

# *КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ*

## *Лекция 1*

*Предмет и объекты исследования  
коллоидной химии.*

*Общая характеристика дисперсных систем*

# Коллоидная химия – ...

... наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

... наука о коллоидном состоянии вещества.

... физика и химия реальных тел.

Коллоидная химия как наука возникла в середине 19-го века, когда английский химик **Томас Грэм** ввел понятие «*коллоиды*» (от др. греч. κόλλα – клей) для растворов некоторых веществ, скорость диффузионных процессов в которых была на несколько порядков меньше, чем у обычных молекулярных растворов.

Он предположил, что эти системы формируют не молекулярные растворы, а *дисперсию* вещества в жидкой фазе (от латинского слова *dispersus* – рассеянный, рассыпанный). Или, как говорят, вещество коллоидного раствора находится в *дисперсном состоянии*, то есть представлено мелкими частицами, взвешенными в жидкости.

Коллоидные объекты встречались и использовались задолго до Грэма. Например, **Парацельс** (1493-1541 гг.) использовал для лечения *aurum potabile* «золотой напиток» - коллоидный раствор золота.

Окончательное становление коллоидной химии как науки было осуществлено под влиянием работ таких выдающихся ученых как **Фарадей**, **Перрен**, **Смолуховский**, **Сведберг** (ультрацентрифуга), **Зигмонди** (ультрамикроскопия, синтез наночастиц), **Эйнштейн** (законы диффузии коллоидных частиц), **Нильс Бор** (капиллярные явления), **Гиббс** (термодинамика поверхностных явлений). Впоследствии к проблемам коллоидной химии не раз обращались **Онзагер**, **Ленгмюр**, **Ландау**, **Пригожин**.

Термин «**коллоид**» (от греч. **kolla+eidos** («клей» + «вид») слово, означающее «имеющие вид клея».) ввел английский ученый Т.Грэм в 1861 г, которого принято считать основоположником коллоидной химии. Грэм считал, что все вещества в природе следует разделить на две группы кристаллоиды, образующие обычные растворы и коллоиды, дающие коллоидные растворы, по многим свойствам отличающиеся от обычных растворов. Грэм предпринял систематические исследования коллоидных растворов.

Впоследствии было выяснено, что Грэм ошибался, следовало бы говорить не об особых веществах коллоидах, а об особом гетерогенно-дисперсном состоянии вещества.



PROFESSOR GRAHAM, F.R.S.  
WALTER H. H. HALL, 1891.

*Thos. Graham*

Томас Грэм (20.12.1805, Глазго, 11.9.1869, Лондон), английский химик,

В 1837 - 55 профессор Лондонского университетского колледжа, затем директор Монетного двора. С 1836 член Лондонского королевского общества. Грэм один из основателей Лондонского химического общества, с 1841 был его первым президентом.

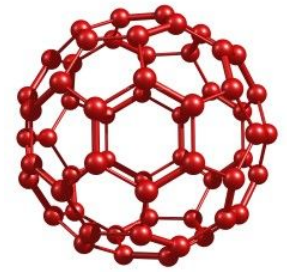
В 1829 Г. открыл закон, согласно которому скорость диффузии газа обратно пропорциональна корню квадратному из его плотности.

В 1833 на примере кислот мета-, пиро и ортофосфорной опроверг ошибочный взгляд, будто все кислоты одноосновны.

В 1846- 49 г. установил наличие внутреннего трения в газах.

В 1861 показал, что по способности диффундировать через животную перепонку все вещества делятся на два класса — кристаллоиды и коллоиды.

**Коллоидная химия**- наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях, взаимосвязи физико-химических и механических свойств дисперсных систем.

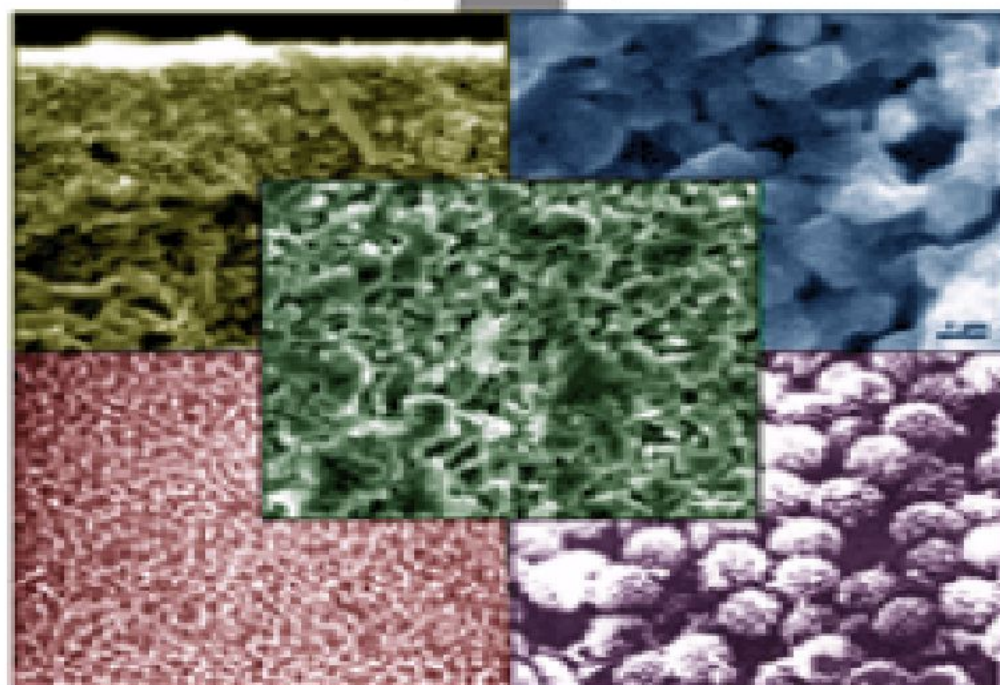


**Дисперсные системы** – гетерогенные системы, которые состоят, по крайней мере, из двух фаз, и одна из них прерывная – **дисперсная фаза**, а вторая непрерывная – **дисперсионная среда**.

**Фаза** – (термодинамическая) – гомогенная часть гетерогенной системы с постоянными или непрерывно меняющимися от точки к точке интенсивными переменными.



**дисперсная система**



**гетерогенность**

**дисперсность**





Коллоидные растворы золота полученные Майклом Фарадеем

В настоящее время под коллоидной химией понимают науку, изучающую свойства веществ, находящихся в дисперсном состоянии, и процессов, протекающих на межфазных поверхностях. В англоязычной литературе она носит название Colloid and Interface Science.

### **Объекты коллоидной химии:**

- почва (глина, песок),
- грунтовые воды,
- горные породы (вулканические породы, солевые пласты, нефтеносные пласты),
- облака (зарождение капель, их рост и испарение, воздействие на облака),
- драгоценные камни,
- аэрозоли (сигаретный и трубный дым, спрей, выбросы ядерных реакторов, пестициды и гербициды, распыленное топливо двигателей),
- фильтры, мембраны,
- вирусы,
- лекарственные средства (таблетки, капсулы, пластыри),
- моющие средства, косметика, мыла, пасты,
- строительные материалы (краски, бетон, кирпич и др.),
- продукты питания, вина, пиво,
- биологические объекты и сам человек (клетки, мышечная ткань, кровь),
- растения (клетки, мембраны, пористая древесина, смачивание листьев),
- космическая пыль и т.д.

