

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.

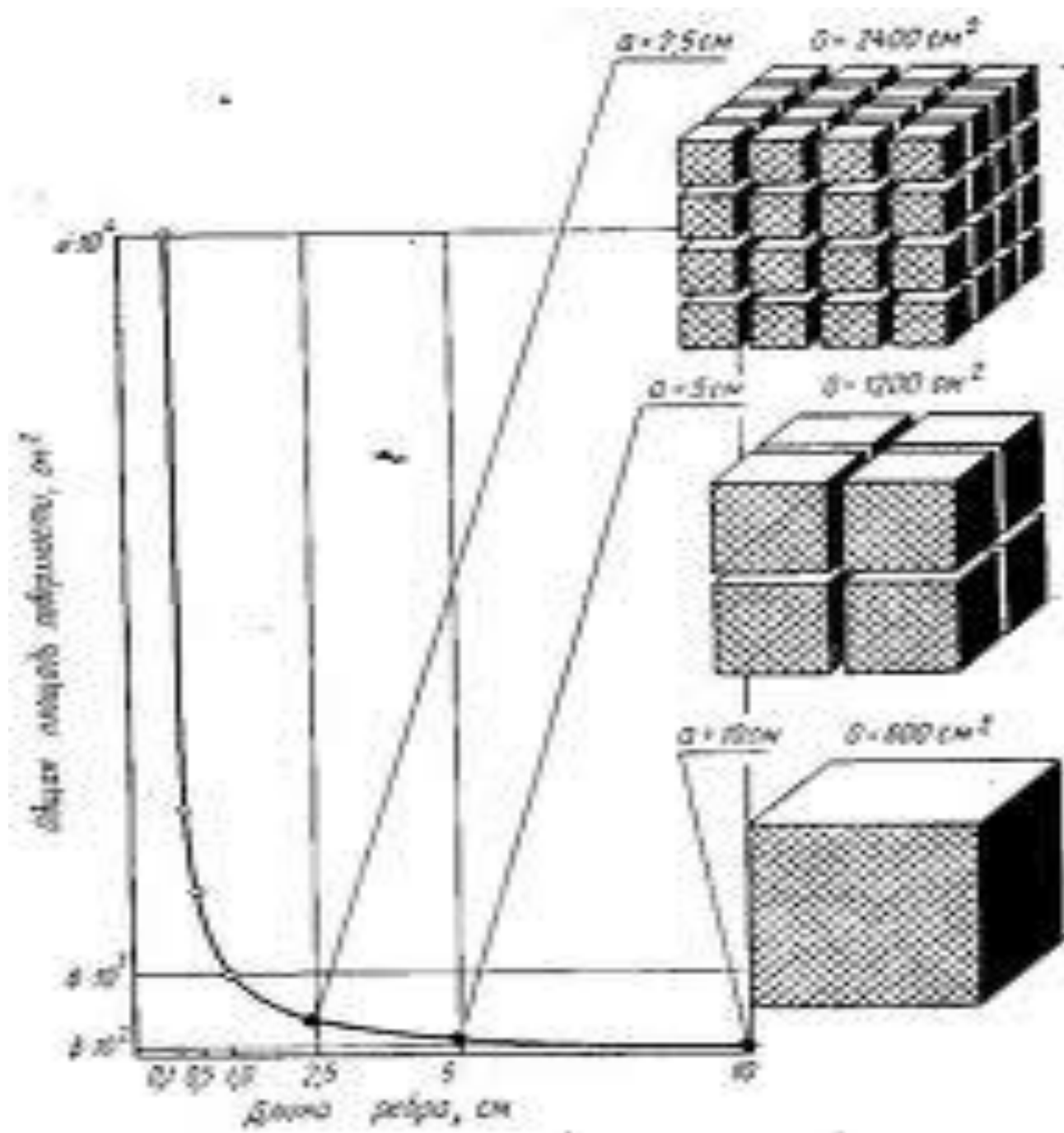
Дисперсность D – это колич. мера раздробленности системы, представляющая собой величину, обратную размеру (диаметру) дисперсной частицы a :

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

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 см^3 вещества.

Длина ребра кубика a , см	Дисп-сть D , см^{-1}	Число куб-ов N	Объём кубика v , см^3	Пов-сть кубика s , см^2	$S_{уд} = S_{12}/V_{1'}$, $\text{см}^2/\text{см}^3$
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 ²)
$1 \cdot 10^{-6}$ (10нм)	10^6	$1 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{-18}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^6$ (600 м ²)
$1 \cdot 10^{-7}$ (1нм)	10^7	$1 \cdot 10^{21}$	$1 \cdot 10^{-21}$	$6 \cdot 10^{-14}$	$6 \cdot 10^7$ (6000 м ²)

