

Физико-химия поверхностных явлений и дисперсных систем

Основные вопросы:

- 1. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение**
- 2. Адсорбция на поверхности жидкости**
(на подвижной границе раздела фаз)
- 3. Адсорбция на поверхности твердого вещества**
(на неподвижной границе раздела фаз)
- 3. Классификация дисперсных систем**
- 4. Методы получения дисперсных систем**
- 5. Свойства коллоидных растворов**

Коллоидная химия – наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

Поверхностные явления – совокупность явлений, связанных с физическими особенностями границ раздела между соприкасающимися фазами.

Дисперсные системы – гетерогенные системы, в которых одна из фаз находится в дисперсном (раздробленном состоянии).

Все поверхности раздела в зависимости от агрегатного состояния граничащих фаз делят на 2 типа:

1. Подвижные поверхности раздела: между жидкостью и газом (Ж-Г) и двумя несмешивающимися жидкостями (Ж-Ж).

2. неподвижные поверхности раздела: между твердым телом и газом (Т-Г), твердым телом и жидкостью (Т-Ж).

В любом живом организме содержится огромное количество гетерогенных систем, на поверхности раздела которых происходят важнейшие биохимические процессы.

- кожные покровы;**
- поверхность стенок кровеносных сосудов;**
- слизистые оболочки;**
- мембраны ядер, митохондрий и т.д.)**

Например:

- поверхность кожи взрослого человека около $1,5 \text{ м}^2$;**
- площадь поверхности эритроцитов крови человека около 3500 м^2 ;**
- суммарная площадь поверхности 1 г белка 6000 м^2 ;**
- суммарная величина поверхностей раздела в организме несколько десятков миллионов м^2 .**

**Поверхностная энергия.
Поверхностное натяжение.**

Энергия Гиббса объемных фаз (G^1_v и G^2_v),
и поверхностного слоя между ними G_s

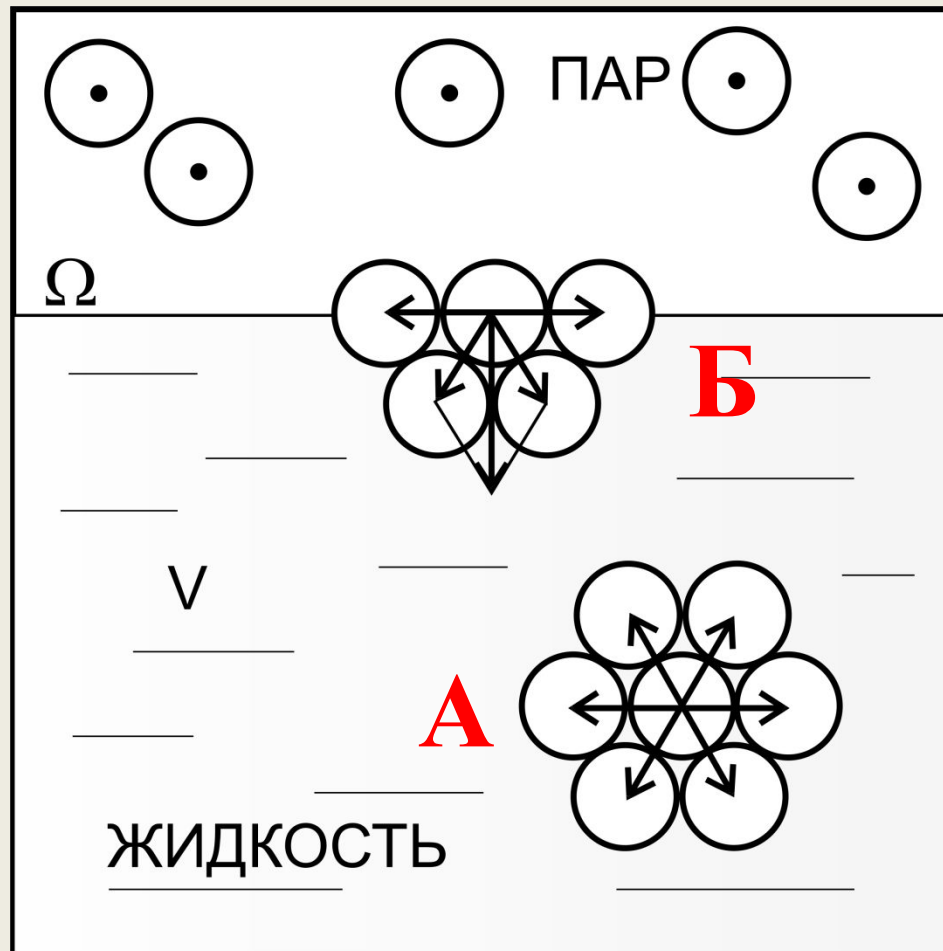
$$G_{\text{общ}} = G^1_v + G^2_v + G_s$$

$$G_s = G_{\text{общ}} - G^1_v - G^2_v$$

$$G_s = \sigma \cdot S$$

G_s – поверхностная энергия Гиббса, Дж;
 σ - коэффициент пропорциональности, называемый поверхностным натяжением, Дж/м²;
 S – площадь раздела фаз, м².

Механизм возникновения свободной поверхностной энергии



Поверхностная энергия, отнесенная к единице площади поверхности, называется **поверхностным натяжением**.

$$\sigma = \frac{G_s}{S}$$

$$\left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}} \right]$$

Вещество	Поверхностное натяжения, мДж/м²
Вода	72,8
Ртуть	436
Этанол	22,3
Плазма	45,4

Поверхностное натяжение зависит:

1. Природы жидкости;
2. Температуры; $\sigma \downarrow$, $T \uparrow$
3. Давления; $\sigma \downarrow$, $p \uparrow$
4. Природы и концентрации растворенных веществ (могут \downarrow , \uparrow и не влиять).

Поверхностная активность – это способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя.

$$g = - \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$$

$\Delta\sigma$ - изменение поверхностного натяжения,
 $\sigma_{\text{р-ра}} - \sigma_{\text{р-ля}}$, Дж/м²

ΔC – изменение концентрации,
 $C_{\text{р-ра}} - C_{\text{р-ля}}$, моль/дм³.

$$\Delta\sigma = \sigma_{\text{р-ра}} - \sigma_{\text{р-ля}}$$

1. Поверхностно-активные в-ва
(ПАВ) $\downarrow \sigma$

$$\sigma_{\text{р-ра}} < \sigma_{\text{р-ля}}$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} < 0$$

2. Поверхностно-инактивные в-ва
(ПИВ) $\uparrow \sigma$

$$\sigma_{\text{р-ра}} > \sigma_{\text{р-ля}}$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} > 0$$

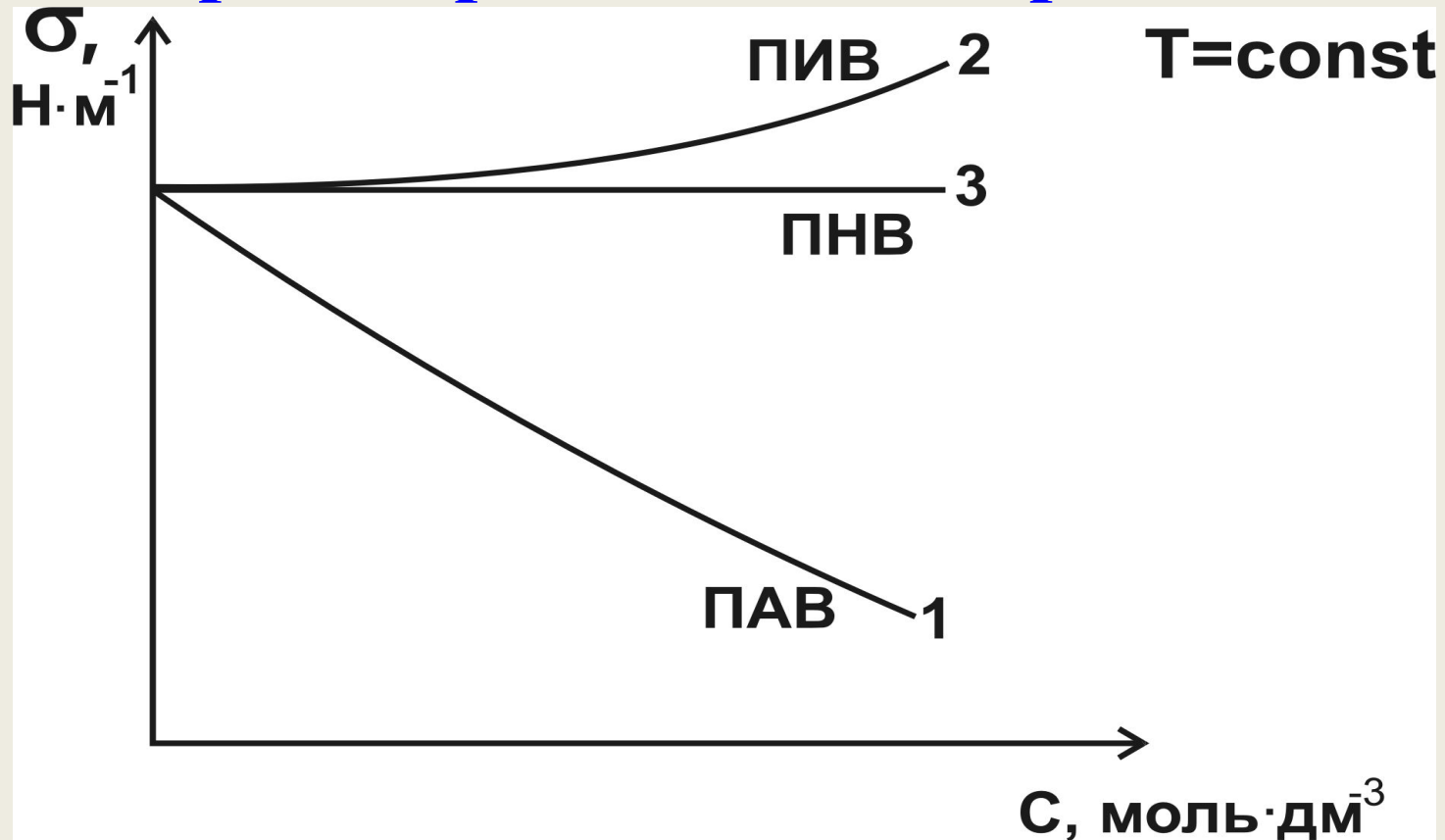
3. Поверхностно-неактивные в-ва
(ПНВ)

$$\sigma_{\text{р-ра}} = \sigma_{\text{р-ля}}$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = 0$$