### **Из коллоидной химии выделились:**

электрохимия, наука об аэрозолях, физика облаков, гидродинамика гетерогенных сред, мембранные технологии, динамика разреженных газов и многие другие научные направления.

### **С коллоидной химией связано появление ряда современных научных направлений и новых терминов:**

- нанохимия, нанотехнологии, фотонные кристаллы;
- фракталы, аэрогели, супергидрофобные поверхности,
- самоорганизация, самосборка,
- микрофлюидика,
- нанолитография, наноперья,

### **Коллоидная химия взаимосвязана с**

- другими разделами химии (электрохимией, катализом, химией полимеров, химией растворов, химической кинетикой);
- физикой (оптикой, термодинамикой, статистической физикой, термодинамикой необратимых процессов, кинетической теорией газов, физикой макромолекул, гидродинамикой);
- медициной (новые методы диагностики, доставка лекарств, новые методы лечения);
- биологией (биологические мембраны, вирусы как коллоидные частицы);

**Общие методы исследования** (ЯМР, ЭПР, УФ- и ИК-спектроскопия, комбинационное рассеяние (усиленное поверхностью комбинационное рассеяние – возникло при изучении коллоидных систем), рентгеновская дифракция, атомно-силовая микроскопия (родилась в недрах коллоидной химии), электронная микроскопия).

## **Основные разделы коллоидной химии:**

- термодинамика поверхностных явлений,
- капиллярные явления,
- адсорбция и абсорбция *поверхностно-активных веществ*,
- электроповерхностные явления,
- оптика коллоидных систем,
- реология коллоидных систем,
- устойчивость коллоидных систем и процессы структурообразования,
- получение коллоидных систем.

## Дисперсные системы –

гетерогенные системы, состоящие из дисперсионной среды (Д. с.) - растворителя, и дисперсной фазы (Д.ф.) – растворенного вещества.

Характерным свойством дисперсной системы является наличие большой *межфазной поверхности*, поэтому свойства поверхности для нее являются определяющими.

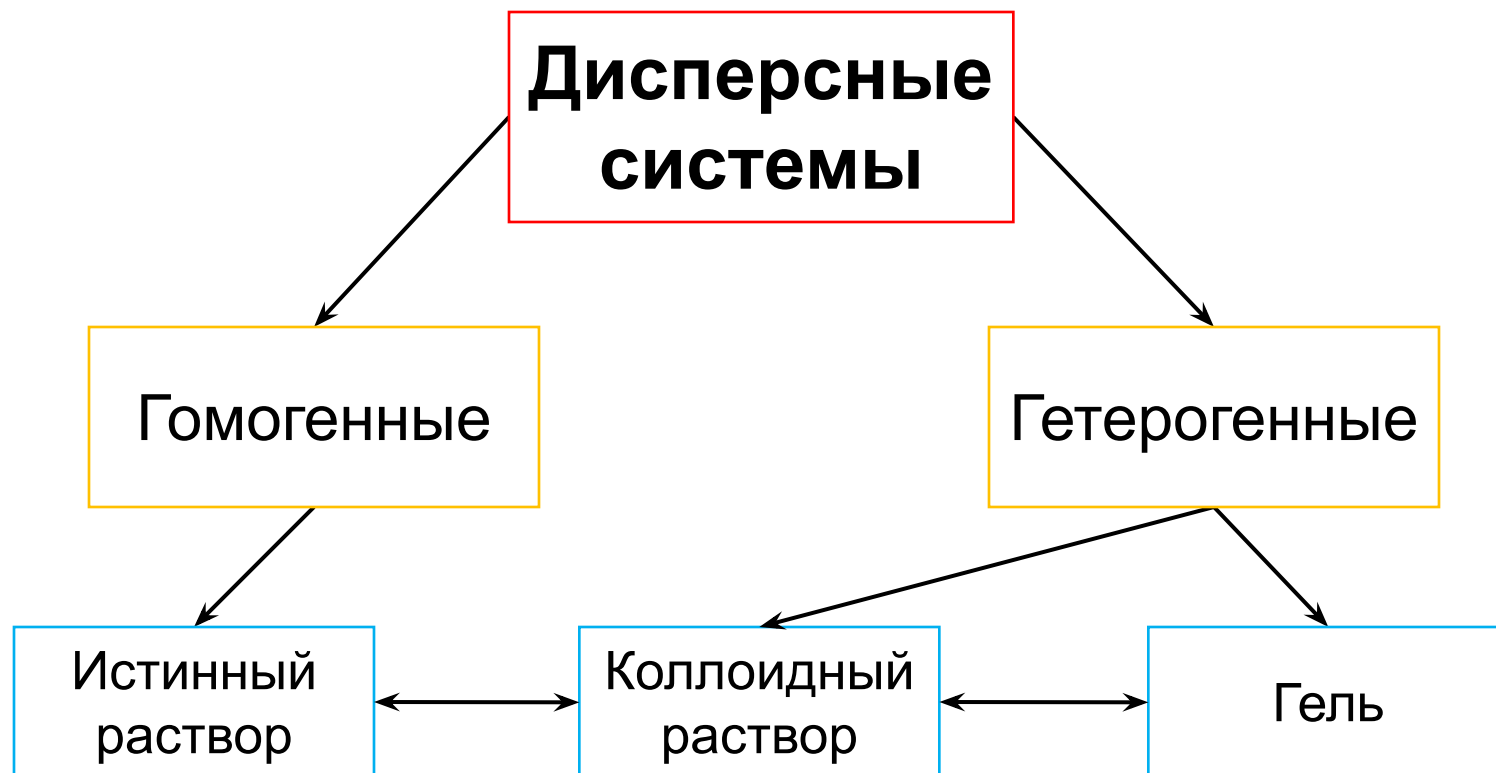
# Основные понятия:

- 1.** Дисперсность – мерой её служит удельная поверхность ( $S_{уд}$ ).  $S_{уд}$  – площадь раздела фаз, приходящаяся на единицу массы или объёма дисперсной фазы.

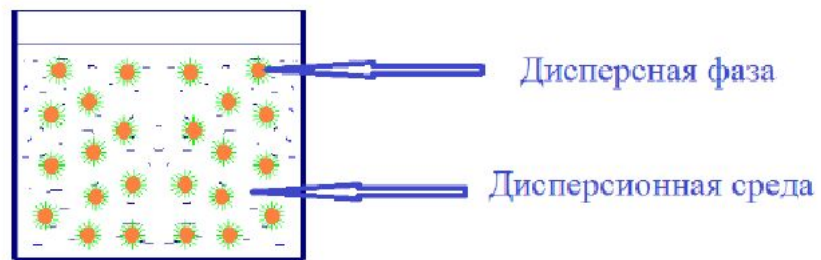
$$S_{уд} = 6 \cdot a^{-1}$$

- 2.** Гетерогенность – мерой её служит поверхностное натяжение ( $\sigma$  – величина энергии единицы поверхности)

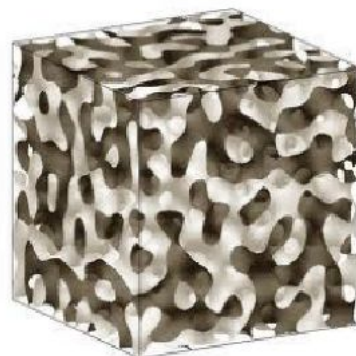
### 3. Дисперсная система – совокупность диспергированных частиц вместе со средой, в которой они распределены.



