КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра химии
и
инженерной экологии в строительстве (ХИЭС)

КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Учебно-методические указания

Казань
2008

Составители: Н.С.Громаков, В.А.Бойчук

УДК 628.1 (075); 54 (075)

Коллоидные растворы: Учебно- методические указания по химии для студентов всех форм обучения /Каз.гос.арх-строит.университет; Сост. Н.С.Громаков, В.А.Бойчук, Казань, 2008, 23с.

Методические указания составлены в соответствии с программой курса химии для нехимических (инженерных) специальностей вузов.

Кратко изложены основные понятия о дисперных системах, принципах их классификации. Рассмотрены особенности высокодисперсного состояния вещества, появление поверхностной энергии, причины агрегативной и кинетической неустойчивости коллоидно диспергированных систем, их свойства. Даны методические рекомендации для практического ознакомления с коллоидной химией.

Ил.1, приложение .

Рецензент дхн, профессор, зав. кафедрой неорганической химии КГУ Улахович Н.А.

©Казанский государственный архитектурно-строительный университет, 2008.

Общие сведения

Все химические вещества существуют в природе преимущественно в составе так называемых ***дисперных систем***, т.е.

многокомпонентных гомо- или гетерофазных смесей различного агрегатного состояния, состоящих из сплошной, непрерывной фазы, называемой *дисперсионной средой*, и прерывистой фазы (частиц различного размера, формы и агрегатного состояния), называемой *дисперсной фазой*.

В природе дисперсные системы чрезвычайно распространены и многообразны. Например, земная атмосфера, природные воды, почва, грунты, различные изделия и материалы и др. относятся к дисперсным системам.

Классификация дисперсных систем.

Существуют различные способы классификации дисперсных систем. В наиболее широком плане дисперсные системы классифицируют по следующим признакам:

1) размеру частиц дисперсной фазы,
2) агрегатному состоянию как частиц дисперсной фазы, так и дисперсионной среды;
3) форме частиц дисперсной фазы,
4) интенсивности межфазового взаимодействия,
5) наличию структурообразования между частицами дисперсной фазы.

1). В зависимости от размера частиц дисперсной фазы дисперсные системы обычно подразделяют на три типа: истинные растворы, коллоидные и грубодисперные системы. Для большей наглядности представим сказанное в виде таблицы 1:

Таблица 1.

Тип системы	Размер частиц	Название	Состояние системы
Молекулярно- и ионно-дисперсные	< 10 Å (10^{-9} м)	истинные растворы	гомогенные
Высокодисперсные	10 – 1000 Å	коллоидные растворы	Ультра и микро-гетерогенные
Грубодисперсные	>1000 Å	взвеси	гетерогенные

Истинные растворы представляют собой однородные смеси, в которых частицами дисперсной фазы являются отдельные молекулы, атомы или ионы с размером не более 10^{-9} м (1нм). Такие частицы не имеют фазовой границы или собственной поверхности

раздела. Образуемые ими дисперсные системы *гомогенны.* Этим они качественно отличаются от гетерогенных систем, поэтому их свойства и закономерности рассматривают отдельно в теме «Растворы», не включая в понятие «дисперсные системы».

В случае высоко- и грубодисперсных систем частицы дисперсной фазы имеют более крупные размеры (10 – 100 нм), чем отдельные атомы, и обладают собственной фазовой поверхностью. Такие системы *гетерогенны.* При этом свойства, закономерности и поведение высокодисперсных систем имеют качественные отличия от грубодисперсных систем и рассматриваются в отдельной теме «Коллоидные растворы».

2) В зависимости от агрегатного состояния дисперсионной среды и дисперсной фазы классификацию дисперсных систем также нагляднее представить в виде таблицы (см. табл.2):

Агрегатное состояние будем обозначать буквами: Т - твёрдое (кристаллическое), Ж - жидкость, Г - газ. Дисперсионную среду - индексом 1, а дисперсную фазу – индексом 2.

Таблица 2.

Фазовое состояние системы	Условное обозначение и примеры			Тип дисперсной системы
Газообразное	$Г_1 – Г_2$ *	$Г_1 – Ж_2$ туман,облака	$Г_1 – Т_2$ дым, пыль	Аэрозоли
Жидкое	$Ж_1 – Г_2$ жидкие пены	$Ж_1 – Ж_2$ эмульсии	$Ж_1 – Т_2$ суспензии, взвеси	Лиозоли
Твёрдое	$Т_1 – Г_2$ твердые пены	$Т_1 – Ж_2$ жемчуг, опал	$Т_1 – Т_2$ сплавы	Солиозоли

* - В нормальных условиях гомогенны, гетерогенность возможна только при очень низких температурах или высоких давлениях.

