеру (диаметру) дисперсной частицы  $a$ :

$$D = \frac{1}{a}, \quad \text{см}^{-1}$$

*Удельная поверхность*  $S_{уд}$  – 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.



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

**Таблица 1.**

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

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

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

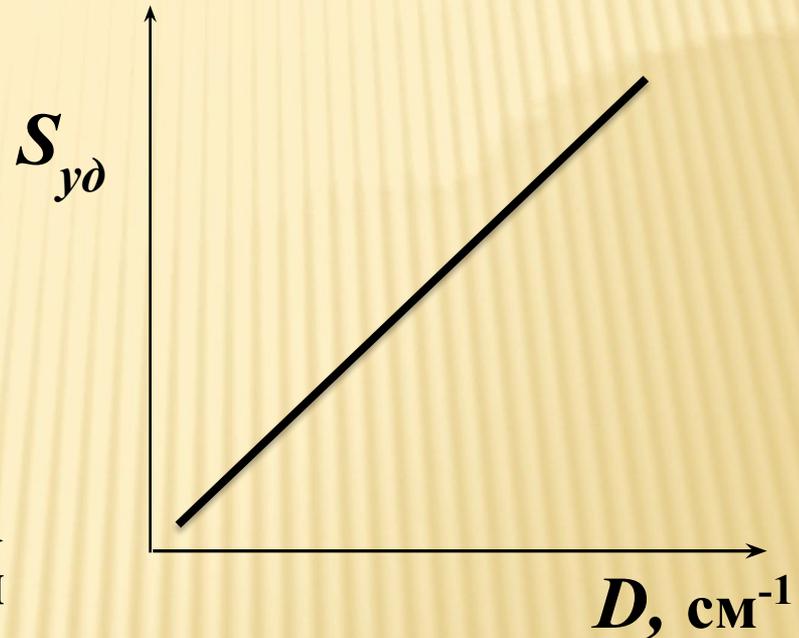
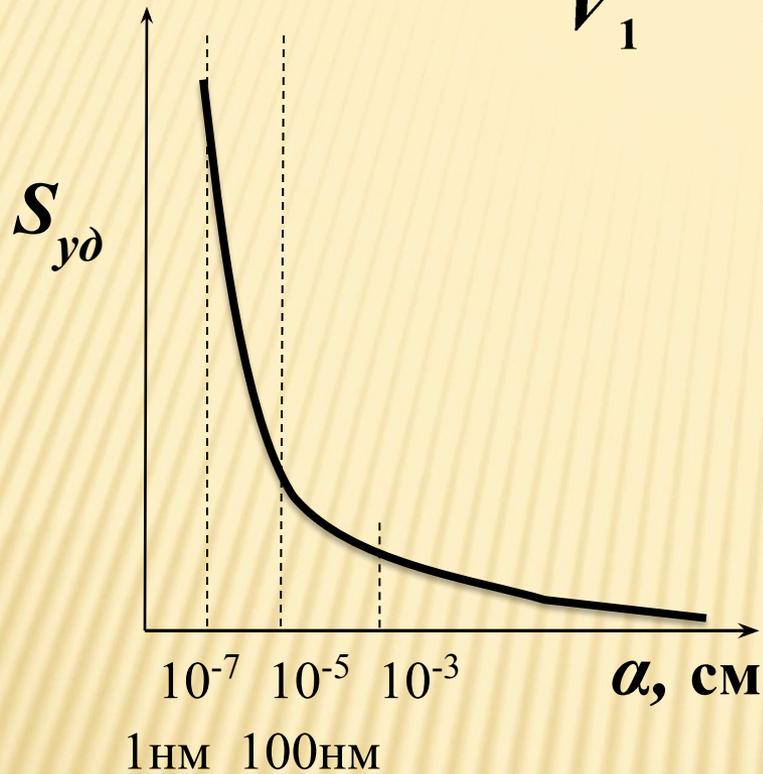
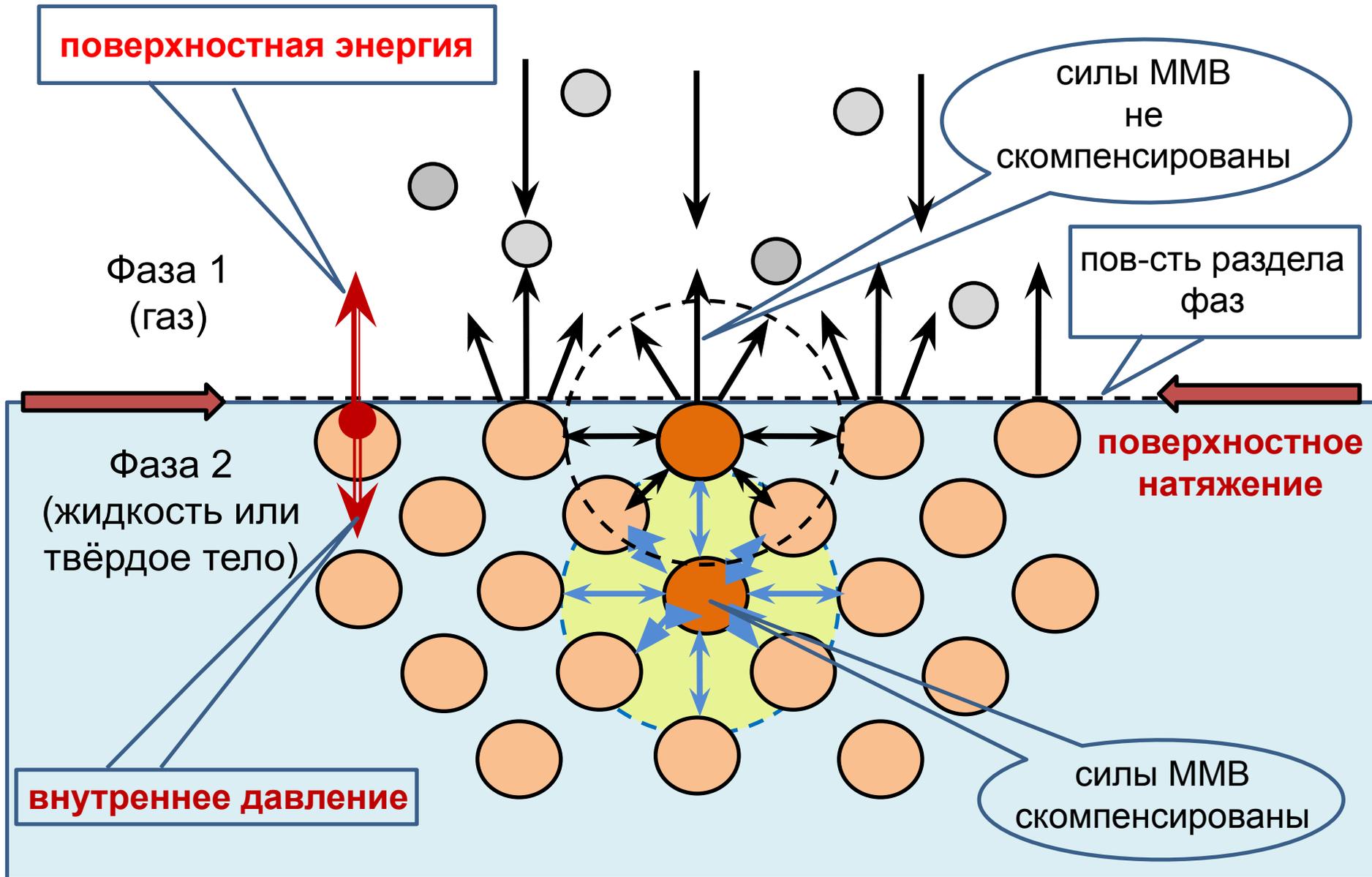