## Коллоидная дисперсия



Имеются и *бинепрерывные* системы.





**4. Дисперсная фаза (ДФ)** – совокупность диспергированных частиц, размеры которых больше молекулярных.

**5. Дисперсионная среда (ДС)** – однородная непрерывная фаза, в которой возможен переход из одной точки в другую без выхода за пределы этой фазы.

Дисперсность и гетерогенность

связаны друг с другом  $G_s = \sigma \cdot S$ . Для объекта коллоидной химии, дисперсной системы,  $G_s$  велика, что делает его термодинамически

# Дисперсная система

многофазная

фаза 1

Дисперсная  
фаза

взаимно  
нерастворимы

фаза 2

Дисперсионная  
среда

Раздробленная  
(прерывная)

Частицы  
Капельки  
Пузырьки

равномерно  
распределена

Сплошная  
(непрерывная)

Размер  
Общая поверхность  
Общий объём

**a**  
**S**  
**V**

Жидкая  
Газообразная  
Твердая

# **Признаки объектов коллоидной химии**

**1. Гетерогенность (многофазность).**

**2. Дисперсность (раздробленность).**

общие параметры системы



Дисперсность	<b><math>D=1/a</math></b>
Удельная поверхность	<b><math>S_{уд}=S/V</math></b>
Межфазное натяжение	<b><math>\sigma</math></b>
Свободная поверхностная энергия	<b><math>G_s=\sigma S</math></b>

Для характеристики дисперсной системы используют следующие величины:

1. *Поперечный размер частиц* дисперсной фазы ( $a$ ).

$$[a] = \text{м.}$$

Для сферических частиц - это *диаметр сферы* ( $d$ ),  
для частиц, имеющих форму куба - *ребро куба* ( $\ell$ )

2. *Дисперсность* ( $D$ ) - величина, обратная поперечному размеру частиц:

$$D = \frac{1}{a}, \text{ м}^{-1}$$

## 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:

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

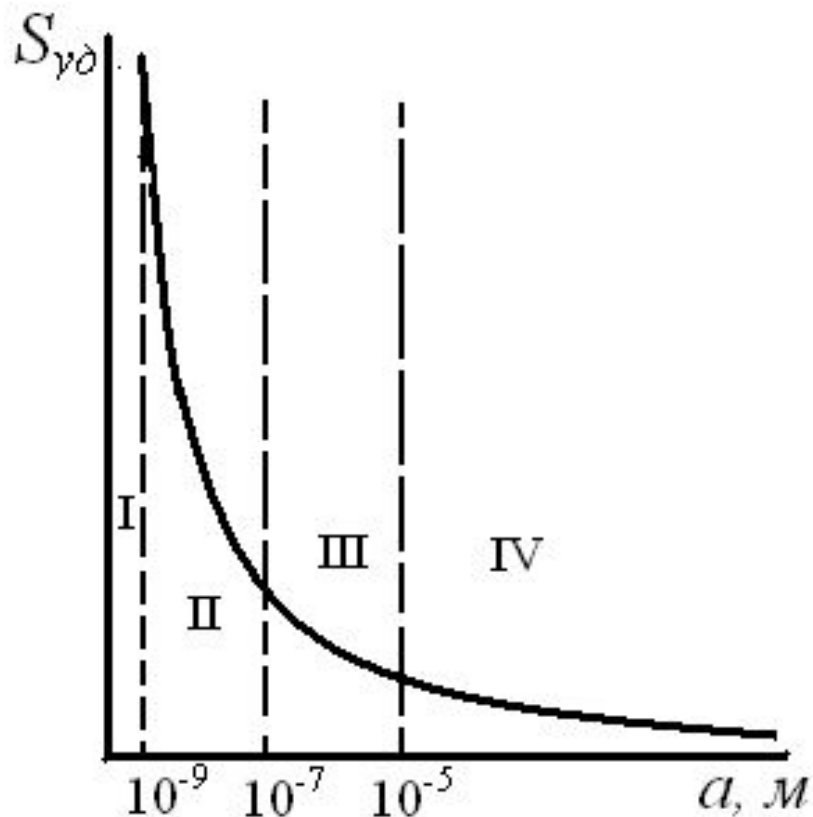
$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.ф}}{m_{\partial.ф}}$$

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

Характерным признаком высокодисперсных систем является очень большая поверхность раздела на границе между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Её характеризуют **удельной поверхностью**, под которой понимают отношение общей площади поверхности дисперсной фазы  $S_{д.ф.}$  к её общему объёму или к её массе

$$S_{уд,V} = \frac{S_{д.ф.}}{V_{д.ф.}} \quad S_{уд.,m} = \frac{S_{д.ф.}}{m_{д.ф.}}$$

## 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

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





# По размеру частиц ДФ

Размер частиц, м	Название дисперсной системы	Основные признаки	
		Прозрачность	Прохождение через фильтр
$> 10^{-3}$	Грубодисперсная	Мутные, частицы ad oculus	Не проходят
$10^{-3} - 10^{-5}$	Микрогетерогенная	Мутные, частицы видны в микроскоп	Не проходят
$10^{-7} - 10^{-9}$	Ультрамикрогетерогенная / коллоидная	Прозрачные, при боковом освещении опалесцируют	Проходят через фильтр, но не через мембрану
$10^{-8} - 10^{-9}$	Молекулярно-дисперсная	Прозрачные	Не проходят через мембрану
$< 10^{-10}$	Истинный раствор НМС	Прозрачны	Проходят через мембрану

## Классификация по степени дисперсности

**Грубодисперсные**  
( $d = 10^{-3} - 10^{-5}$  м)  
к ним принадлежат  
грубые суспензии,  
эмульсии, порошки.

*средней дисперсности*  
( $d = 10^{-5} - 10^{-7}$  м)  
к ним принадлежат  
тонкие суспензии,  
дым,  
пористые тела.

*высокодисперсные*  
( $d = 10^{-7} - 10^{-9}$  м)  
это коллоидные  
системы.

*Примеры систем с различной степенью дисперсности*

Дисперсная система	$\lg D$
Порошок какао	3.7–4.0
Песчаные грунты	< 4.3
Эритроциты крови человека	5.2
Порошок титановых белил	6.3
Водяной туман	6.3
Гидрозоль золота (синий)	7.3
Дым (древесный уголь)	7.5
Гидрозоль золота (красный)	7.7
Вирус ящура	8.0
Тонкие поры угля	8–9

### **Пример:**

Дисперсность частиц коллоидного золота  $10^8 \text{ м}^{-1}$ . 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

## **Классификация дисперсных систем.**

В основе существующих классификаций лежат различные свойства дисперсных систем. Наиболее распространена классификация дисперсных систем по следующим признакам:

- По размеру частиц дисперсной фазы.
- По агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.
- По степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой.
- По наличию взаимодействия между частицами дисперсной фазы.

