

Лекция 9

Коллоидные растворы. Грубодисперсные системы.

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Коллоидные системы относятся к *дисперсным системам* – системам, где одно вещество в виде частиц различной величины распределено в другом. Дисперсные системы чрезвычайно многообразны; практически всякая реальная система является дисперсной. Дисперсные системы классифицируют прежде всего по размеру частиц дисперсной фазы (или степени дисперсности); кроме того, их разделяют на группы, различающиеся по природе и агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Если дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой – твердые частицы, система называется взвесью или *суспензией*; если дисперсная фаза представляет собой капельки жидкости, то систему называют *эмульсией*. Эмульсии, в свою очередь, подразделяют на два типа: *прямые*, или «*масло в воде*» (когда дисперсная фаза – неполярная жидкость, а дисперсионная среда – полярная жидкость) и *обратные*, или «*вода в масле*» (когда полярная жидкость диспергирована в неполярной). Среди дисперсных систем выделяют также *пены* (газ диспергирован в жидкости) и *пористые тела* (твердая фаза, в которой диспергированы газ либо жидкость). Основные типы дисперсных систем приведены в табл.1.

Таблица 1. Основные типы дисперсных систем

<i>Дисперсная фаза</i>	<i>Дисперсионная среда</i>	<i>Условное обозначение</i>	<i>Примеры дисперсных систем</i>
Жидкость	Газ	ж/г	Туман, облака, жидкие аэрозоли
Твердое тело	Газ	т/г	Дым, пыль, твердые аэрозоли
Газ	Жидкость	г/ж	Пены, газовые эмульсии
Жидкость	Жидкость	ж/ж	Эмульсии (молоко, латекс)
Твердое тело	Жидкость	т/ж	Суспензии, коллоидные растворы, гели, пасты
Газ	Твердое тело	г/т	Твердые пены, пористые тела (пенопласты, силикагель, пемза)
Жидкость	Твердое тело	ж/т	Жемчуг, опал
Твердое тело	Твердое тело	т/т	Цветные стекла, сплавы

По степени дисперсности выделяют обычно следующие классы дисперсных систем:

Грубодисперсные системы – системы, размер частиц дисперсной фазы в которых превышает 10^{-7} м.

Коллоидные системы – системы, размер частиц дисперсной фазы в которых составляет $10^{-7} - 10^{-9}$ м. Коллоидные системы характеризуются гетерогенностью, т.е. наличием поверхностей раздела фаз и очень большим значением удельной поверхности дисперсной фазы. Это обуславливает значительный вклад поверхностной фазы в состояние системы и приводит к появлению у коллоидных систем особых, присущих только им, свойств.

Иногда выделяют молекулярно(ионно)-дисперсные системы, которые, строго говоря, являются истинными растворами, т.е. гомогенными системами, поскольку в них нет поверхностей раздела фаз.

Коллоидные системы, в свою очередь, подразделяются на две группы, резко отличные по характеру взаимодействий между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды – *лиофобные коллоидные растворы (золи)* и растворы высокомолекулярных соединений (ВМС), которые ранее называли *лиофильными коллоидами*. К лиофобным коллоидам относятся системы, в которых частицы дисперсной фазы слабо взаимодействуют с дисперсионной средой; эти системы могут быть получены только с затратой энергии и устойчивы лишь в присутствии стабилизаторов.

Растворы ВМС образуются самопроизвольно благодаря сильному взаимодействию частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой и способны сохранять устойчивость без стабилизаторов. Леофобные коллоиды и растворы ВМС различаются также и структурой частиц, составляющих дисперсную фазу. Для лиофобных коллоидов *единицей структуры* является сложный многокомпонентный агрегат переменного состава – *мицелла*, для растворов ВМС – *макромолекула*.

2.1 Методы получения лиофобных коллоидов

Коллоидные системы по степени дисперсности занимают промежуточное положение между истинными растворами (молекулярно- или ионно-дисперсными системами) и грубодисперсными системами. Поэтому коллоидные растворы могут быть получены либо путем ассоциации (конденсации) молекул и ионов истинных растворов, либо дальнейшим раздроблением частиц дисперсной фазы грубодисперсных систем.