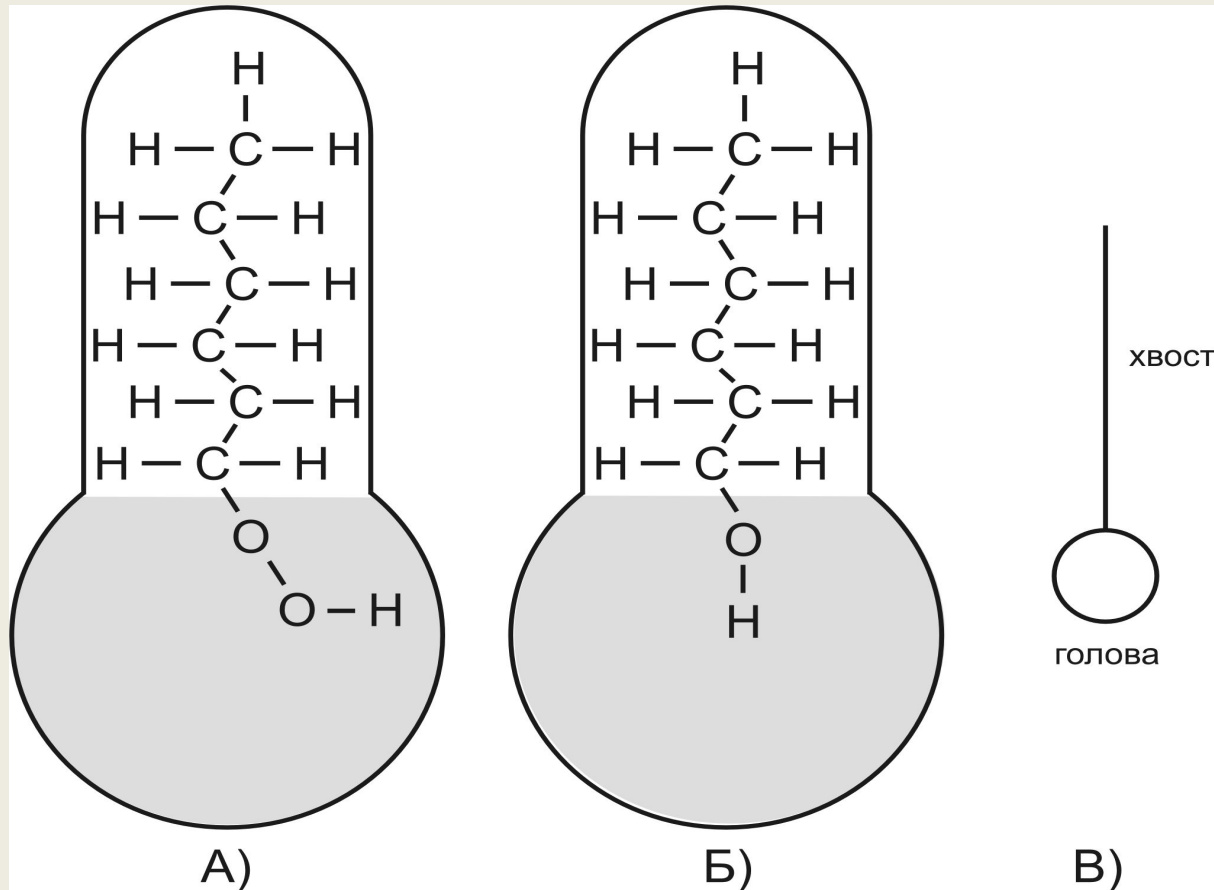
Вещества	Классы соединений
Поверхностно-активные в-ва (ПАВ)	Спирты; карбоновые кислоты; сложные эфиры; амины
Поверхностно-инактивные в-ва (ПИВ)	Неорганические кислоты; соли; основания; аминокислота (глицин).
Поверхностно-неактивные в-ва (ПНВ)	Сахароза

Зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации.



- 1 – поверхностно-активных;
- 2 – поверхностно-инактивных;
- 3 – не влияющих на величину поверхностного натяжения вещества.

Строение ПАВ

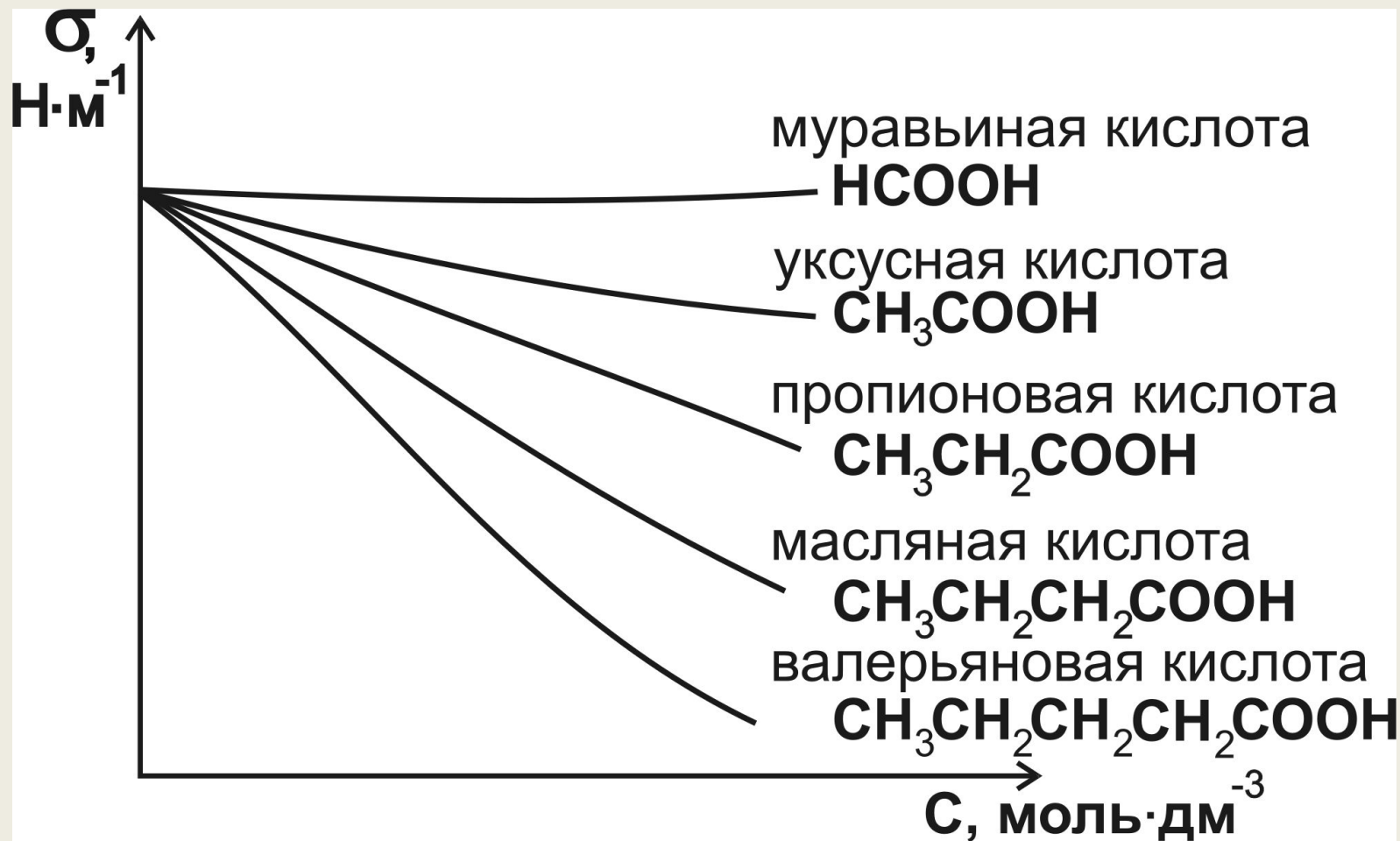


А – строение гептановой кислоты;
Б – строение гептанового спирта;
В – общая модель молекулы ПАВ.

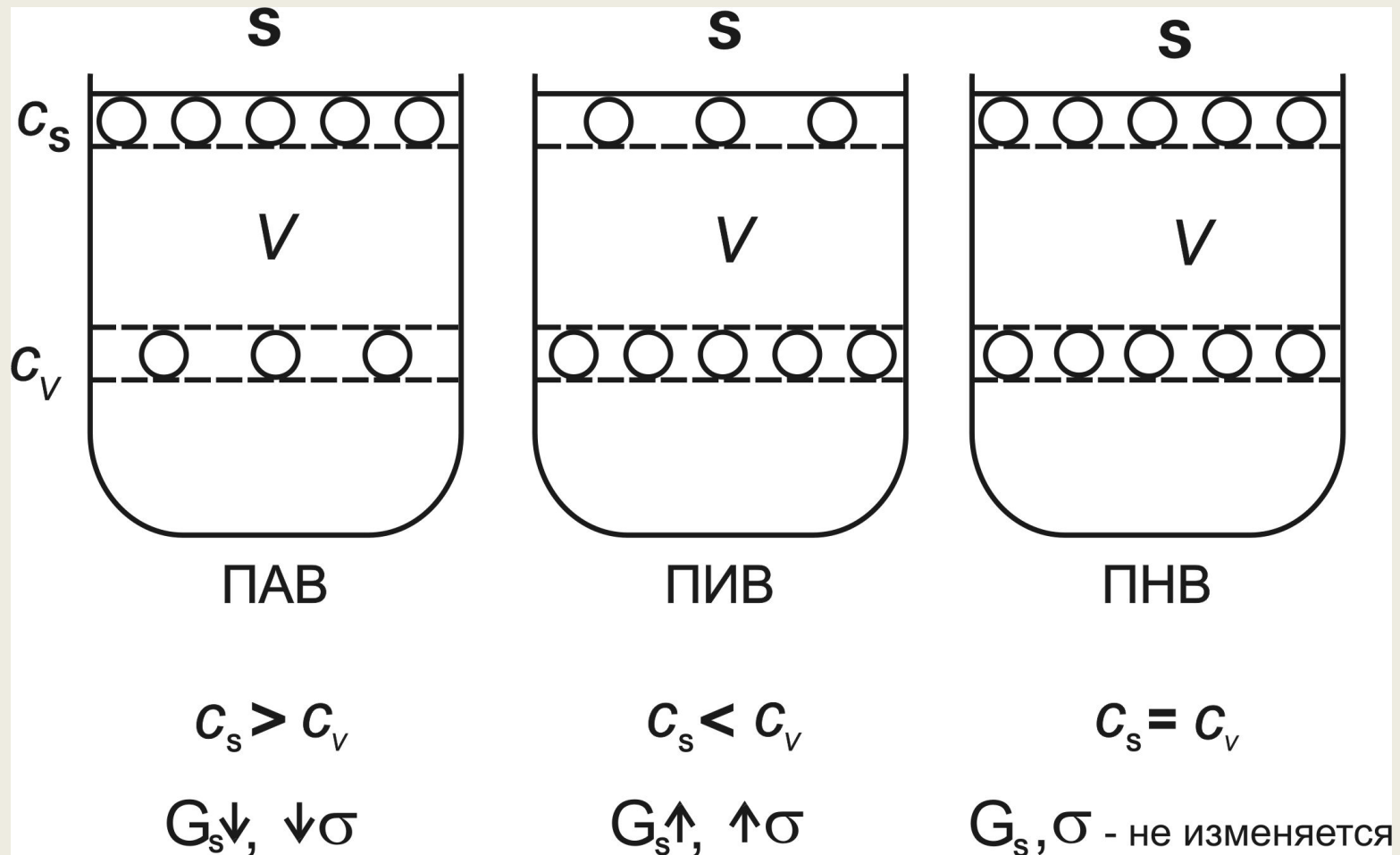
Правило Дюкло – Траубе:

- Поверхностная активность веществ одного и того же гомологического ряда возрастает приблизительно в 3 раза при увеличении углеводородной цепи на одну группу – CH_2 . При этом поверхностное натяжение их растворов уменьшается.**

Семейство изотерм поверхностного натяжения для гомологического ряда карбоновых кислот.



Адсорбция на подвижной границе раздела фаз



Адсорбция – самопроизвольное
изменение концентрации
растворенного вещества на
границе раздела фаз.

(**Г**) моль/м² или ммоль / см²

Уравнение Гиббса.

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

Γ – адсорбция, моль/м²;

C – равновесная концентрация растворенного вещества, моль/дм³;

R – универсальная газовая постоянная,
8,314 Дж/моль·К;

T – температура, К;

$\Delta\sigma$ - изменение поверхностного натяжения, $\sigma_{\text{р-ра}} - \sigma_{\text{р-ля}}$,
Дж/м²

ΔC – изменение концентрации, $C_{\text{р-ра}} - C_{\text{р-ля}}$, моль/дм³.

Анализ уравнения Гиббса.

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

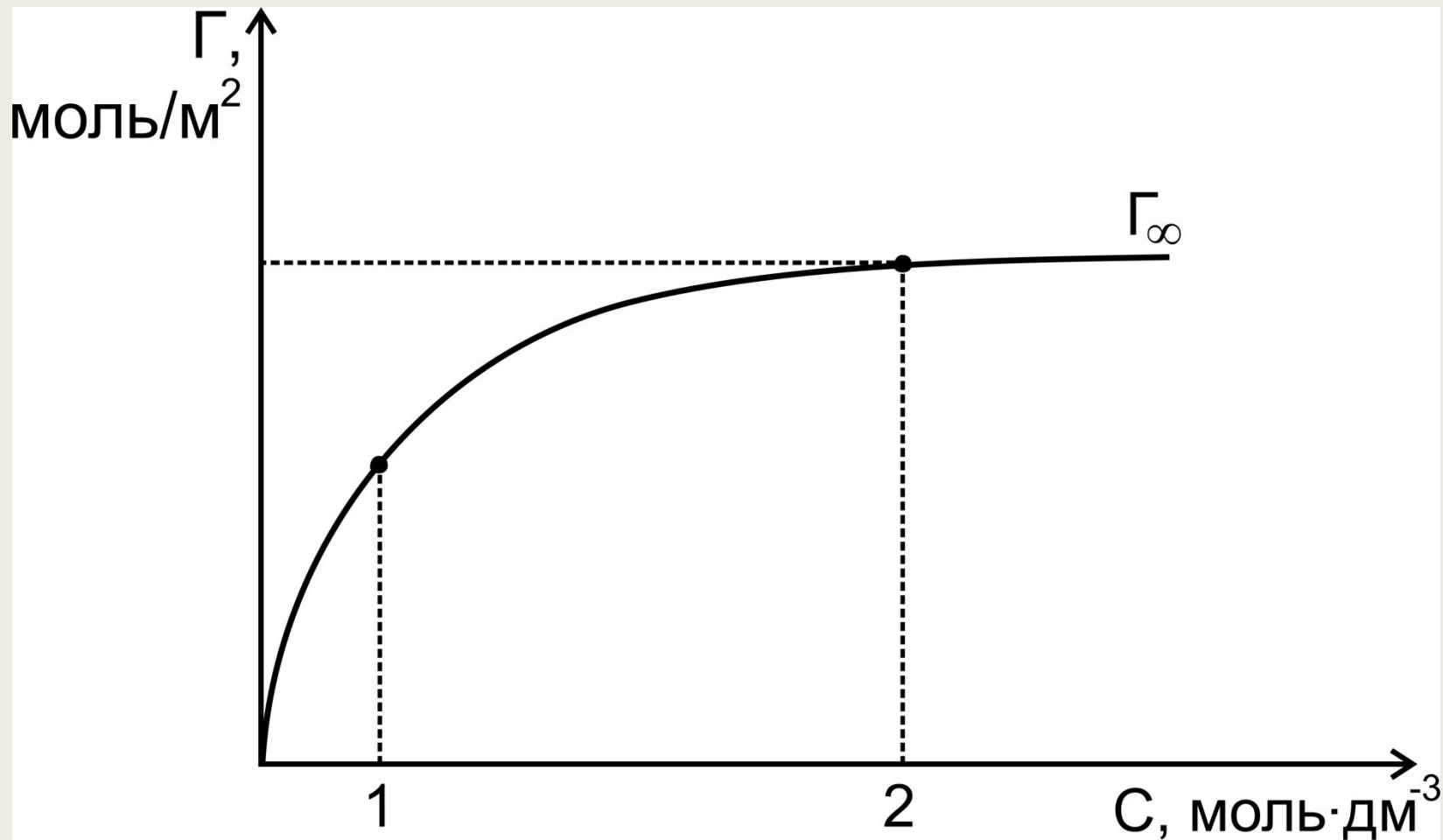
1.

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} < 0, \quad \Gamma > 0$$

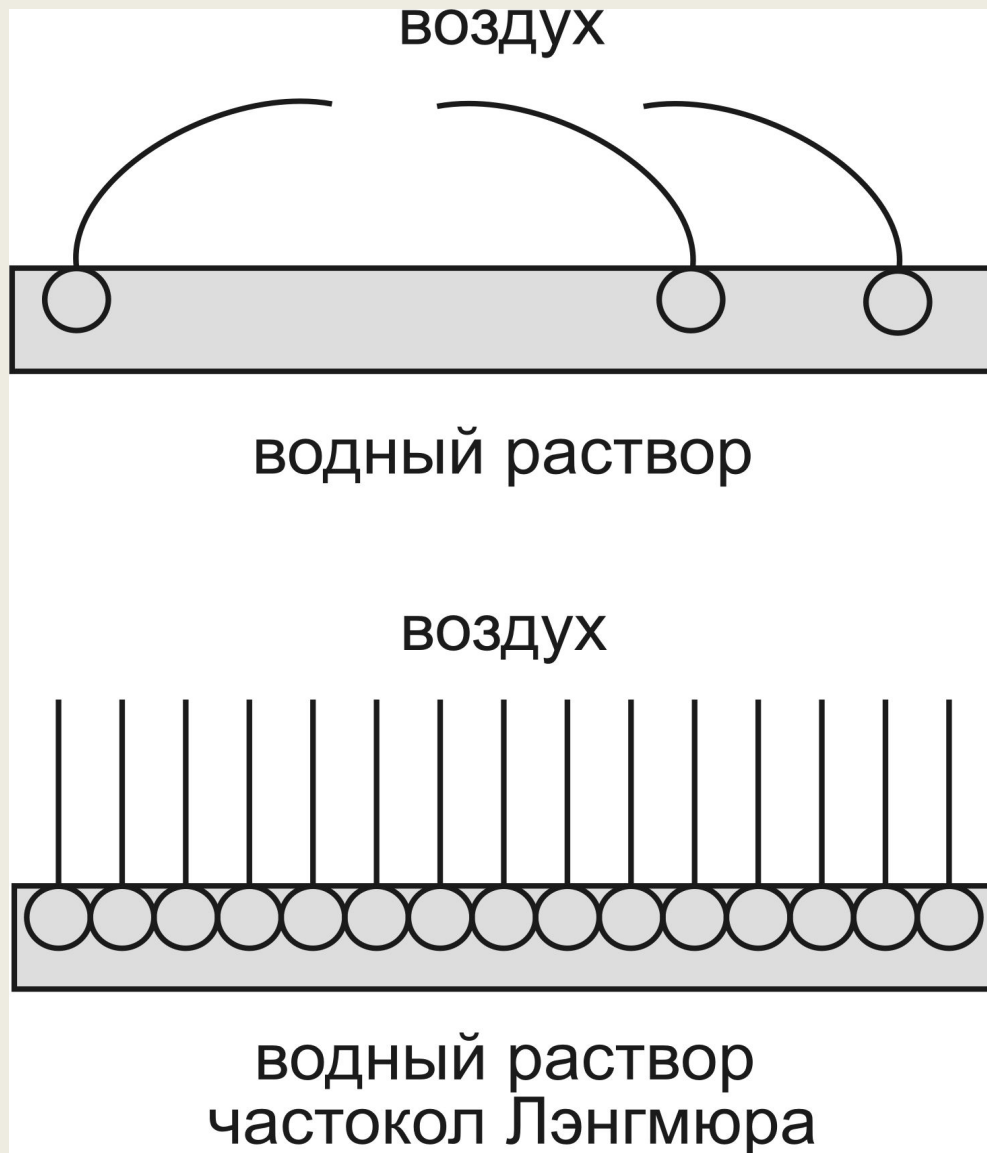
2.

