

## Лекция №4 Коллоидная химия или дисперсология.

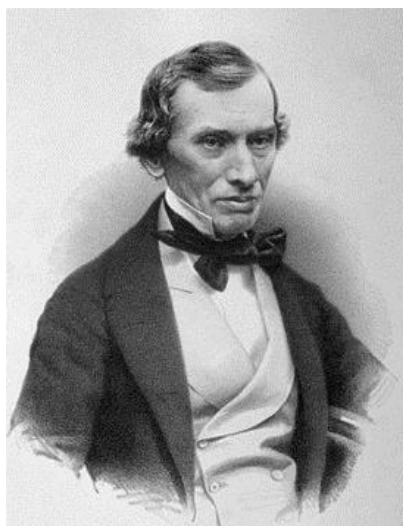
**Коллоидная химия – это наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях, возникающих на границах раздела фаз.** В англоязычной литературе она носит название Colloid and Interface Science.

Это химия реальных тел, объектов живой и неживой природы, продуктов и материалов, создаваемых и используемых человеком, которые практически всегда находятся в дисперсном состоянии. Они содержат в своем составе микрочастицы: тонкие пленки, мембраны, волокна с четко выраженными поверхностями раздела. Примером поверхностных явлений и дисперсных систем может служить **межзвездная материя** – это газопылевые облака, из которых, согласно теории образования планет О. Ю. Шмидта, произошло самообразование планет вокруг Солнца. **Метеорологические явления** – грозовые разряды, дождь, снег, град, туман и др. – все это коллоидные процессы.

**Коллоидная химия** составляет научную основу производства пластических масс, резины, синтетических волокон, клеев, лакокрасочных и строительных материалов, продуктов питания, лекарств и т. п. Существенна роль коллоидной химии в решении комплекса задач **охраны окружающей среды**, включая очистку сточных вод, водоподготовку, улавливание аэрозолей, борьбу с эрозией почв и др. Коллоидная химия открывает новые подходы к изучению истории земной коры, установлению связей между коллоидно-химическими свойствами почвы и ее плодородием, выяснению условий возникновения жизни, механизмов жизнедеятельности. **Вместе с биохимией и физикохимией полимеров она составляет основу учения о возникновении и развитии жизни на Земле.**

### *Исторические справки*

- *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. Т. Грэм (1805–1869) изучал диффузию различных веществ в водных растворах. Он обнаружил, что некоторые вещества (желатин, агар-агар и др.) диффундируют в воду и проходят через полупроницаемые перегородки во много раз медленнее, чем, например, соли и кислоты. Кроме того, эти вещества при пересыщении растворов не кристаллизуются, а формируют студнеобразную клейкую массу. По древнегречески клей называется «колла», и эти «особые» вещества Грэм назвал «коллоидами». Так появилось название науки «коллоидная химия». На основе своих опытов Грэм выдвинул весьма смелую гипотезу о существовании в природе двух диаметрально противоположных классов химических веществ – «кристаллоидов» и «коллоидов».*



**Томас Грэм** (англ. *Thomas Graham*; 21 декабря 1805, Глазго — 16 сентября 1869, Лондон) — шотландский химик, который известен как один из основателей коллоидной химии<sup>[2]</sup>, а также своими пионерскими работами в области диализа и диффузии газов.. Он ввёл базовые термины новой науки: *коллоиды*, *золь* и *гель*.