Методы получения коллоидных растворов также можно разделить на две группы: методы *конденсации* и *диспергирования* (в отдельную группу выделяется метод *пептизации*, который будет рассмотрен позднее). Еще одним необходимым для получения зольей условием, помимо доведения размеров частиц до коллоидных, является наличие в системе стабилизаторов – веществ, препятствующих процессу самопроизвольного укрупнения коллоидных частиц.

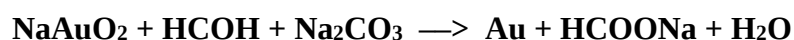
Дисперсионные методы

Дисперсионные методы основаны на раздроблении твердых тел до частиц коллоидного размера и образовании таким образом коллоидных растворов. Процесс диспергирования осуществляется различными методами: механическим размалыванием вещества в т.н. коллоидных мельницах, электродуговым распылением металлов, дроблением вещества при помощи ультразвука.

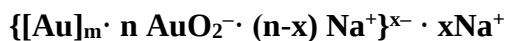
Методы конденсации

Вещество, находящееся в молекулярно-дисперсном состоянии, можно перевести в коллоидное состояние при замене одного растворителя другим – т.н. *методом замены растворителя*. В качестве примера можно привести получение золя канифоли, которая не растворяется в воде, но хорошо растворима в этаноле. При постепенном добавлении спиртового раствора канифоли к воде происходит резкое понижение растворимости канифоли, в результате чего образуется коллоидный раствор канифоли в воде. Аналогичным образом может быть получен гидрозоль серы.

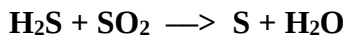
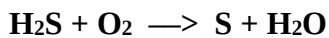
Коллоидные растворы можно получать также и *методом химической конденсации*, основанном на проведении химических реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых или малорастворимых веществ. Для этой цели используются различные типы реакций – разложения, гидролиза, окислительно-восстановительные и т.д. Так, *красный золь золота* получают восстановлением натриевой соли золотой кислоты формальдегидом:



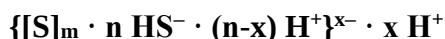
Строение мицеллы данного золя можно представить следующей схемой (см. [разд. 2.2](#)):



Аналогичным образом получают золь серебра из разбавленных растворов нитрата серебра. *Золь серы* может быть получен окислением сероводорода кислородом в водном растворе, действием на сероводород сернистого газа либо разложением тиосерной кислоты:

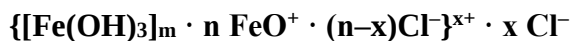


Строение золя серы можно представить схемой:



Золи могут быть получены также в результате реакций ионного обмена, в результате которых выделяется нерастворимая соль, образующая при определенных условиях коллоидный раствор; так получают, например, *золь иодида серебра* (см. [ниже](#)).

Процесс гидролиза различных солей может приводить к образованию коллоидных растворов нерастворимых гидроксидов или кислот; так получают, например, *золь гидроксида железа(III)*, имеющий следующее строение:

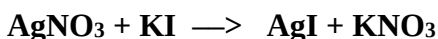


2.2 Агрегативная устойчивость лиофобных коллоидов.

Строение коллоидной мицеллы

Леофобные коллоиды обладают очень высокой поверхностной энергией и являются поэтому термодинамически неустойчивыми; это делает возможным самопроизвольный процесс уменьшения степени дисперсности дисперсной фазы (т.е. объединение частиц в более крупные агрегаты) – *коагуляцию зольей*. Тем не менее золям присуща способность сохранять степень дисперсности – *агрегативная устойчивость*, которая обусловлена, во-первых, снижением поверхностной энергии системы благодаря наличию на поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя и, во-вторых, наличием кинетических препятствий для коагуляции в виде электростатического отталкивания частиц дисперсной фазы, имеющих одноименный электрический заряд.