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} > 0, \quad \Gamma < 0$$

Изотерма адсорбции на границе раздела водный раствор - газ



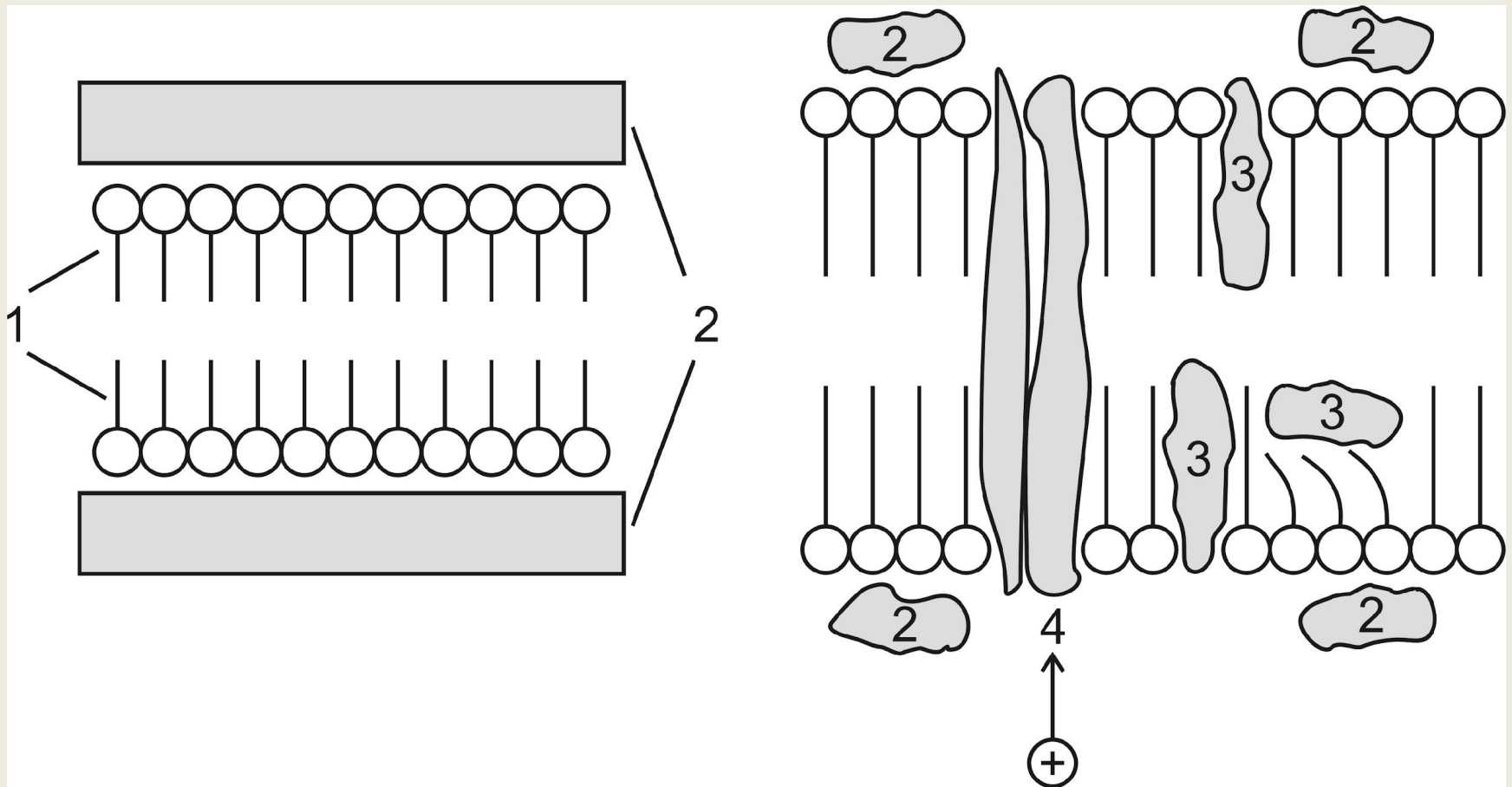
Ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое.



1. Даниэль-Давсон (1937)
(симметричная структура биологической мембраны).

2. Жидко-мозаично-твёрдо-каркасная модель
(ассиметричное распределение белков в клеточных мембранах)

Модели строения биологических мембран:



**1 – липидный бислой; 2 – поверхностные белки;
3 – интегральные белки; 4 – ионный канал**

Адсорбция на неподвижной поверхности

Адсорбент –

Адсорбтив или адсорбат -

Физическая адсорбция:

- Процесс самопроизвольный; за счет сил Ван-дер-Ваальса;
- обратимый;
- мало специфичный;
- энергия связи мала (10-40 кДж/моль)

Химическая адсорбция (хемосорбция):

- энергия связи 70-400 кДж/моль;**
- специфична;**
- необратима.**

Адсорбция зависит:

1. Природы адсорбента;
2. Природы адсорбата;
3. Температуры; $\uparrow T$, адсорбция \downarrow
4. Давления. $\uparrow P$ (для газов), адсорбция \uparrow

Полярные адсорбенты:

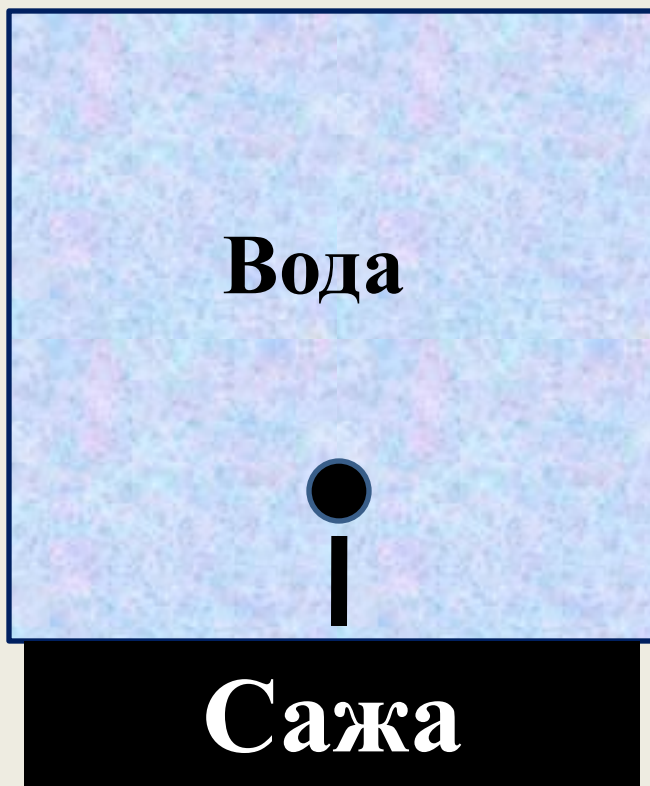
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; силикагель $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$;

крахмал; целлюлоза;

Неполярные:

Активированный уголь;

графитированная сажа



а)



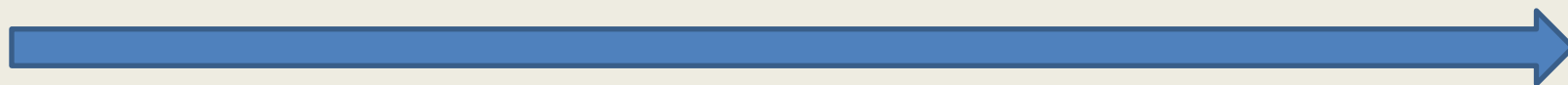
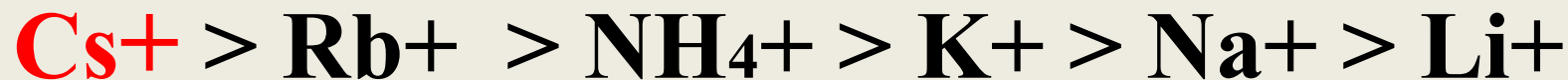
б)

Ориентация молекул **ПАВ** на границе раздела твердое тело - раствор

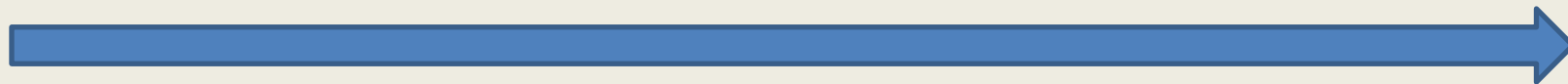
Основными факторами, обуславливающими
специфичность адсорбции сильных
электролитов, являются:

- Заряд иона; $Z \uparrow$; адсорбция \uparrow ;
- Радиус гидратированного иона.

Лиотропные ряды



Увеличение радиуса гидратированного катиона;
уменьшение адсорбции



Увеличение радиуса гидратированного аниона;
уменьшение адсорбции

Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра (1915)

Уравнение адсорбции Лэнгмюра.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{K + C}; \quad \Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{P}{P + K}$$

Γ – адсорбция, моль/м²;

Γ_{∞} – предельная адсорбция, моль/м²;

C – равновесная концентрация вещества, моль/дм³;

