

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН

Кафедра физической химии

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ: КЛАССИФИКАЦИЯ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

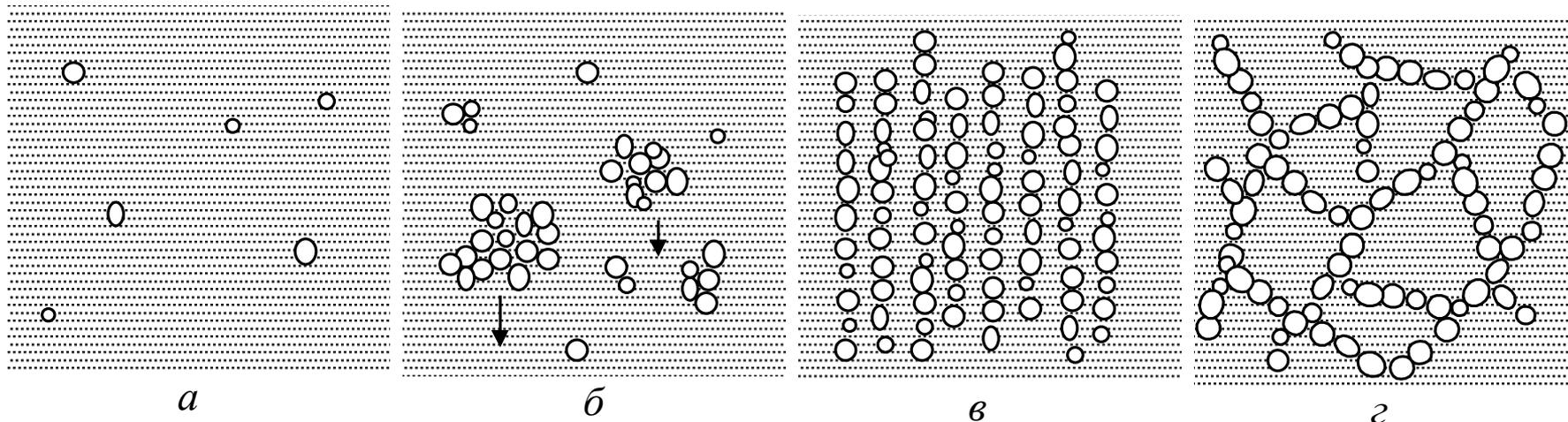
Возникновение, взаимопревращение и разрушение дисперсных систем

Способы получения: диспергационные и конденсационные

Проблема термодинамической устойчивости
Лиофобность и лиофильность

Устойчивость во времени (кинетическая, агрегативная)

Коагуляция, коалесценция, коацервация, эффект Томсона-Кельвина



Схематическое изображение пр \rightleftharpoons ращений коллоидной системы с жидкой дисперсионной средой: *a* – исходная система; *б* – коагуляция и седиментация; *в* – образование ПКС; *г* – структурообразование

Флокуляция \rightleftharpoons коагуляция \rightleftharpoons пептизация (не всегда возможна)

коллоидный раствор \rightleftharpoons гель

Способы классификации дисперсных систем

- 1) по агрегатному состоянию фаз;
- 2) по степени дисперсности;
- 3) по форме частиц;
- 4) по степени структурированности;
- 5) по энергии взаимодействия фаз.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Обозначение	Тип системы	Примеры
Твердая	Жидкость	Т/Ж	Суспензии, золи	Суспензии в природных водах, золи металлов, пасты, ил, бактерии
Жидкость	Жидкость	Ж/Ж	Эмульсии	Сырая нефть, молоко, кремы, масла, латекс
Газ	Жидкость	Г/Ж	Газовые эмульсии, пены	Мыльная пена, противопожарные пены
Твердая	Газ	Т/Г	Аэрозоли	Пыль, думы, порошки
Жидкость	Газ	Ж/Г	Аэрозоли	Туманы, тучи
Газ	Газ	Г/Г	Системы с флуктуациями плотности	Атмосфера Земли
Твердая	Твердое	Т/Т	Твердые коллоидные системы	Минералы, бетон, ситалл, сталь, чугун, самоцветы, твердое ракетное топливо
Жидкость	Твердое	Ж/Т	Пористые тела, капиллярные системы, гели	Адсорбенты, влажные почвы
Газ	Твердое	Г/Г	Пористые и капиллярные системы, ксерогели	Пемза, силикагель, активированный уголь

Классификация по степени дисперсности

Грубодисперсные: d от 10^{-4} до 10^{-6} м ($\log D = 4 - 6$)

Высокодисперсные: $d < 10^{-6}$ м ($\log D > 6$).

более детальная классификация:

грубодисперсные системы – размер частиц свыше 10^{-5} м ($\lg D < 5$);

микроретерогенные – от 10^{-5} до 10^{-6} м ($\lg D = 5 - 6$, например: эмульсии, суспензии)

и *ультрамикроретерогенные*, или *нанодисперсные* (“истинно-коллоидные”) – $10^{-7} - 10^{-9}$ м ($\lg D = 7 - 9$: золи, мицеллы коллоидных ПАВ).

Примеры систем с разной степенью дисперсности (значение D в м)

Дисперсная система	$\lg D$
Порошок какао	3,7 – 4,0
Песчаные почвы	< 4,3
Эритроциты крови человека	5,2
Кишечная палочка	5,5
Дым из P_4O_{10}	6,0
Порошок титановых белил	6,3
Водяной туман	6,3
Суспензия гумигута	6,6
Дым из ZnO	7,3
Гидрозоль золота (синий)	7,3
Стержнеподобные мицеллы бромида цетилтриметиламмония	7,3
Дым (древесный уголь)	7,5
Гидрозоль золота (красный)	7,7
Вирус ящура	8,0
Сферические мицеллы Тритона X-100	8,0
Сферические мицеллы бромида цетилтриметиламмония	8,3
Сферические мицеллы <i>n</i> -додецилсульфата натрия	8,4
Гидрозоль золота (зародышевый)	8,5
Тонкие поры угля	8 – 9

Классификация по форме частиц

Изометрическая форма

Анизометрия (2D, 1D)

Фрактальное строение


$$N \sim (R/r)^{D_f}$$

Классификация по степени структурированности

Бесструктурные и структурированные

Свободно-дисперсные и связно-дисперсные

Плёночно-ячеистые системы (пены)

ПКС-1, ПКС-2

Классификация по энергии взаимодействия фаз (для систем с жидкой дисперсионной средой)

Лиофильными считаются термодинамически устойчивые дисперсные системы, которые находятся в состоянии термодинамического равновесия. Следовательно, диспергирование в данной жидкой среде является процессом самопроизвольным, энергетически выгодным ($\Delta G_{дисп} = (\Delta H_{дисп} - T\Delta S_{дисп}) < 0$) и обратимым.