- *Коллоидные объекты встречались и использовались задолго до Грэма. Например, Парацельс (1493-1541 гг.) использовал для лечения *aurum rotabile* «золотой напиток» - коллоидный раствор золота.*
- *По мере открытия все новых коллоидных систем гипотеза Грэма утрачивала свою привлекательность. На смену ей пришла концепция универсальности коллоидного (дисперсного) состояния вещества. Решающую роль в утверждении этой концепции сыграли экспериментальные работы профессора Санкт-Петербургского горного института П. П. Веймарна (1906–1990). На множестве примеров он показал, что даже типичные коллоиды (например, желатин) можно выделить в кристаллическом виде и, напротив, из «кристаллоидных» веществ можно приготовить коллоидный раствор (например, поваренной соли в бензоле). На основании этих результатов Веймарн сформулировал следующее положение: «Коллоидное состояние не является обусловленным какими либо особенностями состава вещества; наоборот, было доказано, что о коллоидах можно говорить как о твердых, жидких, газообразных, растворимых и нерастворимых веществах. При определенных условиях каждое вещество может быть в коллоидном состоянии».*  
*На первый план было выдвинуто понятие дисперсного состояния вещества и как результат – осознание важнейшей роли поверхностных явлений. Веймарн считал необходимым вообще отказаться от термина «коллоид» и заменить его понятием «дисперсоид», а коллоидную химию переименовать в дисперсоидологию –*

*«науку о свойствах поверхностей и процессах, на них совершающихся».*

- *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.*
- *В 20-м веке исследования коллоидных систем приобрели широкий размах: появилось большое число научных школ, среди которых наибольшую известность приобрели связанные с именами российских (советских) ученых Дерягина, Думанского, Дубинина, Петрянова-Соколова, Ребиндера, Фрумкина, Фукса, Шведова, Шишковского, работы которых получили общемировое признание.*

### **Признаки коллоидного состояния вещества**

1. **Определенная степень раздробленности** (~1 нм – 1 мкм) вещества хотя бы в одном из трех измерений, при которой система приобретает ряд специфических свойств, не присущих (или выраженных незначительно) макроскопическим телам того же химического состава.

2. **Наличие в системе двух или более фаз, ограниченных поверхностью раздела** (гетерогенность, многофазность).

Таким образом, основными признаками коллоидных систем являются **гетерогенность и дисперсность**.

Своеобразие свойств вещества в коллоидном состоянии объясняется тем, что в этом состоянии значительная доля всех молекул или атомов, составляющих вещество, находится на поверхности раздела фаз; эти молекулы являются «особенными» (отличными от тех, которые находятся в объеме) как по положению в несимметричном силовом поле, так и по энергетическому состоянию. В итоге вклад поверхностных сил в свойства системы существенно превосходит вклад объемных свойств составляющих ее веществ.

В отличие от геометрического понятия поверхности, поверхность раздела фаз в коллоидной химии – это **граничная область между фазами, слой определенной толщины, в котором происходит изменение различных свойств от значений, характерных для одной фазы, до значений, характерных для другой**.

Итак, поверхность раздела фаз – это не просто граница, не имеющая толщины. На границе раздела фаз формируется поверхностный слой (межфазная поверхность) толщиной до нескольких молекулярных размеров (диаметров). Термодинамические параметры межфазной поверхности отличаются от аналогичных параметров объемной фазы того же вещества. Например, такая

характеристика, как структура поверхности жидкости будет отличаться от структуры жидкости во внутреннем объеме. Ребиндер отмечал, что **поверхностные слои каждой фазы толщиной около 0,5 нм обладают особыми свойствами, так как находятся в поле действия сил соседней фазы.**

С понятием «поверхность» связано представление о поверхностных явлениях.

**Поверхностные явления – это процессы, возникающие на любой границе раздела двух или нескольких фаз и приводящие к изменению свойств веществ при переходе от протяженного тела к межфазным поверхностным слоям.**

Эти явления обусловлены тем, что контактирующие фазы различаются по структуре и соответственно по физико-химическим свойствам. Следовательно, силовое поле, действующее на структурные элементы вещества (молекулы, ионы, атомы, атомные группировки, ассоциаты), которые находятся в поверхностных слоях и контактируют с другими фазами, будет отличаться от силового поля, которое действует на структурные элементы вещества в объеме тела. И чем больше различия в свойствах фаз, тем сильнее будут выражены различия в свойствах межфазной поверхности и объема каждой из фаз.

