

# КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

# Литература

## • Основная литература:

- **Фридрихсберг, Д.А.** Курс коллоидной химии.— Электрон. дан. — СПб.: Лань, 2010. — 416 с. — Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/4027>
- **Гельфман, М.И.** Коллоидная химия.— Электрон. дан. — СПб.: Лань, 2017. — 336 с. — Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/91307>
- **Дамаскин, Б.Б.** Электрохимия.— Электрон. дан. — СПб.: Лань, 2015. — 672 с. — Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/58166>

- **Гельфман М.И.** Коллоидная химия / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. - Изд. 3-е стереотип. - СПб.: Лань, 2005. - 332 с.
- **Коллоидная химия:** лабораторные работы Л. П. Зименкова, В.Ю. Конюхов. – М.: МГУП, 2007. – 159 с.

•  
• **Дополнительная литература:**

- **Ершов, Ю.А.** Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем. М.: Издат. группа "ГЕОТАР-Медиа", 2013. - 352 с.
- **Щукин, Е.Д.** Коллоидная химия: учебник для вузов . – 4-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2006. – 440 с.

# Коллоидные системы и предмет КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

## Свойства коллоидных систем:

1. Рассеивание света (опалесценция) (указывает на неоднородность, многофазность системы);
2. Медленная диффузия (наличии в системе крупных частиц);
3. Малое осмотическое давление (наличии в системе крупных частиц);
4. Коллоидные растворы способны к диализу, т.е. с помощью мембраны могут быть отделены от примесей;
5. Способны к коагуляции (разрушению) системы;
6. Иногда обнаруживают явление электрофореза то есть частицы в системе могут обладать зарядом.

# Коллоидная химия – наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

- К поверхностным явлениям относятся процессы, идущие на границе раздела фаз, в межфазном поверхностном слое и возникающие в результате взаимодействия сопряженных фаз.
- Фазой называется часть термодинамической системы, обладающая определенными физическими и химическими свойствами и отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

- **Причиной поверхностных явлений** является существование на границе раздела контактирующих фаз ненасыщенного поля межатомных, межмолекулярных сил, которое возникает из-за разного состава и строения соприкасающихся фаз и различия в связях их поверхностных атомов и молекул.

- Поверхностные слои жидких и твердых тел, прилегающих к поверхности раздела фаз, резко отличаются по многим физико-химическим показателям от свойств фаз в глубине их объема .
- Особенности поверхностных слоев обусловлены наличием избытка поверхностной энергии.
- Свойства поверхности раздела тем сильнее влияют на поведение системы в целом, чем больше площадь поверхности ( $S_{уд}$ ).



- Наличие избыточной энергии в поверхностном слое молекул обусловлено неполной скомпенсированностью межмолекулярных сил притяжения у молекул поверхностного слоя вследствие их слабого взаимодействия с граничащей фазой.

• Коллоидная химия изучает **дисперсные системы** (гетерогенные системы, состоящие из двух и более фаз):

**1. дисперсная фаза** (раздроблена, прерывна),

**2. дисперсионная среда** (является непрерывной частью системы).

- Коллоидные системы имеют два характерных признака:

**1. гетерогенность**

**2. дисперсность**

•  
Дисперсные частицы могут иметь самую различную форму:

- 1. цилиндрическую**
- 2. сферическую**
- 3. прямоугольную**
- 4. неправильную**

# Количественные характеристики дисперсной системы

1. Размер частиц  $d_{cp}$ ,  $d_{min}$ ,  $d_{max}$
2. Концентрация частиц  $\nu = n_d/V$ ,

где  $n_d$  – число частиц дисперсной фазы;  $V$  – объем дисперсионной среды .

3. Раздробленность системы характеризуется дисперсностью  $D$  и величиной удельной поверхности дисперсной фазы  $S_{уд}$  :

$$D = 1/d ; \quad S_{уд} = S/V ,$$

где  $d$  – минимальный размер частицы,  $S$  – суммарная площадь межфазной поверхности,  $V$  – объем тела.