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

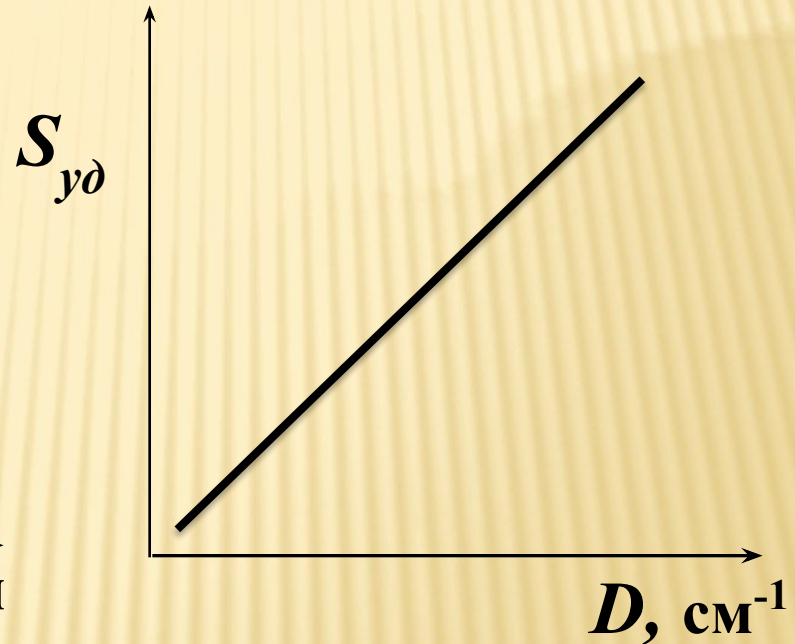
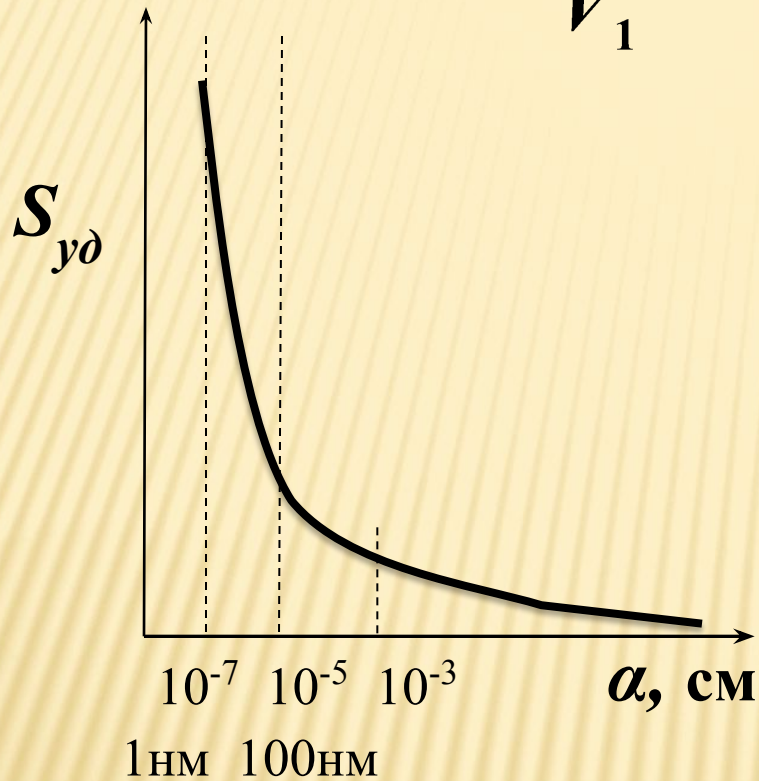
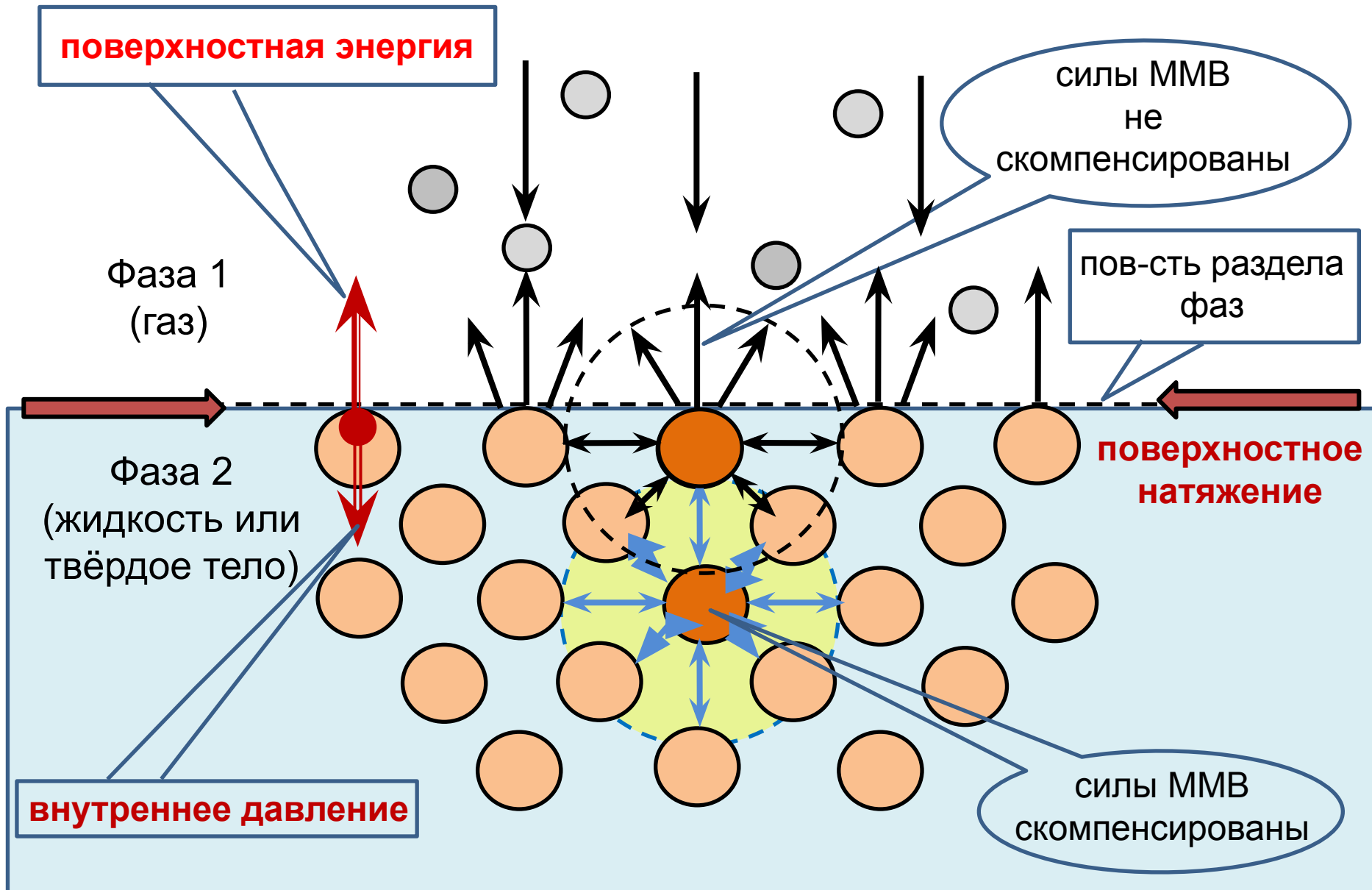