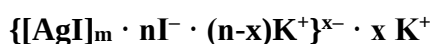
Строение структурной единицы леофобных коллоидов – *мицеллы* – может быть показано лишь схематически, поскольку мицелла не имеет определенного состава. Рассмотрим строение коллоидной мицеллы на примере *гидрозоля иодида серебра*, получаемого взаимодействием разбавленных растворов нитрата серебра и иодида калия:



Коллоидная мицелла золя иодида серебра (см. рис.9) образована микрокристаллом иодида серебра, который способен к избирательной адсорбции из окружающей среды катионов Ag^+ или иодид-ионов. Если реакция проводится в избытке иодида калия, то кристалл

будет адсорбировать иодид-ионы; при избытке нитрата серебра микрокристалл адсорбирует ионы Ag^+ . В результате этого микрокристалл приобретает отрицательный либо положительный заряд; ионы, сообщаящие ему этот заряд, называются *потенциалопределяющими*, а сам заряженный кристалл – *ядром мицеллы*. Заряженное ядро притягивает из раствора ионы с противоположным зарядом – *противоионы*; на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой. Некоторая часть противоионов адсорбируется на поверхности ядра, образуя т.н. *адсорбционный слой противоионов*; ядро вместе с адсорбированными на нем противоионами называют *коллоидной частицей* или гранулой. Остальные противоионы, число которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют *диффузный слой противоионов*; противоионы адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии динамического равновесия адсорбции – десорбции.

Схематически мицелла золя иодида серебра, полученного в избытке иодида калия (потенциалопределяющие ионы – анионы I^- , противоионы – ионы K^+) может быть изображена следующим образом:



При получении золя иодида серебра в избытке нитрата серебра коллоидные частицы будут иметь положительный заряд:

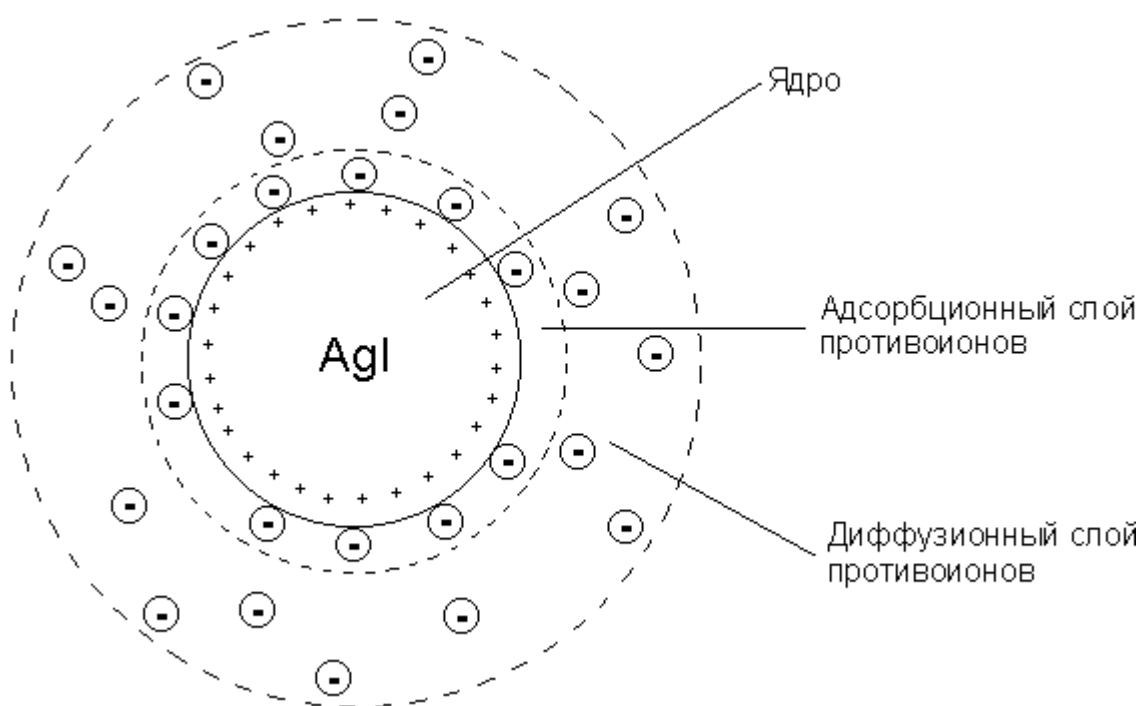
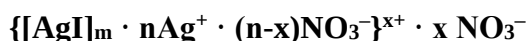


Рис. 9. Строение коллоидной мицеллы

Агрегативная устойчивость зольей обусловлена, таким образом, рядом факторов: во-первых, снижением поверхностной энергии дисперсной фазы (т.е. уменьшения движущей силы коагуляции) в результате образования двойного электрического слоя и, во-вторых, наличием кинетических препятствий для коагуляции в виде электростатического отталкивания имеющих одноименный заряд коллоидных частиц и противоионов. Еще одна причина устойчивости коллоидов связана с процессом гидратации (сольватации) ионов.

