

Министерство образования и науки РФ
ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Химический Институт им. А.М. Бутлерова
Кафедра физической химии

Сироткин Владимир Александрович

Дисциплина: «ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»

ОСНОВЫ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Конспект лекций

**Для студентов Института фундаментальной медицины и
биологии (Специальность – 30.05.01. - Медицинская биохимия,
30.05.02. - Медицинская биофизика)**

Казань-2016

ОСНОВЫ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

1. Коллоидное состояние вещества

Основоположником коллоидной химии принято считать шотландского химика Томаса Грэма (Graham Thomas). В середине XIX века он ввел понятие «коллоид» для описания особой группы веществ (золей). Их растворы отличались от обычных рядом признаков, в частности, тем, что растворенное вещество не проходило через мембраны с очень тонкими порами и не обнаруживало заметной диффузии.

В начале XX века было установлено, что любое вещество может быть получено в виде коллоида и, следовательно, нужно говорить не о коллоидных веществах, а о коллоидном состоянии как о всеобщем особом состоянии материи (это было сформулировано впервые П.П. Веймарном).

Согласно определению, данному П.А. Рёбиндером, коллоидная химия – это физическая химия дисперсных систем и поверхностных явлений в этих системах.

2. Основные определения

Коллоидная система – гетерогенная система, состоящая из двух или более фаз.

Фаза - Часть системы одного состава, имеющая одинаковые физические свойства, ограниченная от других частей поверхностью раздела. Систему, состоящую из одной фазы, и, следовательно, имеющую одинаковые макроскопические свойства во всех ее точках, называют гомогенной. Гетерогенная система состоит из двух и более фаз.

Дисперсность - Коллоидное состояние характеризуется определенной дисперсностью (раздробленностью) вещества. Вещество в этом состоянии диспергировано до очень малых частиц или пронизано мельчайшими порами. Эти частицы и поры невидимы в оптическом микроскопе, но превышают по размерам обычные молекулы. Поскольку раздробленное вещество находится всегда в какой-либо среде, свойства его нельзя рассматривать в отрыве от этой среды.

Мерой дисперсности могут служить либо поперечник частиц a , либо обратная ему величина $1/a = D$ (дисперсность), либо удельная

поверхность $S_{y\partial} = S_{1,2} / V_1$, т.е. площадь раздела фаз $S_{1,2}$, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы V_1 . Все эти величины взаимосвязаны. Чем меньше размеры частиц, тем больше дисперсность или удельная поверхность.

Понятие дисперсности применимо лишь к крупным (относительно обычных молекул) частицам и макромолекулам. В соответствии с этим все дисперсные системы можно классифицировать следующим образом:

Дисперсные системы	Размер частиц, м	Некоторые свойства	Примеры
Грубодисперсные системы (суспензии, эмульсии)	$>10^{-5}$	Непрозрачные, не фильтруются, неустойчивые, стареют.	Крупа, капли дождя
Системы промежуточной дисперсности (тонкие взвеси, дым, пористые тела)	$10^{-5} - 10^{-7}$	Непрозрачные, фильтруются плохо, относительно устойчивы, стареют.	Растворимый кофе, сахарная пудра, сажа
Высокодисперсные системы (собственно коллоиды)	$10^{-7} - 10^{-9}$	Прозрачные, опалесцируют, фильтруются плохо, относительно устойчивы, стареют.	Рубиновое стекло

Понятие дисперсность нецелесообразно распространять на гомогенные (молекулярные или истинные) растворы. Молекулярные (или истинные) растворы - прозрачные, фильтруются, проходят через полупроницаемую мембрану, устойчивы, не стареют и имеют размер частиц менее $<10^{-9}$ м.

Коллоидные системы состоят из двух (или более) фаз: **дисперсной фазы** (совокупность частиц или пор) и **дисперсионной среды**. Коллоидные системы являются гетерогенными. Таким образом, коллоиды - это не вещества, а гетерогенные системы, содержащие вещества в высокодисперсном состоянии.

Коллоидные системы также классифицируют по агрегатному состоянию.