Рис.1. Зависимость $S_{уд}$ системы от размера и дисперсности её частиц.

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



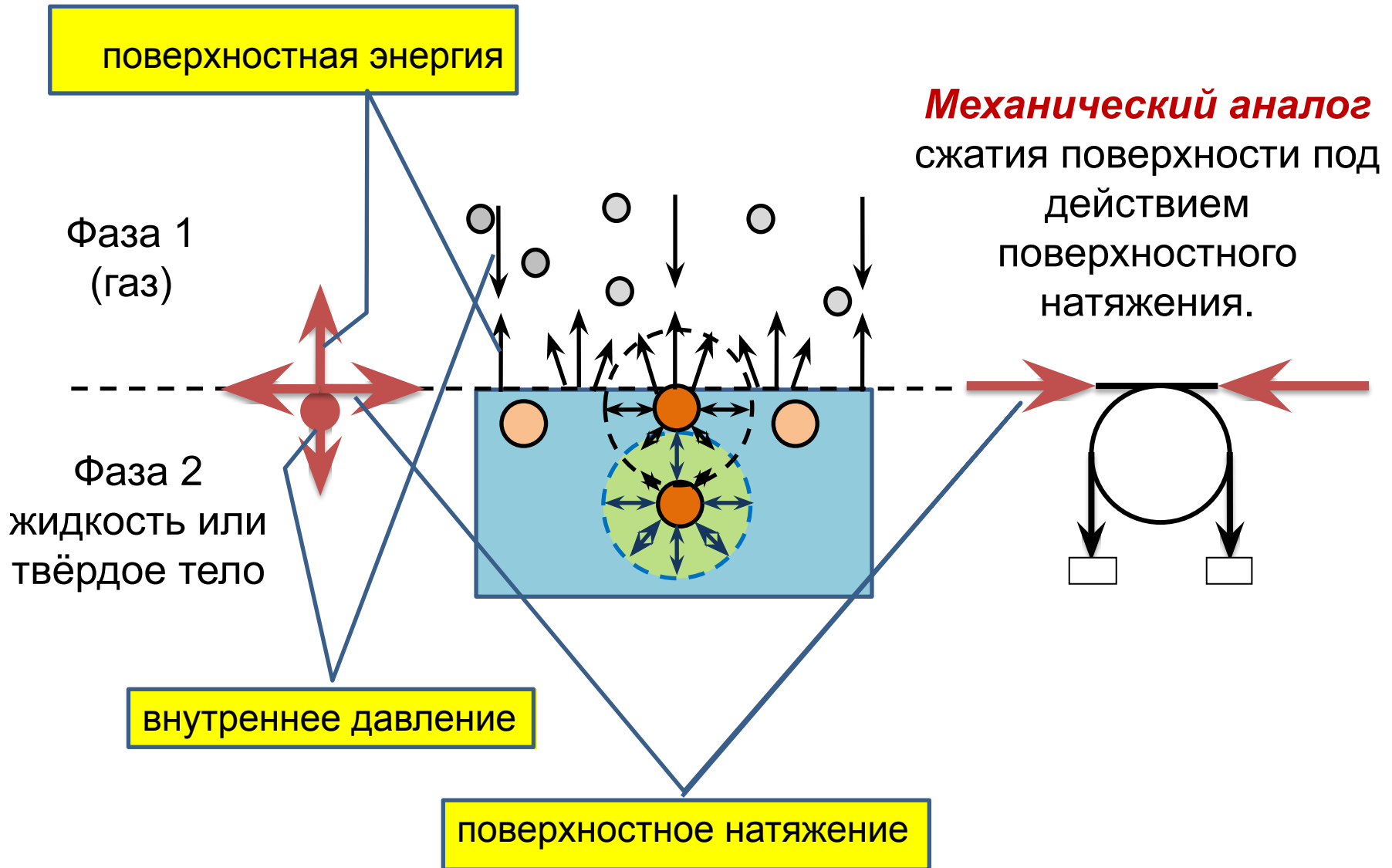


Рис. 3. Действие основных сил на границе раздела двух разных фаз

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) 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;

σ – уд. свободная пов-ная энергия или пов-ное натяжение, Дж/м²;

s – площадь поверхности раздела, м².