### **Классификация дисперсных систем**

Итак, **дисперсной** называют систему, состоящую из **дисперсной фазы** — совокупности раздробленных частиц и непрерывной **дисперсионной среды**, в которой во взвешенном состоянии находятся эти частицы. Для характеристики раздробленности дисперсной фазы было введено понятие **степень дисперсности  $\delta$** , которая измеряется величиной, обратной среднему диаметру, или для несферических частиц величиной, обратной среднему эквивалентному диаметру  $d$  ( $\text{м}^{-1}$ ):

$$\delta = 1/d$$

Позднее за меру раздробленности предложили использовать удельную поверхность ( $\text{м}^{-1}$ ):

$$S_{y\delta} = \frac{S_{\delta.ф.}}{V_{\delta.ф.}}$$

где  $S_{\delta.ф.}$  — площадь поверхности дисперсной фазы,  $V_{\delta.ф.}$  — объем дисперсной фазы.

**По степени дисперсности различают грубодисперсные и коллоидно-дисперсные системы.**

## Классификация дисперсных систем по степени дисперсности

### Свободнодисперсные:

- 1) ультрамикроретерогенные (*истинно-коллоидные*)  $10^{-7}$  -  $10^{-5}$  см (от 1 до 100 нм) — (т/т);
- 2) микроретерогенные  $10^{-5}$  -  $10^{-3}$  см. (от 0,1 до 10 мкм) т/ж, ж/ж, г/ж, т/г.
- 3) грубодисперсные  $> 10^{-3}$  см; т/г.

### Связнодисперсные системы:

- 1) микропористые: поры до 2 мм;
- 2) переходнопористые: от 2 до 200 мм;
- 3) макропористые: выше 200 мм;
- 4) гели и студни.

**По агрегатному состоянию дисперсной фазы предложено различать восемь видов *коллоидных* систем.**

Классификация дисперсий по агрегатному состоянию

Дисперсионная среда - ДС	Дисперсионная фаза ДФ	Условное обозначение	Название системы и примеры
Твердая	Твердая	Т/Т	твердые гетерогенные системы: сплавы, композиционные материалы (бетон, металлокерамика)
	Жидкая	Ж/Т	капиллярные системы, твердые эмульсии: жидкость в пористых телах, почвы, грунты, жемчуг
	Газообразная	Г/Т	пористые тела, твердые пены: адсорбенты и катализаторы в газах,

			пемза, сухой хлеб
Жидкая	Твердая	Т/Ж	суспензии и золи: извести, пасты, илы
	Жидкая	Ж/Ж	эмульсии: нефть, кремы, молоко...
	Газообразная	Г/Ж	газовые эмульсии и пены: флотационные, противопожарные, мыльные пены
Газообразная	Твердая Жидкая Газообразная	Т/Г Ж/Г Г/Г	аэрозоли: дым, порошки, пыль аэрозоли: туманы, облака

Г. Фрейндлих предложил называть системы со слабым взаимодействием между дисперсной фазой и дисперсионной средой *лиофобными коллоидами (золями)*, с сильным взаимодействием — *лиофильными*.

Если дисперсионной средой является вода, то системы называются соответственно *гидрофобными и гидрофильными*.

Еще в начале XX в. было обнаружено, что лиофобные коллоиды являются *необратимыми* (после удаления дисперсионной среды они самопроизвольно не способны диспергироваться и давать золь), а лиофильные — *обратимыми* системами (способны самопроизвольно растворяться).

### Методы получения коллоидных систем

Поскольку коллоидные системы по размеру частиц занимают промежуточное положение между грубодисперсными системами и истинными растворами, то методы их получения можно разделить на две группы: **диспергационные и конденсационные**.