Лиофобность дисперсных систем рассматривается как синоним их термодинамической неустойчивости ($\Delta G_{дисп} > 0$).

Другой критерий лиофильности (по Ребиндеру –
Щукину):

$$\pi d^2 \sigma \leq \beta k_B T,$$

Для лиофильных систем: σ до $0.01 - 0.001$ мДж·м⁻²

Лиофобные дисперсные системы

Типичные лиофобные системы:

гидрозоли металлов, их малорастворимых солей (сульфидов, йодидов), а также халькогенов, например: Pt, Cu, Au, Ag, Hg, AgI, ZnS, CdS, HgS, As₂S₃, Sb₂S₃, S, Se.

Их коагуляция происходит при малых концентрациях электролитов, причем осадки практически не пептизируются.

Значения межфазного натяжения на границе раздела твердое тело – жидкость: от десятых до единиц Дж·м⁻².

Такие системы агрегативно неустойчивы (ионно-стабилизированы), но устойчивы кинетически.

Лиофобны также эмульсии и пены

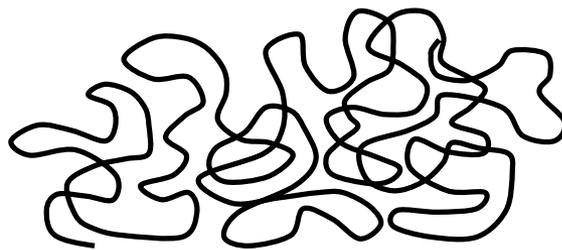
Лиофильные дисперсные системы

В то время как гидрофобные дисперсные системы коагулируют под действием очень малых добавок электролитов, гидрофильные системы *высаливаются* лишь под действием высоких концентраций солей

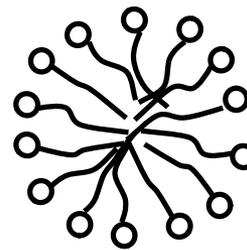
Два основных вида лиофильных дисперсных систем:

(а) Растворы ВМС в «хороших» растворителях

(б) Мицеллярные растворы коллоидных ПАВ



а)

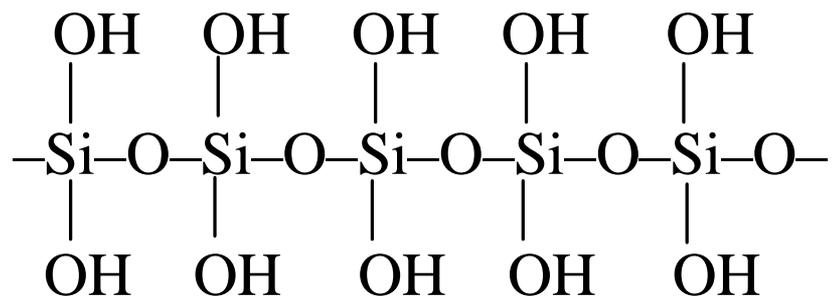


б)

Дисперсные системы промежуточного типа

Fe_2O_3 , $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 и т.п.

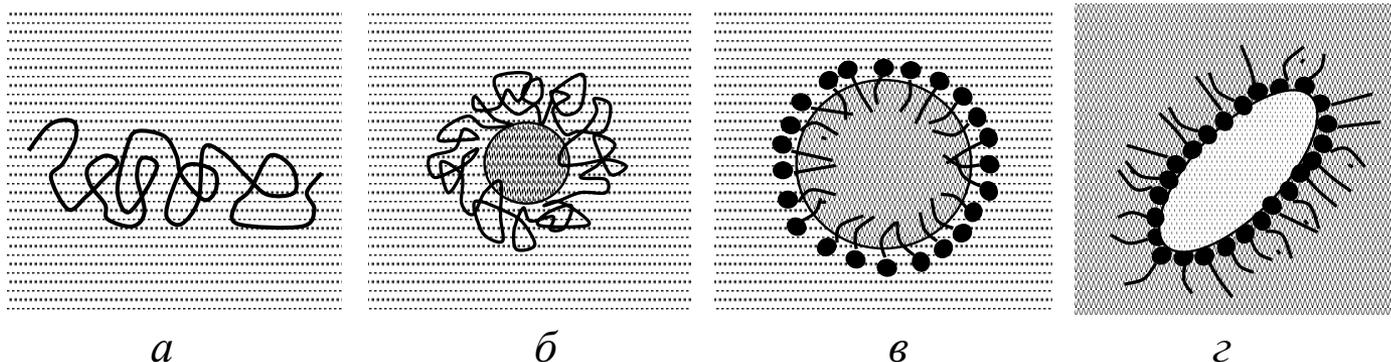
Неорганические полимеры:



Бентонитовые глины – минералы группы монтмориллонита, насыщенные хлоридами лития и натрия



Лиофилизация лиофобных дисперсных систем



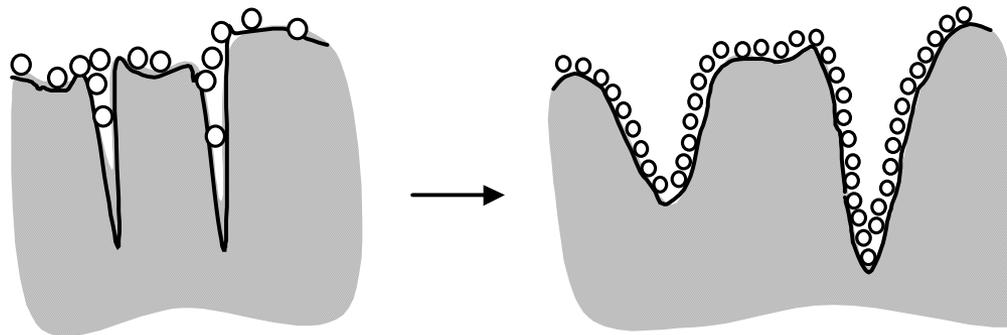
Схематическое изображение статистического клубка макромолекулы ВМС в “хорошем” растворителе (*a*); частицы гидрозоля, стабилизированного ВМС (*б*); капли эмульсии типа м/в (*в*); частицы суспензии в масле, стабилизированной ПАВ (*г*)