3). Форма частиц дисперсной фазы (или топология) может быть разнообразной. Наиболее удобный способ классификации связан с делением на а) *линейные* частицы, вытянутые в одном измерении; б) *плоские* или пластинчатые, имеющие два измерения; и в) *объёмные*, когда частицы имеют все три пространственные измерения примерно в равной степени.

4). В зависимости от интенсивности межфазового взаимодействия выделяют два типа систем: а) с интенсивным межфазовым

взаимодействием (например, когда поверхность твёрдых частиц смачивается жидкой дисперсионной средой - *лиофильность*), и б) с его отсутствием (например, когда поверхность твёрдых частиц не смачивается жидкой дисперсионной средой – *лиофобность*).

5). В зависимости от отсутствия или наличия взаимодействия между частицами дисперсной фазы (структурообразования) в дисперных системах различают два случая.

Первый, когда частицы дисперсной фазы распределены в дисперсионной среде без непосредственного контакта друг с другом – свободнодисперсные системы. Высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, обладающие текучестью, называют *коллоидными растворами* или *золями*. Исторически первыми название «**золь**» получили ультрамикрогетерогенные системы с частицами размером 1–100 нм, диспергированными в жидкой среде.

Второй, когда частицы дисперсной фазы контактируют друг с другом с образованием тех или иных пространственных структур – связаннодисперсные системы. Состояние коллоидных растворов, утративших текучесть в результате возникновения в них внутренних структур, называют «**гель**» (от латинского gelate-замерзать) или студнями. Процесс структурообразования называют гелеобразованием (желатинированием, желатинизацией или студнеобразованием).

Свободная поверхностная энергия и устойчивость дисперсных систем.

Для высокодисперсных систем характерно наличие значительной удельной поверхности дисперсной фазы ($S_{уд}$) и интенсивного физико-химического взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой на границе раздела фаз.

Свойства вещества на межфазовой поверхности отличаются от свойств внутри фазы. Внутри фазы молекулы или другие структурные единицы вещества равномерно окружены такими же частицами и их взаимодействие между собой взаимно скомпенсировано во всех направлениях, за счёт этого каждая молекула достигает определённого минимума энергии и находится как бы на дне «потенциальной ямы». На поверхности же фазы окружение частично меняется. Со стороны окружающей среды это взаимодействие не скомпенсировано, так как там присутствуют иные вещества или иного агрегатного состояния. Это приводит к появлению так называемой *поверхностной энергии*, величину которой можно представить как произведение её удельного значения (σ) на суммарную поверхность раздела (S). Наличие этого избытка поверхностной энергии ($\sigma \bullet S$) является характерной особенностью высокодисперс-

ных систем и определяет ряд присущих им свойств, таких как электрические, поверхностные явления и др.

Из термодинамики известно, что все самопроизвольные процессы протекают в направлении уменьшения свободной энергии. Аналогично происходят процессы и на поверхности раздела фаз (самопроизвольно в стремлении к уменьшению запаса свободной поверхностной энергии). Поэтому в таких системах $\sigma \bullet S \rightarrow min$. Вследствие этого высокодисперсные системы принципиально являются термодинамически неустойчивыми. В чём проявляется их неустойчивость? Возможны два случая.

Первый имеет место при $\sigma = const$, т.е. когда природа веществ на границе раздела фаз не изменяется. В этом случае стремление к уменьшению свободной поверхностной энергии реализуется за счёт уменьшения суммарной поверхности раздела $S \rightarrow min$. Это происходит путём слияния, слипания и укрупнения дисперсных частиц с уменьшением степени их дисперсности, что приводит в итоге к разрушению дисперсной системы. Поэтому способность дисперсных систем сохранять присущую им степень дисперсности называется *агрегативной устойчивостью*. В этой связи агрегативно устойчивы грубодисперсные и молекулярные системы. У первых поверхность раздела фаз очень мала ($S \rightarrow 0$), а у вторых отсутствует ($S=0$). Агрегативно неустойчивы высокодисперсные системы, у которых S может быть очень большой и достигать десятков или даже сотен квадратных метров на один грамм дисперсной фазы. Их самопроизвольное разрушение называется *коагуляцией*.