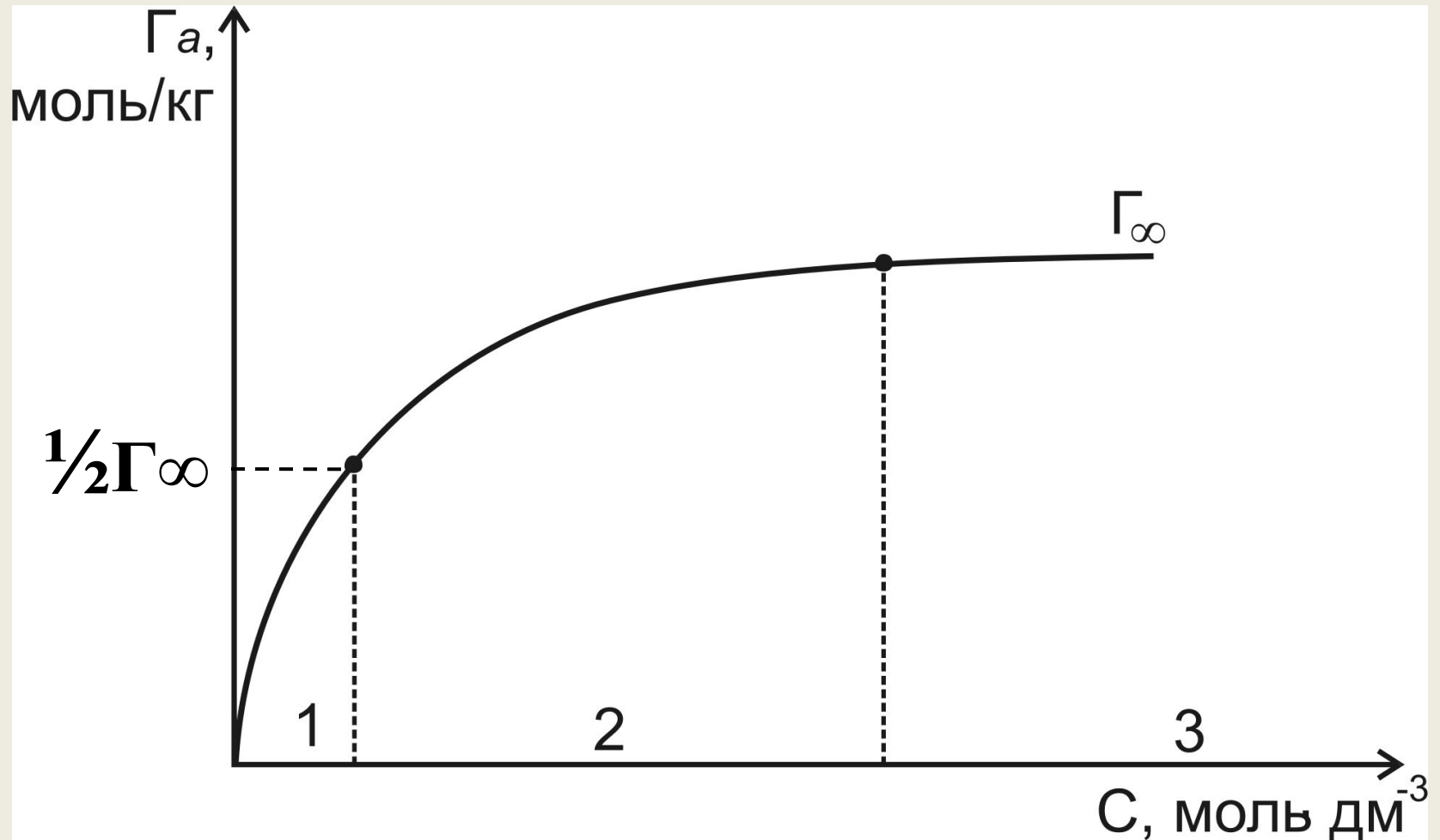
P – равновесное давление вещества, КПа

K – константа адсорбционного равновесия

Характеристика уравнения Лэнгмюра:

1. Имеет теоретическое обоснование;
2. Применимо для подвижной и неподвижной границ раздела фаз;
3. Справедливо для малых и больших концентраций адсорбтива.

Изотерма адсорбции Лэнгмюра



Анализ уравнения Лэнгмюра.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{K + C}; \quad \Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{P}{P + K}$$

$$K \gg C, \quad \Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{K}$$

$$C \gg K, \quad \Gamma = \Gamma_{\infty}$$

$$C = K, \quad \Gamma = \frac{1}{2} \Gamma_{\infty}$$

Уравнение Фрейндлиха.

$$\Gamma = K \cdot C^{1/n}$$

K , $1/n$ – эмпирические постоянные,

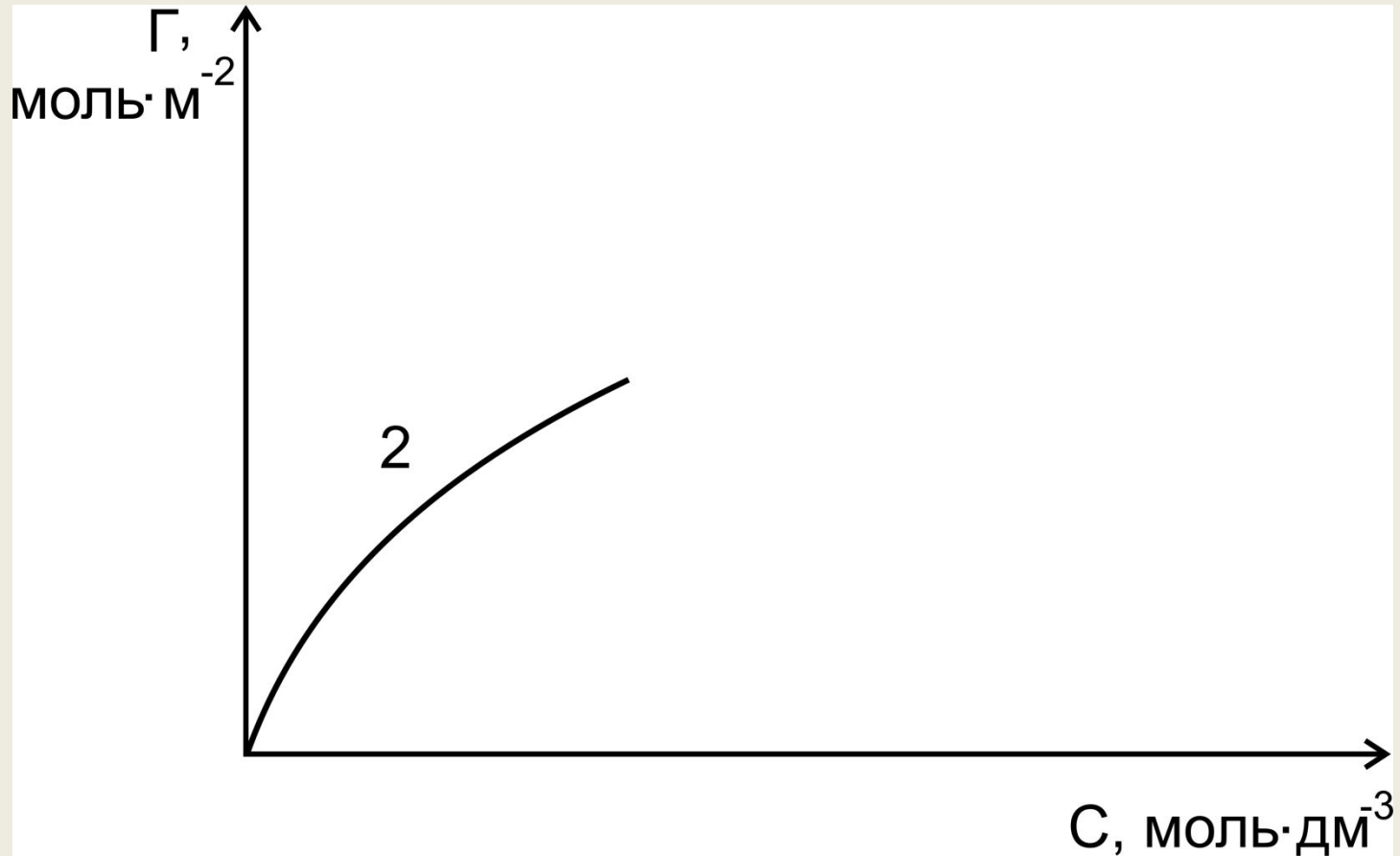
т.е. на основе экспериментальных данных;

C – равновесная концентрация вещества, моль/дм³;

Характеристика уравнения Фрейндлиха:

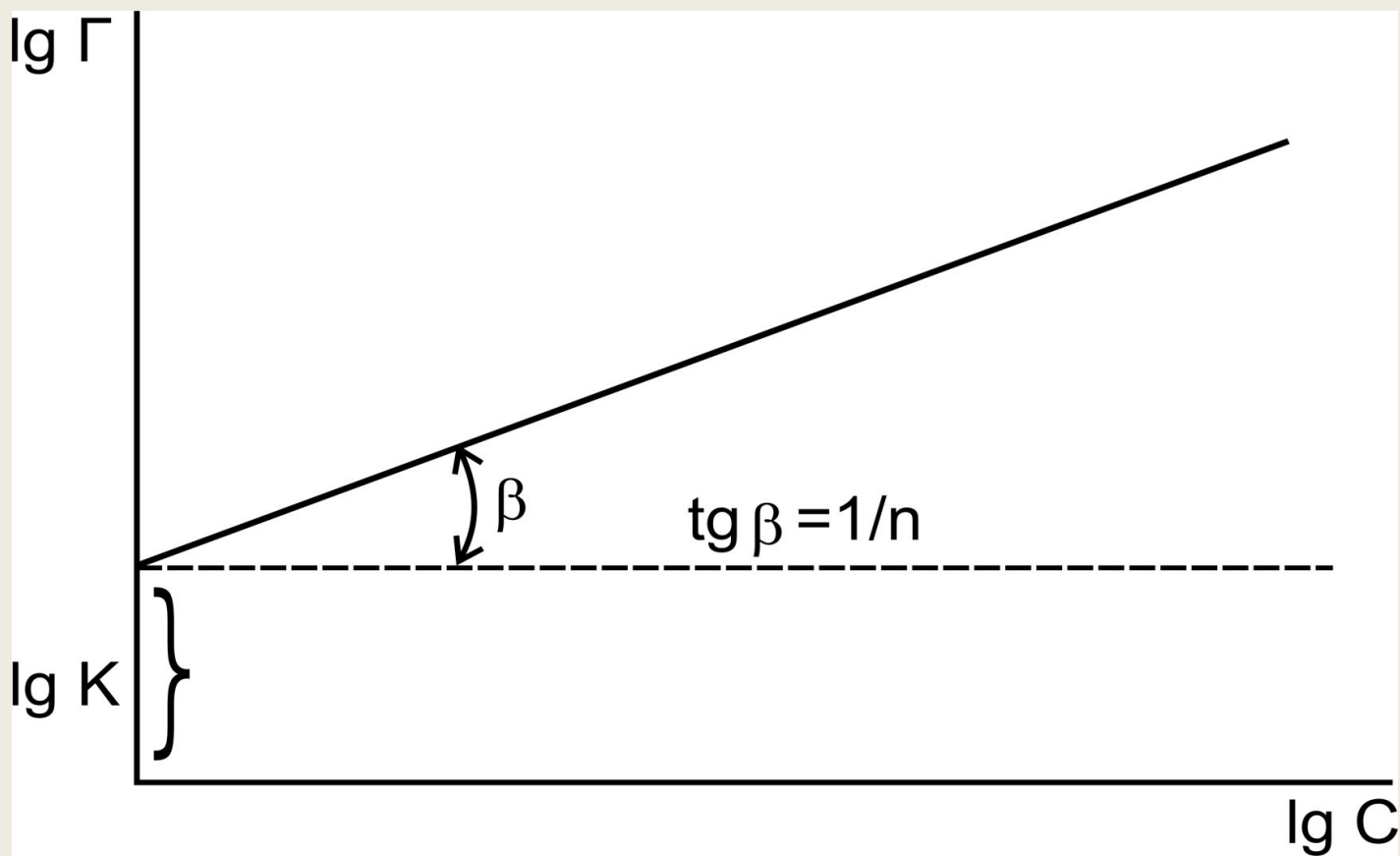
- Уравнение получено эмпирически (экспериментально);**
- Применимо только для твердых поверхностей;**
- Справедливо только для средних концентраций.**

