

Физическая и коллоидная химия

Ничто не мешает человеку
завтра стать умнее, чем он был
вчера.

С.П. Капица





Структура курса

1. Лекции – 1 раз в неделю
2. Семинары – 1 раз в неделю
3. Лабораторные работы - 4
4. Курсовая работа -1

Текущий контроль

1. Домашние работы
2. Отчеты по лабораторным работам и их защиты
3. Контрольные работы - 3
4. Курсовая работа – защита
5. Тесты по лекциям

Итоговый контроль:

- Экзамен
- Курсовая работа – диф. зачет



Учебная литература

1. **Н.И.Ларичкина, А.В.Кадимова**, Физическая и коллоидная химия, сборник задач и заданий, Новосибирск, Изд-во НГТУ, 2023, с. 98
2. **Н.И.Ларичкина, А.В.Кадимова**, Физическая и коллоидная химия, практикум, Новосибирск, Изд-во НГТУ, 2019, с.109
3. **Н.И.Ларичкина**, Лабораторный практикум по коллоидной и физической химии, Новосибирск, Изд-во НГТУ, 2016, с. 32
4. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Ч. 1. Физическая химия (IV семестр обучения) : тексты лекций для студентов специальности 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины» / **Т. А. Шичкова**. – Минск : БГТУ, 2013. – 163 с.
5. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Ч. 2. Физическая и коллоидная химия (V семестр обучения) : тексты лекций для студентов специальностей 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины», 1-57 01 03 «Биоэкология» / **Т. А. Шичкова**. – Минск : БГТУ, 2016. – 335 с.
6. **Савицкая Т. А.**, Коллоидная химия: опорный конспект лекций для студентов специальности 1-31 05 01 «Химия» / Т. А. Савицкая, Д. А. Котиков. – Мн.: БГУ, 2008. – 132 с



Учебная литература

1. **Беляев А.П., Кучук В.И.**, Физическая и коллоидная химия, 2-е изд., М., ГЭОТАР, Медиа, 2014, с.753
2. **Жуков, Б.Д.** Коллоидная химия : учебник / Б.Д. Жуков. – 2-е изд., испр. и доп. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2008. – 380 с.
3. **Жуков Б.Д.**, Физическая химия: учебник/Б.Д.Жуков. – Москва: КНОРУС, 2022. – 352 с. – (Бакалавриат и магистратура).
4. <https://studfile.net>
5. <https://studopedia.ru>
6. **Зимон А.Д.** /Занимательная коллоидная химия. 4-е изд., доп. И перераб. – М.:Агар, 2002.-168 с.

Лекция № 1

- 1. Физическая и коллоидная химия.
Физическая химия - цели и задачи
дисциплины.**
- 2. Классификация дисперсных систем**
- 3. Методы получения дисперсных систем**

Этапы развития физической химии



**Михаи́л Васи́льевич
Ломоно́сов
(19.11.1711 – 4.4.1765)**

Физическая химия — наука, которая должна на основании положений и опытов физических объяснить причину того, что происходит через химические операции в сложных телах»

М.В. Ломоносов, 1752г

Середина XVIII в. - возникновение ФХ как самостоятельной науки:

- М.В. Ломоносов - 1752-1754 г - появления курса по ФХ в Санкт-Петербургском университете (закон сохранения массы вещества, атомистический взгляд на материю, изменения в природе связаны с движением материи

- А.Лавуазье и Ч. Лаплас - 1779-1784 г. – изучение теплоемкостей и тепловых эффектов реакции

- М.Бертло 1800 г. – понятие химическое равновесие, концентрация реагирующих веществ

- Г.Дэви, М.Фарадей, И.Я.Берцелиус первая половина XIX в. – законы электрохимии

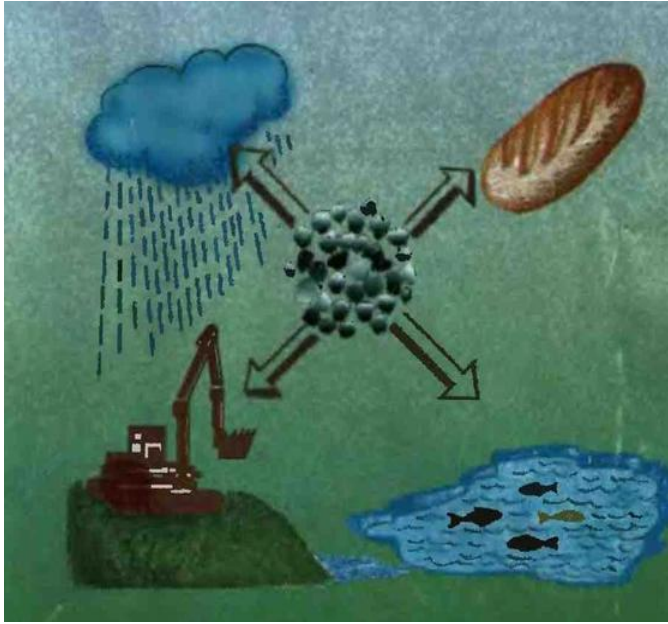
- Г.И.Гесс – 1840г. - законы термохимии

- К. Гульденбург, П. Вааге – 1867 г - закон действующих масс

Начало XX в.

-П. Кюри, М. Складовская-Кюри, Э.Резенфорд, Н.Бор – открытие радиоактивности, учение о строение вещества

-



Физическая химия изучает происходящие в этих системах изменения, сопровождающиеся переходом химической формы движения в различные физические формы движения - тепловую, лучистую, электрическую и т.п.

Физическая химия – пограничная наука между физикой и химией, т.к. она изучает законы взаимопревращения химических и физических форм движения материи



Задачи физической химии

- установление связи между строением вещества и его реакционной способностью;
- изучение и объяснение основных закономерностей, определяющих направленность химических процессов;
- определение скорости протекания химических реакции, влияния на них среды, примесей, излучения; условия получения максимального выхода необходимых продуктов

Методы физико-химического исследования

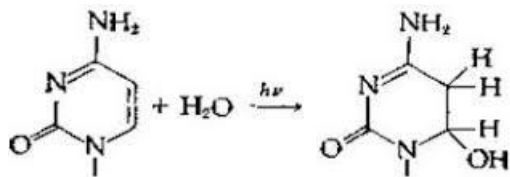
Квантово-механический метод основан на корпускулярно-волновом представлении о строении материи, дискретности энергии. Использует спектральные методы

Статистический метод рассматривает вещество (материю) как скопление большого множества хаотически движущихся молекул. Применяет теорию вероятности.

Термодинамический метод количественно связывает различные общие (макроскопические) свойства вещества в закономерности., на основании которых рассчитывать одно из этих свойств по экспериментальным данным без учета механизма реакции



Основные разделы физической и коллоидной химии



Термохимия

Типы энтальпии
Теплоемкость
Закон Кирхгофа
Закон Гесса

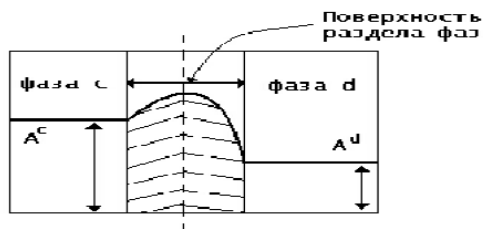


Строение вещества – изучает строение атомов, молекул, агрегатные состояния вещества. Для исследования используют спектральные методы (РФА, ЯМР, ЭПР, ИКС, ЭСДО, КРС и др)

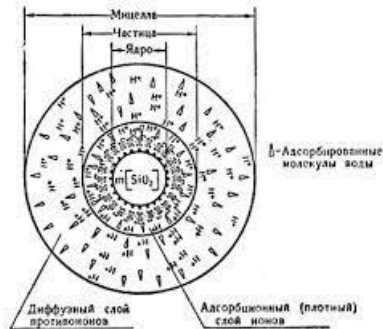
Химическая термодинамика – изучает законы химического равновесия.