Противоионы диффузного слоя сольватированы; эта оболочка из сольватированных противоионов также препятствует слипанию частиц.

2.3 Коагуляция лиофобных коллоидов

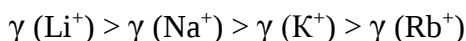
Как было показано выше, лиофобные коллоиды являются термодинамически неустойчивыми системами, существующими благодаря стабилизации за счет возникновения двойного электрического слоя. Изменение состояния ДЭС может, следовательно, привести к потере агрегативной устойчивости – слипанию частиц в более крупные агрегаты, т.е. *коагуляции золя*. Коагуляция зольей может быть вызвана различными факторами: прибавлением электролитов, нагреванием или замораживанием, механическим воздействием и т.д. Наиболее важным и изученным фактором коагуляции гидрофобных коллоидов является воздействие на них растворов электролитов.

Для коагуляции зольей электролитами установлен ряд эмпирических закономерностей.

1. Для начала коагуляции золя необходима некоторая минимальная концентрация электролита, называемая *порогом коагуляции* γ .

2. *Коагулирующим действием* обладает тот из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц, причем коагулирующее действие иона тем сильнее, чем больше его заряд (правило Шульце – Гарди или правило значности). Величины порогов коагуляции двухзарядных ионов примерно на порядок, а трехзарядных – на два порядка меньше, чем для однозарядных ионов. Правило значности имеет приближенный характер и справедливо только для неорганических ионов; некоторые однозарядные органические ионы обладают более сильным коагулирующим действием, чем двухзарядные неорганические ионы, что обусловлено их сильной специфической адсорбируемостью.

3. В рядах неорганических ионов с одинаковыми зарядами *коагулирующее действие* возрастает с уменьшением гидратируемости ионов; например, в ряду однозарядных катионов щелочных металлов коагулирующее действие возрастает от лития к рубидию:



Ряды, в которые сгруппированы по возрастанию либо по убыванию коагулирующего действия ионы с одинаковым зарядом, называют *лиотропными рядами*.

4. В осадках, получаемых при коагуляции зольей электролитами, всегда присутствуют ионы, вызвавшие коагуляцию.

5. При коагуляции зольей смесями электролитов сравнительно редко наблюдается их независимое (*аддитивное*) действие; обычно имеет место взаимное усиление либо ослабление коагулирующего действия (*синергизм* либо *антагонизм* ионов).

Механизм и кинетика коагуляции зольей электролитами

Необходимому для коагуляции сближению частиц дисперсной фазы препятствует, как было показано выше, электростатическое отталкивание имеющих одноименный заряд коллоидных частиц и противоионов и взаимодействие сольватных оболочек противоионов

диффузного слоя. При добавлении к золю раствора электролита имеющееся *равновесие адсорбции – десорбции* между противоионами адсорбционного и диффузного слоев *смещается в сторону адсорбции* вследствие увеличения в дисперсионной среде концентрации ионов, имеющих заряд, противоположный заряду ядра (ионы с одноименным зарядом в равновесии адсорбции – десорбции не участвуют). Адсорбция дополнительного числа противоионов приводит к уменьшению заряда коллоидных частиц, уменьшению числа противоионов диффузного слоя (уменьшению толщины ДЭС) и, следовательно, к снижению агрегативной устойчивости золя. При достижении некоторого предельного значения заряда коллоидные частицы получают возможность сближения и объединения в более крупные агрегаты за счет ван-дер-ваальсовых сил; иными словами, происходит коагуляция золя.

Очевидно, что, поскольку при адсорбции многозарядных противоионов заряд коллоидной частицы уменьшается быстрее, чем при адсорбции того же числа однозарядных противоионов; адсорбируемость неорганических ионов с увеличением их заряда также возрастает. Следствием этого и является тот факт, что величина порога коагуляции для неорганических ионов будет тем меньше, чем больше заряд иона-коагулянта (величина порога коагуляции γ обратно пропорциональна заряду иона-коагулянта в шестой степени z^6).