Диспергационные методы получения дисперсных систем

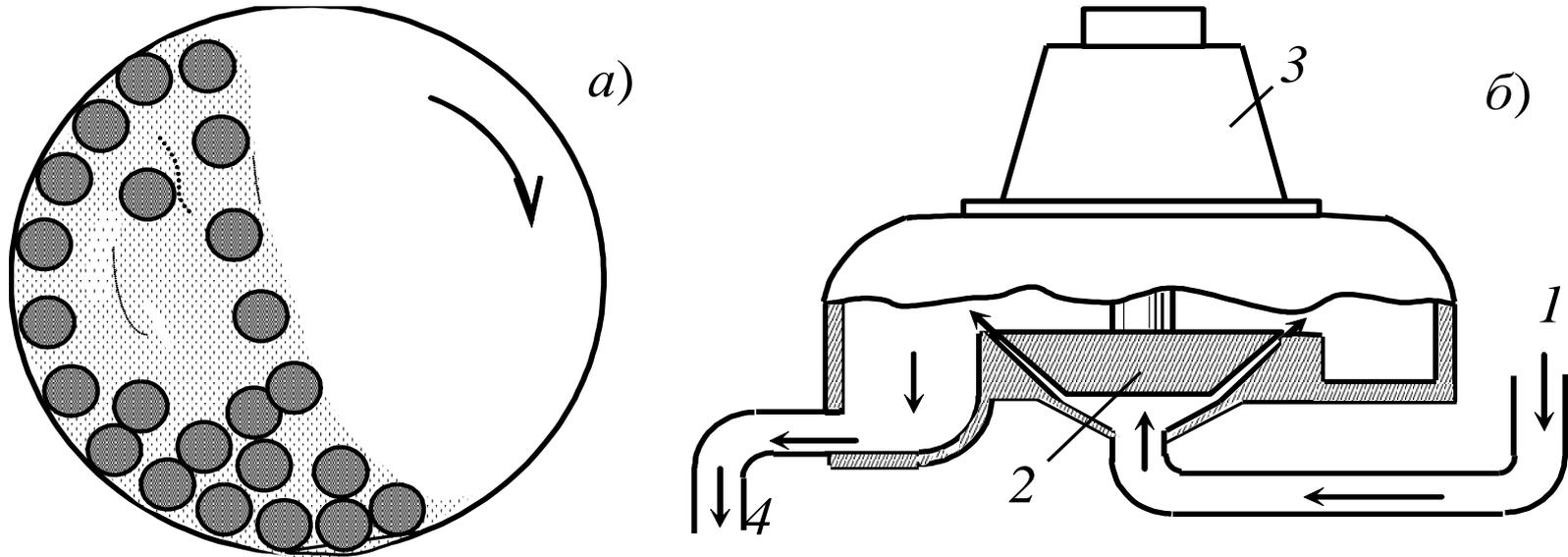
- 1) работа объемного диспергирования (т.е. работа упругого и пластичного деформирования);
- 2) работа создания новых поверхностей

$$W = kV + \sigma\Delta s = d^2(k_1d + k_2\sigma)$$

Эффект Ребиндера – адсорбционное снижение прочности:

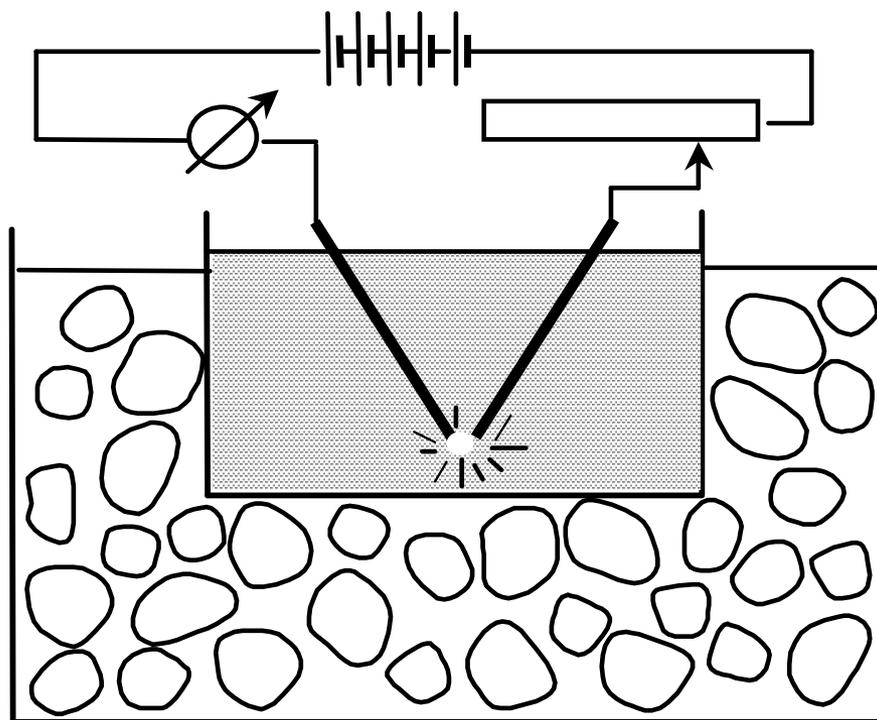


Диспергирование:



Схемы шаровой (а) и коллоидной (б) мельниц: 1 – труба для подачи суспензии; 2 – ротор; 3 – электрический мотор; 4 – выводная труба

Получение коллоидных растворов методом Бредига:



Пептизация и её принципиальное отличие от диспергирования

Пептизация тем более вероятна, чем более лиофилизирован исходный золь, и чем меньше времени прошло с момента коагуляции, поскольку впоследствии при ближнем взаимодействии происходит срастание частиц с уменьшением поверхностной энергии.

Термодинамика конденсационного образования новой фазы

Рассмотрим наиболее простой случай – *гомогенную* конденсацию на зародышах.

Рассмотрим пересыщенный пар или раствор.

Пересыщением (γ) при этом называется величина:

$$\gamma = p/p_0 \quad \text{или} \quad \gamma = c/L.$$

$$dG_{\text{конд}} = -S dT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \sigma ds + \Psi dq$$

Энтропийная составляющая ($-S dT$) без стабилизатора незначительна. Механическая (Vdp) – существенна для твердых тел. Поверхностная (σds) и химическая составляющие являются главными для жидких и газовых систем. Электрическая составляющая (Ψdq) важна в присутствии электролитов и в электрическом поле.