Изотерма адсорбции Фрейндлиха



Графическое нахождение констант в уравнении Фрейндлиха

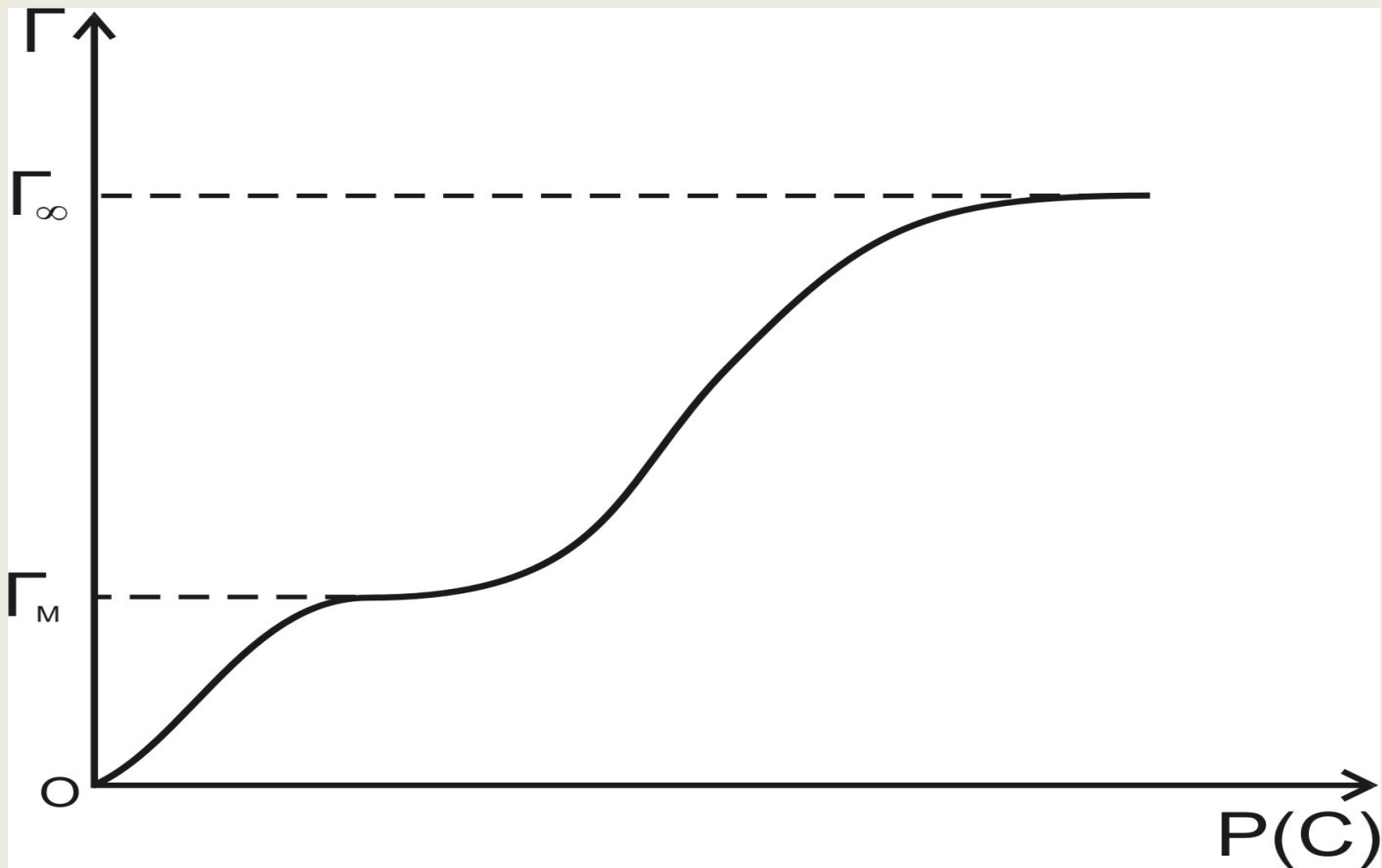
$$\lg \Gamma = \lg K + 1/n \lg C$$



Полимолекулярная адсорбция. Теория БЭТ

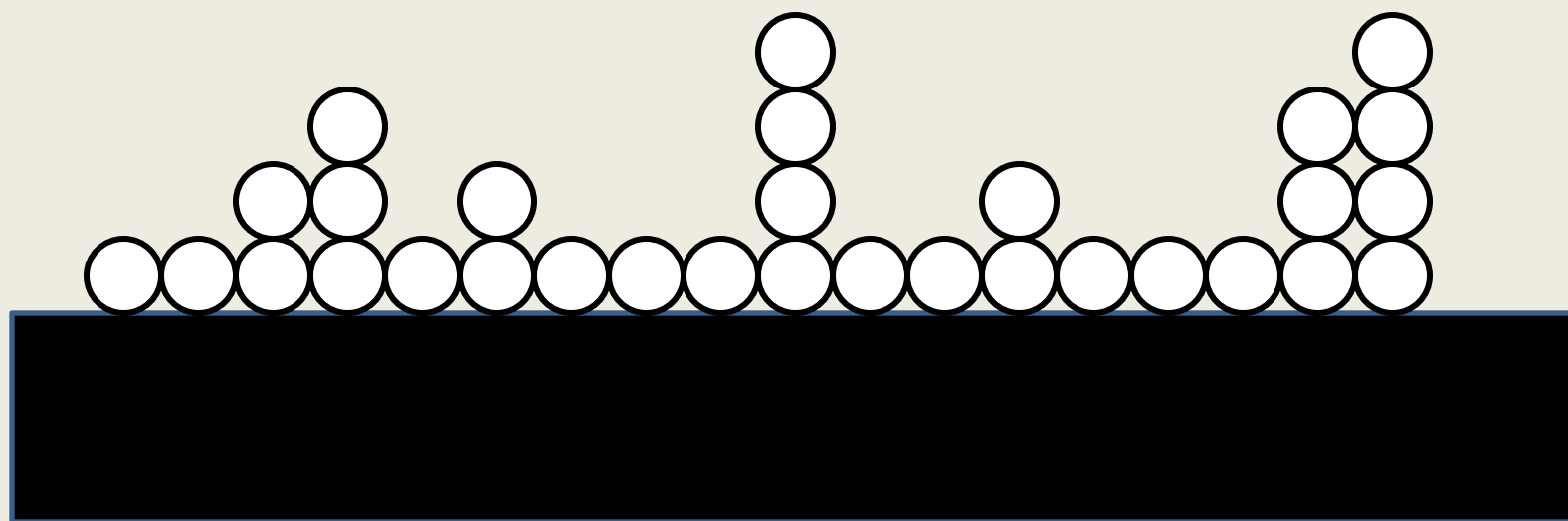
**(С. Брунаэр, П. Эммет, Е. Теллер)
(1935 – 1940 г.г.)**

Изотерма молекулярной адсорбции (БЭТ).



Γ_M – насыщение монослоя;
 Γ_∞ – предельное насыщение.

Схема строения адсорбционного слоя по теории БЭТ



Признаки объектов коллоидной химии

1. Гетерогенность (многофазность).

2. Дисперсность (раздробленность).

Меры дисперсности

Поперечный размер частицы (a) – диаметр для сферических частиц (d) и длина ребра для кубических частиц (l).

Дисперсность (D) – величина, обратная поперечному размеру частицы: $D=1/a$.

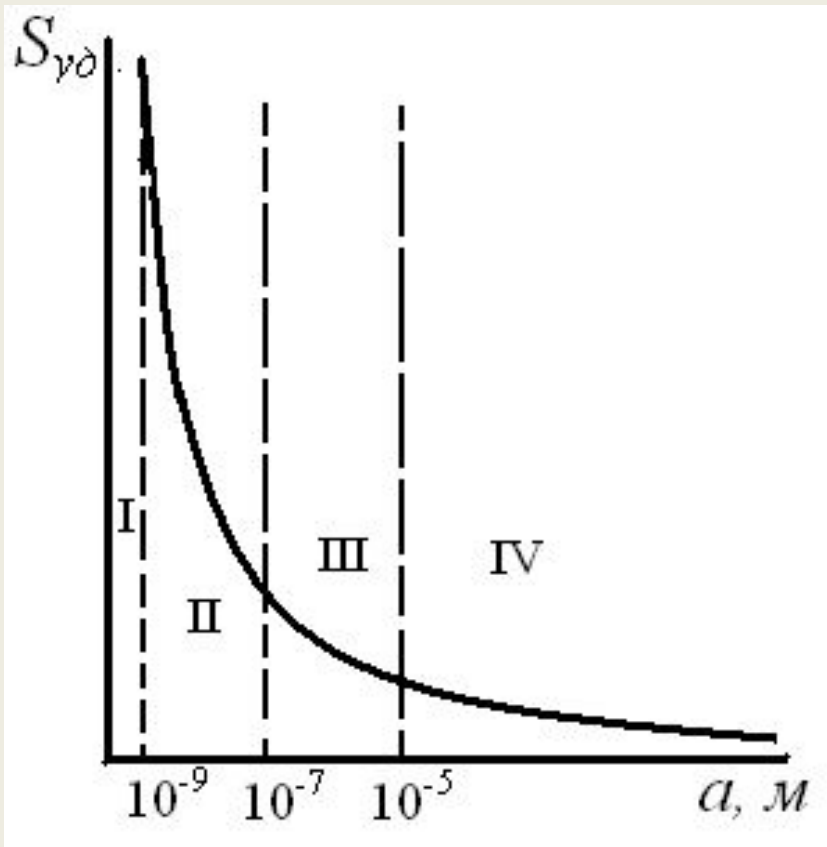
Удельная поверхность ($S_{y\partial}$) – межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема или массы дисперсной фазы:

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.ф}}{\sum V_{\partial.ф}}$$

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.ф}}{m_{\partial.ф}}$$

Частицы сферической формы	$S_{y\partial} = 6 / d = 6D$
Частицы цилиндрической формы	$S_{y\partial} = 4 / d = 4D$
Частицы кубической формы	$S_{y\partial} = 6 / l = 6D$

Зависимость удельной поверхности от размера частиц



I – молекулярные системы
(истинные растворы)

$$a < 10^{-9}$$

II – высокодисперсные,
коллоидные (наносистемы)

$$10^{-9} < a < 10^{-7}$$

III – среднедисперсные
(микрорегетерогенные)

$$10^{-7} < a < 10^{-5}$$

IV – грубодисперсные

$$a > 10^{-5}$$

Пример:

Дисперсность частиц коллоидного золота 10^8 м^{-1} . Принимая частицы золота в виде кубиков определить, какую поверхность они могут покрыть, если их плотно уложить в один слой. Масса коллоидных частиц золота 1 г. Плотность золота $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение:

1. Общая поверхность частиц коллоидного золота $S = S_{y\partial} \cdot V$.
2. Удельная поверхность кубических частиц $S_{y\partial} = 6D$.
3. Объем золота равен $V = m/\rho$.