Рис.1. Зависимость  $S_{уд}$  системы от размера и дисперсности её частиц.

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



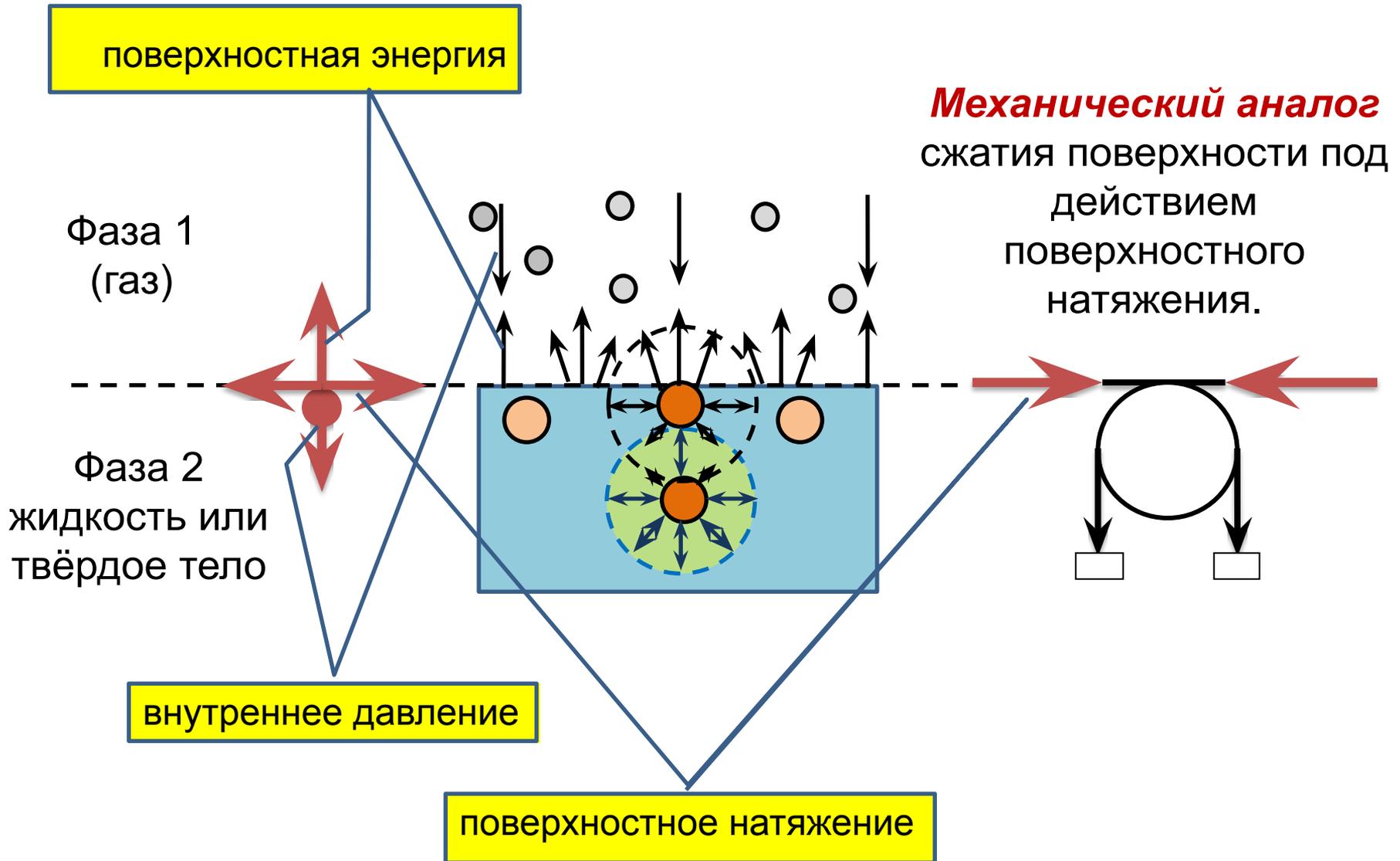


Рис. 3. Действие основных сил на границе раздела двух разных фаз

**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) повсти жидкости и на единицу длины контура границы раздела и обуславливающая сокращение поверхности жидкости.

Применительно к границе двух конденсированных фаз (ex., 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 уменьшением площади раздела системы. Это означает, что **самопроизвольное увеличение площади 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;

$\sigma$  – уд. свободная пов-ная энергия или пов-ное натяжение, Дж/м<sup>2</sup>;

$s$  – площадь поверхности раздела, м<sup>2</sup>.

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

В ТД макс. работа  $W$ , взятая со знаком «минус», равна при  $p=const$  ув-нию энергии Гиббса  $\Delta G > 0$  (изобарный потенциал), а при  $V=const$  ув-нию энергии Гельмгольца  $\Delta F > 0$  (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 « $\sigma$ »**).

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