- **Термохимия** – тепловые эффекты реакции

Фазовые равновесия – изучают закономерности, которым подчиняются гетерогенные системы, состоящие из любого числа фаз и веществ. На основании этих закономерностей строят фазовые диаграммы, которые позволяют наглядно следить за состоянием системы при нагревании, охлаждении и при изменении ее состава



Основные разделы физической и коллоидной химии

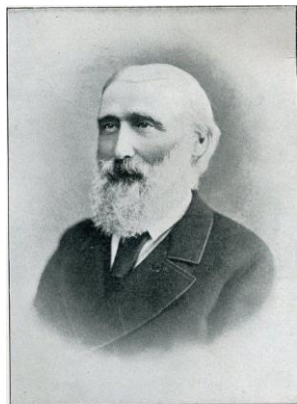


Коллоидная химия (др.-греч. κόλλα — клей, эйдос (εἶδος) – вид.) — традиционное название физической химии дисперсных систем и поверхностных явлений, возникающих на границе раздела фаз. Она изучает адгезию, адсорбцию, смачивание, коагуляцию, электрофорез и разрабатывает технологии строительных материалов, бурения горных пород, золь-гель-технологии.

1. Коллоидная химия - химия реальных тел

Человек – ходячий коллоид

и.И. Жуков



Francesco Selmi

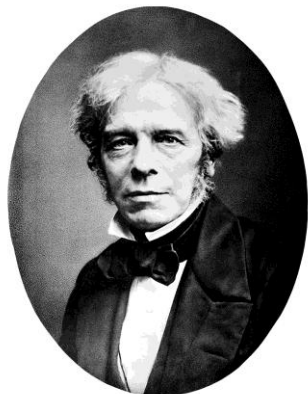
Франческо Сельми
(Италия)

7.04.1817-13.08.1881

В 40-х годах XIX века Франческо Сельми обратил внимание на аномальные свойства смесей из воды, хлорида серебра, берлинской лазури и серы, которые сильно рассеивали свет, растворенные в них вещества выпадали в осадок при добавления к ним небольших количеств солей, в этих растворах не было взаимодействия между растворенным веществом и растворителем, переход вещества в такой раствор и осаждение из него сопровождалось изменением температуры и объёма системы.

Но в отличие от водных растворов хлорида натрия, сульфата меди и других солей эти системы не образуются самопроизвольно. Подобные системы были названы им «псевдорастворами».

1. Коллоидная химия - химия реальных тел



Майкл Фарадэй
(Англия)

22.09.1791-22.08.1867

Позже английский ученый **М.Фарадей** разгадал секрет алхимиков - «растворение» золота в воде и открыл отличительный признак «псевдорастворов» - сильное рассеяние света.

Также Фарадей был активистом в сфере, как бы сейчас сказали, охраны окружающей среды. Он изучал производственные загрязнения в городе Суонси (Swansea), а также был осведомлен о загрязнении воздуха в промышленном районе Роял Минт (Royal Mint). В июле 1855 года Фарадей написал письмо в редакцию газеты Таймз (The Times) по поводу плачевного состояния реки Темзы. После этого в журнале Панч (Punch) появилась много раз затем переиздаваемая карикатура.



«Фарадей дает свою визитную карточку Хозяину Темзы. И мы надеемся, что этот Грязный Парень проконсультируется с просвещенным профессором.»

1. Коллоидная химия - химия реальных тел

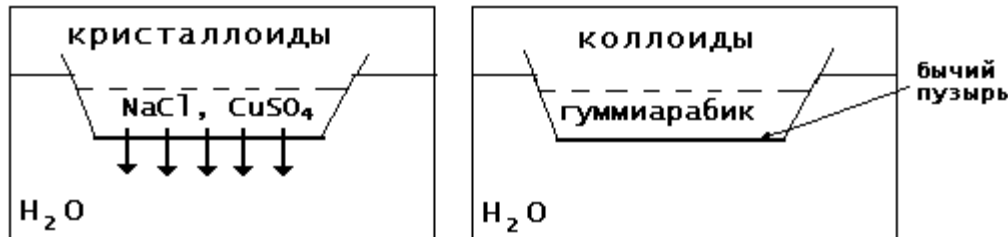


Т.Грэм ввел понятия коллоиды, золь, гель.

В **коллоидных** растворах мельчайшие частицы вещества образуют одну фазу, а среда, в которой они находятся, — другую.

Кристаллоиды - вещества, дающие молекулярные или ионные растворы

Томас Грэм (Шотландия)
21.12.1805 -16.09.1869



Диализатор Т. Грэма

1. Коллоидная химия - химия реальных тел



Пётр Петрович фон Веймарн
(Россия)
18.07.1879-2.06.1935

Ещё будучи студентом, в 1905 году, он установил первое фундаментальное положение в коллоидной химии — коллоидное состояние есть общее свойство вещества, а в 1907 году - второе: кристаллическое состояние есть единственное внутреннее состояние вещества; установил главные факторы, влияющие на образование вещества в коллоидном и кристаллическом состоянии

П. Веймарн получил более 200 зольей из типичных кристаллоидов. Все это позволило говорить о коллоидном состоянии вещества как о всеобщем состоянии материи, промежуточном между молекулярным состоянием (атомы, ионы, молекулы) и макросостоянием

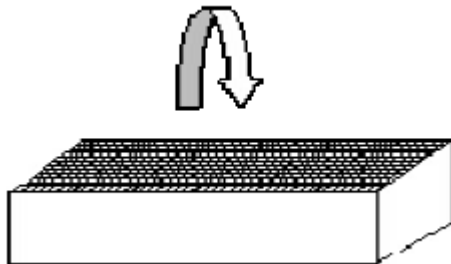
- Свойства вещества в коллоидном состоянии определяет не его природа, а **размер частиц**.
- Признакам объектов коллоидной химии относится не только **дисперсность**, но и **гетерогенность**

Краткая теоретическая часть

Фаза – однородная часть гетерогенной системы, которая имеет одинаковый физико-химический состав, отделенной от других частей системы **поверхностью раздела**, при переходе через которую свойства системы изменяются скачкообразно.

Поверхность раздела

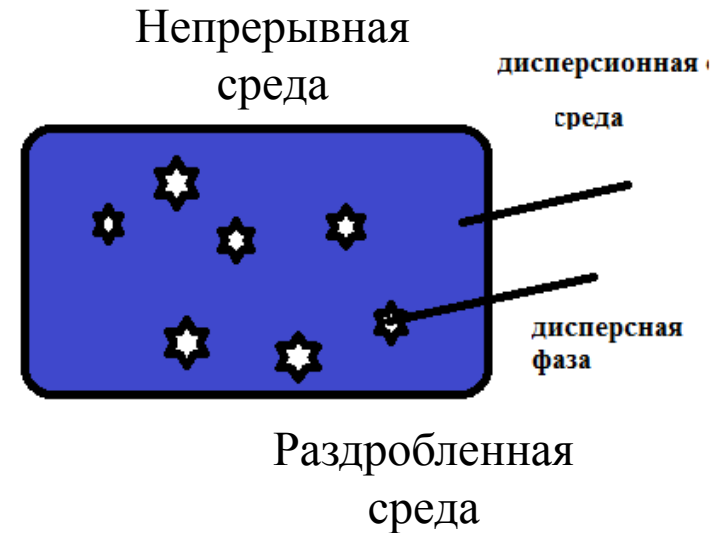
В геометрии	В коллоидной химии
Поверхность имеет площадь, но не имеет толщины. Это общая часть двух смежных областей пространства.	Поверхность раздела фаз – это граничная область между фазами, конечный по толщине слой, в котором происходит изменение свойств от значений, характерных для одной фазы, до значений, характерных для другой.



Краткая теоретическая часть

Фаза – это понятие не химическое, а физическое. стакан с водой – это гетерогенная система, но не дисперсная система.

Дисперсная система – это гетерогенная многофазная система, одна из фаз которой представляет собой непрерывную **дисперсионную среду**, а другие фазы равномерно распределены в ней в виде мелких частиц (**дисперсная фаза**).



Необходимым условием существования дисперсных систем является нерастворимость **ДФ** в **ДС**.