□ По размеру частиц дисперсной фазы.

1. *Микрогетерогенные*

(Грубодисперсные системы)

$>10^{-7}$  м или  $>100$  нм

2. *Ультрамикрогетерогенные:*

коллоидные растворы (золи).

$\approx 10^{-7} - 10^{-9}$  м, 1 - 100 нм

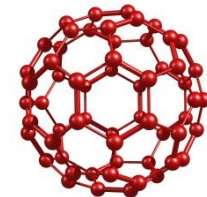
3. *Молекулярно-ионнодисперсные:*

истинные растворы низкомолекулярных соединений (НМС)

$< 10^{-9}$  м,  $< 1$  нм



## Классификация дисперсных систем по размерам частиц



Класс	Размеры частиц		Дисперсность	Примеры
	мкм	м	м <sup>-1</sup>	
Высокодисперсные	10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-1</sup> (1 – 100 нм)	10 <sup>-9</sup> - 10 <sup>-7</sup>	10 <sup>9</sup> -10 <sup>7</sup>	Рубиновое стекло, золи кремневой кислоты
Среднедисперсные	0,1 – 10	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-5</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>5</sup>	Растворимый кофе, сажа, сахарная пудра
Грубодисперсные	>10	>10 <sup>-5</sup>	<10 <sup>5</sup>	Крупа, капли дождя

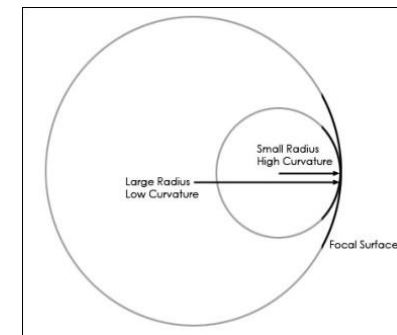
**Дисперсность** - отношение площади поверхности раздела к объему дисперсной фазы

$D = S / V \sim 1/a$ , м<sup>-1</sup> – величина, обратная размеру частиц

**Удельная поверхность** – площадь раздела фаз, приходящаяся на единицу массы (или объема)






$S_{уд} = S/m = k \cdot a^{-1} = D/\rho$ ;  $a=10^{-8}$ м,  $S \sim 10^6$  м<sup>2</sup>/кг

**Кривизна поверхности:** Средняя кривизна  $\kappa_a = \frac{1}{2} (1/R_1 + 1/R_2)$ ;  
для сферы:  $\kappa_a = \frac{1}{2} (1/R_1 + 1/R_2) = 1/r$



Связнодисперсные системы  
классифицируют по размера пор.  
микропористые размеры пор  
менее 2 нм; переходнопористые  
2 – 200 нм;  
макропористые более 200 нм

Размер	Название систем	Основные признаки дисперсных систем
$> 10^{-7}$	<p><i>Микрогетерогенные</i>  <u><i>грубодисперсные:</i></u>            эмульсии,            суспензии,            аэрозоли, пены.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ гетерогенные;</li> <li>✚ частицы не проходят через бумажный фильтр и ультрафильтры;</li> <li>✚ частицы видны в оптический микроскоп;</li> <li>✚ неустойчивы кинетически и термодинамич.</li> <li>✚ мутные;</li> </ul>
$10^{-7} - 10^{-9}$	<p><i>Ультрамикрогетерогенные:</i>            коллоидные            растворы (золи).</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ гетерогенные;</li> <li>✚ частицы проходят через бумажный фильтр и не проходят через ультрафильтры;</li> <li>✚ частицы не видны в оптический микроскоп, видны в электронный микроскоп и ультрамикроскопом;</li> <li>✚ относительно устойчивы кинетически, неустойчивы термодинамически;</li> <li>✚ прозрачные, опалесцирующие – рассеивают свет (дают конус Фарадея-Тиндаля)</li> </ul>

$< 10^{-9}$	<p><i>Молекулярноионно-дисперсные:</i>  истинные растворы низкомолекулярных соединений (НМС)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li> гомогенные;</li> <li> частицы проходят через бумажный фильтр и ультрафильтры;</li> <li> частицы не видны в современные микроскопы;</li> <li> устойчивы термодинамически и кинетически;</li> <li> прозрачные, не дают конус Фарадея-Тиндаля (оптически пусты).</li> </ul>

□ *По степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой (по межфазному взаимодействию):*

<i>Лиофобные системы:</i>	<i>Лиофильные системы:</i>
коллоидные растворы, суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли	растворы коллоидных ПАВ и высокомолекулярных соединений (ВМС)
<i>Слабое</i> взаимодействие между д.ф. и д.с.	<i>Сильное</i> взаимодействие между д.ф. и д.с.
Образуются за счет энергии извне	Образуются самопроизвольно
Термодинамически неустойчивы	Термодинамически устойчивы
Для устойчивости необходим стабилизатор	Устойчивы без стабилизатора

# По характеру взаимодействия ДФ с ДС

**Лиофобные системы  
(золи, суспензии,  
эмульсии, пены,  
аэрозоли)**

Слабое взаимодействие  
между ДФ и ДС.  
Эндэргонический процесс.  
Термодинамически  
неустойчивы и необратимы.  
Необходим стабилизатор  
при получении.

**Лиофильные системы  
(молекулярно-  
дисперсные системы)**

Сильное взаимодействие  
между ДФ и ДС.  
Экзэргонический процесс.  
Термодинамически  
устойчивы и обратимы.  
Образуются  
самопроизвольно.

## Классификация дисперсных систем

### ***С) по термодинамической устойчивости (Г.Фрейндлих)***

***Лиофильные*** коллоидные системы – высокодисперсные системы, образующиеся самопроизвольно из макроскопических фаз, и термодинамически устойчивые как по отношению к укрупнению частиц дисперсной фазы, так и относительно их дальнейшего дробления до молекулярных размеров. Для таких систем характерно равновесное распределение частиц по размерам ( $\sigma < 10$  мДж/м<sup>2</sup>)

К ***лиофобным*** дисперсным системам относят грубо- и высокодисперсные системы, термодинамически неравновесные вследствие значительного избытка свободной энергии, обусловленного как наличием высокоразвитой поверхности раздела фаз, так и сравнительно большими значениями поверхностного натяжения. Это приводит к протеканию в них различных процессов, ведущих к уменьшению дисперсности и, в конечном итоге, к разрушению дисперсной системы и разделению ее на макроскопические фазы.

***Время жизни*** – количественная характеристика неустойчивости лиофобных дисперсных систем.



## ФРЕЙНДЛИХ (Freundlich), Герберт Макс 1880 - 1941

Фрейдлих – немецкий физико-химик. Родился в Берлине.