$$1 \text{ Дж/м}^2 = 1000 \text{ эрг/см}^2 = 1 \text{ Н/м} = 1000 \text{ дин/см} = 1000 \text{ мДж/м}^2$$

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  $\sigma$ , т.е.  **$\sigma = F$** .

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  $\varepsilon$ , то уравнение для поверхности примет вид:

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

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

$$TS = -T(\partial\sigma/\partial T)_V > 0 \quad \text{Поэтому всегда } \varepsilon > \sigma.$$

ех, для воды  $-\partial\sigma/\partial T \approx 0,1541$  эрг/см<sup>2</sup>·град.

Откуда для 1 см<sup>2</sup> воды при 298К :

$$\varepsilon = \mathbf{72,0} + 298 \cdot 0,1541 = \mathbf{118}$$
 эрг.

## Зависимость т.д. параметров поверхности от температуры.

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

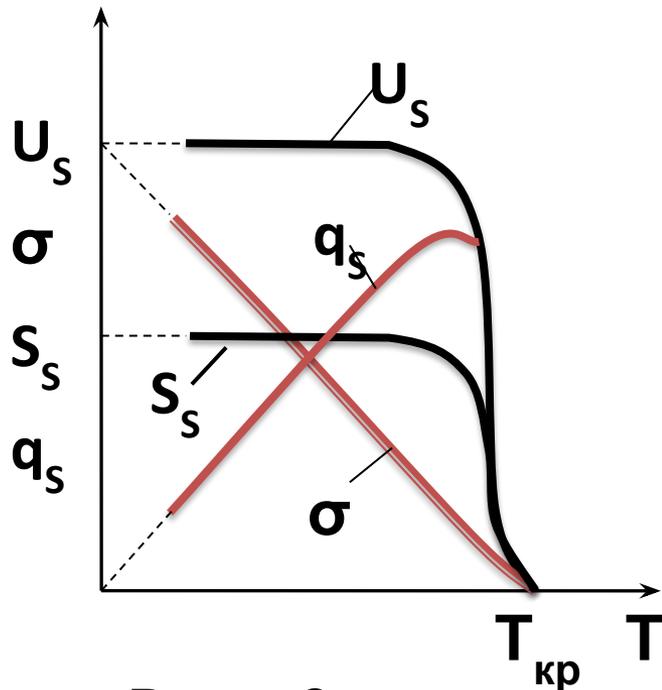


Рис. 4. Зав-сть т.д. параметров поверхности от температуры  $T$ .

$T_{кр}$  – критическая температура

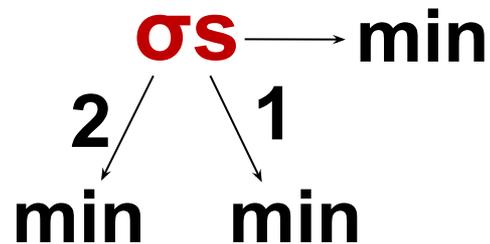
В рез-те полная поверхностная энергия  $U_s$  вдали от критической точки практически не зависит от температуры.