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

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 « σ »**).

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

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

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 σ , 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 ε , 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/см²·град.

Откуда для 1 см² 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 σ уменьшается практически **линейно**, а скрытая теплота обр-ния пов-сти q_s (**TS**), наоборот, увеличивается.

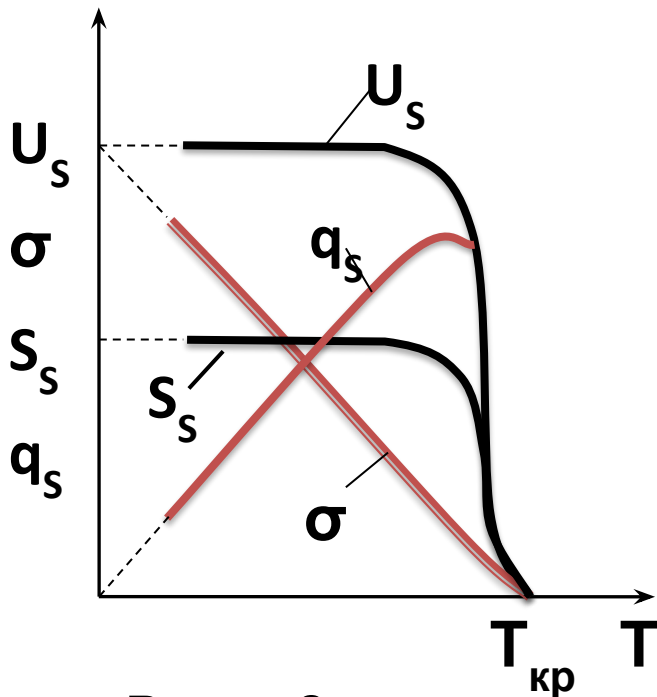


Рис. 4. Зав-сть т.д. параметров поверхности от температуры T .

$T_{кр}$ – критическая температура

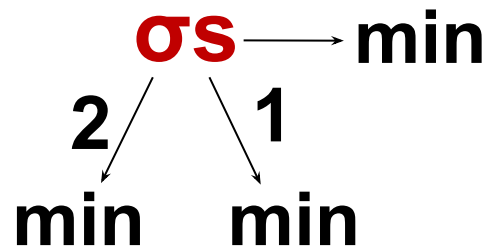
В рез-те полная поверхностная энергия U_s вдали от критической точки практически не зависит от температуры.

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 σS 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:

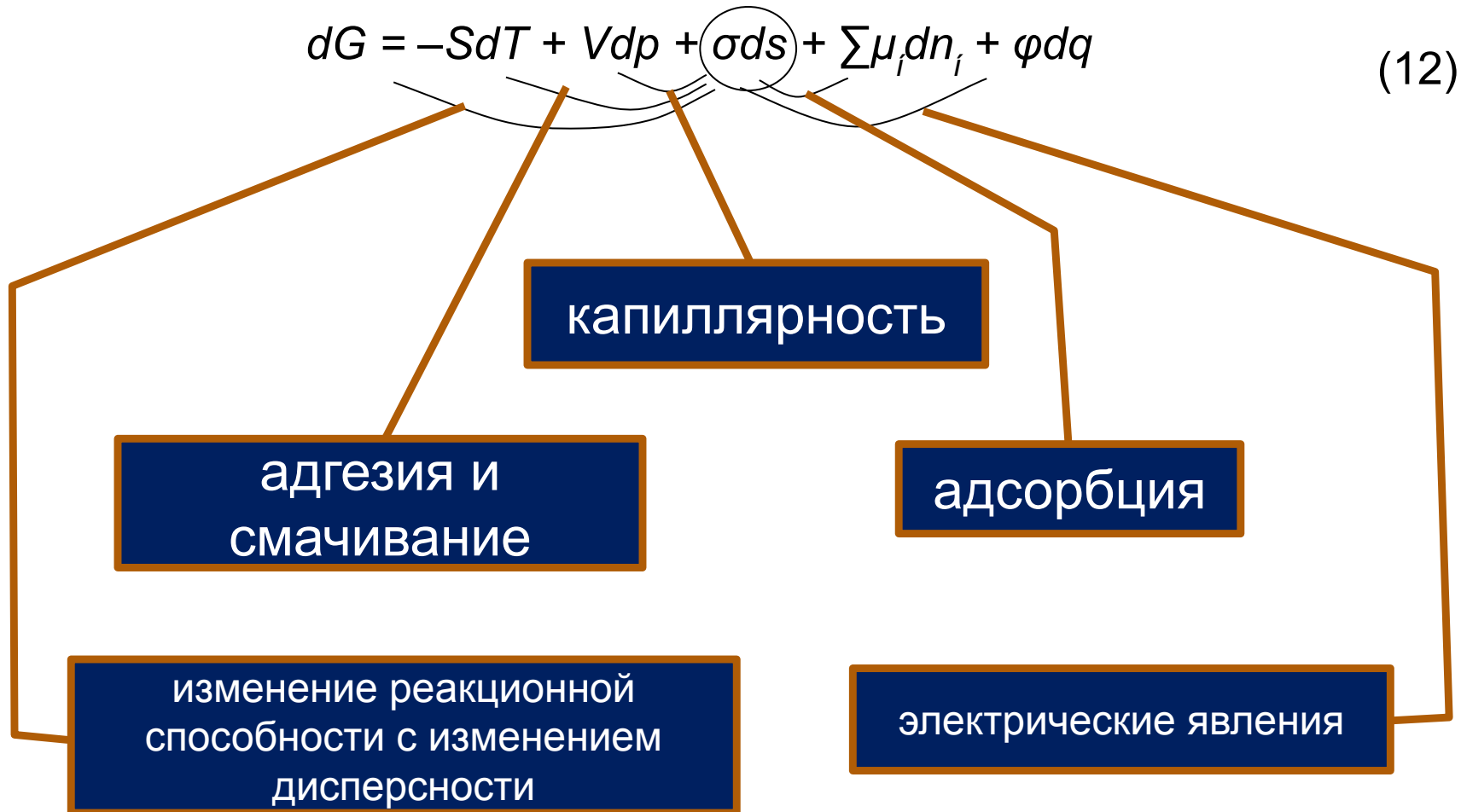
$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq \quad (12)$$