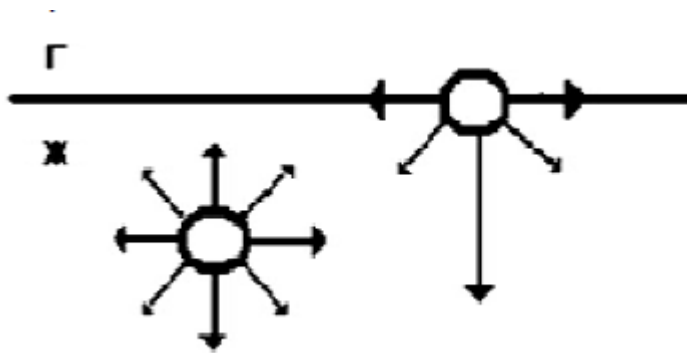


Возможно существование ДС из одной фазы. На высоте 300 км от поверхности Земли нет воздуха (одна молекула приходится на 1000 м³ объема), а раздробленная космическая пыль и метеориты существуют; в вакууме, т. е. в безвоздушном пространстве, могут возникать гомогенные дисперсные системы, состоящие из одной раздробленной фазы

Краткая теоретическая часть

Основные признаки дисперсного состояния

- 1. Гетерогенность** (от др.-греч. ἕτερος «другой» + γένος «род») — разнородность, инородность; наличие неодинаковых частей в структуре, в составе чего-либо)
- 2. Дисперсность** (физическая величина, характеризующая размер взвешенных частиц в дисперсных системах. Это величина, показывающая какое число частиц можно уложить вплотную в одном кубическом метре. Чем меньше размер частиц, тем больше дисперсность. Дисперсная система состоит минимум из двух фаз:)
- 3. Высокая поверхностная энергия у частиц дисперсной фазы.**



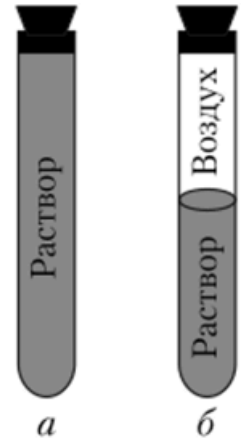
1.1. Гетерогенность системы

(от др.-греч. ἕτερος «другой» + γένος «род») — разнородность, инородность; наличие неодинаковых частей в структуре, в составе чего-либо)



Признаки гетерогенности системы

1. различие свойств в отдельных областях пространства, занимаемого системой
2. существование физических (т.е. статистических) поверхностей раздела между этими отдельными областями».



Не следует отождествлять понятия гетерогенность и неоднородность

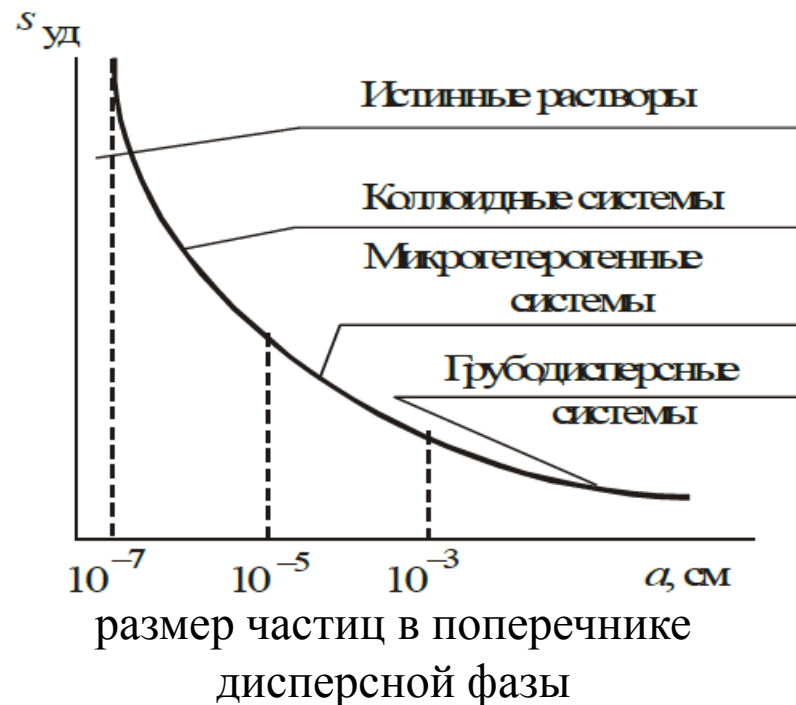
Неоднородность системы характеризуется первым признаком и не требует наличия поверхностей раздела».

1.2. Дисперсность (раздробленность) системы – мера раздробленности материи

физическая величина, характеризующая размер взвешенных частиц в дисперсных системах. Это величина, показывающая какое число частиц можно уложить вплотную в одном кубическом метре. Чем меньше размер частиц, тем больше дисперсность. Дисперсная система состоит минимум из двух фаз

Количественные характеристики дисперсности

1. удельная поверхность ($S_{уд}$)
2. степень дисперсности (D).



1.2. Дисперсность (раздробленность) системы

Удельная поверхность - отношение общей площади межфазной поверхности ($S_{1,2}$) к объему (V_1) или массе (m_1) дисперсной фазы

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{1,2}}{V_1} \qquad S_{\text{уд}} = \frac{S_{1,2}}{m_1} = \frac{S_{1,2}}{V_1 \cdot \rho}$$

ρ - плотность вещества дисперсной фазы, кг/м³.

Степень дисперсности D обратно пропорциональна наименьшему размеру (a) в поперечнике частицы дисперсной фазы

$$D = \frac{1}{a}$$

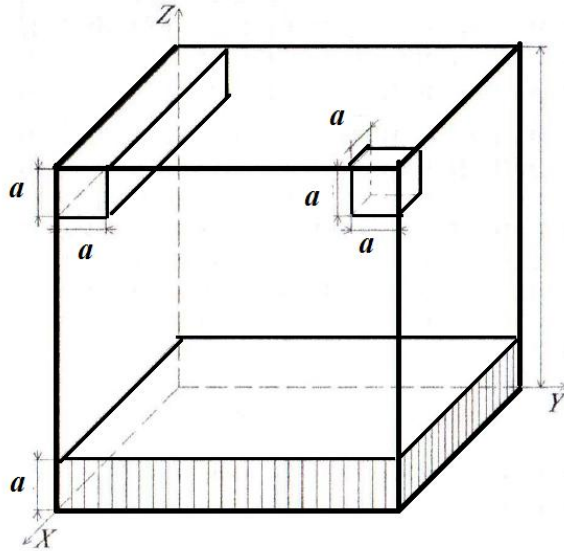
Связь удельной поверхности и степени дисперсности

$$S_{\text{уд}} = \frac{b \cdot D}{\rho}$$

b – коэффициент пропорциональности, величина которого определяется формой частиц дисперсной фазы.

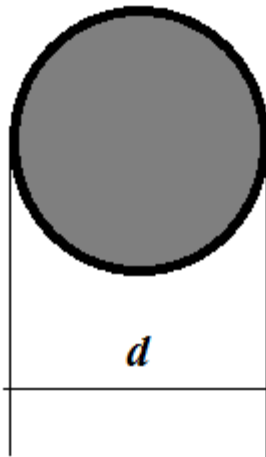
1.2. Дисперсность (раздробленность) системы

Рассмотрим монодисперсные системы, т.е. все частицы данной формы имеют одинаковые размеры



Частицы в форме кубика

$$s_{y\partial}^* = s/V = \frac{6na^2}{na^3} = \frac{6}{a} = 6D$$



Сферические частицы

$$s_{y\partial}^* = s/V = \frac{6n\pi d^2}{n\pi d^3} = \frac{6}{d} = 6D$$

Задача

Рассчитайте удельную поверхность для двух дисперсных систем, содержащих монодисперсные частицы в форме кубиков, если первая дисперсная система содержит частицы размером 1 мм, а вторая - 10 нм

Решение

Удельная поверхность дисперсной фазы, форма частиц которых кубик

$$s_{уд}^* = s/V = \frac{6na^2}{na^3} = \frac{6}{a} = 6D$$

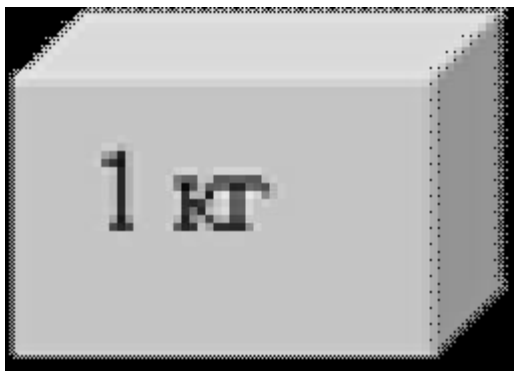
1 система	2 система
$a = 1 \text{ мм} = 0.1 \text{ см}$	$a = 10 \text{ нм} = 10^{-6} \text{ см}$

$$S = 60 \text{ см}^2/\text{см}^3 = 0.006 \text{ м}^2/\text{см}^3$$

$$S = 6 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{см}^3 = 600 \text{ м}^2/\text{см}^3$$