•  
**Например:**

Для систем, содержащих частицы кубической формы с размером ребра  $d = 10^{-8}\text{м}$  :

$$S_{\text{уд}} = 6 d^2 / d^3 = 6 / d = 6 \cdot 10^8 \text{м}^{-1}$$

- Для систем, содержащих частицы сферической формы с радиусом  $r$  :

$$S_{\text{уд}} = 4 \pi r^2 / 4/3 \pi r^3 = 3 / r$$

# Классификация дисперсных систем

**1. По размеру частиц дисперсной фазы :**

а) наносистемы (ультрадисперсные)  **$d = 1 - 10 \text{ нм}$**

б) высокодисперсные  **$d = 10 \text{ нм} - 1 \text{ мкм}$**

в) грубодисперсные  **$d = 1 - 100 \text{ мкм}$**

**2. По фракционному составу:**

а) монодисперсные

б) полидисперсные

•

### **3. По концентрации частиц дисперсной фазы:**

а) малая

б) большая

### **4. По характеру распределения фаз:**

а) сплошное распределение – континуальное

б) сетка тонких прослоек – биконтинуальное



•

## 5. По взаимодействию между частицами дисперсной фазы (по кинетическим свойствам):

а) свободно-дисперсные (малая концентрация дисперсной фазы в жидкой и газообразной дисперсных средах)

б) связно-дисперсные (большая концентрация дисперсной фазы (*биконтинуальное распределение*), либо распределение в твердой дисперсионной среде)

- **6. По взаимодействию между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой:**

а) лиофильные – образуются путем самопроизвольного диспергирования, термодинамически устойчивы (Пример: растворы коллоидных ПАВ ).

б) лиофобные – термодинамически неустойчивы, получают путем принудительного диспергирования в присутствии стабилизаторов (все остальные коллоидные системы).

# 7. По агрегатному состоянию фаз

Дисперсионная среда Дисперсная фаза	Ж	Г (аэрозоли)	ТВ
ТВ	<p><b>Т/Ж:</b>  <u>континуальные</u>: малая концентрация - золи (коллоидные растворы с <math>d = 1-100</math> нм);                      суспензии;                      концентрированные - пасты;  <u>биконтинуальные</u>: гели (концентрированные)</p>	<p><b>Т/Г:</b>                      в зависимости от дисперсности: дым, пыли, порошки</p>	<p><b>Т<sub>1</sub>/Т<sub>2</sub>:</b>                      композитные материалы, горные породы, сплавы</p>
Ж	<p><b>Ж<sub>1</sub>/Ж<sub>2</sub>:</b>                      эмульсии:</p>	<p><b>Ж/Г:</b>                      туманы, облака</p>	<p><b>Ж/Т:</b>                      растительные клетки, живые организмы</p>
Г	<p><b>Г/Ж:</b>                      свободнодисперсные – газовые эмульсии;                      связнодисперсные – жидкие пены</p>	<p><b>Г/Г:</b>                      не существуют</p>	<p><b>Г/Т:</b>                      пористые материалы: пемза, хлеб, сыр, твердые пены</p>

# Физическая химия поверхностных явлений

## • Межмолекулярные связи

- Межмолекулярное взаимодействие может иметь различный характер:
  1. химические связи – образуются путем перекрывания электронных орбиталей и потому сугубо специфичны
  2. водородные связи возникают между молекулами, содержащими функциональную группу – ОН: кислотами, щелочами, водой и др. веществ
  3. Силы Ван-дер-Ваальса (\*) (молекулярные связи), действующие между любыми молекулами.

- **Йоханнес Дидерик Ван дер Ваальс (1837 — 1923)**

Голландский физик, лауреат Нобелевской премии по физике в 1910.