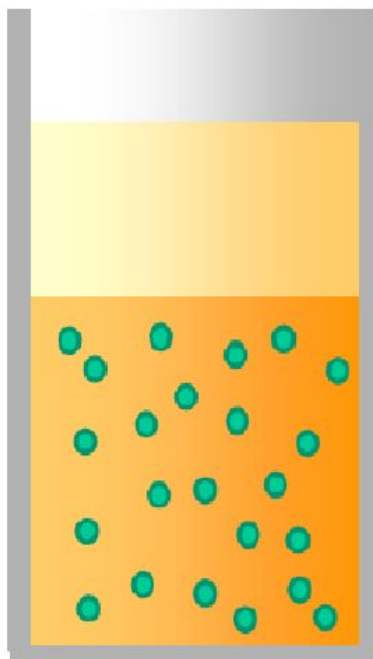
Учился в Мюнхенском и Лейпцигском университетах (доктор философии, 1908). Преподавал в Лейпцигском университете, в 1911-1916 гг. в Высшей технической школе Брауншвейга, с 1916 г. работал в Институте физической химии и электрохимии кайзера Вильгельма в Берлине. С 1923 г. профессор Берлинского университета, с 1925 г. – Высшей технической школы в Берлине.

В 1933 г. эмигрировал в Англию, где преподавал в Университетском колледже в Лондоне. С 1938 г. профессор университета Миннесоты (США).

Основные работы относятся к коллоидной химии. Исследовал (с 1911) **коагуляцию и устойчивость** коллоидных растворов. Установил (1920-1922) зависимость адсорбции от температуры, подтвердил справедливость эмпирического уравнения изотермы адсорбции, которое вывел в 1888 г. голландский химик И. М. ван Бемелен (т.н. *изотерма адсорбции Фрейдлиха*). Открыл (1930) коллоидные системы, способные к обратимому гелеобразованию при постоянной температуре и покое. Установил способность твёрдообразных структур обратимо разрушаться (разжижаться) при механическом воздействии и назвал это явление **тиксотропией**. Использовал эффект тиксотропии в технологии силикатов. Занимался коллоидно-химическими проблемами, связанными с биологией и медициной.

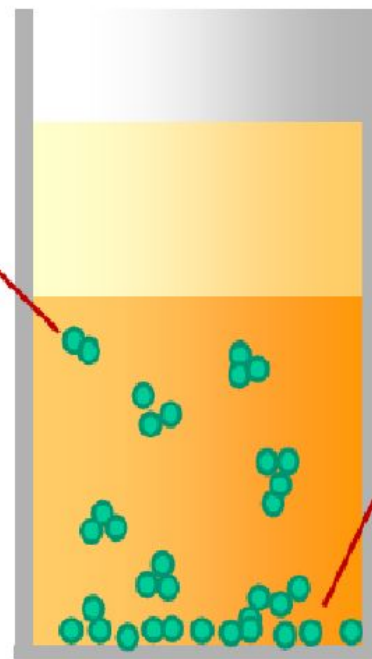


Устойчивая коллоидная дисперсия



Неустойчивая коллоидная дисперсия

Агрегация



Седиментация

## □ По наличию взаимодействия между частицами дисперсной фазы:

<b>Свободнодисперсные системы: лиозоли, суспензии, эмульсии, аэрозоли.</b>	<b>Связнодисперсные системы: студни, пористые капиллярные системы</b>
<p>Частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться в объеме дисперсионной среды.</p>	<p>Частицы дисперсной фазы имеют между собой устойчивые связи, образуя сплошную структуру (сетку каркас), внутри которой заключена дисперсионная среда</p>

# По силе взаимодействия частиц ДФ

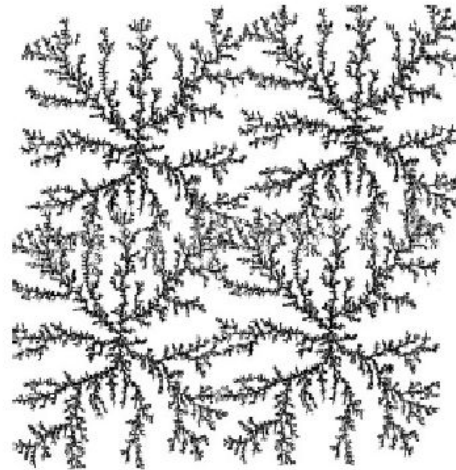
**Свободнодисперсные системы  
(золи, суспензии,  
эмульсии, аэрозоли,  
кровь)**

Частицы ДФ обособлены и свободно перемещаются друг относительно друга.

**Связнодисперсные системы  
(гели, студни,  
костная ткань,  
биомембраны)**

Частицы ДФ связаны друг с другом достаточно сильно, образуя пространственную сетку. ДС заполняет внутренность этой сетки.

- *свобододисперсные* (частицы свободно перемещаются друг относительно друга)
- *связнодисперсные* (частицы образуют пространственную сетку, называемую *дисперсной структурой*)



- *разбавленные* коллоидные дисперсии (отношение объема дисперсной фазы ко всему объему  $< 0.1$  или  $< 10\%$ )
- *концентрированные* коллоидные дисперсии (отношение объема дисперсной фазы ко всему объему  $> 0.3$  или  $> 30\%$ )

# Классификация дисперсных систем

## *по концентрации*

В коллоидной химии под концентрацией чаще всего понимают число кинетических единиц (частиц) в единице объема ( $v$ ), иногда вводят понятие грамм-частичной концентрации ( $v/N$ )

***Свободнодисперсные растворы*** – относительно разбавленные растворы, в которых частицы практически не взаимодействуют друг с другом, и доминирует взаимодействие частиц с дисперсионной средой.

***Связнодисперсные растворы*** – достаточно концентрированные растворы, в которых частицы взаимодействуют друг с другом и образуют сетку.

***Порог перколяции*** – концентрация частиц, при которой образуется связанная сетка.

# КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

*По агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсной среды*

Дисперсионная среда	Дисперсные системы для дисперсных фаз		
	<b>твердых</b>	<b>жидких</b>	<b>газовых</b>
<b>Жидкая</b>	<b>Т/Ж</b> золи, суспензии, гели, пасты	<b>Ж/Ж</b> эмульсии, кремы	<b>Г/Ж</b> газовые эмульсии, пены
<b>Твердая</b>	<b>Т/Т</b> твердые золи, сплавы	<b>Ж/Т</b> твердые эмульсии, пористые тела	<b>Г/Т</b> твердые пены, пористые тела
<b>Газовая</b> (аэрозоли)	<b>Т/Г</b> дым, пыль, порошки	<b>Ж/Г</b> туман, капли	<b>Г/Г</b> газовые выбросы, флуктуации плотности, клатраты



# По агрегатному состоянию ДФ и ДС

ДФ	ДС	Обозначение Д системы	Название	Примеры
Твёрдая	Газ	Т / Г	Дымы, пыли (аэрозоли)	Табачный дым
Жидкая	Газ	Ж / Г	Туманы (аэрозоли)	Туман, гексорал, биопарокс
Твёрдая	Жидкая	Т / Ж	Суспензии, коллоидные растворы	Прокариот, коллоиды металлов в воде
Жидкая	Жидкая	Ж / Ж	Эмульсии	Майонез, молоко
Газ	Жидкость	Г / Ж	Пена	Кислородный коктейль 47