Второй путь снижения свободной поверхностной энергии дисперсных систем имеет место при сохранении постоянной степени дисперсности $S=const$. В этом случае происходит изменение природы веществ на поверхности раздела фаз за счёт поглощения (сорбции) из окружающей среды тех веществ, сорбция которых сопровождается более ощутимым уменьшением удельной поверхностной энергии $\sigma \rightarrow min$. В силу указанных выше причин эта способность также проявляется наиболее заметно у высокодисперсных систем и носит название *поверхностных явлений.*

Кроме этого, разрушение дисперсных систем возможно и без изменения степени дисперсности, например, в результате осаждения из дисперсионной среды относительно более тяжёлых частиц. Способность дисперсных систем сохранять одинаковой концентрацию дисперсных частиц по всему объёму называется *кинетической устойчивостью*. В этом плане наиболее устойчивы истинные растворы, наименее – грубодисперсные системы (взвеси). Высокодисперсные системы занимают промежуточное положение, а при правильном хранении могут существовать длительное время. Из-

вестно, что коллоидный раствор частиц золота, приготовленный ещё М.Фарадеем, не потерял устойчивости до нашего времени.

Таким образом, высокодисперсное состояние вещества – это качественно особая форма его существования, с присущими ей специфическими свойствами и отличиями. Закономерности её изучает коллоидная химия. Термин коллоиды был введен в 1861 г. английским химиком Томасом Грэмом, изучавшим поведение белковых растворов, и означает в переводе с греческого клееподобные. В настоящее время название коллоиды, как и коллоидная химия не отражает полностью природу и особенности высокодисперсного состояния и высокодисперсных систем, но в силу сложившихся традиций продолжает использоваться и остаётся общепринятым.

КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Образование высокодисперсных систем.

В общем случае получение высокодисперсных систем возможно двумя принципиально различными способами:

1) диспергированием или измельчением крупных частиц до размера коллоидных и
2) конденсацией, т.е. укрупнением, соединением отдельных атомов, ионов или молекул до частиц коллоидного размера.

При этом обязательным условием образования дисперсных систем является *взаимная нерастворимость* дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Внутренняя структура коллоидных частиц

Частицы коллоидных размеров (10-1000Å) могут иметь различную внутреннюю структуру. Можно выделить три типа внутренней структуры коллоидных частиц: *суспензоиды, молекулярные и мицеллярные коллоиды.*

1.Суспензоиды

(лиофобные или необратимые коллоиды**)**

Коллоидные частицы этого типа по своей внутренней структуре ничем не отличаются от структуры соответствующих им компактных веществ, таких, например, как металлы, их оксиды, гидроксиды, сульфиды или другие соли и соединения.

Лиофобными их называют потому, что особые свойства коллоидных растворов этого типа обусловлены очень слабым взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Необратимыми их называют потому, что осадки, остающиеся после выпаривания таких коллоидных растворов, не образуют вновь золя (коллоидного раствора) при контакте с дисперсионной средой.

Строение коллоидных частиц суспензоидов.

При рассмотрении строения коллоидных частиц следует отметить, что в разной литературе оно даётся неодинаково. С методической точки зрения наиболее удобен предложенный ниже способ, которого мы будем придерживаться при дальнейшем изложении. Для этого целесообразнее начать со следующего примера.

Как известно, при взаимодействии водных растворов нитрата серебра $AgNO_3$ и иодида калия KI в количествах близких к стехиометрическому выпадает осадок AgI. Уравнение этой реакции можно записать в следующем виде:

$$mAgNO_3 + mKI = mAgI\downarrow + mKNO_3$$

где m - число молей соответствующее эквивалентному количеству компонентов (обычно при равенстве стехиометрических коэффициентов типа m их взаимно сокращают).

Если же один из этих реагентов взять в избытке (обозначим как m+n, где n - число молей реагента взятого в избытке), то выпадения осадка не происходит. Причина заключается в том, что в процессе зарождения и формирования кристаллов иодида серебра один из компонентов, необходимых для дальнейшего построения кристаллической решетки AgI, быстро заканчивается и рост кристалликов прекращается. Кристаллики AgI, образующиеся в этих условиях, не успевают достичь размеров, необходимых для осаждения, и удерживаются в растворе во взвешенном состоянии. Химическая реакция в этих случаях протекает точно также как и при эквивалентном соотношении компонентов, но с учётом избытка одного из реагентов её уравнение можно представить следующим образом:

При избытке KI

$$mAgNO_3 + (m+n)KI = \{[mAgI]\ nI^-\ \underline{(n-x)K^+}\}^{-x}\ \underline{xK^+} + mKNO_3$$

При избытке $AgNO_3$

$$(m+n)AgNO_3 + mKI = \{[mAgI]\ nAg^+\ \underline{(n-x)NO_3^-}\}^{+x}\ \underline{xNO_3^-} + mKNO_3$$