# Отличия молекулярных сил притяжения от химических

а) по величине энергии:  $E_{\text{мол}} = 5 - 50$  кДж/моль

$$E_{\text{хим}} = 80 - 800 \text{ кДж/моль};$$

б) молекулярные силы неспецифичны, а химические – специфичны;

в) различие по радиусу действия:

$$r_{\text{хим}} \sim 10^{-8} \text{ см}$$

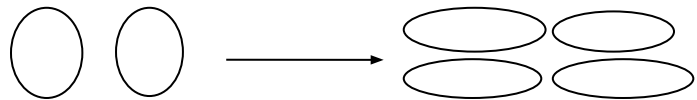
$$r_{\text{мол}} > 10^{-7} \text{ см}$$

г) молекулярные силы аддитивны, а химические связи насыщаемы.

# Молекулярные силы притяжения включают в себя

## а) ориентационные силы (силы Кeesома)

Возникают между полярными молекулами в результате взаимодействия дипольных моментов. Из-за диполь-дипольного взаимодействия молекулы приобретают определенную ориентацию относительно друг друга:



Энергия ориентационного взаимодействия сильно зависит от расстояния между молекулами:

$$E_{\mu_1/\mu_2} = -A_1/r^6$$

У полярной молекулы – центр тяжести «+» и «-» зарядов не совпадает (дипольный момент  $\mu_i \neq 0$ ).

•

• **Кеезом Виллем Хендрик (Keesom) (1876—1935)**

Нидерландский физик. Фундаментальные труды по физике низких температур. Получил твёрдый гелий (1926). Открыл фазовый переход гелий I — гелий II (1932), «сверхтеплопроводность» гелия II (1935).



- б) **индукционные силы** (силы Дебая).
- Диполь у неполярной молекулы возникает в электрическом поле или под действием поля полярной молекулы.

Энергия связи зависит от поляризуемости молекул и также сильно уменьшается с увеличением расстояния:

$$E_{\text{инд}} = -A_2/r^6$$

- **Пётр Йозеф Вильгельм Дебай (1884 —1966)**

Нидерландский физик и физикохимик, лауреат Нобелевской премии по химии и других наград, член многих академий наук и научных обществ. С именем Дебая связан ряд крупных достижений в теоретической и экспериментальной физике, физической химии, математике.

•

### в) дисперсионные силы (силы Лондона)

Действуют между всеми молекулами. Возникают из-за непрерывного движения электронов в атомах, приводящего к образованию мгновенных диполей. В свою очередь электрическое поле мгновенного диполя одного атома индуцирует дипольный момент соседнего, что приводит к возникновению сил притяжения.

$$E_{\text{дисп}} = -A_3/r^6$$

Дисперсионные силы притяжения не зависят от температуры.

- **Фриц ЛОНДОН (1900 - 1954)**

Физик-теоретик. Работы посвящены спектроскопии, квантовой механике, физике низких температур, теории сверхпроводимости и сверхтекучести в жидком гелии. Совместно с В.-Г. Гейтлером разработал квантово-механический метод приближенного расчета длины и энергии связи в молекуле водорода (**метод Гейтлера - Лондона**), предложил квантово-механическую теорию элементарного акта химической реакции, разработал теорию дисперсионных межмолекулярных взаимодействий.

# Силы отталкивания

- Наряду с силами притяжения между молекулами возникают и силы отталкивания. Теоретических моделей, описывающих эти силы, нет. Известно, что они действуют на еще более близких расстояниях, чем силы притяжения. Существует удачное эмпирическое приближение:

$$E_{отт} = \frac{B}{r^{12}}$$

# Суммарное выражение для описания сил межмолекулярного взаимодействия

- Уравнение Леннарда-Джонса:

$$E = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

- На сравнительно далеких расстояниях превалируют силы притяжения, а на малых – силы отталкивания. На определенном расстоянии эти силы должны быть равны, так как это отвечает минимуму энергии:



# Поверхностное натяжение

## Определения поверхностного натяжения

- I. Возьмем объект такой конфигурации, чтобы при его разрыве плоскостью скольжения образовались две составляющих части с площадью поверхности  $S$ .
- При разрыве тела тратится определенная работа, идущая на разрыв межмолекулярных сил. Естественно, что эта работа пропорциональна площади межфазной поверхности:

$$W = \sigma s$$



• На новой поверхности образуется слой молекул, обладающих большей энергией, чем молекулы внутри фазы. Коэффициент пропорциональности между работой и площадью межфазной поверхности называется коэффициентом поверхностного натяжения или просто поверхностным натяжением.