Влияние размера частиц сахара на удельную поверхность

$$S_{y\partial} = 0,05 \text{ м}^2/\text{г}$$



$$S_{y\partial} = 5 \text{ м}^2/\text{г}$$

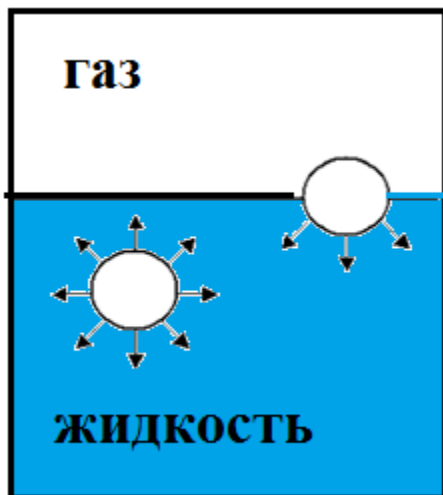


$$S_{y\partial} = 500 \text{ м}^2/\text{г}$$



Монолитный кусок сахара массой 1 кг имеет поверхность всего 0,05 м². В пакете сахарного песка той же массы содержится примерно $1,6 \cdot 10^6$ сахаринок диаметром 1 мм; удельная поверхность, т. е. суммарная поверхность всех сахаринок, равна 5 м²/кг, т. е. в 100 раз больше. Если же сахар раздробить и превратить в сахарную пудру с диаметром частиц 10—20 мкм, то ее удельная поверхность составит 500 м²/кг.

1.3. Высокая поверхностная энергия у частиц дисперсной фазы



Поверхностная энергия, (свободная поверхностная энергия, поверхностная энергия Гиббса)

— термодинамическая функция, характеризующая энергию межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз с частицами каждой из контактирующих фаз.

— это потенциальная энергия, которая сосредоточена на межфазной поверхности (границе раздела фаз), необходимая для образования единицы площади поверхности. Является избыточной по сравнению с энергией в объёме

Поверхностная энергия жидкости $W = \sigma \cdot S$

Поверхностное натяжение (σ) -

– это поверхностная энергия (W), отнесенная к единице поверхности (S) (Дж/м², Н/м).

Величина поверхностного натяжения зависит от:

- природы соприкасающихся фаз;
- природы и концентрации растворенных веществ;
- температуры

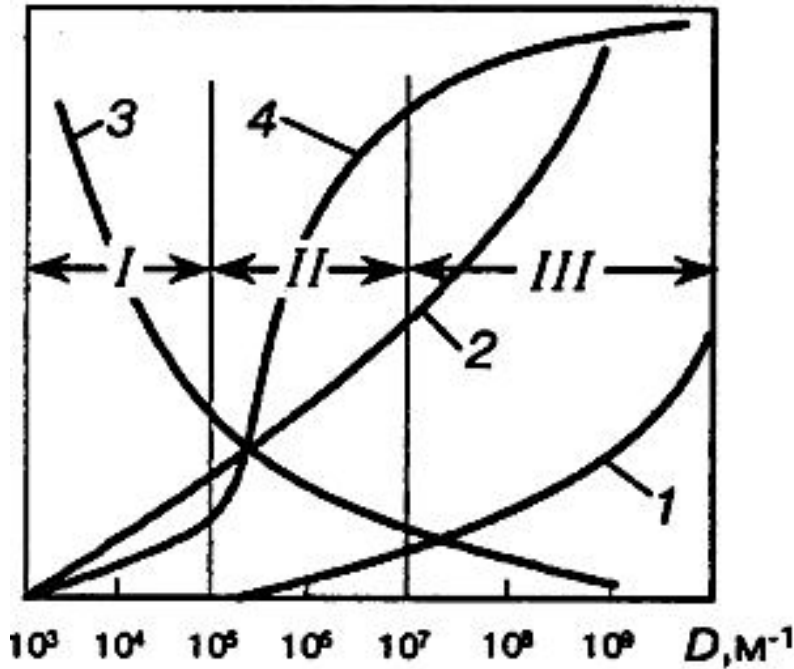
Классификация по агрегатному состоянию образующих систему фаз

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условное обозначение системы (ДФ/ДС)	Примеры дисперсных систем
Газ (аэрозоли)	Газ	Г / Г	Отсутствует
	Жидкость	Ж / Г	Туман, облака
	Твердое тело	Т / Г	Дым, пыль, порошки
Жидкость (лиозоли)	Газ	Г / Ж	Пена
	Жидкость	Ж1 / Ж2	Эмульсии
	Твердое тело	Т / Ж	Взвеси, суспензии
Твердое тело (солидозоли)	Газ	Г / Т	Пемза, хлеб
	Жидкость	Ж / Т	Почва, грунт
	Твердое тело	Т1 / Т2	Минералы, сплавы

Классификация дисперсных систем в зависимости от размера частиц

Класс систем	Размер частиц d , м	Дисперсность, м ⁻¹	Число атомов в одной частице	Отдельные представители
Грубодисперсные	$> 10^{-5}$	$< 10^5$	$> 10^{18}$	Сахар-песок, пены, грунт, крупа, капли дождя, гранулы лекарств
Среднедисперсные	$10^{-7} - 10^{-5}$	$10^5 - 10^7$	$> 10^9$	Растворимый кофе, эритроциты, сахарная пудра, сажа
Высокодисперсные	$10^{-9} - 10^{-7}$	$10^7 - 10^9$	$10^9 - 10^3$ и менее	Сок растений, рубиновые стекла, золи, наночастицы металлов, нитевидные кристаллы
Наноразмерные	$10^{-9} - 10^{-8}$	$10^8 - 10^9$	десятки	нанотрубки, наночастицы металлов и полимеров, Цилиндрические мицеллы ПАВ, пленки Ленгмюра-Блоджетт, микроэмульсии

Свойства дисперсных систем в зависимости от дисперсности (D)



I, II, III – грубо-, средне- и высокодисперсные системы

Размеры частиц определяют свойства дисперсной системы в целом.

- 1 – рассеяние света и молекулярно-кинетические;
- 2 – удельная поверхность;
- 3 – скорость оседания;
- 4 – физико-химические.

Термин «КОЛЛОИД» относится к любому веществу независимо от его химического состава, структуры, геометрической формы, агрегатного состояния, если, по крайней мере, один из его размеров **менее 1 мкм, но более 1 нм.**



Свойства дисперсных систем в зависимости от дисперсности (D)

Изменение физико-химических свойств наночастиц по сравнению с макрофазами иллюстрируют следующие примеры:

➤ для наночастиц многих металлов и полупроводников (Ag, Au, Pb, Sn, In, Bi, Ga, CdS) наблюдается сильное понижение температуры плавления;

➤ наноразмерные частицы обладают повышенной химической активностью, проявляющейся в увеличении скорости химических реакций с их участием. Это свойство используется при создании катализаторов.

➤ Поджечь кусок сахара даже в пламени горелки не так-то просто; в то же время достаточно небольшой искры, чтобы взвешенная в воздухе сахарная пыль загорелась, и произошел взрыв. При горении 1 г сахара, распыленного в 3,7 дм³ воздуха, развивается температура до 4300 °С, а давление может превысить 20 атм.