где G – энергия Гиббса, S – энтропия, T – температура; V – объём; p – давление; 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.

$$dG = -SdT + Vdp + \underbrace{\sigma ds}_{\text{капиллярность}} + \underbrace{\sum \mu_i dn_i}_{\text{адсорбция}} + \underbrace{\varphi dq}_{\text{электрические явления}} \quad (12)$$



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.**

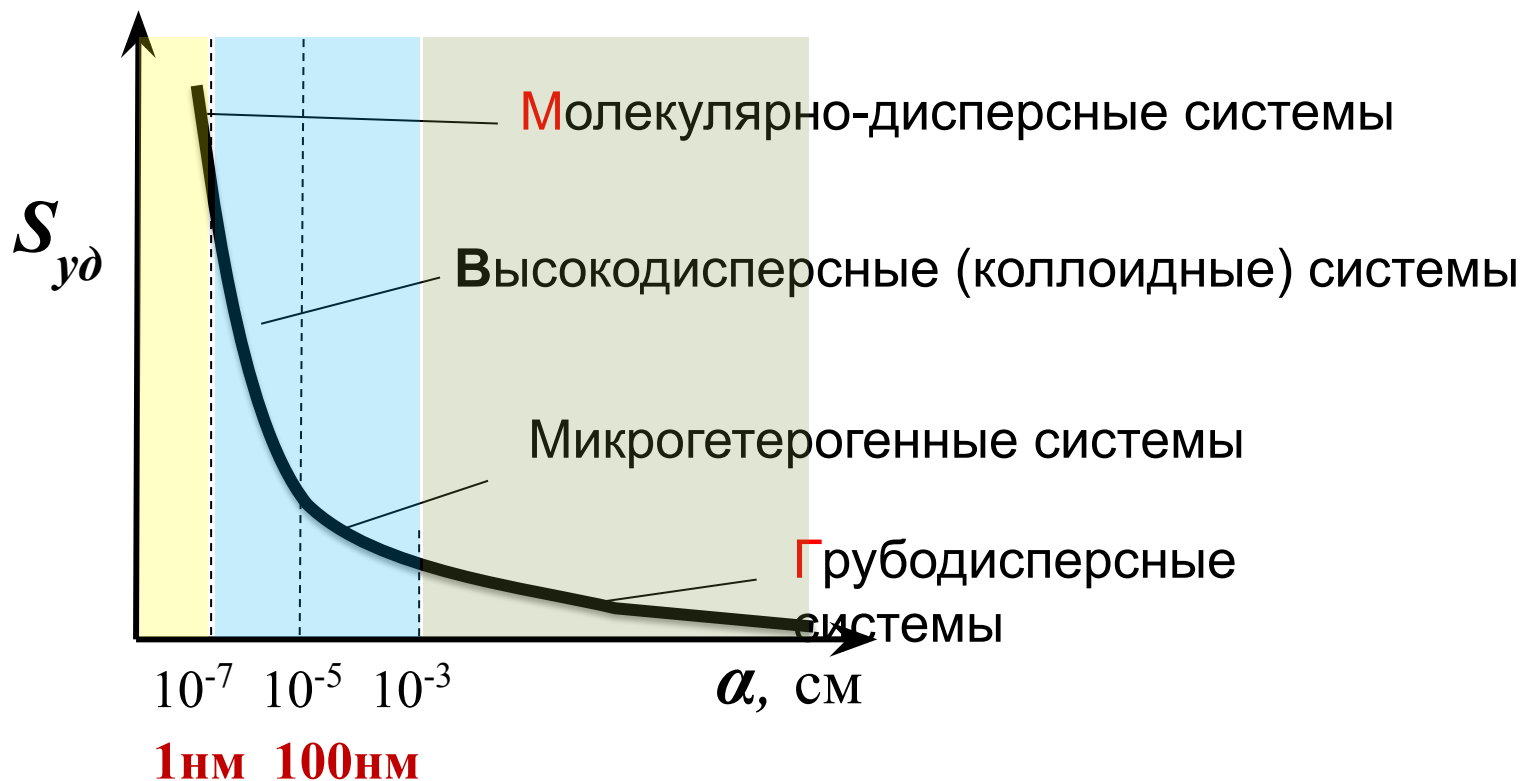


Рис.5. Зависимость $S_{уд}$ системы от размера её частиц.