• ***Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) численно равно работе обратимого изотермического образования единицы поверхности.***

.

II. Поверхность раздела фаз обладает избытком нескомпенсированной энергии. Этот избыток в расчете на единицу поверхности составляет удельную свободную поверхностную энергию.

- Термодинамическое определение поверхностного натяжения вытекает из объединенного уравнения I и II начал термодинамики.

Запишем его для гетерогенной системы относительно внутренней энергии ( $U$ ):

$$dU = TdS - pdV + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq$$

•

при  $S, V, n_i$  и  $q = \text{const}$   
 $dU = \sigma ds$

$$\sigma = \left[ \frac{dU}{ds} \right]_{S, V, n_i, q}$$

- **Поверхностное натяжение – это частная производная от внутренней энергии по площади поверхности раздела фаз при постоянных энтропии, объеме, числе моль вещества и заряде поверхности.**

- Так как объединенное уравнение может быть записано относительно других термодинамических потенциалов, то при соответствующих параметрах получаем:

$$\sigma = \left[ \frac{dU}{ds} \right]_{S, V, n_i, q} = \left[ \frac{dH}{ds} \right]_{S, p, n_i, q} = \left[ \frac{dA}{ds} \right]_{T, V, n_i, q} = \left[ \frac{dG}{ds} \right]_{p, T, n_i, q}$$

- Для изобарно-изотермических условий можно встретить такое определение:

***Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) – это избыточная удельная поверхностная энергия Гиббса***

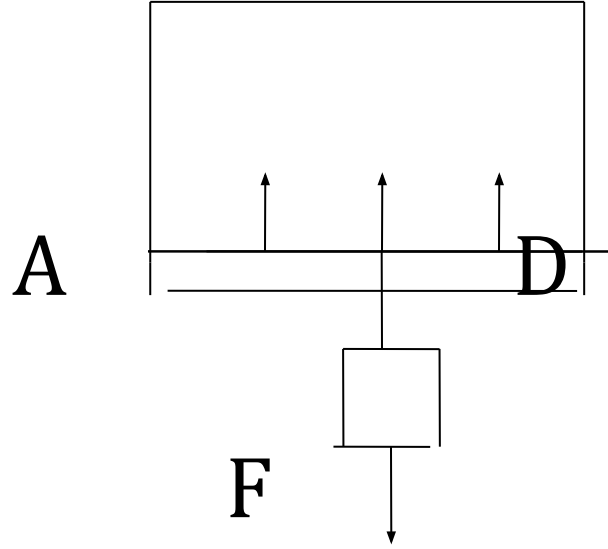
- Для индивидуальных веществ это определение достаточно строгое. Для единицы поверхности можно записать:

$$\sigma = G_s$$

•

**III.** Поверхностное натяжение помимо энергетического (термодинамического) и физического смыслов имеет и силовой (механический).