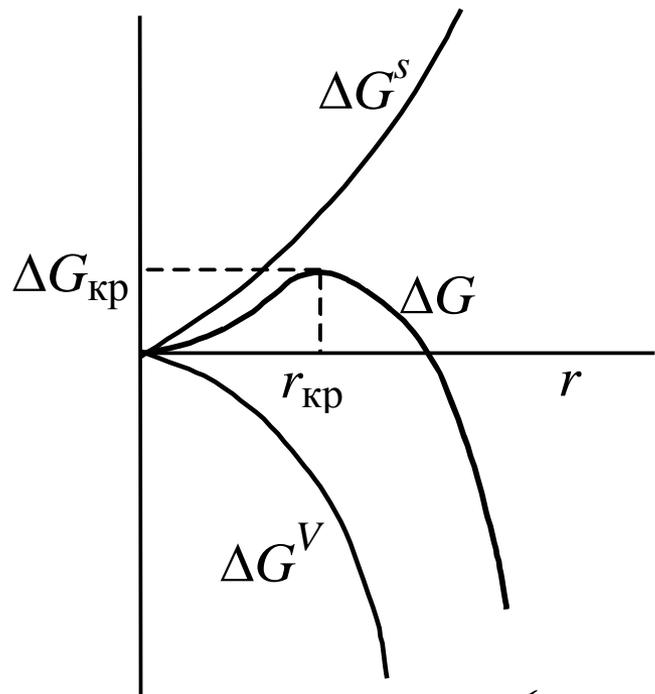
Химическая составляющая образования зародыша
в объемной фазе:

$$\Delta G^V = n(\mu_i^{\text{жс}} - \mu_i^{\text{нар}}) = \frac{V_{\text{зар}}}{V_M} (\mu_i^{\text{жс}} - \mu_i^{\text{нар}})$$

Полное изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta G^V + \Delta G^s = \frac{V_{\text{зар}}}{V_M} (\mu_i^{\text{жс}} - \mu_i^{\text{нар}}) + \sigma S$$

Если $p < p_0$, то новая фаза самопроизвольно не образуется ($\Delta G^V > 0$). Если же $p > p_0$, то $\Delta G^V < 0$, и возможно образование зародышей определенного размера.



$$\Delta G = \frac{4\pi r^3 (\mu_i^{\text{жс}} - \mu_i^{\text{нар}})}{3V_M} + 4\pi r^2 \sigma$$

Найдём экстремум:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right)_{\text{экстр}}$$

$$= 4\pi r_{\text{кр}}^2 \frac{\mu^{\text{жс}} - \mu^{\text{нар}}}{V_M} + 8\pi r_{\text{кр}} \sigma = 0$$

$$\ln \gamma_{\text{кр}} = \ln(p / p_0) = \frac{2\sigma V_M}{r_{\text{кр}} RT}$$

$$\mu_i^{\text{жс}} - \mu_i^{\text{нар}} = -\frac{2\sigma V_M}{r_{\text{кр}}}$$

Выясним, получили ли мы максимум или минимум:

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial r^2} = 8\pi r_{кр} \frac{\mu^{жс} - \mu^{пар}}{V_M} + 8\pi \sigma$$

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial r^2} = -8\pi r_{кр} \frac{2\sigma V_M}{r_{кр} V_M} + 8\pi \sigma = -8\pi \sigma$$

Если $r < r_{кр}$, то зародыши самопроизвольно испаряются (растворяются); если же $r > r_{кр}$, то происходит самопроизвольный рост.

$$\Delta G_{kp} = -\frac{4}{3}\pi r_{kp}^2 \frac{2\sigma V_M}{r_{kp} V_M} + 4\pi r_{kp}^2 \sigma = 4\pi r_{kp}^2 \left(\sigma - \frac{2}{3}\sigma\right)$$

$$\Delta G_{kp} = \frac{1}{3}\sigma s_{kp}$$

$$\Delta G_{kp} = (4/3)\pi r_{kp}^2 \sigma$$

$$r_{kp} = \frac{2\sigma V_M}{RT \ln \gamma_{kp}}$$

$$\Delta G_{kp} = \frac{16\pi \sigma^3 V_M^2}{3R^2 T^2 (\ln \gamma_{kp})^2}$$

Кинетика конденсационного образования новой фазы

Согласно теории Веймарна, скорость образования центров кристаллизации пропорциональна величине относительного пересыщения:



$$\omega = K \frac{c - L}{L}$$

Петр Петрович фон ВЕЙМАРН
1879—1935

Вероятность возникновения центров конденсации определяется величиной энергии Гиббса образования зародышей ΔG_1 , а скорость их возникновения пропорциональна этой вероятности:

$$\omega_1 = A_1 \exp(-\Delta G_1/RT).$$

Скорость доставки последующих порций вещества к этим центрам зависит от вязкости среды и пропорциональна вероятности их “выживания”:

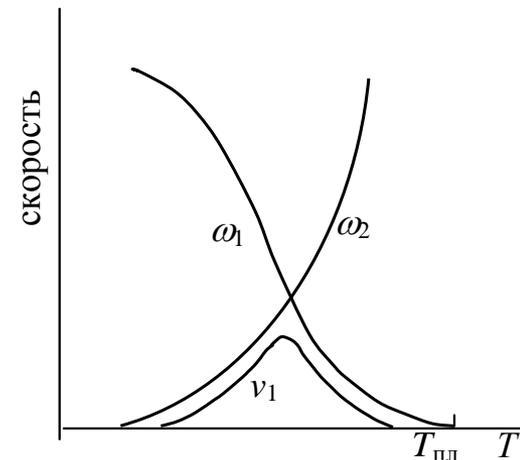
$$\omega_2 = A_2 \exp(-E_\eta/RT),$$

где E_η – энергия активации вязкого течения. Поскольку вязкость

$$\eta = \eta_0 \exp(E_\eta/RT),$$

то ω_2 обратно пропорциональна значению вязкости η . Таким образом, скорость образования зародышей можно приравнять произведению двух скоростей:

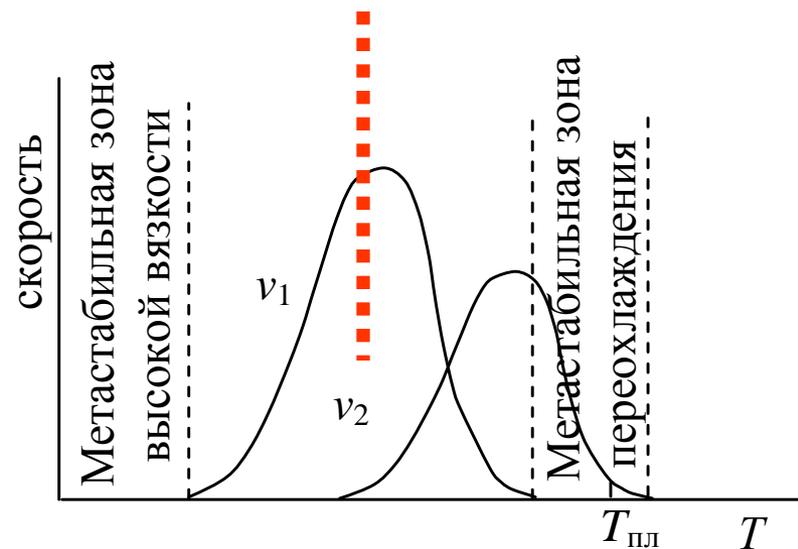
$$V_1 = \omega_1 \cdot \omega_2 = A \exp\left(-\frac{\Delta G_1 + E_\eta}{RT}\right) \longrightarrow$$



Вторая стадия – рост зародышей – состоит из процессов возникновения двухмерных центров конденсации на поверхности зародышей и доставки вещества к этим центрам. В итоге для скорости этого процесса получают выражение:

$$v_2 = B \exp\left(-\frac{\Delta G_2 + E_\eta}{RT}\right)$$

При высокой степени пересыщения v_1 большая, а v_2 мала, поэтому образуется множество мелких частиц.



Конденсационные методы получения свободнодисперсных систем

Получение дисперсных систем способом физической конденсации

Раствор вещества в органическом растворителе (истинный,
молекулярный)



небольшой объём – в воду

Раствор в воде - коллоидный

Так получают гидрозоли Р, S, Se, канифоли (смесь смолистых веществ, главным образом кислот состава $C_{19}H_{29}COOH$), мастики, гуммигута, пальмитиновой кислоты, парафина, антрацена, холестерина.

Небольшое количество спиртового раствора NaCl вливают в диэтиловый эфир:

получается этерозоль хлорида натрия

Конденсация паров: пары бензола и натрия смешивают и охлаждают:

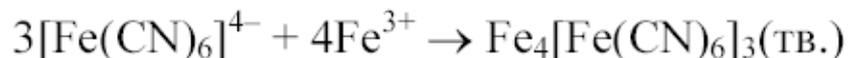
получается бензозоль натрия

Химические методы получения гидрозолей

1) *Реакции гидролиза* (получение гидрозоль гидроксида железа)



2) *Реакции образования нерастворимых комплексов* (получение гидрозоль берлинской лазури):



В зависимости от условий проведения реакции твердая фаза содержит также большее или меньшее количество ионов калия (соединение $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ называют “растворимой берлинской лазурью”).

Аналогично для реакций образования $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Так же получают коллоидные растворы фосфатов $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Al}(\text{III})$.

3) *Реакции обмена* (получение гидрозоля сульфида мышьяка):

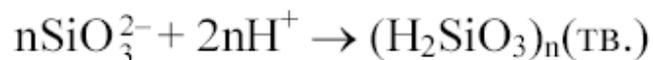


4) *Реакции образования малорастворимых солей* (получение гидрозоля йодида серебра):



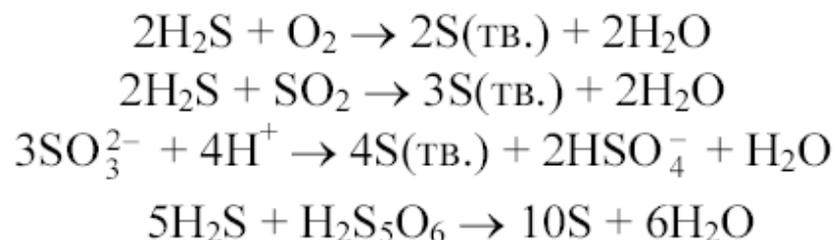
(Аналогичные уравнения можно записать для реакций образования AgBr и AgCl).

5) *Реакции образования малорастворимых кислот* (получение гидрозоля поликремниевой кислоты):

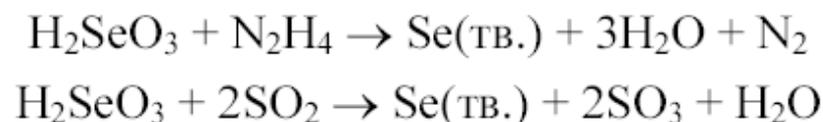


Эту реакцию можно, например, провести путем приливания серной кислоты к раствору силиката натрия.

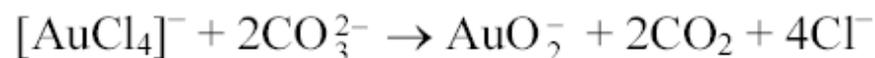
6) *Редокс-реакции.* К ним относятся разные способы получения гидрозольа серы:



Восстановлением селенистой кислоты гидразином или диоксидом серы можно получить гидрозоль селена:



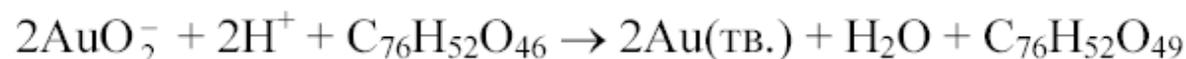
Существует несколько способов получения гидрозоль золота из соединений золота (III). Обычно последние сначала переводят в аурат:



и затем добавляют формальдегид:



Возможно также восстановление аурата с помощью танина; восстановитель при этом окисляется до флобафена:

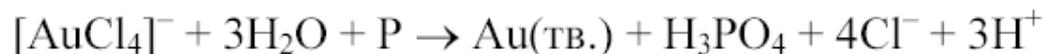


(Восстановлением иона Ag^+ танином можно получить и золь серебра). Другой вариант восстановления пероксидом водорода:



Ультрафиолетовое облучение оказывает сильное влияние на ход этой и других реакций получения гидрозоль Au.

Как восстановитель может применяться фосфор:

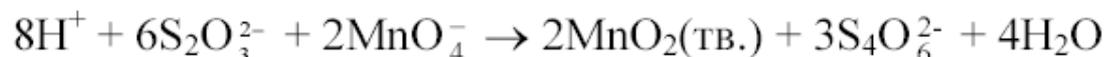


Фосфор можно вводить в систему в виде эфирного раствора; так в середине XIX века получал гидрозоль золота Фарадей.