Тогда:

$$S = \frac{6 \cdot D \cdot m}{\rho} = \frac{6 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{19,6 \cdot 10^3 \text{ кг} / \text{м}^3} = 30,61 \text{ м}^2$$

Особенности коллоидных систем

1. Избыточная поверхностная энергия G^S

$$G^S = \sigma \cdot S$$

При увеличении дисперсности увеличивается удельная поверхность частиц дисперсной фазы, большая часть всех молекул или атомов находится на поверхности раздела фаз в несимметричном силовом поле, что приводит к возникновению избыточной поверхностной энергии.

2. Термодинамическая неустойчивость

3. Невоспроизводимость (индивидуальность)

4. Способность к структурообразованию

Виды дисперсных систем

ДФ	ДС	Обозначение	Примеры
Твердая	Газообразная	Т/Г	Аэрозоли (пыль, дым, смог)
	Жидкая	Т/Ж	Золи (золи металлов в воде, взвеси в природных водах – ВД), суспензии - ГД
	Твердая	Т/Т	Твердые коллоидные растворы (бетон, сплавы, цветные стекла, минералы – самоцветы)
Жидкая	Газообразная	Ж/Г	Аэрозоли (туман, облака)
	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии (молоко, сырая нефть, крема)
	Твердая	Ж/Т	Жидкость в пористых телах (адсорбенты, почвы)
Газообразная	Газообразная	Г/Г	Системы с флуктуациями плотности (атмосфера)
	Жидкая	Г/Ж	Газовые эмульсии, пены
	Твердая	Г/Т	Пористые и капиллярные тела (адсорбенты, катализаторы, пемза, активированный уголь)

Получение дисперсных систем

Диспергационные методы

измельчение крупных образцов вещества до частиц дисперсных размеров;

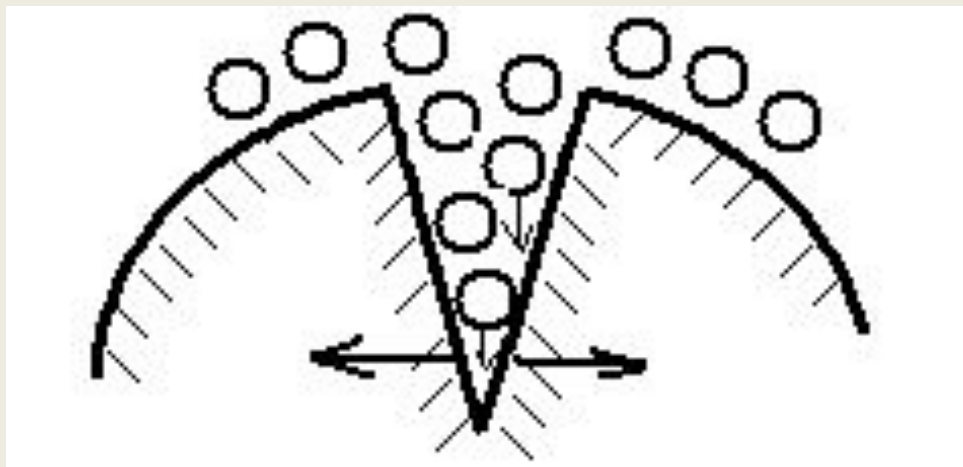
химический состав и агрегатное состояние вещества не меняется;

затрачивается внешняя работа;

используют для получения грубодисперсных систем – производство цемента (1 млрд.т в год), измельчении руд полезных ископаемых, помол муки и т.д.

Для облегчения диспергирования используют **понижители твердости** (электролиты, эмульсии, ПАВ и др.)

Понижители твердости составляют 0,1 % от общей массы измельчаемых веществ и при этом снижают энергозатраты на получение дисперсных систем более чем в два раза.



Конденсационные методы

- **основаны на ассоциации молекул в агрегаты из истинных растворов;**
- **используют для получения высокодисперсных систем;**
- **не требуют затраты внешней работы;**
- **появление новой фазы происходит при пересыщении среды.**

Стадии конденсации

1. Зародышеобразование - возникновение центров кристаллизации в пересыщенном растворе; зародыши образуются тем легче, чем больше чужеродных частиц.

2. Рост зародышей.

3. Формирование слоя стабилизатора (ДЭС).

Физические конденсационные методы

1. Метод конденсации из паров – образование тумана в газовой фазе при понижении температуры.

Образование тумана, облаков, производство H_2SO_4 , H_3PO_4 .

2. Метод замены растворителя – раствор вещества приливают к жидкости, в которой это вещество практически не растворимо.

Получение гидрозолей серы, холестерина, канифоли и др.

Химические конденсационные методы

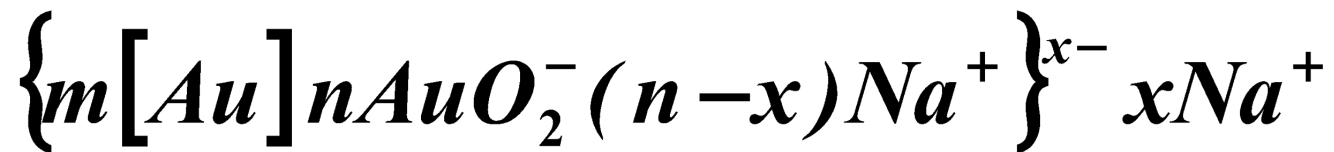
Методы основаны на образовании м.р.с. в результате протекания химических реакций.

1. Реакции восстановления (получение золь Au, Ag, Pt).

Восстановление аурата натрия формальдегидом.

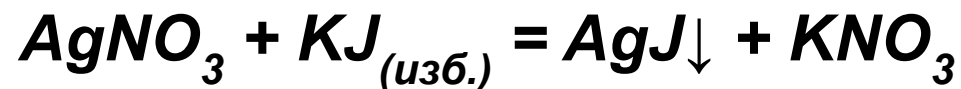


Строение мицеллы :

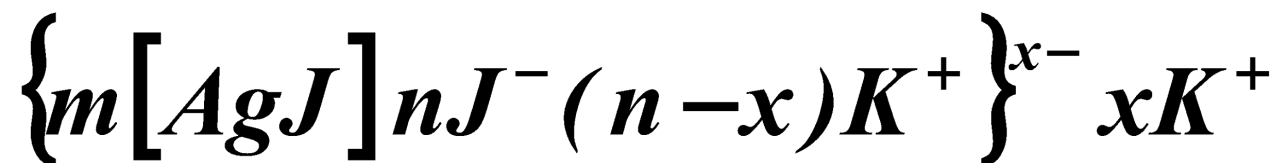


2. Реакции обмена.

Получение золя иодида серебра.

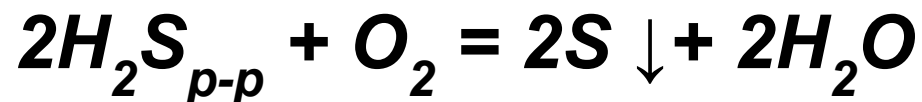


Строение мицеллы:

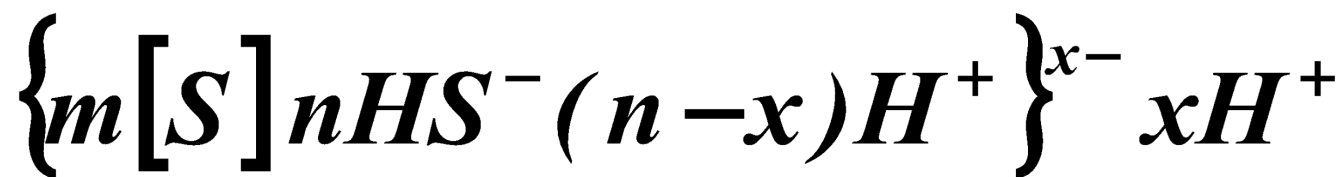


3. Реакции окисления

Образование золя серы.



Строение мицеллы:

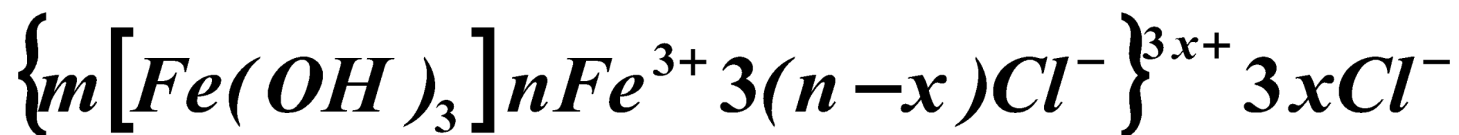


4. Реакции гидролиза

Получение золя гидроксида железа.



Строение мицеллы:



Метод пептизации

Пептизация – метод, основанный на переводе в коллоидный раствор осадков, первичные размеры которых уже имеют размеры высокодисперсных систем.

Суть метода: свежавыпавший рыхлый осадок переводят в золь путем обработки пептизаторами (растворами электролитов, ПАВ, растворителем).

Методы очистки дисперсных систем

Низкомолекулярные примеси (чужеродные электролиты) разрушают коллоидные системы.

Диализ – отделение золь от низкомолекулярных примесей с помощью полупроницаемой мембраны.

Электродиализ – диализ, ускоренный внешним электрическим полем.

Ультрафильтрация – электродиализ под давлением (гемодиализ).

Особенности коллоидных растворов

1. **Опалесценция (светорассеяние)** наблюдается когда $\lambda > d$.

$$I_p \approx \frac{1}{\lambda^4}$$

Чем короче длина волны падающего света, тем больше рассеяние.

400 нм - синий, 780 нм - красный

При боковом свечении дисперсные системы имеют голубоватую окраску (атмосфера Земли), а в проходящем свете – красноватую (восход и закат Солнца).

Светомаскировка - синий свет.

Сигнализация – красный, оранжевый свет.