$S_s$  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  $\sigma S$  и пути её реализации можно представить в виде следующей схемы:



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:

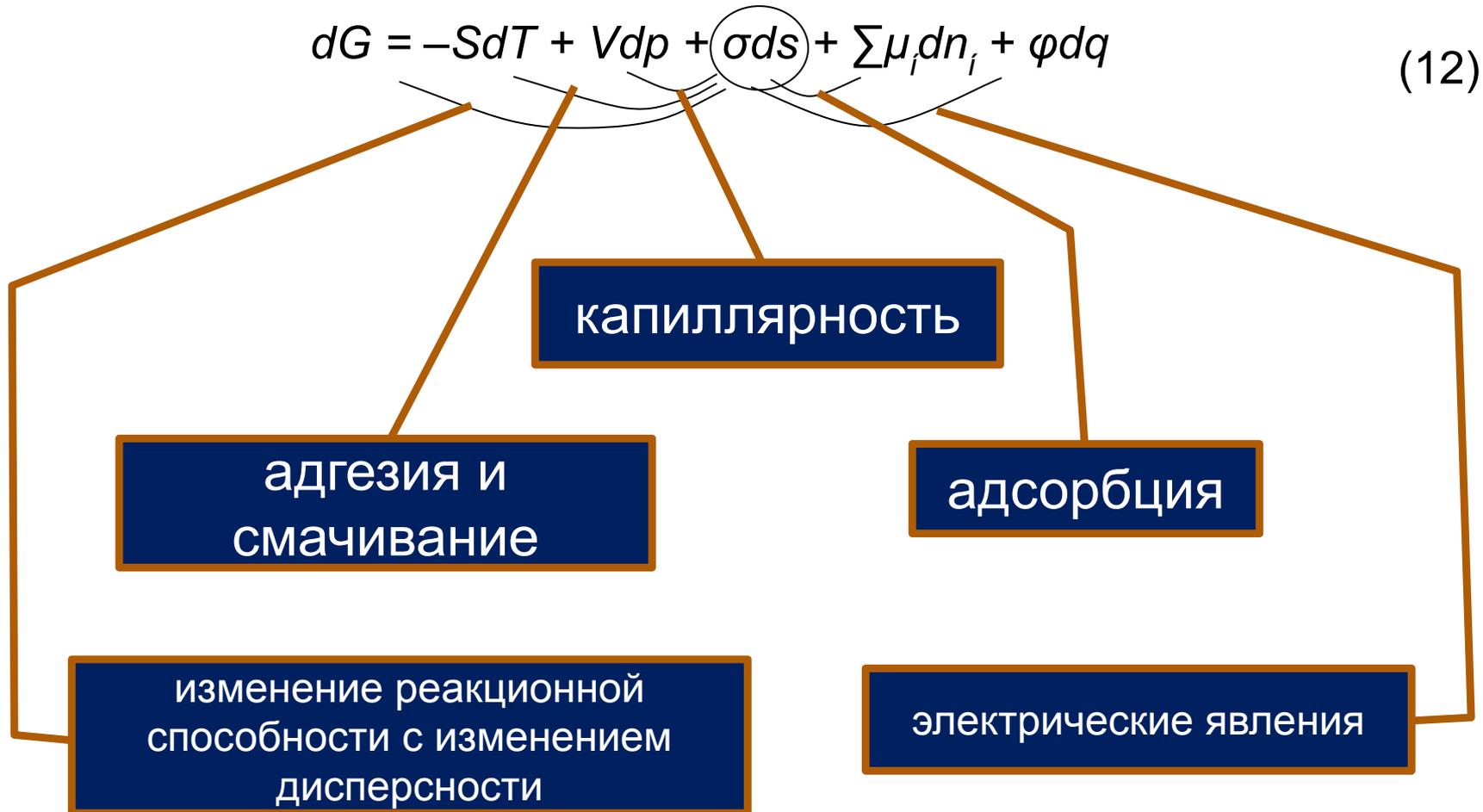
$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq \quad (12)$$

где  $G$  – энергия Гиббса,  $S$  – энтропия,  $T$  – температура;  $V$  – объём;  $p$  – давление;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $s$  – площадь пов-сти;  $\mu_i$  – химический потенциал компонента  $i$ ;  $n_i$  – число моль компонента  $i$ ;  $\varphi$  – 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.

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



# Дисперсные системы.

## Общие сведения

Все хим. в-ва существуют в природе преимущественно в составе дисперсных 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.**