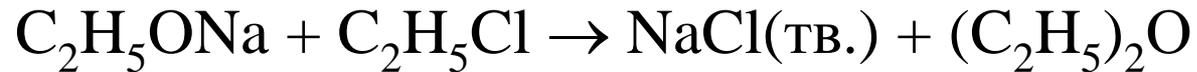
Гидрозоли металлов можно также получить восстановлением осадков оксидов:



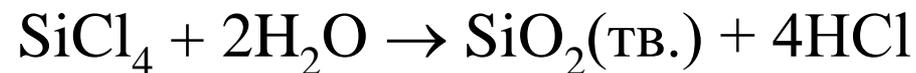
Редокс-реакции применяются и для получения гидрозолей оксидов металлов:



Коллоидный раствор хлорида натрия в бензоле (бензозоль) можно получить при реакции между этилатом натрия и хлористым этилом в этом растворителе:

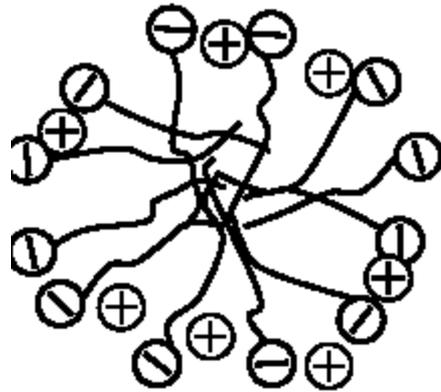


Широко применяются приемы химической конденсации и для получения высокодисперсных порошков, которые используются, в частности, как адсорбенты. Для получения аэросил проводят гидролиз SiCl_4 или SiF_4 водяным паром в газовой фазе:



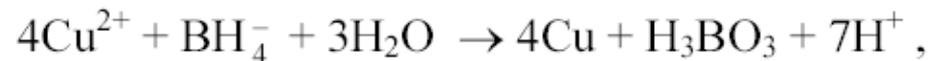
Возникает дым SiO_2 , из которого образуется порошок с размером частиц порядка 10 нм.

Использование нанореакторов – мицелл ПАВ



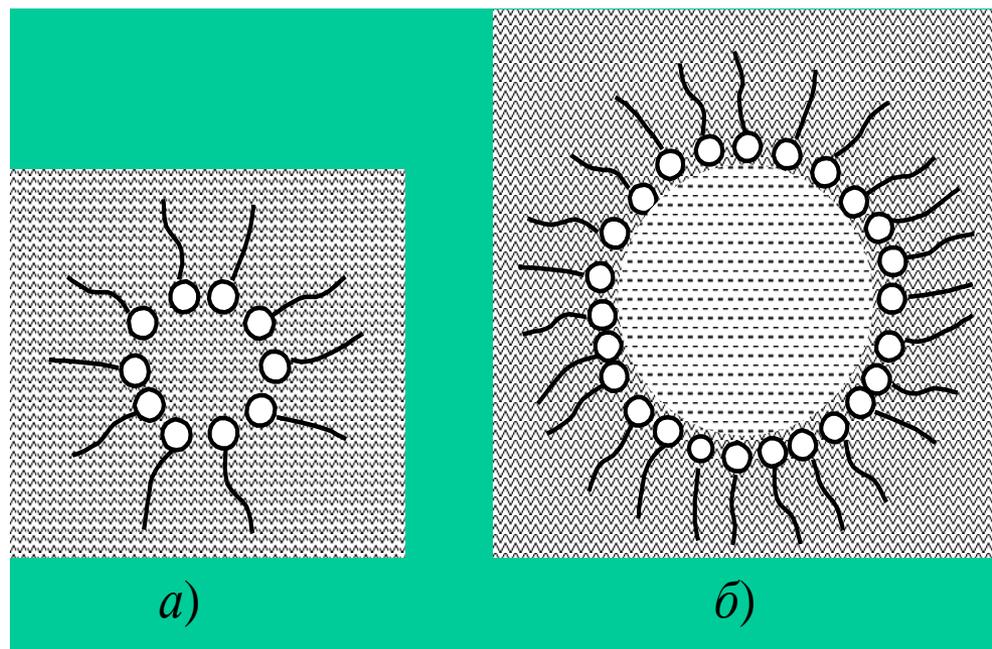
Синтезы коллоидных частиц металлов целесообразно проводить в присутствии стабилизаторов – высокомолекулярных соединений или коллоидных ПАВ.

Методы, в которых катионы металлов вводятся в раствор в виде мицелл ПАВ. Например, на водный мицеллярный раствор *n*-додецилсульфата меди действуют восстановителем:

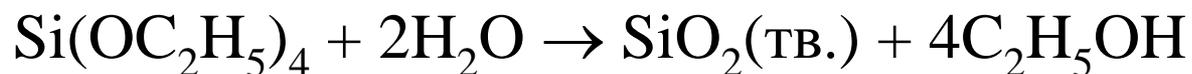


При этом анионы ПАВ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^-$ адсорбируются на поверхности наноразмерных частиц гидрозоля меди, снижая избыточную поверхностную энергию и стабилизируя систему.

Обычные химические реакции проходят в небольших “лужах” (или “каплях”) воды, диспергированной в органическом растворителе:

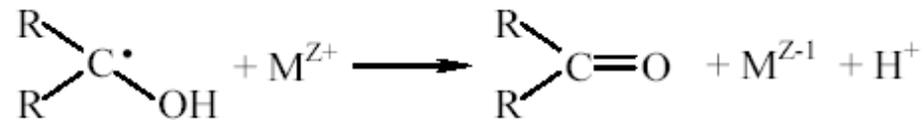
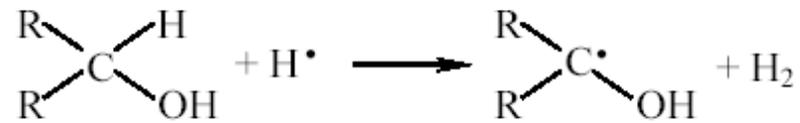


Это обуславливает наноразмерность новой твердой фазы, которая возникает во время реакции, например:



Радиационно- и фотохимические методы

Гамма-радиолиз проводится с помощью “кобальтовой пушки” (^{60}Co):



и далее, вплоть до образования электронейтральных атомов металлов.

Импульсный радиолиз позволяет получить частицы серебра размером от 1 до 10 нм, палладия – от 1 до 4 нм, и так далее.