Классификация, учитывающая взаимодействие частиц дисперсной фазы

Класс дисперсных систем	Характеристика	Примеры
Свободнодисперсные	Дисперсная фаза подвижна, так как представлена отдельными, не связанными между собой частицами, более или менее равномерно распределенными в объеме дисперсионной среды	Лиозоли, суспензии, эмульсии, кровь, аэрозоли (туманы, дымы, пыли)
Связнодисперсные	Дисперсная фаза практически не подвижна, так как образует сплошную структуру (сетку, каркас), внутри которой заключена дисперсионная среда	Лиогели, студни, волокнистые и пористые капиллярные системы (костная ткань), биомембраны, пены, гели, твердые растворы

Классификация по характеру взаимодействия между фазой и средой

1. лиофильные (от греч. – *lyo-* растворяю, *phileo*– люблю) золи.
2. лиофобные (от греч. *phobos* – страх, боязнь) золи

Класс дисперсных систем	Характер образования	Термодинамическая устойчивость к коагуляции	Взаимодействие между фазами	Представители
Леофобные системы	Принудительное образование в результате диспергирования и конденсации Необходим стабилизатор	Термодинамически агрегативно неустойчивы	Слабое	Смесь «кристаллы иодида серебра-вода», золи, суспензии, эмульсии
Леофильные системы	Самопроизвольное диспергирование	Термодинамически агрегативно устойчивы	Сильное	Система «олеат натрия-вода», Критические эмульсии, мицеллярные растворы ПАВ, растворы некоторых ВМС, белков

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ



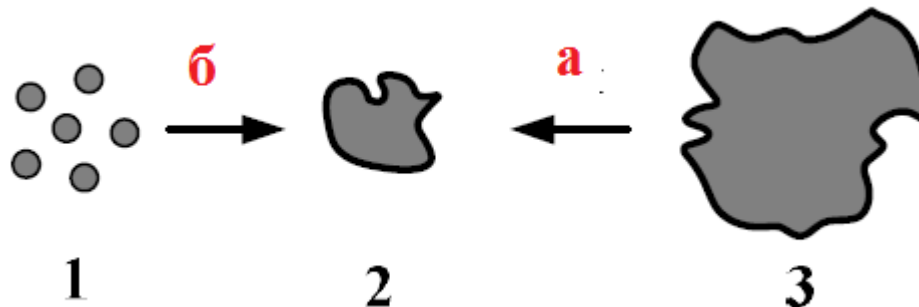
Условия получения коллоидных систем

- 1) создание нерастворимые частицы коллоидной степени дисперсности в дисперсионной среде;
- 2) обеспечение устойчивости этих частиц, предохранив их от слипания друг с другом (от коагуляции), т. е. стабилизировать систему.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

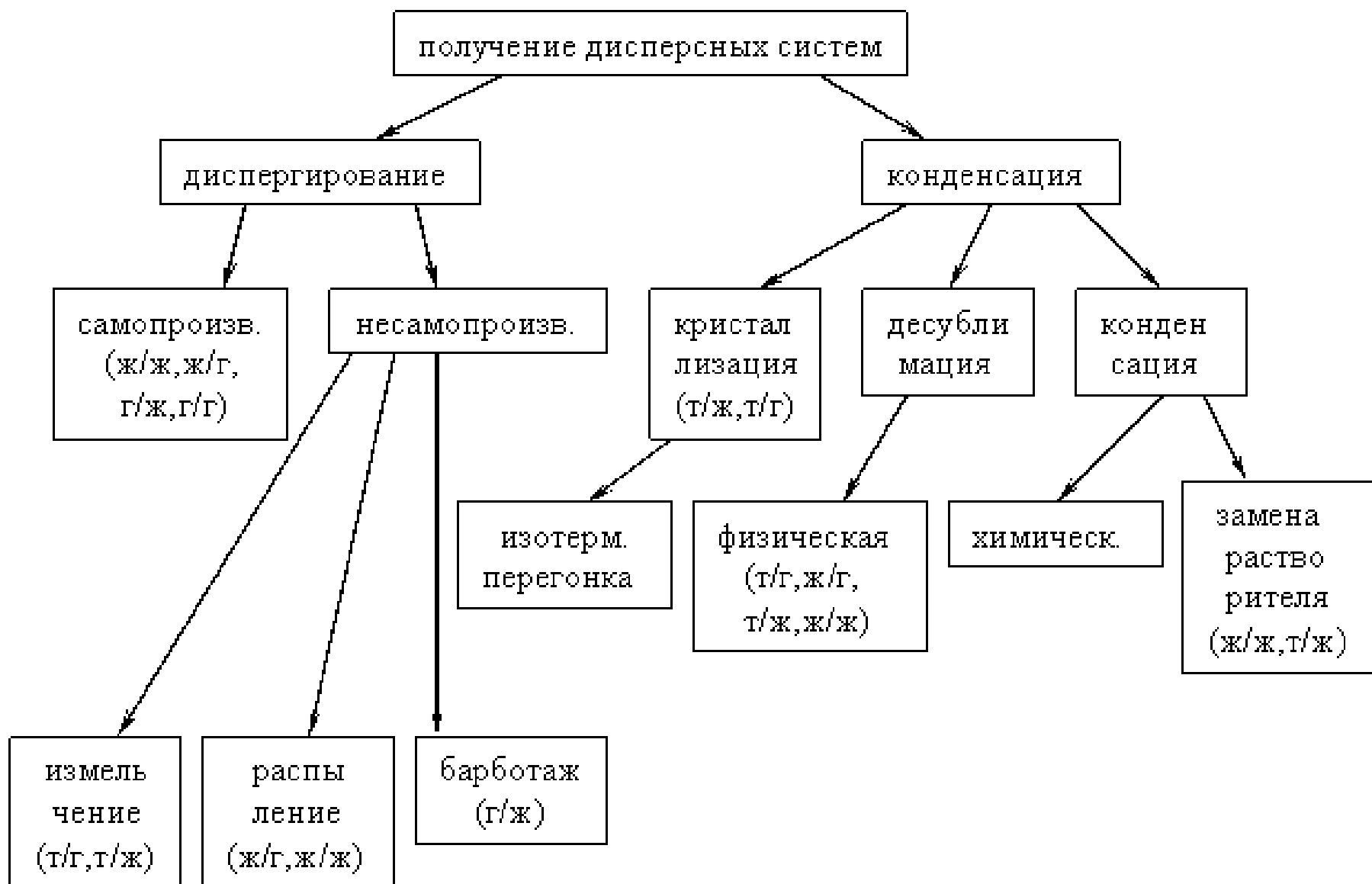
а. Метод диспергирования (уменьшение размера частиц дисперсной фазы);

б. Метод конденсации (объединением молекул и ионов в истинных растворах в более крупные коллоидные частицы).



Известно, что обезболивающий эффект таких препаратов, как хлороформ, диэтиловый эфир, циклопропан, связан с образованием в кровеносных сосудах головного мозга частиц дисперсной фазы из гидратных микрокристаллов (клатратов).

Продолжительность анестезии определяется временем существования клатратов. С течением времени дисперсная система разрушается и анестезирующий эффект прекращается.



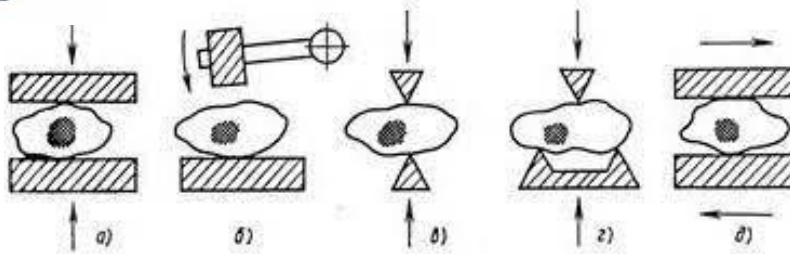
Несамопроизвольное диспергирование

- Механическое (истирание, размол, дробление, распыление, барботаж);
- Физическое (диспергирование ультразвуком, электрическими методами);
- Физико-химическое (пептизация).

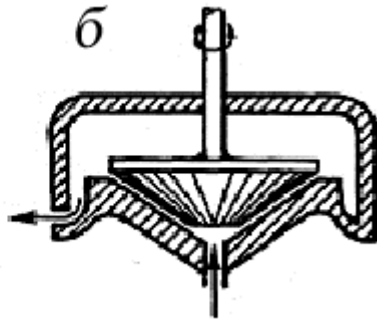
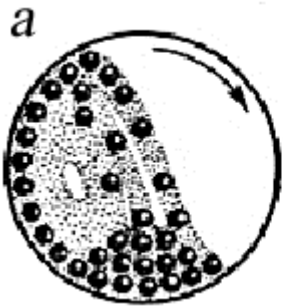
Несамопроизвольное диспергирование



➤ Механическое



- ✓ истирание,
- ✓ размол,
- ✓ дробление,
- ✓ распыление,
- ✓ барботаж



шаровая (а) и коллоидная (б) мельницы

В шаровых мельницах получают частицы размером $6 \cdot 10^4$ нм при сухом помоле и менее 10^3 нм при мокром; в коллоидных – 100 нм и менее



Помол в коллоидных мельницах осуществляется очень быстро. До изобретения коллоидной мельницы графит, например, растирали на шаровых мельницах, и на это уходило 15–20 суток. Коллоидные мельницы выполняют эту работу за 15–20 минут.

Для *диспергирования жидкостей* используют:

- встряхивание,
- быстрое перемешивание с кавитационными взрывами,
- воздействие ультразвука,
- распыление при течении жидкости через тонкие отверстия при быстром движении струи.