Процесс коагуляции золя характеризуется определенной величиной *скорости коагуляции*, которую можно определить как изменение числа коллоидных частиц в единице объема за единицу времени. Скорость коагуляции золя электролитами зависит как от концентрации самого золя, так и от концентрации электролитов. Типичный вид коагуляционной кривой (зависимости отношения концентрации коллоидных частиц n к их начальной концентрации n_0 от времени t) и кривой зависимости скорости коагуляции V от концентрации электролита C показан на рисунках 4.10-4.11. На кривой ОАВВ (рис. 4.11) отрезок ОА отвечает периоду *скрытой коагуляции*, при которой золь сохраняет свою устойчивость. В точке А при концентрации электролита C_1 начинается *явная коагуляция*; на участке АВ скорость коагуляции быстро возрастает с ростом концентрации электролита. На участке ВВ скорость коагуляции остается постоянной; это связано с тем, что при концентрации электролита C_2 величина ζ -потенциала становится равной нулю; скорость коагуляции при этом достигает максимального значения.

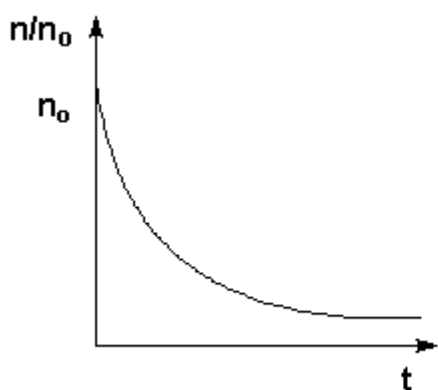


Рис. 4.10 Коагуляционная кривая.

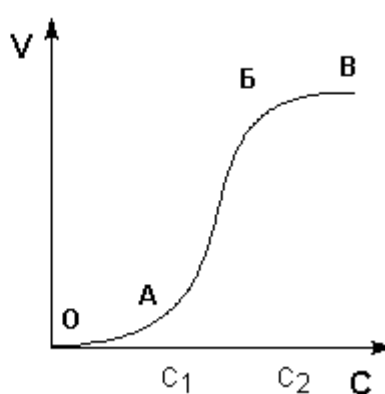


Рис. 4.11 Зависимость скорости коагуляции от концентрации.

Взаимная коагуляция зелей

Коагуляция золя может быть вызвана его взаимодействием с другим золем, частицы которого имеют противоположный заряд. Так, смешение золя гидроксида железа, частицы

которого имеют положительный заряд, с отрицательно заряженным золев сульфида мышьяка приводит к их взаимной коагуляции:



В данном случае коагуляция обусловлена тем, что коллоидные частицы одного вида являются как бы очень крупными многозарядными ионами – коагулянтами для частиц другого вида. Взаимная коагуляция коллоидных систем может наблюдаться и тогда, когда частицы золей имеют одноименный заряд; в этом случае причиной потери устойчивости одного из золей является сильная специфическая адсорбция иона – стабилизатора данной системы поверхностью коллоидных частиц другой системы.

Старение золей и пептизация

Термодинамическая неустойчивость лиофобных коллоидных систем является причиной старения золей – самопроизвольной коагуляции (автокоагуляции) золей. Автокоагуляция золей происходит значительно медленнее, чем коагуляция электролитами; так, золи золота могут сохраняться без видимых изменений десятилетиями. Одной из основных причин старения золей является медленно совершающийся процесс перекристаллизации вещества ядра.

Пептизацией (деагрегацией) называется процесс расщепления коагулировавшего золя (коагулята) на первичные частицы – процесс, противоположный коагуляции. Пептизация возможна лишь тогда, когда структура частиц в коагуляте не изменена по сравнению с первоначальной (т.е. когда еще не произошло полного сращивания частиц и они слабо связаны друг с другом).

Непосредственная пептизация происходит в результате добавления к коагуляту электролита, содержащего потенциалопределяющий ион; в результате его специфической адсорбции на поверхности частиц дисперсной фазы их заряд вновь увеличивается, толщина двойного электрического слоя возрастает. Это приводит к тому, что силы отталкивания между частицами начинают преобладать над силами притяжения; происходит деагрегация – распад образовавшегося ранее агрегата из слипшихся частиц.