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.

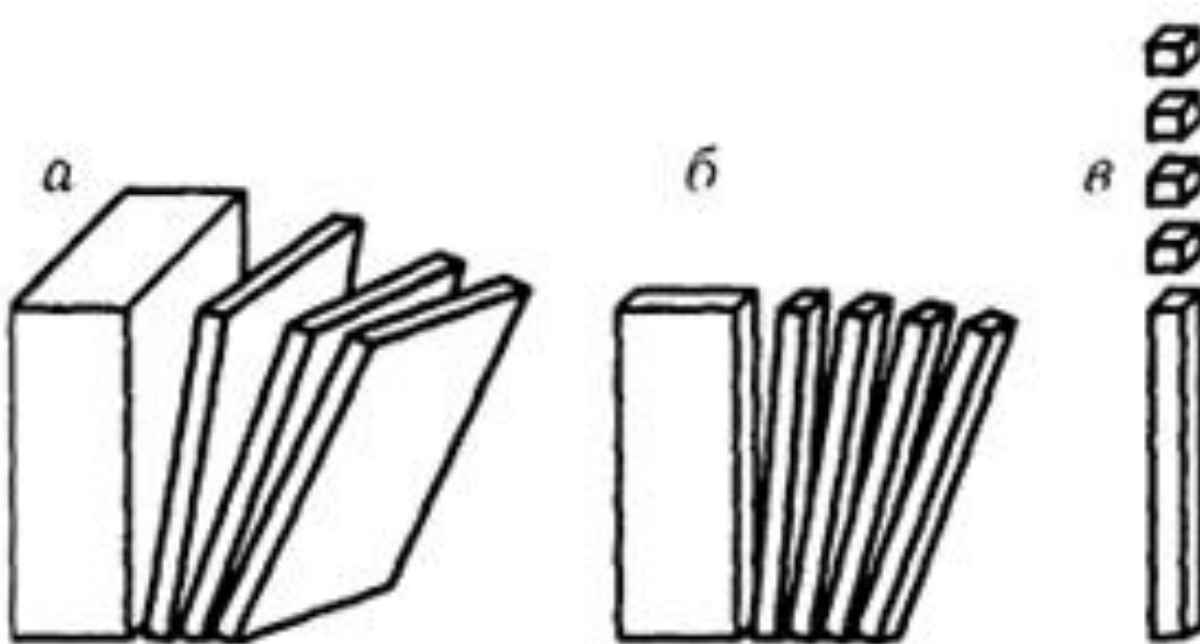
Фазовое состояние системы	Условное обозначение и примеры			Тип дисперсной системы
Газообразное	$Г_1 - Г_2$ *	$Г_1 - Ж_2$ туман, облака	$Г_1 - T_2$ дым, пыль	Аэрозоли
Жидкое	$Ж_1 - Г_2$ Ж. пены	$Ж_1 - Ж_2$ эмульсии	$Ж_1 - T_2$ суспензии, взвеси	Лиозоли
Твёрдое	$T_1 - Г_2$ Тв. пены	$T_1 - Ж_2$ жемчуг,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

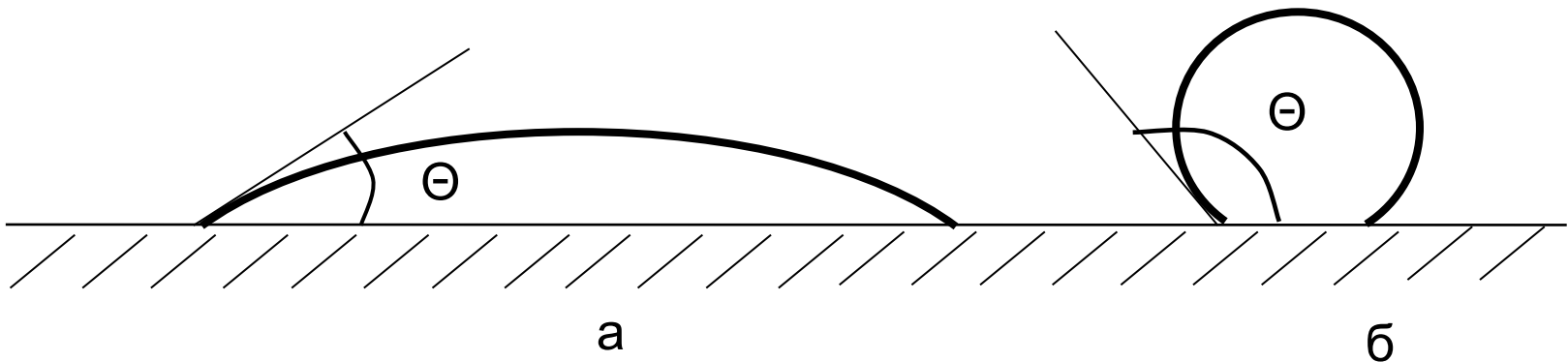
- а) **линейные** частицы, вытянутые в одном измерении;
- б) **плоские** или пластинчатые, имеющие два измерения;
- в) **объёмные**, когда ч-цы имеют все три пространственные измерения примерно в равной степени.