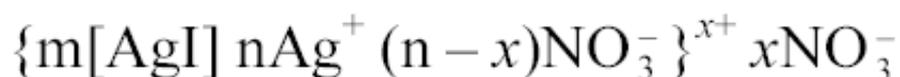
На разных стадиях образуются так называемые *субколлоидные* частицы, например, Ag_2^+ , Ag_2 , Ag_4^{2+} , Ag_4^+ , и так далее – образования, промежуточные между ионами (или малыми группами атомов) и коллоидными частицами.

Влияние условий получения дисперсных систем на степень дисперсности

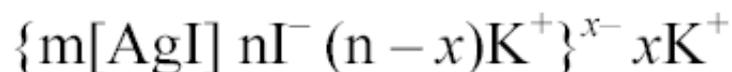
Чем меньше растворимость вещества дисперсной фазы, тем больше зародышей – центров кристаллизации – образуется в системе. Если при этом раствор не очень концентрированный, то скорость роста этих зародышей мала, а все вещество, которое образовалось, сосредоточено в мельчайших частицах. **Система остается высокодисперсной: возникает золь.**

Наилучшего приближения к монодисперсности системы удастся достичь путем фотовосстановления металлов.

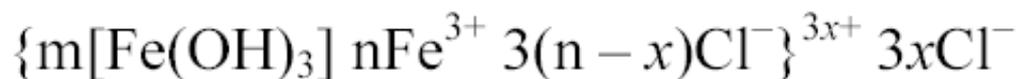
Процессы, в ходе которых в системе наряду с образовавшимися частицами дисперсной фазы сохраняются достаточно высокие концентрации электролитов, могут оказаться неблагоприятными для получения гидрозолей, поскольку **электролиты вызывают коагуляцию лиофобных коллоидных систем.**



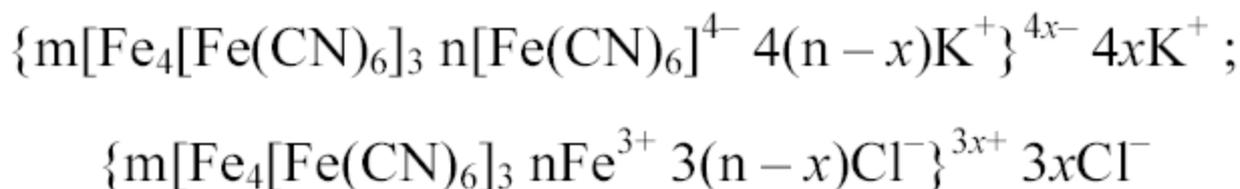
ИЛИ



ИЛИ



В зависимости от порядка сливания растворов $K_4[Fe(CN)_6]$ и $FeCl_3$ может возникать “отрицательный” или “положительный” гидрозоль берлинской лазури:



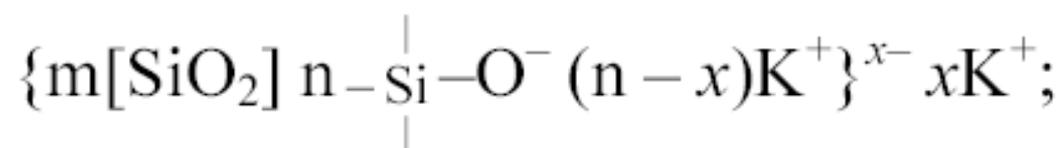
По некоторым данным, в состав агрегата могут входить ионы калия:



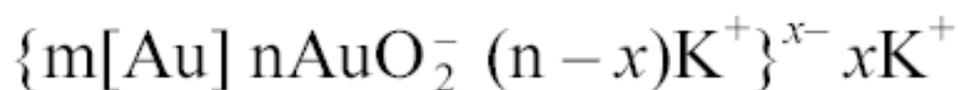
гидрозоль гексацианоферрата меди:



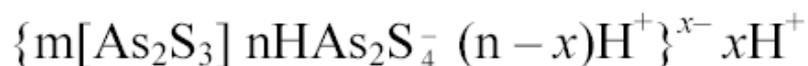
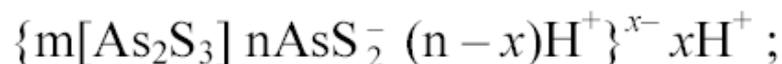
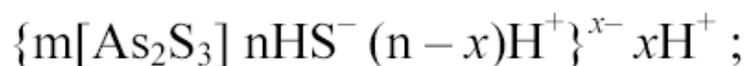
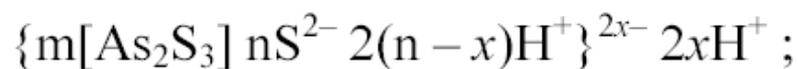
гидрозоль кремнезема:



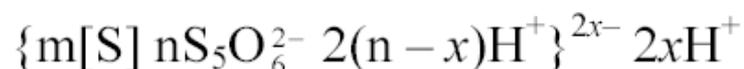
гидрозоль золота:

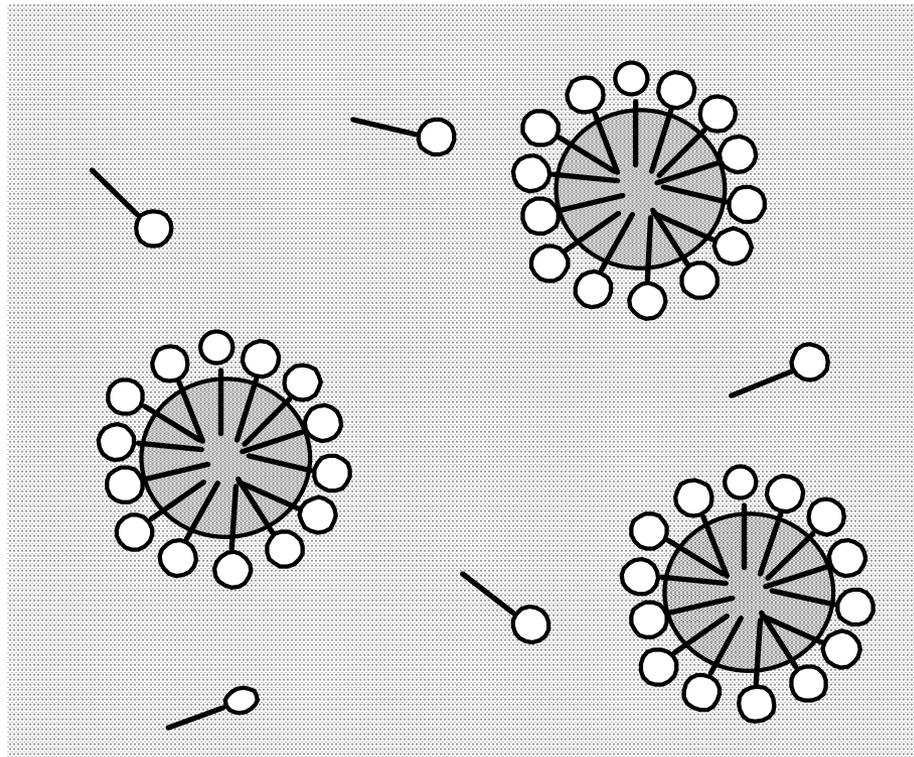


Иногда точно неизвестно, какие именно ионы являются потенциалоопределяющими, и допускается несколько вариантов, например:



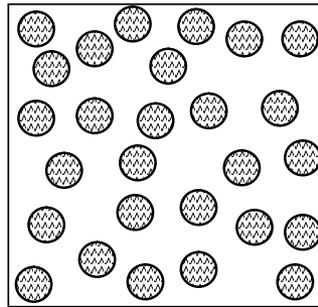
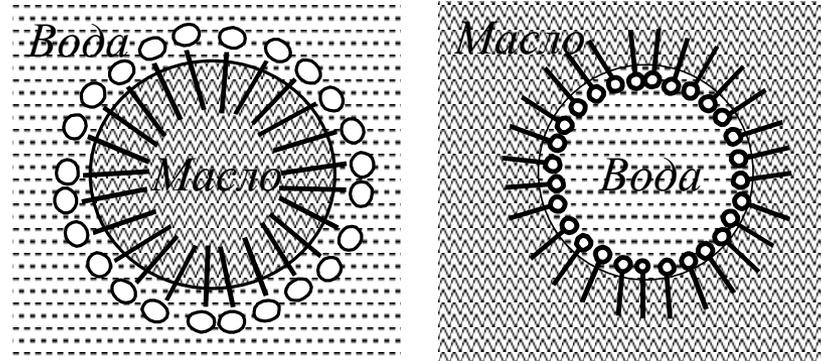
К числу гидрозоль, состав которых точно неизвестен, относится и гидрозоль серы. При получении золя химической конденсацией из H_2S и SO_2 вероятной является структура:



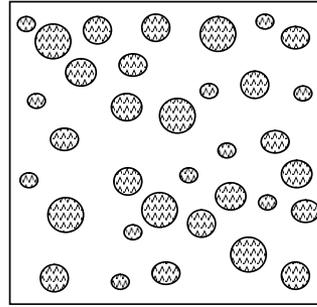


Капли эмульсии типа м/в, стабилизированные ПАВ

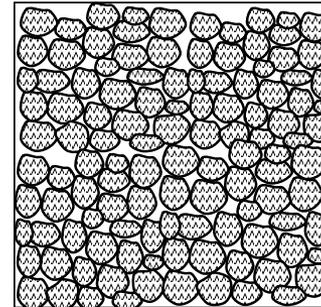
Эмульсии прямые и обращённые



a)

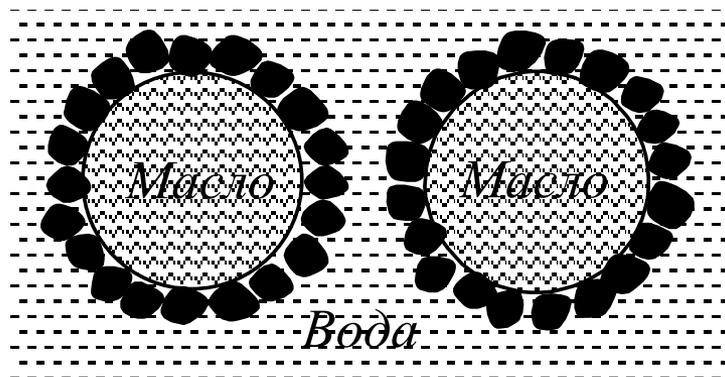


б)



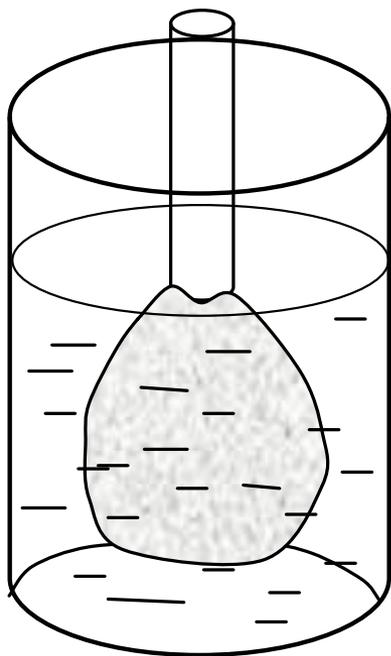
в)

a) – монодисперсная эмульсия; *б)* – полидисперсная эмульсия;
в) – высококонцентрированная эмульсия

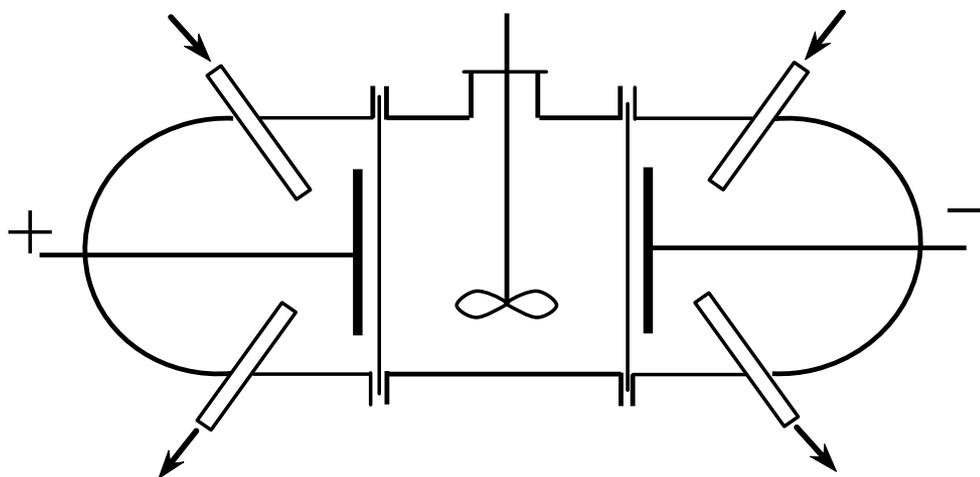


Эмульсии Пиккеринга

Очистка коллоидных растворов



Диализатор



Электродиализатор

Понятие о «переочистке»

Фильтрация и ультрафильтрация