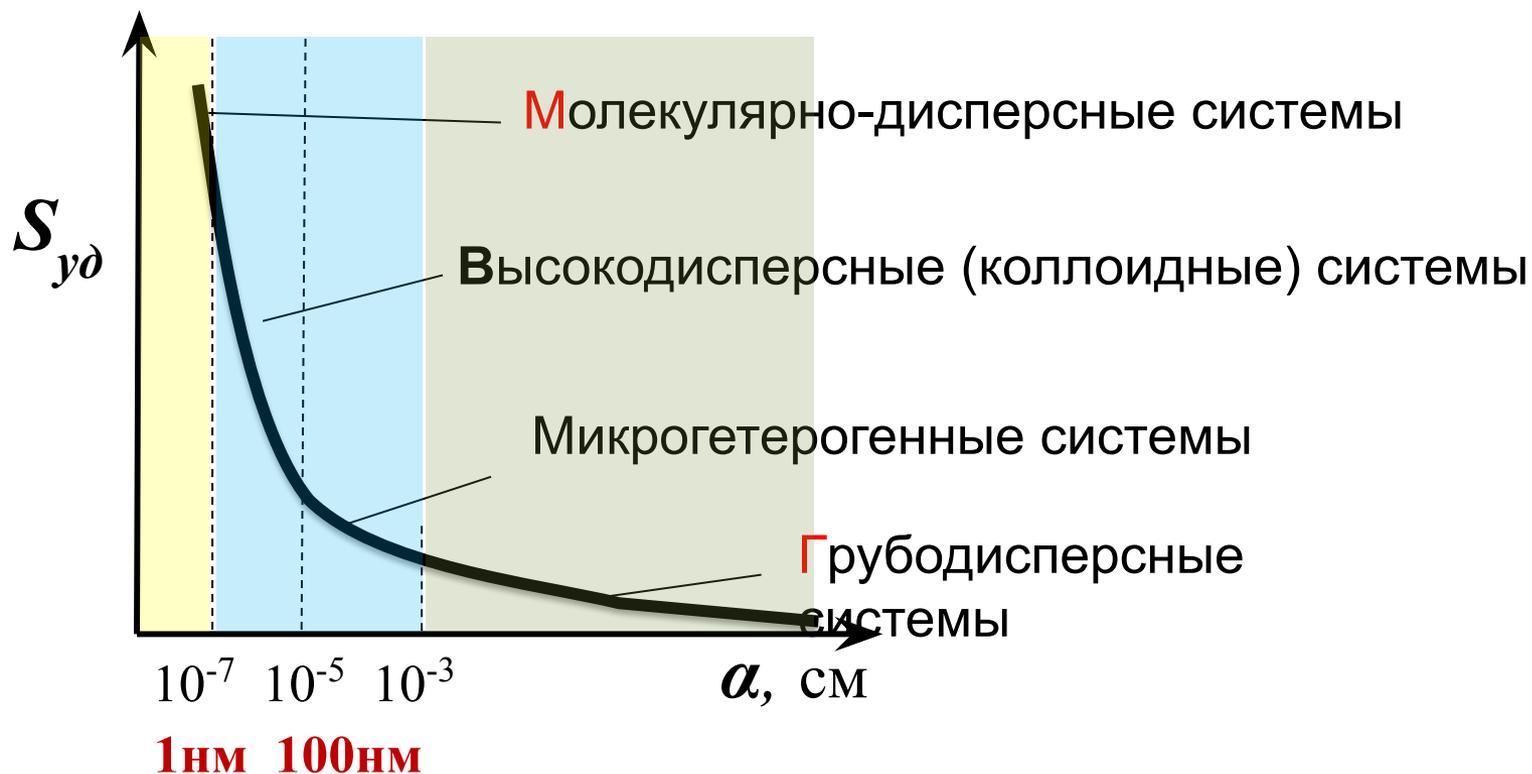


Рис.5. Зависимость  $S_{уд}$  системы от размера её частиц.

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

	Тип системы	Размер частиц	Название	Состояние системы
I	Молекулярно- и ионно-дисперсные	$< 10 \text{ \AA} (10^{-9} \text{ м})$	истинные растворы	гомогенные
II	Высокодисперсные	$10 - 1000 \text{ \AA}$	коллоидные растворы	Ультра- и микро-гетерогенные
III	Грубодисперсные	$>1000 \text{ \AA}$	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*.

Высокодисперсные системы имеют качественные отличия и от р-ров и от грубодисперсных систем.

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

Агрегатное состояние обозначают буквами:

T – твёрдое (кристаллическое), Ж – жидкость, Г – газ.

Дисперсионная среда – индекс 1, а дисперсная фаза – индекс 2.

$T_1/Ж_2$

Таблица 3.

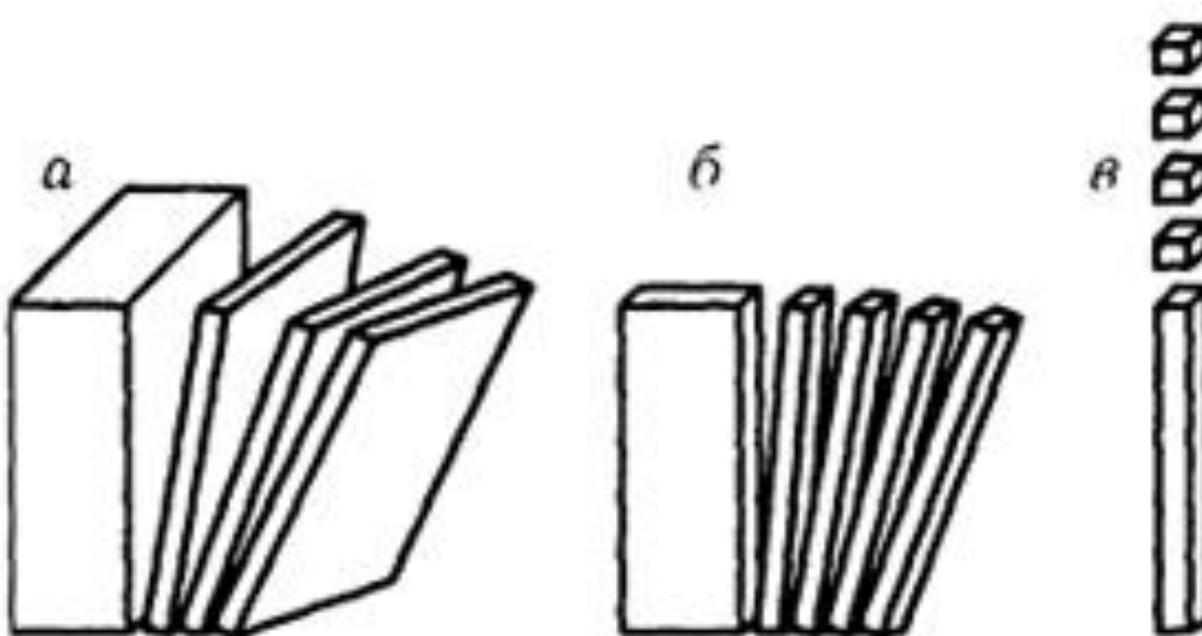
Фазовое состояние системы	Условное обозначение и примеры			Тип дисперсной системы
Газообразное	$Г_1 - Г_2$ *	$Г_1 - Ж_2$ туман, облака	$Г_1 - T_2$ дым, пыль	Аэрозоли
Жидкое	$Ж_1 - Г_2$ Ж. пены	$Ж_1 - Ж_2$ эмульсии	$Ж_1 - T_2$ суспензии, взвеси	Лиозоли
Твёрдое	$T_1 - Г_2$ Тв. пены	$T_1 - Ж_2$ жемчуг, опал	$T_1 - T_2$ 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