Процессы диспергирования жидкостей имеют большое значение в энергетике – обеспечение эффективного сжигания жидкого топлива, в медицине и т.д.

Для *диспергирования газов* используют:

- одновременное смешивание потоков жидкости и газа в специальных устройствах.
- барботирование – прохождение газовой струи через жидкость с большой скоростью;

Несамостоятельное диспергирование

➤ Физическое диспергирование



- ✓ электрораспыление в вольтовой дуге металлических электродов, погруженных в дисперсионную среду;
- ✓ метод лазерного распыления в инертной атмосфере;
- ✓ ультразвуковое воздействие;
- ✓ кавитация



Несамостоятельное диспергирование

Сравнение механического и физических методов диспергирования на структурные характеристики нафена

Исходный	После размола ультразвуком 30 минут, 35 кГц	После размола в шаровой мельнице 30 минут
 <p>26kV X50,000 0.5µm 8083 09 28 SEI</p>	 <p>26kV X50,000 0.5µm 8104 09 29 SEI</p>	 <p>25kV X60,000 0.2µm 0604 09 25 SEI</p>
<p>$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Удельная поверхность 170 м²/г</p>	<p>$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Удельная поверхность 170 м²/г</p>	<p>$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Удельная поверхность 35 м²/г</p>

Несамопроизвольное диспергирование

➤ Физико-химическое (пептизация).

Пептизация - переход осадков под действием пептизаторов в состояние коллоидного раствора.

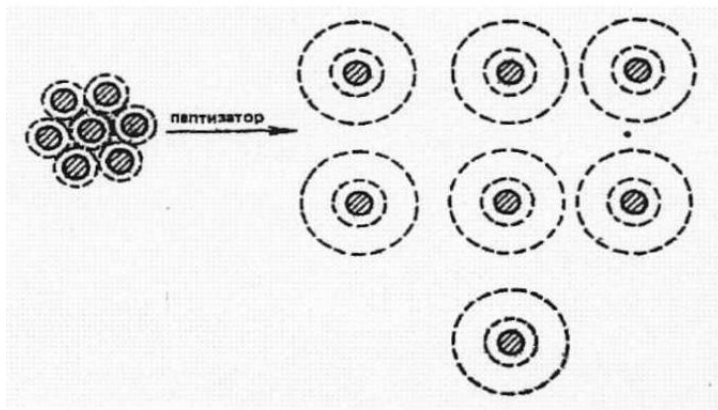


Пептизировать можно только «свежие» (свежеприготовленные) осадки, в которых частицы коллоидного размера соединены в более крупные агрегаты через прослойки ДС. По мере хранения осадков происходят явления рекристаллизации и старения, приводящие к сращиванию частиц друг с другом, что препятствует пептизации.

Виды пептизации:

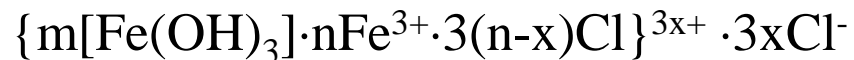
- • адсорбционная;
- • диссолюционная;
- • промывание осадка растворителем.

Адсорбционная пептизация



Адсорбционная пептизация. К рыхлому свежему осадку прибавляют пептизатор – вещество, которое содержит ионы, способные адсорбироваться на поверхности частиц осадка и сообщать им заряд. Заряженные частицы отталкиваются и под действием броуновского движения переходят в дисперсионную среду

Примером адсорбционной пептизации может служить переход в золь свежеполученного и промытого водой осадка железа (III) гидроксида при добавлении к нему небольших количеств раствора железа (III) хлорида. При этом частицы осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ избирательно адсорбируют ионы Fe^{3+} , которые сообщают частицам положительный электрический заряд. Вследствие этого между частицами возникают силы электростатического отталкивания, и они переходят во взвешенное состояние – золь.



Образование мицеллы

Рассмотрим строение мицеллы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – структурные единицы золя:

Готовим осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{FeCl}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$.

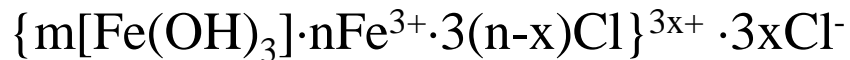
Свежеприготовленный осадок помещаем на фильтр и осторожно добавляем FeCl_3 . При этом происходит реакция



Ионы этой соли служат пептизатором

При выборе потенциалопределяющих ионов пользуются эмпирическим **правилом Фаянса-Панета-Пескова**: «На твердой поверхности агрегата в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

- входят в состав агрегата;
- способны достраивать кристаллическую решетку агрегата;
- образуют малорастворимое соединение с ионами агрегата;
- изоморфны с ионами агрегата.»



$m\text{Fe}(\text{OH})_3$ – агрегат

$n\text{Fe}^{3+}$ - потенциалопределяющие ионы

Cl^- - противоионы

$3(n-x)\text{Cl}^- + n\text{Fe}^{3+}$ - адсорбционный слой

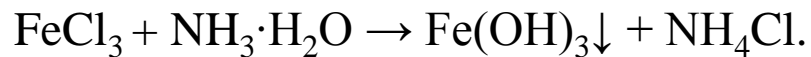
$3x\text{Cl}^-$ - диффузный слой

Метод диссолюционной пептизации

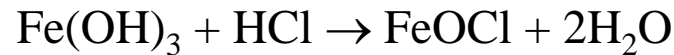
Диссолюционная пептизация отличается от адсорбционной только отсутствием в готовом виде электролита-пептизатора.

Получение золя гидроксида железа (III).

Готовим осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$



Свежеприготовленный осадок помещаем на фильтр и осторожно добавляем HCl . При этом происходит реакция



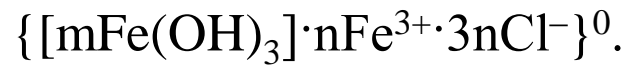
Образующаяся соль — оксихлорид железа (III) FeOCl диссоциирует на ионы FeO^+ и Cl^- . Ионы этой соли служат пептизатором.

Схема мицеллы:

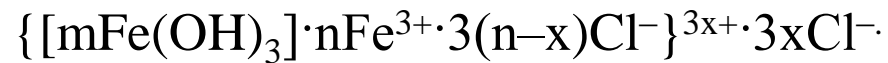


Пептизация путем промывания осадка.

Метод промывания осадка растворителем используется, если осадок получен при значительном избытке одного из реагентов. Большая концентрация ионов в растворе вызывает сжатие двойного электрического слоя. Ионы диффузного слоя проникают в адсорбционный, в результате заряд коллоидной частицы становится равным 0 и происходит агрегация частиц:



После промывания осадка растворителем мицеллы будут иметь вид:



Конденсационные методы

Методы основаны на ассоциации молекул в агрегаты из истинных растворов (гомогенных сред).

Путем конденсации в зависимости от условий могут быть получены системы любой дисперсности, с частицами любого размера.

Эти методы в основном используют для получения дисперсных систем с размерами частиц 10^{-8} – 10^{-9} м (высокодисперсные и ультрадисперсные), поэтому эти методы широко используют в нанотехнологиях.

Конденсационные методы не требуют затраты внешней работы. Появление новой фазы происходит при пересыщении среды, т.е. создании концентраций, превышающих равновесные.

Конденсационные методы получения золь

- конденсация,
- десублимация
- кристаллизация.