N	Система (дисп. фаза/ дисп. среда)	Название системы	Примеры
1	тв/ж	Золи, суспензии	Природные взвеси, мутная вода
2	ж/ж	Эмульсии	Молоко, смазки
3	г/ж	Пены, газовые эмульсии	Мыльная пена
4	тв/тв	Твердые коллоидные растворы	Рубин, изумруд
5	ж/тв	Капиллярные системы	Почвы, некоторые минералы (опал, жемчуг)
6	г/тв	Пористые капиллярные системы	Пемза, силикагель, активированный уголь
7	тв/г	Аэрозоли, дымы	Табачный дым
8	ж/г	Аэрозоли, туманы	Облака
9	г/г	Флуктуации плотностей	Атмосфера Земли

ПРИМЕРЫ:

А) Грунт – это смесь коллоидных систем Ж/Т и Г/Т.

Б) Воздух - это смесь коллоидных систем Т/Г, Ж/Г и Г/Г.

В) Естественные водоемы - это смесь коллоидных систем Т/Ж, Ж/Ж и Г/Ж.

Г) Тесто - это смесь коллоидных систем Т/Т, Ж/Т и Г/Т.

3. Методы получения коллоидных растворов

Дисперсные и молекулярные (истинные) растворы связаны между собой взаимными переходами. Из истинного раствора можно получить коллоидную систему, которую затем можно превратить в дисперсную систему, и наоборот.

Условием образования коллоидной системы являются нерастворимость (или низкая растворимость) вещества одной фазы в другой, только между такими веществами могут существовать физические поверхности раздела. Коллоидные системы или золи могут быть получены двумя противоположными методами: методом диспергирования (дробление вещества) и методом конденсации (соединение отдельных молекул или ионов растворенного вещества в агрегаты).

Методы диспергирования основаны на механическом, электрическом и ультразвуковом дроблении, а также химическом

диспергировании – пептизации. Пептизация – переход в коллоидный раствор свежеполученных осадков, образованных при коагуляции.

Методы конденсации. К этой группе методов относится получение зелей прямой конденсацией, методом замены растворителя и путем химических реакций. Сущность метода замены растворителя заключается в том, что истинный раствор вещества добавляется к жидкости, смешивающейся с растворителем, но в которой само вещество малорастворимо и выделяется в виде высокодисперсной фазы. Химические методы конденсации основаны на переводе растворенных веществ в нерастворимое состояние при помощи различных химических реакций (восстановление, гидролиз, двойной обмен) с последующей агрегацией и кристаллизацией нерастворимых частиц, образующих дисперсную фазу. Однако, независимо от метода получения относительно устойчивой коллоидной системы, необходимо присутствие в ней стабилизатора. Роль стабилизатора сводится к адсорбции его молекулы или ионов на поверхности частиц дисперсной фазы и образованию на ней ионно-сольватного или молекулярного сольватированного слоя, препятствующего слипанию частиц.

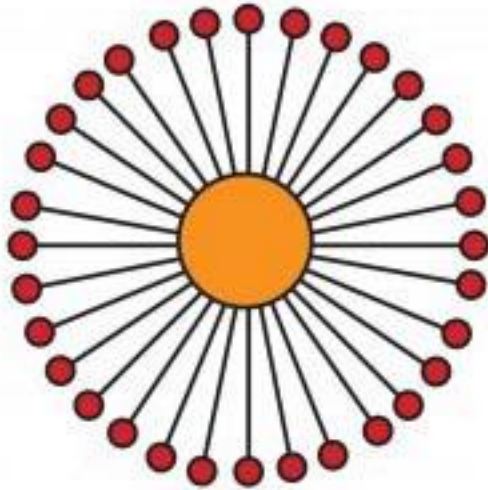
4. Устойчивость и коагуляция лиофобных коллоидных систем

Устойчивость характеризует способность дисперсных систем сохранять свой состав неизменным, когда концентрация дисперсной фазы и распределение частиц по размерам остаются постоянными во времени. Выделяют два типа устойчивости: **седиментационная** и **агрегативная**.