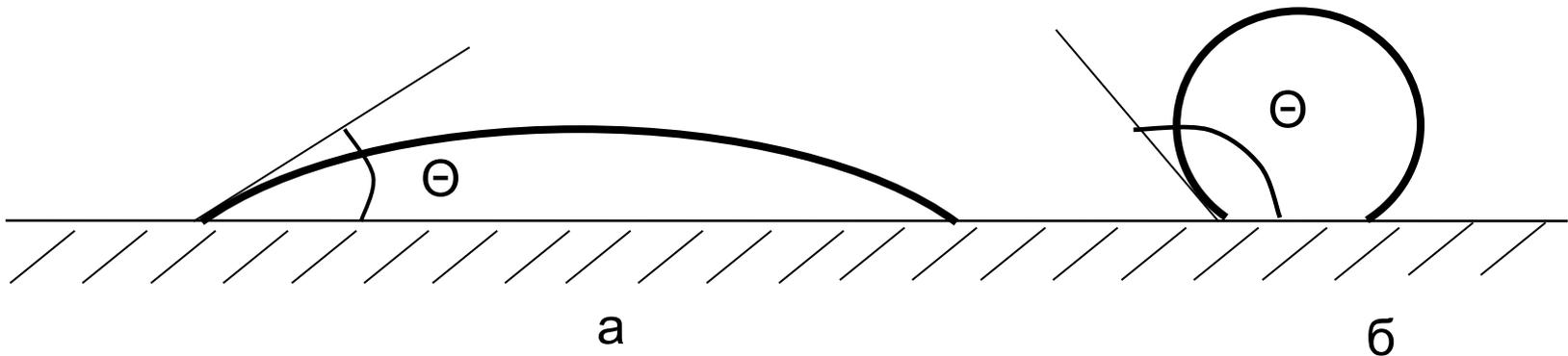
- а) **линейные** частицы, вытянутые в одном измерении;
- б) **плоские** или пластинчатые, имеющие два измерения;
- в) **объёмные**, когда ч-цы имеют все три пространственные измерения примерно в равной степени.



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

Выделяют два типа систем:

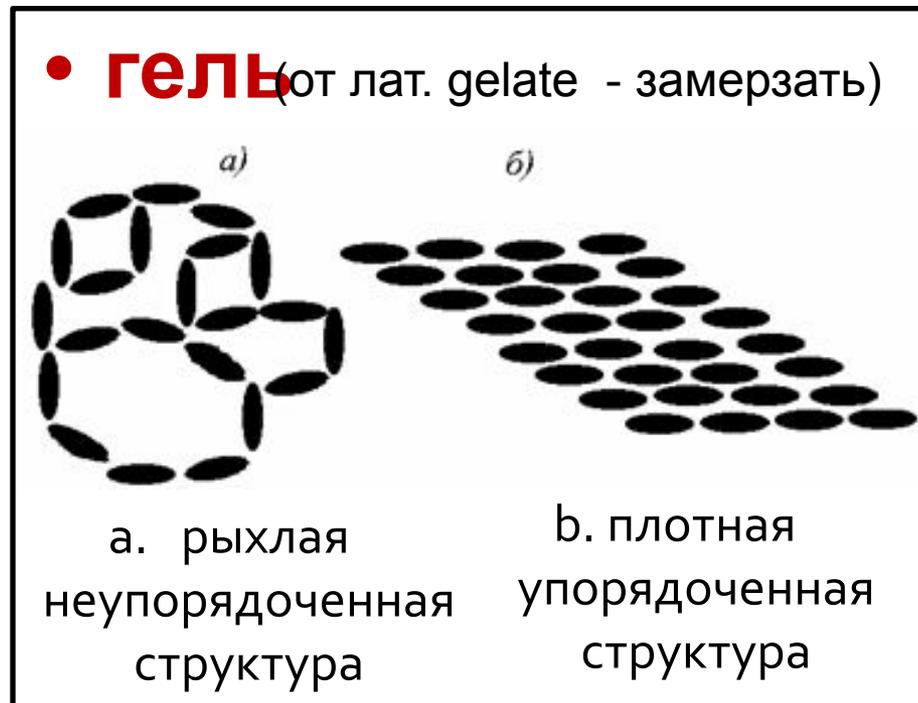
- а) с интенсивным межфазовым взаимодействием (например, когда поверхность твёрдых частиц смачивается жидкой дисперсионной средой – **лиофильность**), и  
б) с его отсутствием (например, когда поверхность твёрдых частиц не смачивается жидкой дисперсионной средой – **лиофобность**).