где [ядро] ПОИ (потенциал-определяющие ионы) противоионы

{[ядро] адсорбционный слой } диффузный слой

{ коллоидная частица } диффузный слой

|----------мицелла----------|

При этом сформировавшиеся кристаллики AgI имеют размеры коллоидных частиц и образуют их нейтральное *ядро*. Одновре-

менно ионы, оказавшиеся в растворе в избытке, в стремлении продолжить рост кристаллической решётки закрепляются (адсорбируются) на её поверхности в соответствующих позициях (узлах кристаллической решётки), придавая частице соответствующий электрический заряд. Их называют *потенциалопределяющими ионами*.

Роль потенциалопределяющих могут играть также и другие ионы, что отражает правило Фаянса.

> ***На поверхности ядра лиофобной мицеллы адсорбируются преимущественно те ионы, которые имеют с ядром общие химические элементы или обладают изоморфизмом с кристаллической решеткой ядра.***

Поскольку все частицы формируются в одинаковых условиях, то и заряжаются *одинаково*. Это не даёт им возможности слипаться при столкновениях и, образуя более крупные агрегаты, выпадать в осадок. Заряженная таким образом поверхность частиц притягивает из раствора *противоионы*. Поскольку тех ионов, что необходимы для построения кристаллической решетки, в растворе не осталось, то притягиваются любые имеющиеся противоионы. При этом в силу их не идентичности кристаллической решётке полной нейтрализации заряда на поверхности не происходит. Только часть ($n - x$) из числа противоионов удерживается непосредственно около поверхности частицы и вместе с потенциалопределяющими ионами образуют неподвижный так называемый *адсорбционный слой.* Остальная же часть (x) противоионов, не удерживаемая поверхностью, остаётся в растворе и в результате теплового движения окружающей жидкости и диффузии стремится равномерно распределиться в нём, образуя подвижный *диффузный слой*.

Все вместе они образуют *мицеллу*. За пределами диффузного слоя заряд мицеллы нейтральный.

Схематично строение мицеллы можно представить с помощью следующего рисунка (см. рис.1).

На границе раздела твёрдой и жидкой фаз за счёт избирательной сорбции ионов возникает двойной электрический слой (ДЭС), состоящий из тонкой адсорбционной (неподвижной) части и протяжённой диффузной (подвижной) части. Между фазами возникает разность электрических потенциалов. Максимальная разность потенциалов между всеми ионами называется электроповерхностным или *термодинамическим потенциалом*. При этом на границе подвижного и неподвижного слоёв мицеллы (граница скольжения) также имеется разность электрических потенциалов, называемая *электрокинетическим или ξ(дзета)- потенциалом*. Это означает, что в коллоидных растворах заряжены не только коллоидные частицы, но и дисперсионная среда. Всё это обуславливает проявле-

ние коллоидными растворами, присущей им специфики в виде электрических свойств и агрегативной устойчивости.