А) Седиментационная устойчивость определяется способностью противодействовать оседанию частиц. Средне- и особенно грубодисперсные частицы седиментационно неустойчивы. Высокодисперсные системы являются седиментационно устойчивыми.

Б) Агрегативная устойчивость – это устойчивость частиц к взаимному слипанию (сохранению межфазной границы).

Лиофильные коллоидные системы термодинамически устойчивы и способны к самопроизвольному диспергированию. Типично лиофильными системами являются растворы ВМС (белки в воде, каучук в бензоле), растворы ПАВ в воде.



Сферическая мицелла

Лиофобные коллоидные системы термодинамически неустойчивы и не способны к самопроизвольному диспергированию. В них возможны самопроизвольные процессы, приводящие к уменьшению поверхностного натяжения и суммарной поверхности раздела. Такие системы очень широко распространены, например, эмульсия подсолнечного масла в воде.

Известно, что любая поверхность раздела фаз характеризуется избытком свободной поверхностной энергии ($G_{1,2}$), которая связана с нескомпенсированностью межмолекулярных сил в поверхностном слое, поскольку межмолекулярные силы сцепления в граничащих фазах неодинаковы. Свободная поверхностная энергия, отнесенная к единице поверхности, называется удельной свободной поверхностной энергией или поверхностным натяжением (σ):

$$\sigma = \frac{G_{1,2}}{S_{1,2}}$$

Свободная поверхностная энергия системы ($G_{1,2}$) пропорциональна общей поверхности раздела фаз ($S_{1,2}$):

$$G_{1,2} = \sigma S_{1,2}$$

Согласно второму закону термодинамики при стремлении системы к равновесию величина $G_{1,2}$ стремится к минимуму:

$$G_{1,2} \rightarrow \min$$

$$dG_{1,2} = \sigma dS_{1,2} + S_{1,2} d\sigma < 0$$

К уменьшению свободной поверхностной энергии системы могут вести два пути:

1) самопроизвольное уменьшение поверхностного натяжения

$$S_{1,2} = \text{const}, dS_{1,2} = 0, S d\sigma < 0, \sigma \rightarrow \min$$

2) самопроизвольное уменьшение поверхности раздела фаз в системе

$$\sigma = \text{const}, d\sigma = 0, \sigma dS < 0, S_{1,2} \rightarrow \min$$

Коагуляция. Слипшиеся частицы образуют рыхлые агрегаты неправильной формы. Процесс образования таких агрегатов носит название **коагуляции**. Коагуляция может наступить при действии на коллоидную систему таких различных по своей природе факторов, как диализ (очистка зольей), добавление неэлектролитов (органических растворителей), действие света, встряхивание. Но наиболее важным фактором для коагуляции лиофобных зольей является действие электролитов. Коагулирующей частью электролита служит один из его ионов. Коагуляция зольей начинается при концентрациях электролитов выше некоторой критической величины, называемой **порогом коагуляции γ** (обычно выражается в ммоль/л).

Согласно **правилу Шульце-Гарди** (правило значности), при коагуляции золя электролитами коагулирующий ион имеет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы; а порог коагуляции при этом тем меньше, чем выше валентность коагулирующего иона (справедливо для неорганических ионов).

Устойчивость золя при концентрации электролита ниже порога коагуляции обусловлена наличием высокого потенциального барьера, препятствующего сближению коллоидных частиц, возникновение которого связано с взаимодействием двойных электрических слоев сближающихся частиц. Увеличение концентрации электролитов выше порога коагуляции ведет к сжатию двойного электрического слоя, понижению энергетического барьера, препятствующего слипанию частиц при их столкновении, и началу коагуляции.

Совместное действие электролитов. При совместном действии коагулирующих ионов могут наблюдаться три эффекта: аддитивность

действия, антагонизм и синергизм. Аддитивность обычно проявляют ионы одинакового заряда и близкие по свойствам (например, K^+ и Na^+ , Cl^- и Br^-). Она характеризуется равенством:

$$C_1/\gamma_1 + C_2/\gamma_2 = 1$$

где C_1 , C_2 , γ_1 , γ_2 – концентрации электролитов C и соответствующие им пороговые концентрации γ .