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

Выделяют два типа систем:

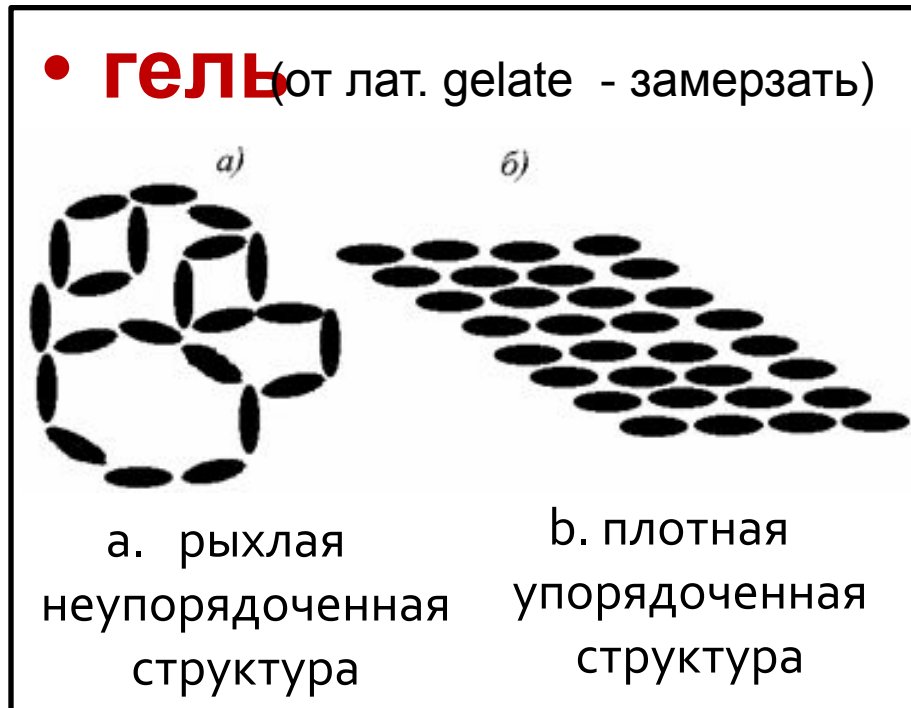
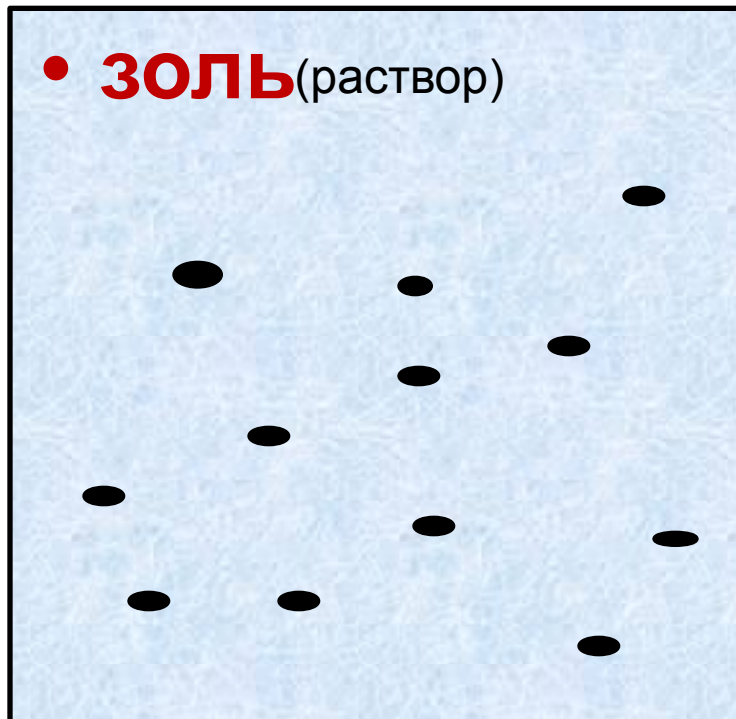
- а) с интенсивным межфазовым взаимодействием (например, когда поверхность твёрдых частиц смачивается жидкой дисперсионной средой – **лиофильность**), и
б) с его отсутствием (например, когда поверхность твёрдых частиц не смачивается жидкой дисперсионной средой – **лиофобность**).



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.

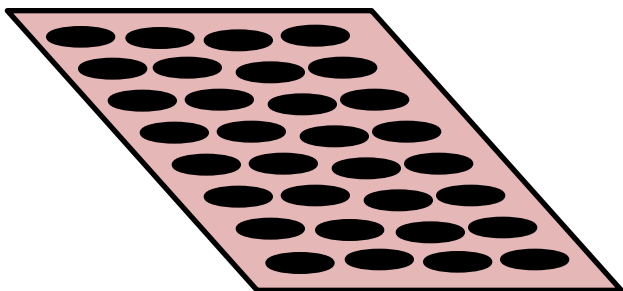
По М.М. Дубинину все пористые тела можно разделить на три класса (в зависимости от адсорбционных свойств):

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

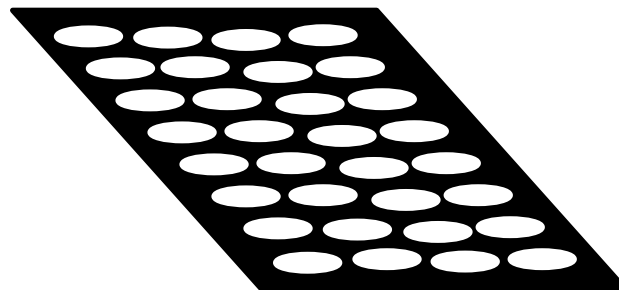
мезопористые $(2 - 50) \cdot 10^{-9}$ м,

макропористые $50 \cdot 10^{-9}$ м.