**Диспергационные методы** основаны на измельчении дисперсной фазы.

**Диспергирование с образованием лиофильных коллоидных систем** происходит самопроизвольно за счет теплового движения.

**Образование лиофобных коллоидных систем** требует затрат энергии. Для достижения требуемой степени дисперсности применяют **диспергирование, которое, как правило, проводят в присутствии стабилизатора.** Это может быть избыток одного из реагентов, ПАВ, белки, полисахариды. При этом используется механическое, ультразвуковое, электрическое и пр. способы диспергирования.

**Конденсационные методы** состоят во взаимодействии молекул истинных растворов с образованием частиц коллоидных размеров, что может быть достигнуто как физическими, так и химическими методами.

**Физическим методом** является метод замены растворителя (например, к истинному раствору канифоли в спирте добавляют воду, затем спирт удаляют).

**Химическая конденсация** состоит в получении коллоидных растворов путем химических реакций с образованием труднорастворимых соединений, например:  $AgNO_3 + KI = AgI_{(т)} + KNO_3$

При этом исходные растворы должны быть разбавленными и содержать избыток одного из реагентов.

## ОБРАЗОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Промежуточное положение высокодисперсных систем между молекулярно-дисперсными гомогенными системами и грубодисперсными гетерогенными определяет **два основных способа** их образования – **диспергирование и конденсацию.**

Эти два противоположных друг другу способа получения приводят к одной цели.

**Диспергирование** – это измельчение, дробление, а **конденсация** – это ассоциация молекул в агрегаты из истинных растворов.

### Основные методы получения лиофобных дисперсных систем.



## Методы очистки коллоидных растворов

Если коллоидные растворы содержат примеси растворенных низкомолекулярных веществ и грубодисперсных частиц, то их наличие может отрицательно сказываться на свойствах золь, снижая их устойчивость.

Для очистки коллоидных растворов от примесей используют *фильтрацию, диализ, электродиализ, ультрафильтрацию*.

**Фильтрация** основана на способности коллоидных частиц проходить через поры обычных фильтров. При этом более крупные частицы задерживаются. Фильтрацию используют для очистки коллоидных растворов от примесей грубодисперсных частиц.

**Диализ** — удаление с помощью мембран низкомолекулярных соединений из коллоидных растворов и растворов ВМС. При этом используют свойство мембран пропускать молекулы и ионы малого размера и задерживать коллоидные частицы и макромолекулы. Жидкость, подвергаемую диализу, отделяют от чистого растворителя соответствующей мембраной. Малые молекулы и ионы диффундируют через мембрану в растворитель и при его достаточно частой замене почти нацело удаляются из диализуемой жидкости. Проницаемость мембраны по отношению к низкомолекулярным веществам обусловливается или тем, что малые молекулы и ионы свободно проходят через капилляры, пронизывающие мембраны, или растворяются в веществе мембраны. В качестве мембран для диализа применяют различные пленки, как естественные — бычий или свиной мочевого пузыря, плавательный пузырь рыб, так и искусственные — из нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы, целлофана, желатина и других материалов.

*/// Искусственные мембраны имеют преимущество по сравнению с естественными, так как их можно готовить с различной и хорошо воспроизводимой проницаемостью. При выборе материала для мембраны часто необходимо принимать во внимание заряд мембраны в том или ином растворителе, который возникает в результате или диссоциации самого вещества мембраны, или избирательной адсорбции на ней ионов, или неравномерного распределения ионов по обе стороны мембраны. Наличие заряда у мембраны иногда может быть причиной коагуляции при диализе коллоидных растворов, частицы которых несут заряд, противоположный по знаку заряду мембраны. Поверхность целлофановых и коллодиевых мембран в воде и водных растворах обычно заряжена отрицательно. Белковые мембраны в среде с рН, меньшим изоэлектрической точки белка, заряжены положительно, а в среде с большим рН — отрицательно.*



Существует большое разнообразие диализаторов — приборов для проведения диализа. Все диализаторы построены по общему принципу: диализируемая жидкость («внутренняя жидкость») находится в сосуде, в котором она отделена от воды или другого растворителя («внешняя жидкость») мембраной. Скорость диализа возрастает с увеличением поверхности мембраны, ее пористости и размера пор, с повышением температуры, интенсивности перемешивания диализируемой жидкости, скоростью смены внешней жидкости и уменьшается с ростом толщины мембраны.