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

- **свободно-дисперсные системы**

- **связно-дисперсные системы**



**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.

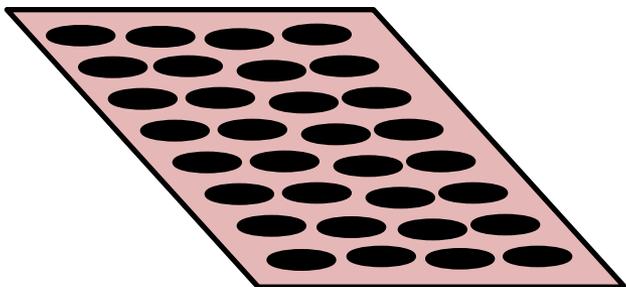
По М.М. Дубинину все пористые тела можно разделить на три класса (в зависимости от адсорбционных свойств):

**микропористые** тела с радиусом пор  $2 \cdot 10^{-9}$  м,

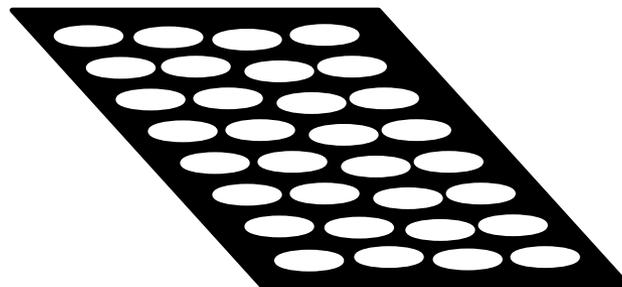
**мезопористые**  $(2 - 50) \cdot 10^{-9}$  м,

**макропористые**  $50 \cdot 10^{-9}$  м.

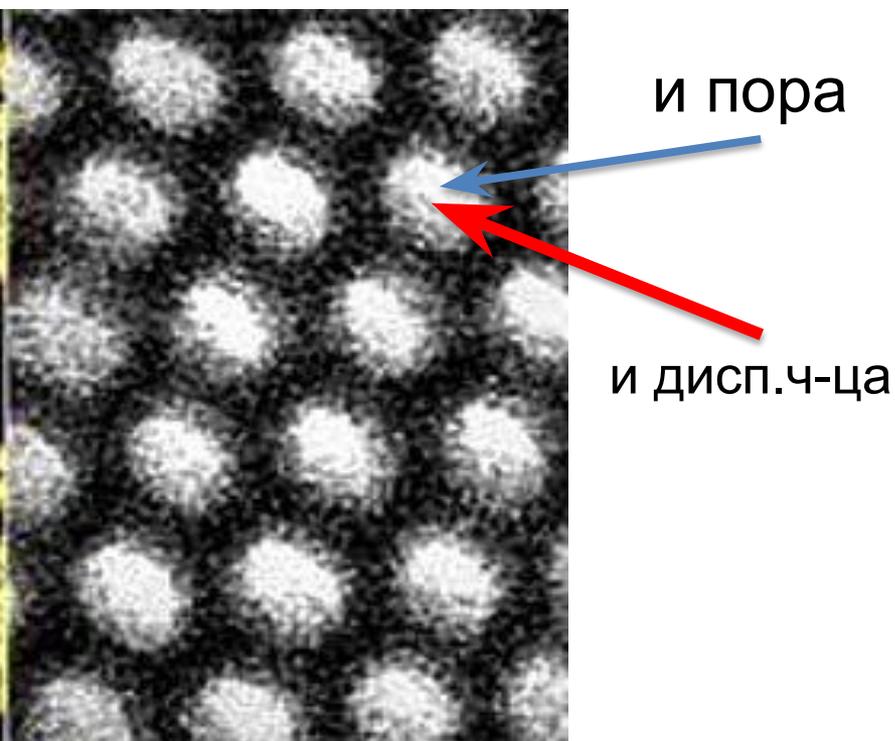
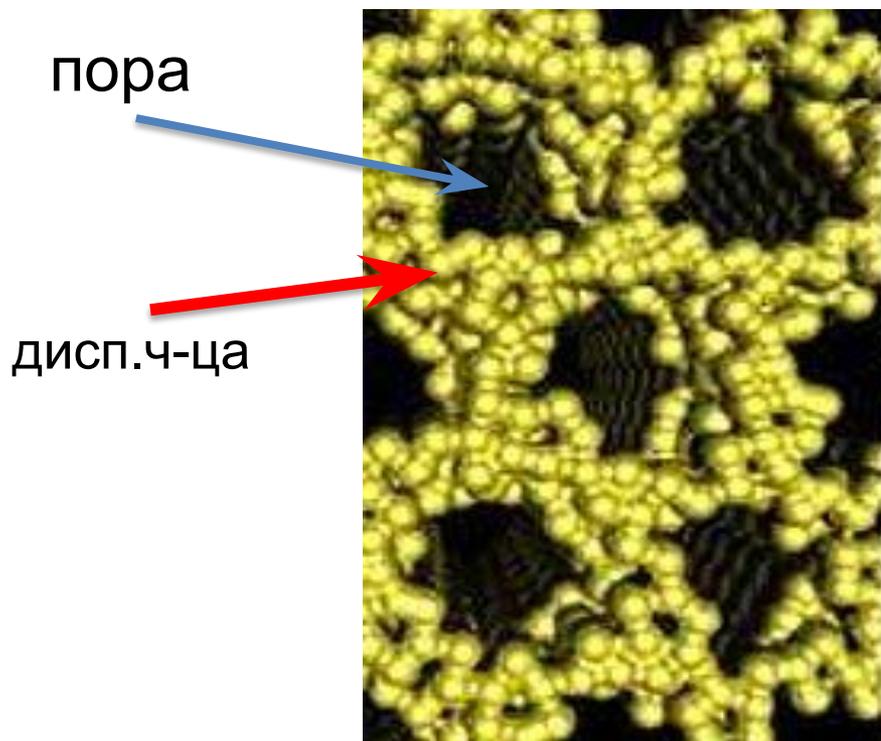
В последнее время выделяют также ультра- и супер- микропоры. Любая классификация весьма приблизительно отражает весь спектр возможных размеров пор (от макропор через мезопоры и микропоры до субатомных «пор» в виде промежутков между макрокристаллами в полимерах или точечных дефектов в кристаллах). В этой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