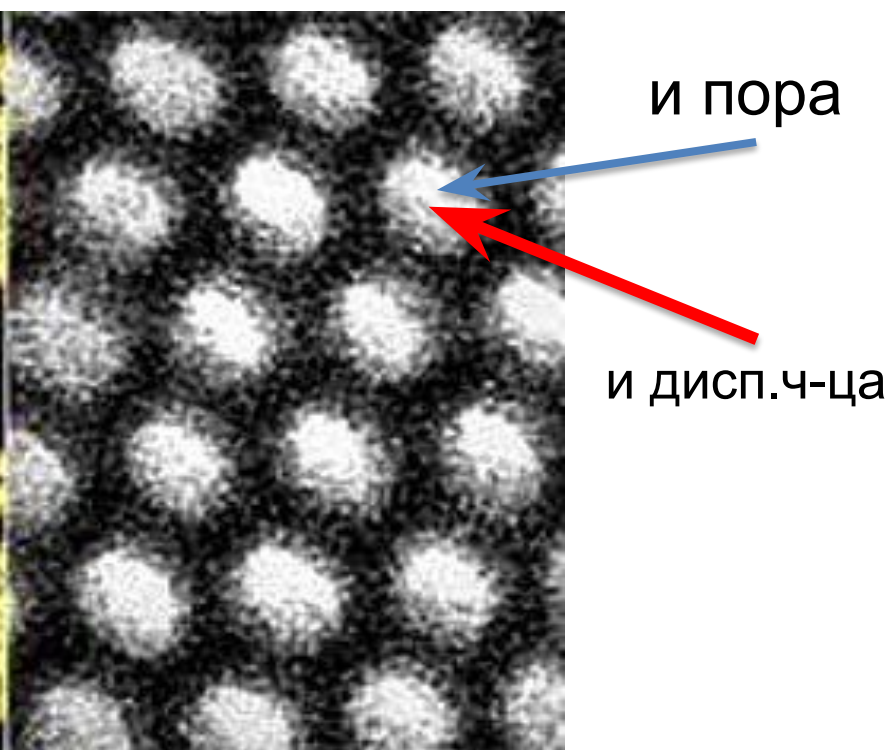
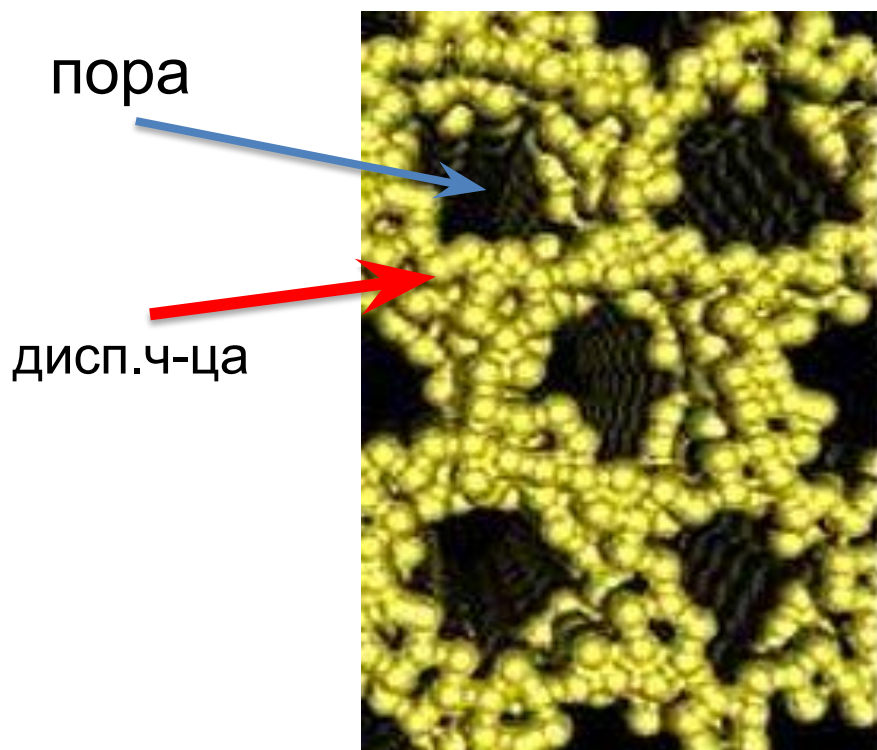
В последнее время выделяют также ультра- и супер- микропоры. Любая классификация весьма приблизительно отражает весь спектр возможных размеров пор (от макропор через мезопоры и микропоры до субатомных «пор» в виде промежутков между макрокристаллами в полимерах или точечных дефектов в кристаллах). В этой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



Периодическая гелевая структура

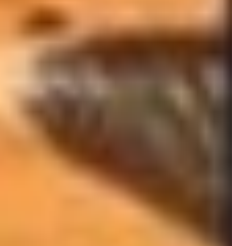


Пористая структура



THE
NATIONAL
GALLERY
LONDON

1





Электронный сканирующий микроскоп с туннельным эффектом

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