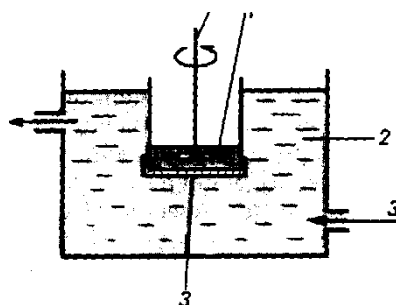


Рис.1 - Диализатор: 1 — диализуемая жидкость; 2 — растворитель; 3 — диализная мембрана; 4 — мешалка

**Электродиализ** используют для увеличения скорости диализа низкомолекулярных электролитов. С этой целью в диализаторе создают постоянное электрическое поле. Проведение диализа в электрическом поле позволяет ускорить очистку коллоидного раствора в несколько десятков раз.

**Компенсационный диализ** применяют, когда необходимо освободить коллоидный раствор лишь от части низкомолекулярных примесей. В диализаторе растворитель заменяют внешним раствором низкомолекулярных веществ, которые необходимо оставить в коллоидном растворе.

/// Одной из разновидностей компенсационного диализа является гемодиализ — очистка крови с помощью аппарата искусственная почка. Венозная кровь контактирует через мембрану с внешним раствором, содержащим в одинаковой с кровью концентрации вещества, которые необходимо сохранить в крови (сахар, ионы натрия). При этом происходит очистка крови от шлаков (мочевины, мочевой кислоты, билирубина, аминов, пептидов, избытка ионов калия), которые уходят через мембрану во внешний раствор. Свободный сахар в сыворотке крови определяют компенсационным диализом сыворотки против изотонического солевого раствора, к которому добавляют различные количества сахара. Концентрация сахара в солевом растворе не меняется при диализе лишь в том случае, когда она равна концентрации свободного сахара в крови.

**Ультрафильтрация** применяется для очистки систем, содержащих частицы коллоидных размеров (золи, растворы ВМС, взвеси бактерий и вирусов). В

основе метода лежит продавливание разделяемой смеси через фильтры с порами, пропускающими только молекулы и ионы низкомолекулярных веществ. В определенной степени ультрафильтрацию можно рассматривать как диализ под давлением. Ультрафильтрацию широко используют для очистки воды, белков, нуклеиновых кислот, ферментов, витаминов, а также в микробиологии при определении размеров вирусов и бактериофагов.

**Итак, повторим:** что же такое дисперсные системы?

**Дисперсные системы** – это гетерогенные системы, состоящие из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Особенность систем состоит в том, что одна из фаз обязательно должна быть раздробленной, ее называют **дисперсной фазой**. **Сплошная среда**, в которой распределены частицы дисперсной фазы, называется **дисперсионной средой**. Фаза считается дисперсной, если вещество раздроблено хотя бы в одном направлении. Если вещество раздроблено только по высоте, образуются пленки, ткани, пластины и т. д. Если вещество раздроблено и по высоте, и по ширине, образуются волокна, нити, капилляры. Наконец, если вещество раздроблено по всем трем направлениям, дисперсная фаза состоит из дискретных (отдельных) частиц, форма которых может быть самой разнообразной.

**Тест для самоконтроля знаний «Дисперсология. Получение и способы классификации дисперсных систем»**

1. Выберите определение, наиболее полно раскрывающее содержание понятия: «Коллоидная химия – это...»

А) самостоятельный раздел физической химии. Б) наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах. В) наука о высокомолекулярных соединениях (ВМС). Г) наука о процессах, протекающих в жидких дисперсионных средах.