2.4 Двойной электрический слой и электрокинетические явления

При рассмотрении строения мицеллы было показано, что на поверхности лиофобных коллоидов образуется двойной электрический слой. Первая *теория строения ДЭС* была развита [Гельмгольцем](#) и [Перреном](#); в их представлении двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, внутренняя обкладка которого находится в твердой фазе, а внешняя – в жидкости параллельно поверхности ядра на расстоянии порядка диаметра иона. Потенциал электрического поля внутри ДЭС ϕ в этом случае линейно уменьшается с увеличением расстояния от поверхности Γ (рис. 12а).

Позднее Гуи и Чепмен предложили другую модель, согласно которой противоионы, благодаря тепловому движению, образуют вблизи твердой поверхности ядра диффузную *ионную атмосферу*. Уменьшение электрического потенциала ДЭС ϕ с увеличением расстояния Γ в этом случае происходит нелинейно (рис. 4.12б).

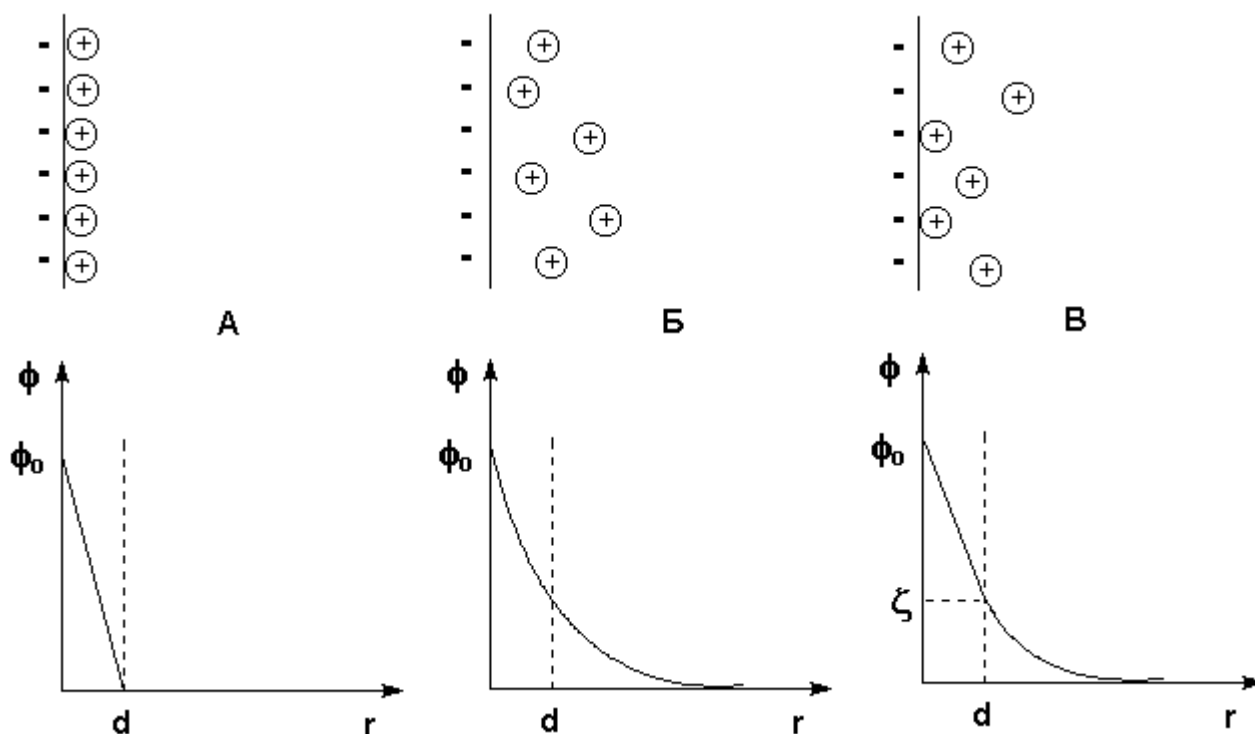


Рис. 12 Строение ДЭС:

а) – по Гельмгольцу и Перрену, б) – по Гуи и Чепмену, в) – по Штерну.