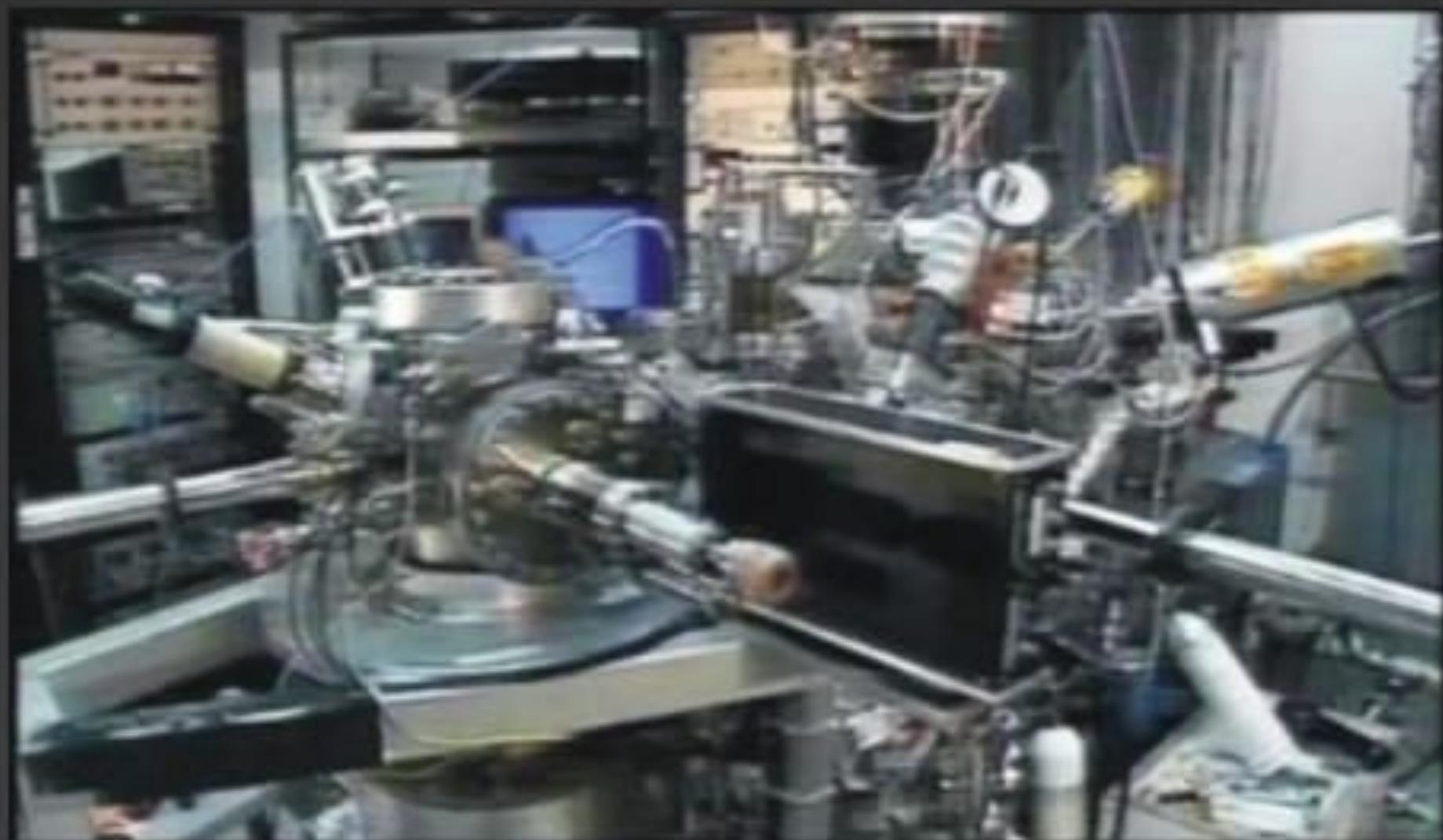
Периодическая гелевая структура



Пористая структура







Электронный сканирующий микроскоп с туннельным эффектом

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