Конденсация бывает

гомогенная - формирование новой фазы на зародышах, самопроизвольно возникающих в результате флуктуаций плотности и концентрации в системе

гетерогенная - формирование новой фазы на уже имеющихся поверхностях (ядрах конденсации – стенки сосудов, частицы примесей)

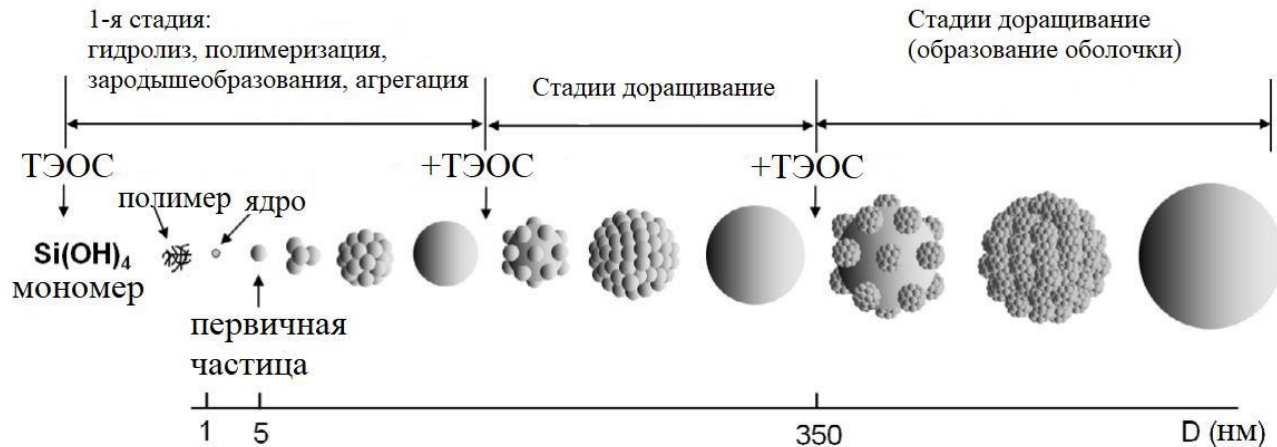
Необходимое **условие конденсации** – пересыщение и неравновесное распределение вещества в объеме, а также образование центров конденсации или зародышей

Методы агрегации (конденсации)

Обязательное условие для образования дисперсной фазы – пересыщение раствора, из которого выделяются частицы дисперсной фазы.

Основные стадии механизма конденсации :

- 1) возникновение зародышей в пересыщенном растворе;
- 2) рост зародышей до размеров коллоидных частиц (кристаллизация);
- 3) адсорбция стабилизатора и формирование слоя противоионов.



Правила получения дисперсных систем конденсационными методами

1. Чем больше степень пересыщения, тем меньше радиус зародыша, тем легче он образуется.

2. Для получения мелких частиц необходимо, чтобы скорость образования зародышей была больше скорости их роста.

Пересыщение можно вызвать физическим процессом или проведением химической реакции. Различают **физические** и **химические** конденсационные методы.

Конденсационные методы получения зелей

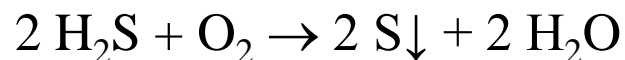
Физический метод конденсации — *метод замены растворителя*

- (А) Канифоль – хорошо растворима в спирте, но не растворима в воде
- (В) если к исходному раствору серы в этиловом спирте добавить воду, то молекулы серы будут соединяться в частицы дисперсной фазы золь серы, т. к. сера плохо растворяется в водноспиртовой смеси. Образованием зелей объясняется помутнение одеколона и духов при попадании в них воды.

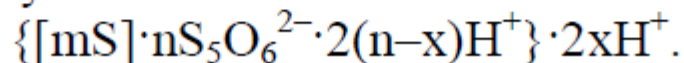
Конденсационные методы получения золей

Химические методы конденсации основаны на реакциях гидролиза, окисления, восстановления, обмена.

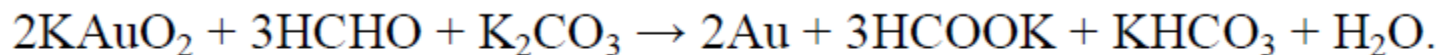
Окислительно-восстановительные реакции:



Параллельно протекают более сложные процессы, приводящие к образованию пентатионовой кислоты $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$, являющейся стабилизаторами золей серы. Строение мицеллы полученного золя можно представить следующей формулой:



Получение коллоидного золота

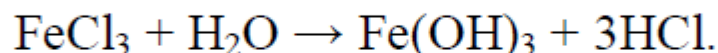


$\{[\text{mAu}] \cdot \text{nAuO}_2^- \cdot (\text{n-x})\text{K}^+\}^{\text{x-}} \cdot \text{xK}^+$ – мицелла золя золота.

Химические методы конденсации

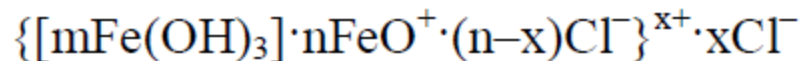
Реакции гидролиза:

г) *Реакции гидролиза.* Например, красно-бурый золь гидроксида железа (III) получается, если в кипящую воду добавить небольшое количество хлорида железа (III):

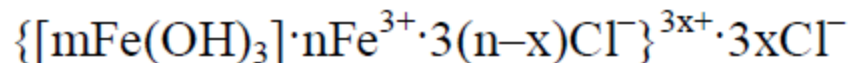


Потенциалоопределяющие ионы – $\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}^{3+} \\ \text{FeO}^+ \\ \text{H}^+ \end{array} \right.$

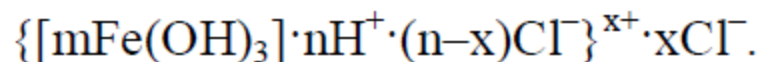
Строение мицеллы золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в зависимости от того, какой ион является стабилизатором, может быть выражено формулами:



или



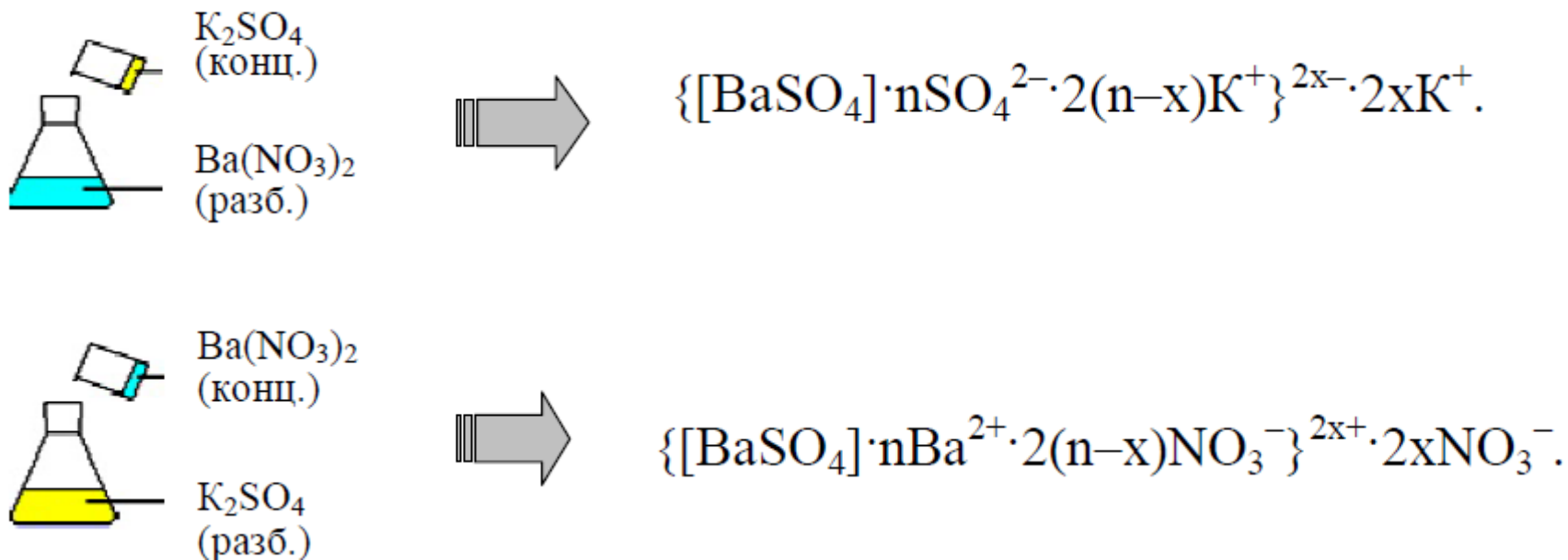
или



Конденсационные методы получения золей

Реакции обмена:

При использовании реакций обмена состав мицелл зависит от того, в каком порядке сливают растворы реагентов!



Конденсационные методы получения золей

- **Десублимация** - процесс перехода газообразного вещества в твердое, минуя жидкое, состояние,
- кристаллизация.

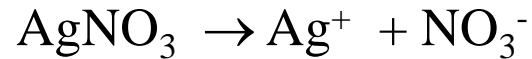
Примером получения коллоидных систем **кристаллизацией** является кристаллизация из пересыщенного раствора сахарозы в производстве сахара. Процесс **десублимации** имеет место при образовании облаков, когда в условиях переохлажденного состояния из водяных паров образуются сразу кристаллики, а не капли воды.