№ типа Системы	Дисперсная Фаза	Дисперсионная среда	Обозначение Системы	Тип системы	Некоторые Примеры
1	Твердая	Жидкая	Т/Ж	Золи, суспензии	Природные воды. Золи –металлов в воде, бактерии
2	Жидкая	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии	Молоко, смазки, кремы, нефть, кровь
3	Газообразная	Жидкая	Г/Ж	Газовые эмульсии, пены	Мыльная пена
4	Твердая	Твердая	Т/Т	Твердые коллоидные растворы	Минералы. Металлы и сплавы в поликристаллическом состоянии. Бетоны.
5	Жидкая	Твердая	Ж/Т	Пористые тела, капиллярные системы, гели	Пористые тела заполненные жидкостью. Влажные грунты. Некоторые минералы
6	Газообразная	Твердая	Г/Т	Пористые тела, капиллярные системы, ксерогели, твердые пены.	Активированный уголь. Силикагель. Пемза. Пенополиуретан (жемчуг)
7	Твердая	Газообразная	Т/Г	Аэрозоли (пыли, дымы)	Порошки. Космическая пыль. Сигнальный дым. Табачный дым
8	Жидкая	Газообразная	Ж/Г	Аэрозоли (туманы)	Туман, кучевые облака, тучи
9	Газообразная	Газообразная	Г/Г	Системы с флуктуациями плотности	Атмосфера Земли. Смеси некоторых газов при низких температурах



## Классификация дисперсных систем

### *По топографическому признаку (по форме)*

Дисперсная фаза		Примеры
Размерность	Виды	
Трехмерная (корпускулярные коллоиды)	Твердые частицы, капли, пузырьки	Почва, порошки, молоко, кремы, аэрозоли
Двухмерная (фибриллярные коллоиды)	Нити, волокна, капилляры, поры	Древесина, хлеб, пористые вещества, цеолиты, ткани, кожа
Одномерные (ламинарные)	Пленки, мембраны	Жидкие пленки (нефть на воде), мембраны, биконтинуальные системы

Если минимальные размеры частиц каждой системы близки, то и удельная поверхность одного порядка величины:

ламинарная $1 \times 1 \times 10^{-7}$	$S_{уд} = 2 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$
фибриллярная $1 \times 10^{-7} \times 10^{-7}$	$S_{уд} = 4 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$
корпускулярная $10^{-7} \times 10^{-7} \times 10^{-7}$	$S_{уд} = 6 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$

**Растворы полимеров** – термодинамически равновесные с молекулярной дисперсностью. Свойства полимерных растворов зависят от молекулярной массы и геометрических характеристик макромолекул.

В **разбавленных растворах** макромолекулы занимают неперекрывающиеся элементы объема (координационные сферы) и имеют форму статистических клубков. Концентрация полимера внутри координационной сферы выше, чем в среднем по объему.

В **концентрированных растворах** эти концентрации примерно равны.

Согласно **Дебаю**, критерием разделения может служить параметр  $1/[\eta]$ :

**Если  $[\eta] \cdot c < 1$  - разбавленный раствор.**

**Если  $[\eta] \cdot c \geq 1$  – концентрированный раствор.**

$[\eta]$  – характеристическая вязкость.

$\eta$  – вязкость раствора полимера с концентрацией  $c$ ;

$\eta_0$  – вязкость растворителя;

$\eta/\eta_0$  – относительная вязкость;

$\eta_{уд} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$  – удельная вязкость;

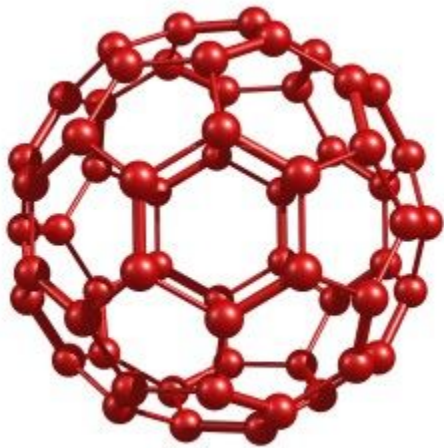
$\eta_{уд}/c$  – приведенная вязкость;

$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{уд}/c)$  - характеристическая вязкость

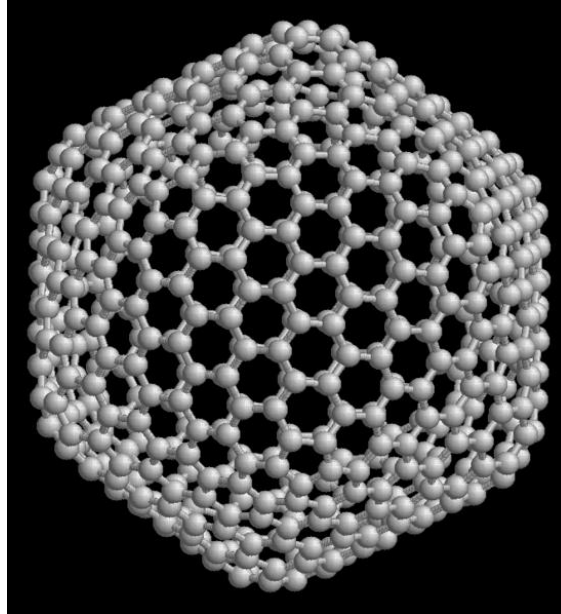
Формула Хаггинса:  $\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c + \dots$

если  $k' = 0,2 - 0,3$  – хороший растворитель; если  $k' = 0,5$  -  $\theta$ -растворитель;

Формула Марка – Куна – Хувинка:  $[\eta] = K M^\alpha$ , где  $\alpha = 0,5 - 1,0$