Окраска драгоценных камней и самоцветов

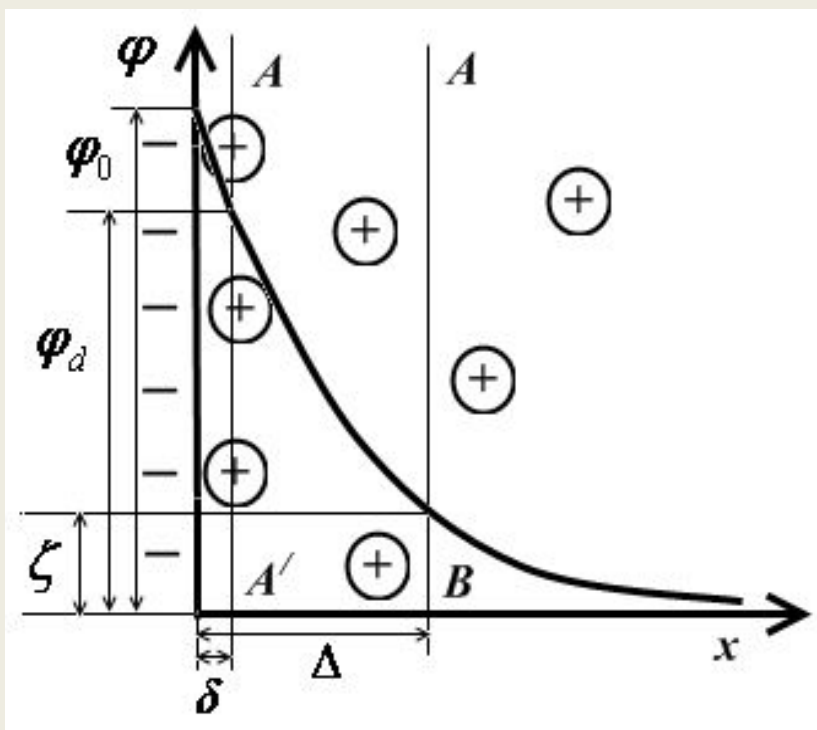
Рубин – коллоидный раствор *Cr* или *Au* в Al_2O_3 ,

Сапфир - коллоидный раствор *Ti* в Al_2O_3 ,

Аметист – коллоидный раствор *Mn* в SiO_2 .

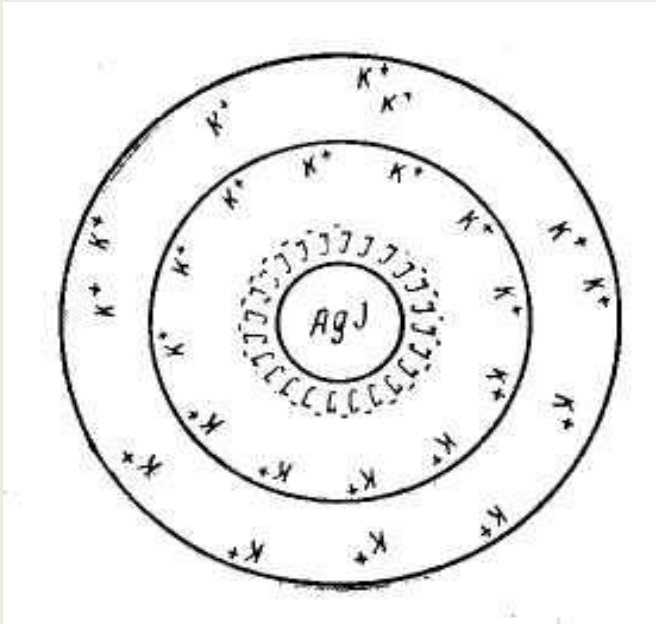
2. Способность к электрофорезу - явление перемещения частиц ДФ относительно неподвижной ДС по действию внешнего электрического поля.

Причина электрофореза - наличие **двойного электрического слоя (ДЭС)** на поверхности частиц ДФ.



Электрокинетический потенциал (дзета-потенциал) - потенциал, возникающий на границе скольжения AB при относительном перемещении фаз в электрическом поле.

Строение коллоидных мицелл



Мицелла – частица дисперсной фазы вместе с ДЭС.

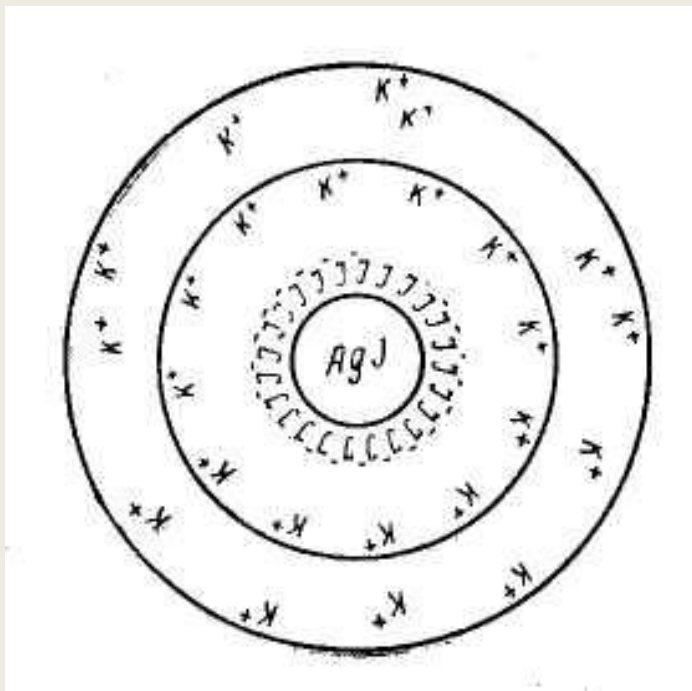
Внутренняя часть мицеллы – **агрегат**, состоящий из большого числа молекул или атомов м.р.с.

Агрегат электронейтрален, но адсорбирует на своей поверхности ионы из раствора – **ПОИ**.

Правило Фаянса-Пескова:

«На твердой поверхности агрегата в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

- входят в состав агрегата;
- способны достраивать кристаллическую решетку агрегата;
- образуют малорастворимое соединение с ионами агрегата;
- изоморфны с ионами агрегата.»

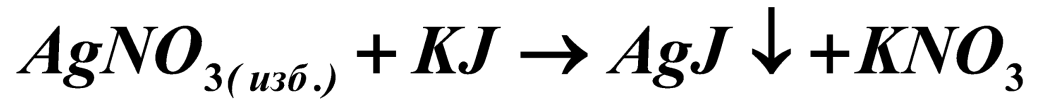


Агрегат вместе с ПОИ составляет **ядро** мицеллы. Заряженное ядро мицеллы, притягивает **ПИ** из раствора. Часть ПИ образует адсорбционный слой. Ядро с ПИ плотной части ДЭС образуют **гранулу** или **коллоидную частицу**. Знак заряда коллоидной частицы определяется знаком заряда ПОИ.

Коллоидную частицу окружают **ПИ диффузной слоя** – остальная часть ПИ, подвергавшихся броуновскому движению и менее прочно связанная с ядром.

В целом образуется **мицелла**. Мицелла в отличие от коллоидной частицы электронейтральна.

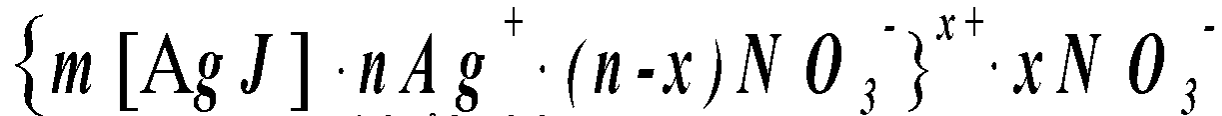
Пример 1:



$AgNO_3$ – электролит-стабилизатор



Ag^+ – ПОИ, NO_3^- – ПИ



àãđ áãàò	ïîò áíöèàë - îïđ áäääëÿþ ù èá èííû	ïđî èâî èííû	ïđî èâî èííû
----------	--	--------------	--------------

ÿäđî

ääñîđ áöèíííû é ñëî é

äèò ô óçíû é ñëî é

èî ëëî èáí àÿ ÷ àñò èöà (ãđ áí óëà)

ì èöáëëà

Устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Устойчивость – неизменность во времени основных параметров дисперсной системы: степени дисперсности и равномерного распределения частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Коагуляция – процесс разрушения коллоидных систем за счет слипания частиц, образования более крупных агрегатов с потерей устойчивости и последующим разделением фаз.

Коагуляция золей электролитами

Правила электролитной коагуляции

- Все электролиты при определенной концентрации могут вызвать коагуляцию золя.
- **Правило знака заряда:** коагуляцию золя вызывает тот ион электролита, знак заряда которого противоположен заряду коллоидной частицы.
Этот ион называют **ионом-коагулятором**.
- Каждый электролит по отношению к коллоидному раствору обладает порогом коагуляции (коагулирующей способностью).

Порог коагуляции ($\gamma, C_{кр}$) – наименьшая концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать коагуляцию золя

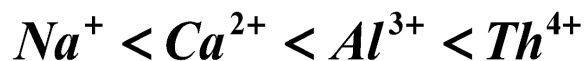
$$\gamma(C_{кр}) = \frac{V \cdot C}{W}$$

Коагулирующая способность (P) – величина, обратная порогу коагуляции

$$P = \frac{1}{\gamma}$$

● **Влияние заряда иона-коагулятора (правило Шульце-Гарди):** коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением заряда иона – коагулятора

$$\gamma = \frac{const}{z^n} \quad n = 2 \div 6$$



→ возрастание коагулирующей способности →

Пример решения задания

Золь гидроксида цинка получен путем сливания растворов $ZnCl_2$ и $NaOH$. Определите знак заряда коллоидной частицы, напишите формулу мицеллы, если пороги коагуляции растворов электролитов следующие:

Электролит	KCl	KNO_3	$BaCl_2$	$Al(NO_3)_3$
γ , моль/л	5,2	5,1	0,08	0,007

Решение: Определим знак заряда частиц золя.

Так как анионы всех электролитов одновалентны, а их пороги коагуляции разные, то коагуляцию золя вызывают катионы электролитов.

В данном случае: чем выше заряд катиона, тем меньше порог коагуляции (справедливо правило Шульце – Гарди). Следовательно, согласно «правилу знака заряда», заряд коллоидной частицы отрицательный.

Следовательно, ПОИ – OH^- , ПИ – Na^+ .