Наиболее наглядный пример конденсации из паров – образование тумана (дыма). При понижении температуры пар становится пересыщенным и частично конденсируется, образуя дисперсную фазу. Таким путем получают маскировочный дым при охлаждении паров P_2O_5 , ZnO .

Рассмотрим образование золя иодида серебра при избытке нитрата серебра:



Так как нитрат серебра взят в избытке, следовательно, раствор AgNO_3 будет являться электролитом-пептизатором, ионы которого будут образовывать ДЭС



При этом будет образовываться золь, структурная единица которого называется мицеллой.

Строение мицеллы золя иодида серебра при избытке нитрата серебра



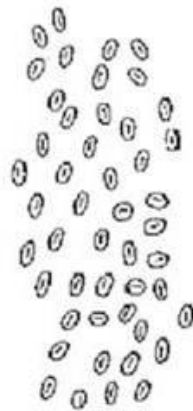
При выборе потенциалопределяющих ионов пользуются эмпирическим **правилом Фаянса-Панета-Пескова**: «На твердой поверхности агрегата в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

- входят в состав агрегата;
- способны достраивать кристаллическую решетку агрегата;
- образуют малорастворимое соединение с ионами агрегата;
- изоморфны с ионами агрегата.»

В соответствии с правилом Фаянса-Панета-Пескова, ионы Ag^+ (AgNO_3 взят в избытке, а KI израсходован) будут являться потенциалопределяющими ионами, тогда ионы – NO_3^- противоионами

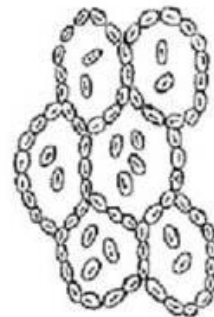
Золь-гель технология

Золь-гель процесс – технология материалов и нано-материалов, включающая получение золя с последующим переводом его в гель – коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы.



ЗОЛЬ

формируется химический состав продукта, высокодисперсный коллоидный раствор-золь.
 $d = 10^{-9} - 10^{-6}$ м



ГЕЛЬ

появление коагуляционных контактов между частицами и начало структурообразования



КСЕРОГЕЛЬ

удаление дисперсионной среды → появление прочных фазовых контактов

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию образующих систему фаз

Класс систем	Определение	Пример
Суспензии, или взвеси	грубодисперсные системы, в которых твёрдое вещество распределено в жидкости .	Песок в воде
Эмульсия	грубодисперсные системы, в которых одна жидкость распределена в другой, нерастворяющей её жидкости	Майонез, масло, молоко
Золь	мелкодисперсные системы, в которых твёрдое вещество распределено в жидкости	Мед. препараты на основе TiO_2
Гель	мелкодисперсные системы, в которых жидкое вещество распределено внутри твёрдого вещества	Желе, мармелад
Аэрозоль	мелкодисперсные системы, в которых капли жидкости или твёрдые частицы распределены в газе	Туман, облака
Пена	мелкодисперсные системы, в которых пузырьки газа распределены в жидкости	Мыльные пузыри
Твёрдые дисперсные системы	мелкодисперсные системы, в которых газ, жидкость, твёрдое вещество распределены в другом твёрдом веществе	Пемза, сплавы, цветные стекла

Первенство в изобретении аэрогеля признано за химиком **Стивеном Кистлером**, опубликовавшего в 1931г. в журнале Nature свои результаты. Кистлер заменял жидкость в геле на метанол, а потом нагревал гель под давлением до достижения критической температуры метанола (240°C). Метанол уходил из геля, а гель «высыхал», не изменяясь в объеме.

ЗОЛЬ - КОЛЛОИДНЫЙ РАСТВОР,



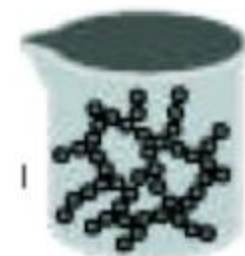
ГЕЛЬ - ЗОЛЬ С КОЛЛОИДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ, ОБРАЗУЮЩИМИ ПРОСТРАНСТВЕННУЮ СЕТКУ СВЯЗЕЙ



КСЕРОГЕЛЬ - ВЫСУШЕННЫЙ ГЕЛЬ



АЭРОГЕЛЬ – ГЕЛЬ, ИЗ КОТОРОГО УДАЛЕН РАСТВОРИТЕЛЬ ПРИ *СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ*



Классификация по числу характеристических размеров частиц дисперсной фазы (размеров, которые определяют дисперсность) или по топографическому признаку

Дисперсная фаза		Название системы	Представители
Число размеров	Вид		
Три	Твердые частицы, капли, пузырьки	Корпускулярная (лат. <i>corpuscular</i> – частица)	Почва, аэрозольные частицы, порошок цемента и бетона, мука, молоко, майонез, кофе
Два	Нити, волокна, капилляры, поры	Фибриллярная (лат. <i>fibrila</i> – нить)	Древесина, ткани, пористые вещества, хлеб, сухари, волосы, кожа, паутина
Один	Пленки, мембраны	Ламинарная (лат. <i>lamina</i> – пленка)	Жидкие пленки, в том числе и нефти на жидкой и твердой поверхностях, тонкие пленки (мембраны)

Сравнительная характеристика дисперсных систем.

Молекулярно - ионные (истинные) растворы	Коллоидные системы (золи)	Грубые дисперсные системы
7. Проходят через бумажные фильтры.	Проходят через бумажные фильтры	Не проходят через бумажный фильтр
8. Проходят через ультрафильтры и полупроницаемые мембраны при диализе.	Не проходят через ультрафильтры и полупроницаемые мембраны при диализе	Не проходят через ультрафильтры и полупроницаемые мембраны при диализе
9. Сильно выражена диффузия.	Сильно выражены диффузия	Нет диффузии
10. Устойчивы кинетически и термодинамически	Относительно устойчивы кинетически и термодинамически	Не устойчивы кинетически и термодинамически
11 Не стареют	Стареют во времени.	Стареют во времени

Сравнительная характеристика дисперсных систем.

Молекулярно - ионные (истинные) растворы	Коллоидные системы (золи)	Грубые дисперсные системы
1. Размер частиц менее 1 нм	Размеры частиц 1-100 нм	Размеры частиц более 100 нм.
2. Гомогенные	Гетерогенные	Гетерогенные
3. Нет проявлений по́верхностных явлений	Сильно выражены по́верхностные явления	Слабо выражены по́верхностные явления
4. Прозрачные	Прозрачные Опелесцирующие, дают конус Тиндаля	Непрозрачные
5. Невидимые в световой микроскоп	Невидимы в световой микроскоп.	Наблюдаются в световой микроскоп
6. Невидимые в ультрамикроскоп.	Наблюдаются в ультрамикроскоп	Наблюдаются в ультрамикроскоп

Коагуляция	Пептизация
Заряд коллоидных частиц понижается	Заряд коллоидных частиц повышается.
Структура мицеллы нарушается: диффузная ионная атмосфера исчезает, гидратация частиц резко понижается	Структура мицеллы восстанавливается: появляется диффузная ионная оболочка, восстанавливается гидратация частиц.
Силы притяжения между частицами начинают превышать силы взаимного отталкивания одноименных зарядов, лежащих ниже критического потенциала коагуляции.	Силы взаимного отталкивания между частицами с одноименным зарядом, лежащим выше критического потенциала пептизации, начинают превышать силы притяжения
Частицы слипаются в агрегаты, образуя хлопья: золь переходит в осадок.	Агрегаты частиц распадаются, частицы осадка разъединяются, осадок снова переходит в золь.
Броуновское движение частиц вследствие их укрупнения прекращается	Броуновское движение коллоидных частиц восстанавливается

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ

Виды диспергирования

	Самопроизвольное	Несамопроизвольное
Для каких систем характерен данный вид диспергирования	лиофильные системы	лиофобные системы
	критические эмульсии, высокодисперсные золи парафина в углеводородах, водные растворы эмульсолов – углеводородов с большим содержанием (10–40 %) мыл, растворы мицеллообразующих ПАВ	
Термодинамический критерий	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ $\Delta H < 0, \Delta S > 0, \Delta G < 0,$ $W_a > W_k$	$\Delta H > 0, \Delta S > 0, \Delta G > 0,$ $W_a < W_k.$