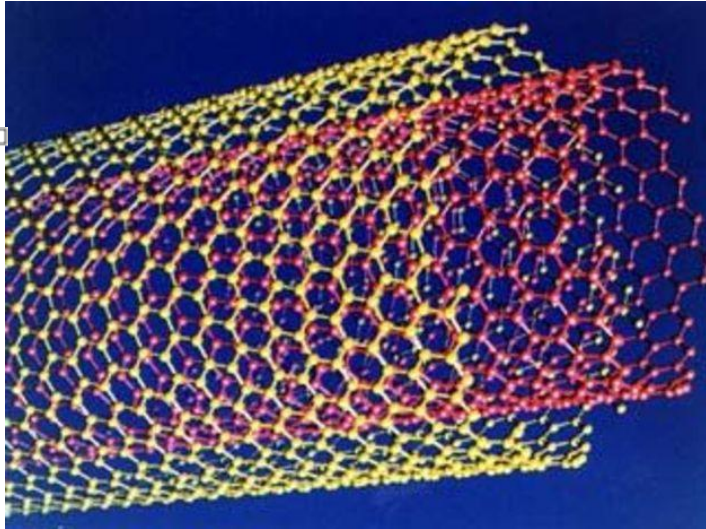


C 60

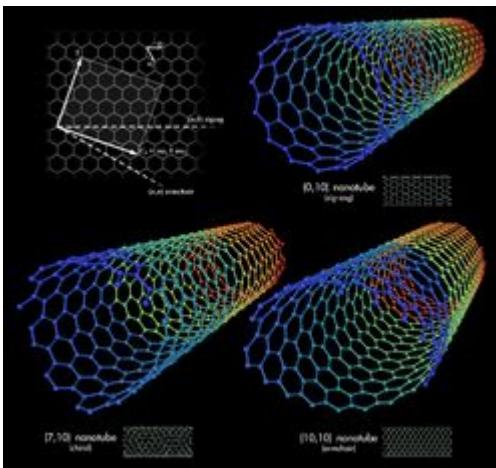


C 540

**Фуллерены, бакиболы** или **букиболы** — молекулярные соединения, принадлежащие классу [аллотропных форм](#) — молекулярные соединения, принадлежащие классу аллотропных форм [углерода](#) — молекулярные соединения, принадлежащие классу аллотропных форм углерода (другие — [алмаз](#) — молекулярные соединения, принадлежащие классу аллотропных форм углерода (другие — алмаз, [карбин](#) — молекулярные соединения, принадлежащие классу аллотропных форм углерода (другие — алмаз, карбин и [графит](#) — молекулярные соединения, принадлежащие классу аллотропных форм углерода (другие — алмаз, карбин и графит) и представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из чётного числа трёхкоординированных [атомов](#) — молекулярные соединения, принадлежащие классу аллотропных форм углерода (другие — алмаз, карбин и графит) и представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из чётного числа трёхкоординированных атомов углерода. Своим названием эти соединения обязаны инженеру и дизайнеру [Ричарду Бакминстеру Фуллеру](#), чьи геодезические конструкции построены по этому принципу. Первоначально данный класс соединений был ограничен лишь структурами, включающими только пяти- и шестиугольные грани. Заметим, что для существования такого замкнутого многогранника, построенного из  $n$  вершин, образующих только пяти- и шестиугольные грани,  $n$  должно быть кратно 2.



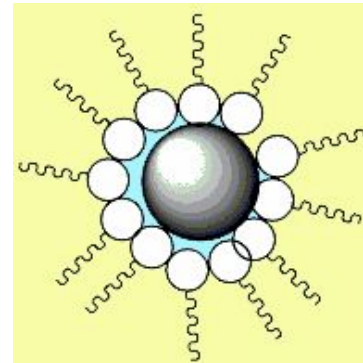
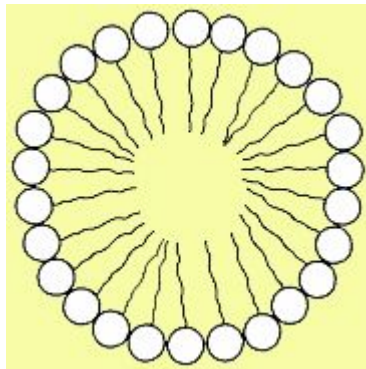
**Углеродные нанотрубки** — это протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей и заканчивающиеся обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена.



**Самоорганизующиеся коллоидные системы, растворы полимеров, биологические структуры, т.е. системы разного типа, для которых характерно наличие упорядоченности, промежуточной между упорядоченностью твердых кристаллов и обычных жидкостей, называют **мягкой материей (soft matter)**.** Растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются одним из простейших примеров самоорганизующихся мягких наносистем, размеры микроагрегатов – мицелл которых составляют **1-500 нм**

**Поверхностно-активные вещества (ПАВ)** - это амфифильные соединения, которые адсорбируются на границе раздела фаз и уменьшают избыток свободной энергии (поверхностное натяжение,  $\sigma$ ) на границе раздела.

Уравнение Лапласа:  $\Delta p = 2\sigma/r$



**“Association colloids”**

Крыса обыкновенная



Naked mole rat





# МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

## А) Диспергирование

измельчение, дробление, распыление;  
механическое, ультразвуковое, электродуговое



## В) Конденсация

агрегация, концентрирование, кристаллизация  
физическая, химическая





# ***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.**

## 1. Механическое диспергирование.

Эти методы основаны на механических способах преодоления межмолекулярных сил. Накопление свободной энергии в процессе диспергирования происходит за счет внешней механической работы.

$$\Delta F \gg 0$$

Диспергированием называют измельчение твердых или жидких тел в инертной среде. При этом сильно увеличивается дисперсность вещества и образуется дисперсная система, обладающая удельной поверхностью.

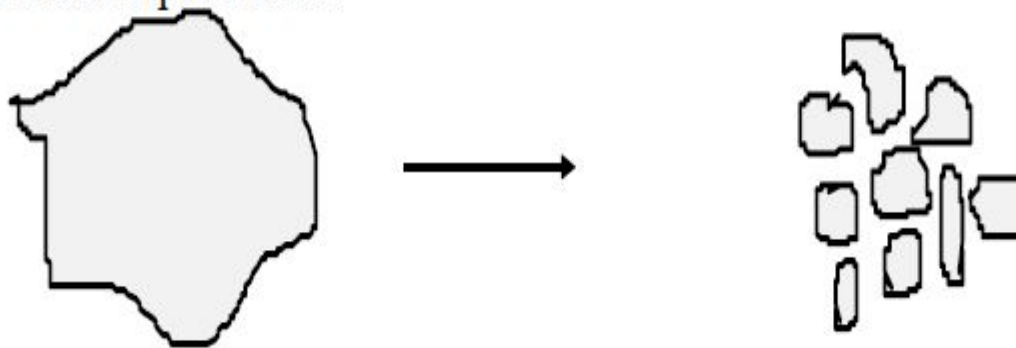


Рис. 1.2. Схема процесса диспергирования

Диспергирование может идти в результате процесса раздавливания, истирания, дробления.

К диспергирующим устройствам относятся шаровые, стержневые, коллоидные мельницы, вальцы, краскотерки.

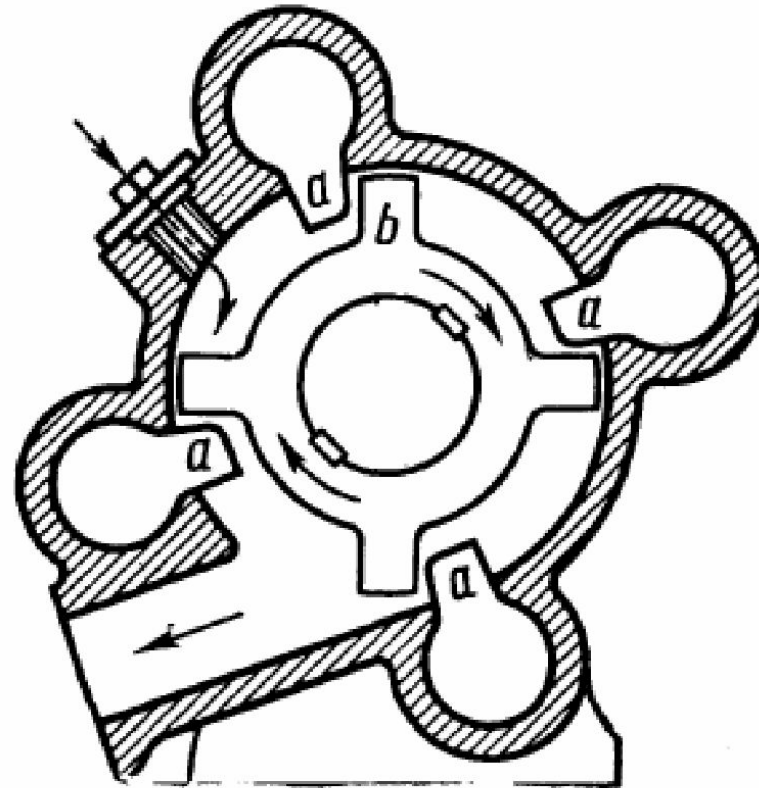


Рис. 4. Схема коллоидной  
мельницы:  
*a* – неподвижные выступы  
*b* – лопасти

2. Физико - химическое дробление осадков (пептизация).