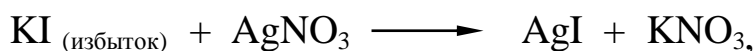
При *антагонизме* действия электролитов сумма $C_1/\gamma_1 + C_2/\gamma_2$ оказывается больше, чем в случае аддитивности. Иногда явление антагонизма проявляется в такой мере, что в коагулирующей смеси содержание каждого электролита может значительно превышать его собственную пороговую концентрацию. Антагонизм объясняется изменением термодинамической активности ионов при смешении электролитов, взаимодействием между ними с образованием комплексных ионов и адсорбционными эффектами. Антагонизм наблюдается при коагуляции золь AgI смесями $Al(NO_3)_3$ и K_2SO_4 ; $Th(NO_3)_3$ и Na_2SO_4 .

Синергизм электролитов. Электролиты как бы усиливают действие каждого из них, и для коагуляции золя их требуется меньше, чем по правилу аддитивности. Примером может служить смесь $LiCl$ и $CaCl_2$ в их действии на гидрозоль H_2S .

Защита коллоидных частиц. При введении в золь определенных высокомолекулярных веществ (ВМВ) устойчивость системы может быть значительно повышена. Такое явление получило название *коллоидной защиты*. Веществами, способными обеспечивать коллоидную защиту, являются белки, углеводороды, пектины, а для систем с неводной дисперсионной средой – каучук. Для характеристики защитного действия различных ВМВ Зигмонди предложил так называемое «золотое число». Под «золотым числом» подразумевается число миллиграммов ВМВ, которое необходимо добавить к 10 мл красного золя для того, чтобы предотвратить его посинение при введении в систему 1 мл 10-процентного раствора хлорида натрия. Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из высокомолекулярного вещества.

5. Строение коллоидной частицы

Частицы дисперсной фазы обладают сложной структурой, зависящей от условий получения золь и природы стабилизатора. Например, частицы гидрозоля йодистого серебра, которые получают приливанием раствора азотнокислого серебра к раствору KI (избыток KI – стабилизатор)



имеют следующую структуру:



m – число молекул AgI в агрегате;

n – число избыточных ионов Γ , прочно адсорбированных на поверхности агрегата (как правило $m > n$), называемых потенциалообразующими ионами;

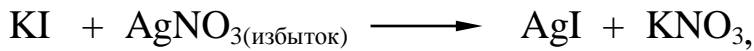
x – число ионов, входящих в диффузный слой;

$(n-x)$ – число противоионов K^+ в адсорбированном слое. Число таких ионов калия $(n-x)$ – меньше числа адсорбированных ионов йода (n) , вследствие чего коллоидная частица имеет отрицательный заряд $(-x)$.

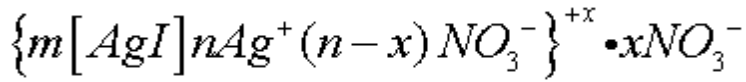
Частица дисперсной фазы вместе с окружающим ее диффузным слоем называется мицеллой. Коллоидная мицелла в целом всегда **электронейтральна**.

На основании экспериментального материала Ф.А. Панет и К. Фаянс сформулировали правило: на поверхности твердой фазы раствора предпочтительнее адсорбируются ионы, способные достраивать кристаллическую решетку данного вещества или образующие с ионами кристаллической решетки труднорастворимые соединения.

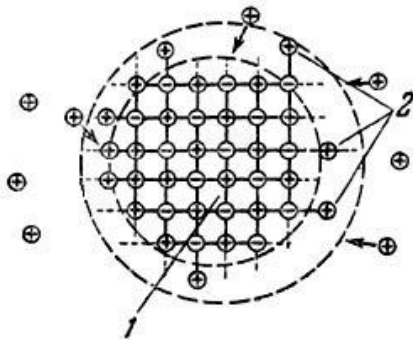
Если получать золь йодида серебра при некотором избытке AgNO_3 , то частицы золя йодида серебра приобретают (в отличие от предыдущего случая) положительный заряд.