Вверху – схема расположения противоионов, внизу – зависимость потенциала от расстояния

Предложенная [Штерном](#) модель строения ДЭС объединяет ранние модели, учитывая как *адсорбцию* противоионов, так и их *тепловое движение*. Согласно этой модели, являющейся в настоящее время общепринятой, часть противоионов находится на расстояниях порядка диаметра иона от поверхности ядра, образуя т.н. слой Гельмгольца (адсорбционный слой противоионов), а другая часть образует диффузный слой (т.н. слой Гуи). Потенциал диффузной части двойного электрического слоя называют *электрокинетическим потенциалом* (см. рис.12в). Электрокинетический потенциал обычно обозначают греческой буквой ζ (дзета) и называют поэтому дзета-потенциалом. Поскольку ζ -потенциал пропорционален заряду коллоидной частицы, агрегативная устойчивость золя пропорциональна его величине.

Если поместить золь в постоянное электрическое поле, то, как и в растворах электролитов, заряженные частицы будут двигаться к противоположно заряженным электродам: коллоидная частица с адсорбированными на ней противоионами – в одну сторону, противоионы диффузного слоя – в другую. Сила, с которой электрическое поле действует на частицы и, следовательно, скорость движения частиц, очевидно, будет пропорциональна ζ -потенциалу. Движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле называется *электрофорезом*. Явление электрофореза можно наблюдать, поместив в U-образную трубку какой-либо окрашенный золь, поверх которого налит не смешивающийся с золем бесцветный электролит. Если опустить в электролит электроды и наложить разность потенциалов, то граница окрашенного золя в одном из колен трубки будет подниматься, в другом – опускаться (рис.13). Если поместить в U-образную трубку пористую перегородку (например, мелкий кварцевый песок) и заполнить её водой, то при наложении разности потенциалов в одном колене будет наблюдаться подъем уровня

жидкости, в другом – его опускание (рис. 14). Движение дисперсной среды в электрическом поле относительно неподвижной дисперсной фазы (в рассмотренном случае – относительно поверхности пористых тел) называется *электроосмосом*. Явления электрофореза и электроосмоса получили общее название *электрокинетических явлений*.

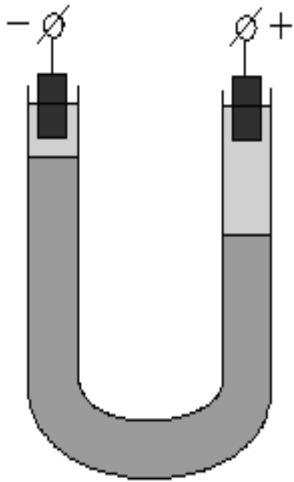


Рис. 4.13 Схема опыта по электрофорезу

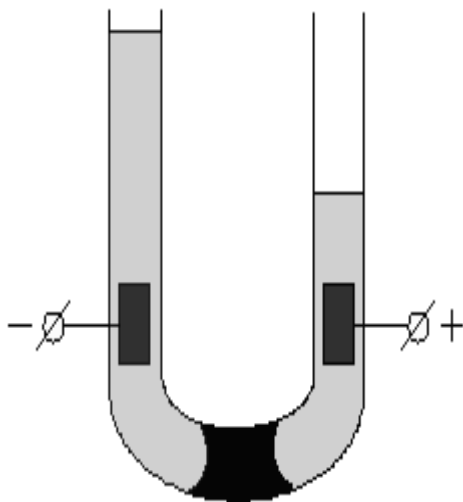


Рис. 4.14 Схема опыта по электроосмосу

Скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе, а также скорость движения дисперсной среды при электроосмосе прямо пропорциональны напряженности электрического поля E и диэлектрической проницаемости дисперсионной среды ϵ и обратно пропорциональны вязкости среды η . Скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе U связана с величиной ζ -потенциала *уравнением Гельмгольца-Смолуховского* (K – постоянная, зависящая от формы частиц дисперсной фазы; для сферических частиц $K = 6$):

$$\zeta = \frac{K\eta U}{\epsilon \cdot E} \quad (.20)$$