2. Дисперсность – это...

А) количественный параметр, указывающий на степень раздробленности вещества, размер межфазной поверхности. Б) мера раздробленности вещества. В) мелко раздробленное состояние вещества. Г) величина, равная удельной поверхности вещества.

3. Какие признаки наиболее характерны для объектов коллоидной химии?

А) Гетерогенность. Б) Наличие межфазной поверхности. В) Термодинамическая устойчивость. Г) Гомогенность.

4. Укажите свойства, не присущие коллоидным системам:

А) Прозрачность. Б) Появление конуса Тиндаля при освещении. В) Гомогенность. Г) Наличие большого осмотического давления

5. Какие физико-химические системы имеют свойства, во многом сходные со свойствами коллоидных систем с жидкой дисперсионной средой?

А) Водные растворы высокомолекулярных соединений (ВМС). Б) Водно-солевые растворы. В) Микрогетерогенные системы: суспензии, эмульсии, пены. Г) Бинарные системы, образованные двумя органическими жидкостями – гомологами.

6. Какое определение не отражает сущности физического параметра? «Поверхностное натяжение определяет...»

А) степень гетерогенности. Б) резкость перехода от одной фазы к другой. В) степень взаимодействия между соприкасающимися фазами. Г) различие между соприкасающимися фазами.

7. Какие методы получения коллоидных систем относятся к дисперсионным?

А) Механические методы. Б) Метод гидролиза солей. В) Ультразвуковой метод. Г) Метод замены растворителя.

8. Какие методы получения коллоидных систем относятся к конденсационным?

А) Механические методы. Б) Метод гидролиза солей. В) Ультразвуковой метод. Г) Метод замены растворителя.

9. Установите соответствие:

	Физико-химическая система	Классификация системы по агрегатному состоянию: Дисперсная фаза/Дисперсионная среда
А	Эмульсии	Г/Ж
Б	Аэрозоли	Ж/Ж
В	Пены	Т/Ж
Г	Суспензии	Ж/Г

10. Оцените верность суждений:

1) «Коллоидная химия – это физико - химия гетерогенных высокодисперсных систем и высокомолекулярных соединений».

2) «Все самые существенные и самые характерные свойства коллоидов связаны с фактом существования поверхности раздела фаз».

А) Верно 1). Б) Верно 2). В) Верны 1) и 2). Г) Неверны 1) и 2).

11. Завершите фразу: «Для сохранения устойчивости коллоидной системы необходимо...»

А) Наличие фактора устойчивости. Б) Динамическое равновесие. В) Увеличение степени дисперсности. Г) Установление оптимальной температуры в системе.

12. Укажите свойства лиофильных золь ВМС, отличные от свойств лиофобных золь?

А) Термодинамическая устойчивость. Б) Самопроизвольное диспергирование. В) Кинетическая устойчивость. Г) Необратимость изменений в системе.

13. Какие объекты относятся к бесструктурным свободнодисперсным системам?

А) Пены. Б) Разбавленные суспензии. В) Эмульсии. Г) Ксерогели.

14. Какие объекты относятся к связнодисперсным системам?

А) Гели. Б) Пены. В) Лиозоли. Г) Пасты. Д) Эмульсии.

15. Оцените верность суждений:

1) **Диализ** — удаление с помощью мембран низкомолекулярных соединений из коллоидных растворов и растворов ВМС.

2) **Фильтрация** основана на способности коллоидных частиц проходить через поры обычных фильтров.

А) Верно 1). Б) Верно 2). В) Верны 1) и 2). Г) Неверны 1) и 2).

16) Какие методы получения коллоидных систем относятся к диспергационным 1), какие к конденсационным 2)?

А) Метод замены растворителя. Б) Измельчение с помощью ультразвука. В) Пептизация. Г) Химические реакции с образованием труднорастворимых соединений. Д) Механическое дробление с помощью шаровых или коллоидных мельниц