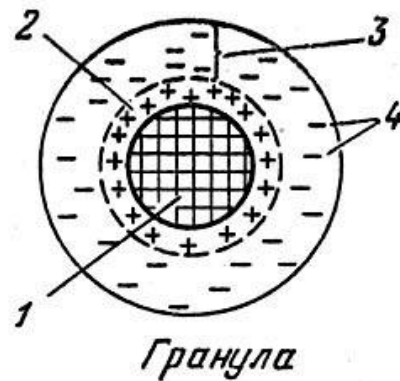
В данном случае коллоидная частица имеет следующее строение:



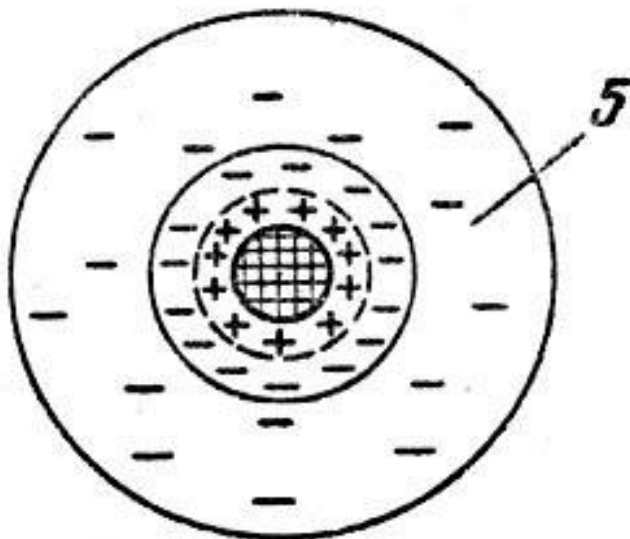
Присоединение к ядру потенциалопределяющих ионов



Адсорбция противоионов



Образование адсорбционного слоя



Мицелла

Завершение построения коллоидной мицеллы

6. Двойной электрический слой

Строение коллоидных частиц может быть объяснено существованием двойного электрического слоя (ДЭС). Согласно современной теории ДЭС (теории Штерна) первый слой противоионов удерживается особенно прочно за счет электростатических сил и сил специфической адсорбции. Эту часть ДЭС называют адсорбционной или плотной частью. Толщину плотного слоя “ d ” определяют как расстояние от поверхности до плоскости, проходящей через центры ближайших к поверхности противоионов. Остальные противоионы образуют диффузную (рыхлую) часть ДЭС.

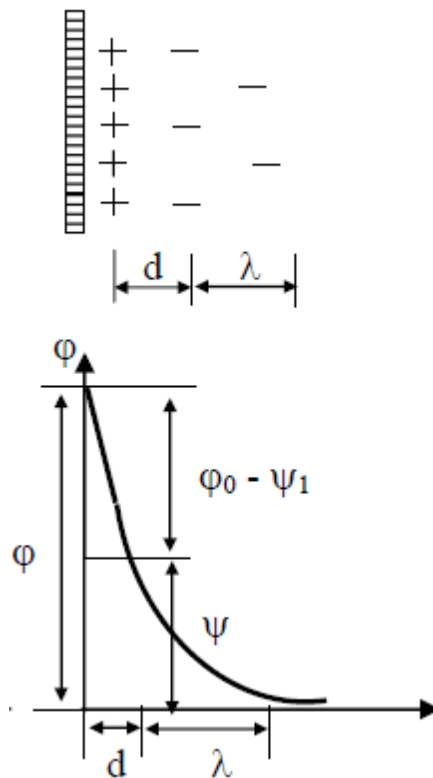


Схема двойного электрического слоя по Штерну.

Существование ДЭС на границе раздела фаз обуславливает возникновение ряд характерных свойств дисперсных систем, в частности, электрокинетических явлений. К ним относятся электрофорез и электроосмос. Электрофорез – это движение частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде под действием постоянного электрического поля. Электроосмос – это перенос дисперсионной среды через пористую мембрану под действием постоянного внешнего электрического поля.