Это может прояснить простой опыт:



- На проволочной рамке помещается подвижная перекладина ***AD*** длиной ***L***, легко скользящая по рамке. Опускаем рамку в водный раствор мыла. На рамке образуется двухсторонняя мыльная пленка, стягивающая часть рамки длиной ***L***

- Приложим к подвижной перекладине  $AD$  направленную вниз силу  $F$ . Под действием силы  $F$  перекладина  $AD$  переместится на бесконечно малое расстояние  $dx$  и займет положение  $A' D'$ .
- Сила  $F$  произведет при этом работу:

$$dW = F dx$$



- Если  $T = \text{const}$ , то работа затрачивается только на увеличение площади пленки:

$$ds = 2 L dx$$

$$dW = \sigma ds$$

- При равновесии перекладины  $AD$ :

$$dW = F dx = \sigma ds = \sigma 2L dx$$

$$\sigma = F/2L$$

•  
Например:

Для систем, содержащих частицы кубической формы с размером ребра  $d = 10^{-8}\text{м}$  :

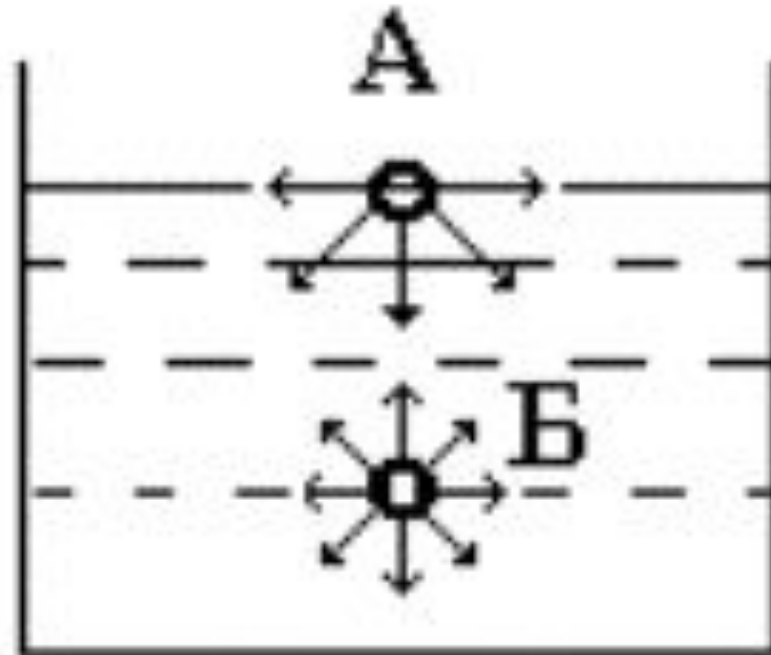
$$S_{\text{уд}} = 6 d^2 / d^3 = 6 / d = 6 \cdot 10^8 \text{м}^{-1}$$

• Для систем, содержащих частицы сферической формы с радиусом  $r$  :

$$S_{\text{уд}} = 4 \pi r^2 / 4/3 \pi r^3 = 3 / r$$

# Причины возникновения поверхностного натяжения

- Выделим молекулу **Б** в объемной фазе и молекулу **А** в поверхностном слое.



- Силы сцепления, действующие со стороны окружающих молекул на молекулу **Б**, уравновешивают друг друга и их равнодействующая равна **0**.
- На молекулу **А** на поверхности раздела фаз со стороны граничащих фаз действуют силы разного значения. Равнодействующая сил молекулы **А** направлена перпендикулярно поверхности жидкости.

- Притяжением со стороны молекул воздуха можно пренебречь и считать, что сила притяжения поверхностных молекул жидкости, занимающих  $S = 1\text{м}^2$ , молекулами глубинных слоев равна внутреннему давлению данной жидкости.

- **Внутреннее давление жидкости** – это сила притяжения между молекулами жидкости в ее объеме.
- Силы притяжения, равные внутреннему давлению, втягивают молекулы жидкости с поверхности в глубь объема, уменьшая площадь поверхности до минимально возможной при данных условиях.
- Этим объясняется шарообразная форма мелких капель жидкости, находящихся в свободном состоянии в аэрозолях, туманах, эмульсиях.

- Нескомпенсированность сил межмолекулярного взаимодействия ведет к тому, что молекулы на поверхности энергетически неэквивалентны молекулам внутри фазы, то есть молекулы на поверхности обладают большей энергией.