Пептизацией называют расщепление на первичные частицы под действием внешней среды агрегатов, возникающих в результате обратимой коагуляции дисперсных систем.

Существуют три способа перевода осадка в коллоидный раствор:

а. **Адсорбционная пептизация.** В этом случае отталкивание частиц осадка друг от друга вызывается двойным электрическим слоем, образующимся на поверхности частиц, при адсорбции ионов добавляемого электролита - стабилизатора.

б. **Пептизация путем поверхностной диссоциации.** Она связана с образованием двойного электрического слоя (ДЭС) методом поверхностной модификации. Пептизатор здесь способствует процессу диссоциации с поверхности, вызывая образование растворимых соединений на поверхности частиц.

в. Наиболее распространенным способом является **пептизация путем промывания осадка.**

Применяется в том случае, когда на поверхности частиц в осадке есть двойные электрические слои, но они сжаты вследствие большой концентрации электролита. При промывании такого осадка водой концентрация электролита в нем уменьшается, двойные слои увеличивают свою толщину; силы электростатического отталкивания между частицами будут действовать на более далеких расстояниях и вызовут коллоидное растворение осадка.

## ***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.**

## ***Физические конденсационные методы***

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

Образование тумана, облаков, производство  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

***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

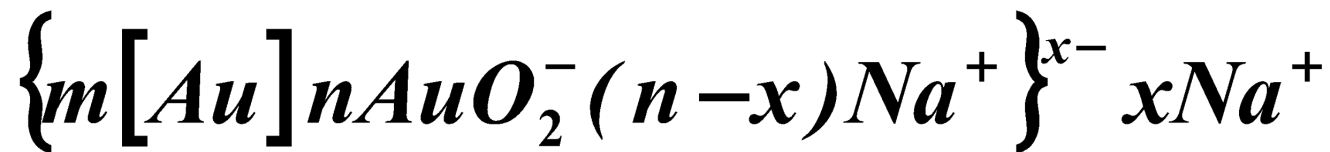
Методы основаны на образовании м.р.с. в результате протекания химических реакций.

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

Восстановление аурата натрия формальдегидом.

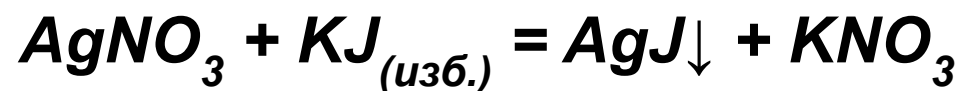


Строение мицеллы :

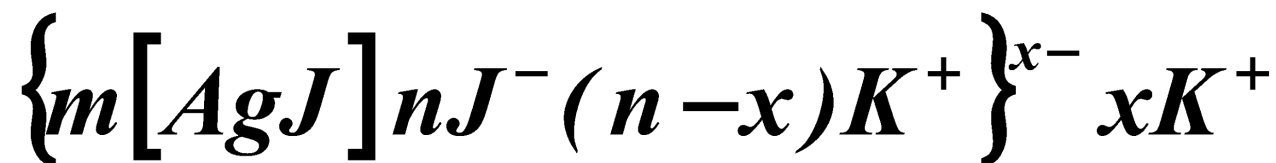


## 2. Реакции обмена.

Получение золя иодида серебра.



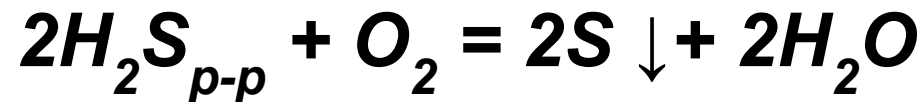
Строение мицеллы:



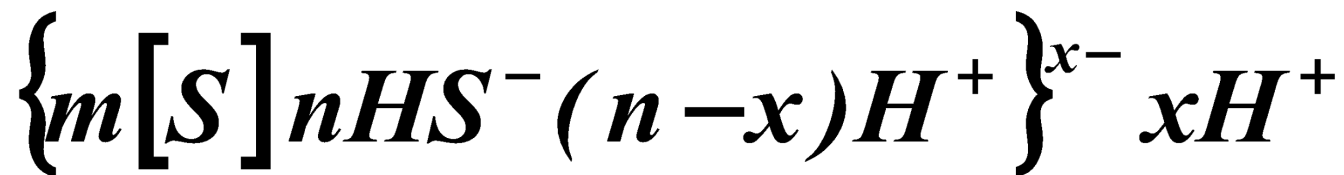


### 3. Реакции окисления

Образование золя серы.



Строение мицеллы:

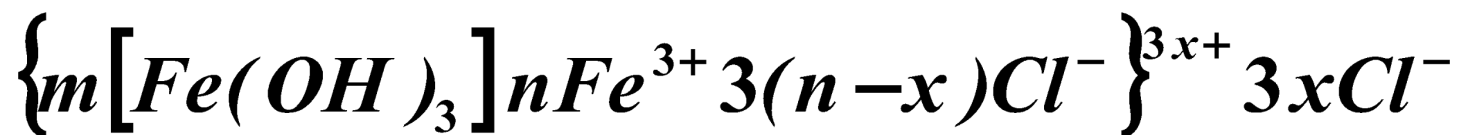


#### 4. Реакции гидролиза

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).

## **МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

**Фильтрация** – способ разделения, основанный на пропускании смеси через пористую пленку.

**Диализ (электродиализ)**– способ удаления из дисперсных систем и коллоидных растворов низкомолекулярных соединений с помощью мембран.

**Ультрафильтрация** – продавливание разделяемой смеси через тонкие фильтры

**Седиментация** – разделение дисперсий в поле тяжести

## ЗАДАЧИ К ЛЕКЦИИ 1

### Задача 1-1

Как соотносятся удельные поверхности ( $s^* = S/V$ ) наноразмерных объектов:

1 – пленки, площадью 1x1 м. толщиной 10 нм;

2 – нитей, сечением 10x10 нм и длиной 1 м;

3 – нитей цилиндрической формы длиной 1 м и радиусом 10 нм;

4 - кубических частиц с ребром 10 нм;

5 - сфер радиусом 10 нм ?

### Задача 1-2

Определить поверхность раздела фаз ( $S$ ) в 1 л пивной пены, если ее кратность составляет  $L = 100$ , а диаметр пузырьков 250 мкм. Кратность пены – это отношение общего объема пены к объему жидкости:

$$L = V_{\text{пены}}/V_{\text{жидкости}}$$