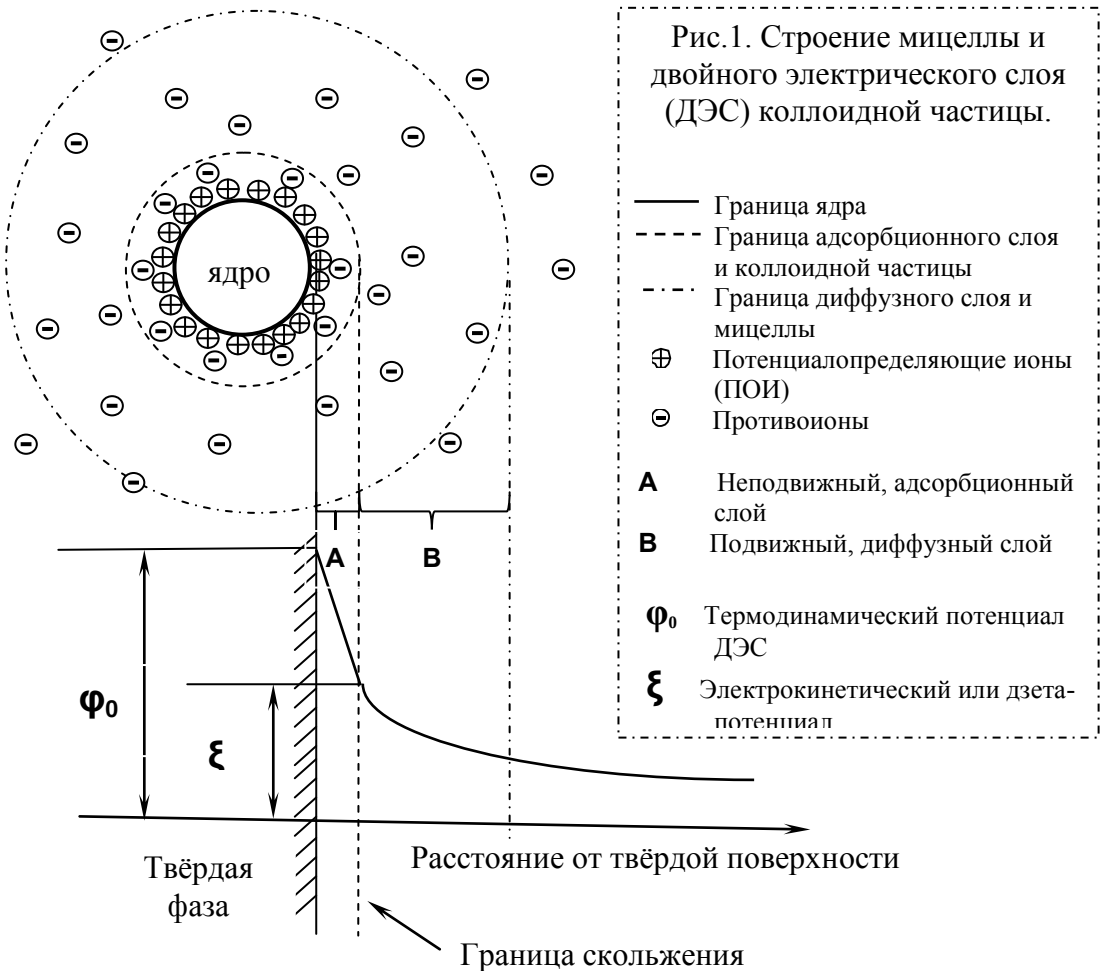

Рис.1. Строение мицеллы и двойного электрического слоя (ДЭС) коллоидной частицы.

Наличие электрического заряда у частиц дисперсной фазы приводит к их значительной гидратации (полярные молекулы воды определённым образом ориентируются относительно заряженных частиц и вступают с ними во взаимодействие). Гидратная оболочка заметно снижает поверхностную энергию дисперсной фазы и тем самым уменьшает стремление частиц к укрупнению. Гидратная оболочка приводит также к разобщению (дезагрегации) коллоидных частиц в растворе, что повышает агрегативную устойчивость, а иногда даже обеспечивает сохранение коллоидной степени дисперсности. Поскольку поверхность ядра лиофобна, то сама она и сорбирующиеся на ней ионы (ПОИ) содержат незначительное количество воды. Сольватированы лишь противоионы, и главным образом, диффузного слоя. С учётом сказанного строение мицеллы правильнее показывать, например, следующим образом:

$$\left\{[mAgI]\ nI^{-}\ (n\text{-}x)K^{+}\ yH_2O\right\}^{-x}\ xK^{+}\ zH_2O$$

В редких случаях суспензоиды могут быть лиофильными. Например, при образовании золей кремниевой кислоты по схеме:

$$Na_2SiO_3 + HCl = H_2SiO_3\downarrow + NaCl$$

Строение мицеллы такого лиофильного золя можно представить следующей формулой:

$$\{[mSiO_2 \cdot jH_2O]\ nSiO_3^{2-} \cdot 2(n-x)H^+ \cdot yH_2O\}^{2x-}\ 2xH^+ \cdot zH_2O.$$

В отличие от лиофобных у лиофильных золей, не только диффузный слой, но и само ядро, и адсорбционный слой частицы содержат достаточно большое количество воды, а потому их поверхность хорошо смачивается водой.

2.Молекулярные коллоиды.

(обратимые и лиофильные)

Коллоидные растворы этого типа образуют природные и синтетические высокомолекулярные соединения (ВМС) с молекулярной массой от десяти-пятнадцати тысяч до нескольких миллионов атомных единиц массы. Очень разбавленные растворы этих веществ гомогенны, т.е. являются истинными и подчиняются законам разбавленных растворов. Вместе с тем в зависимости от типа растворителя и химического строения отдельные макромолекулы способны сворачиваться в клубки–глобулы, которые по размерам сравнимы с коллоидными частицами. С повышением концентрации отдельные макромолекулы начинают взаимодействовать друг с другом с образованием надмолекулярных структур полимеров и свойства таких растворов всё больше отличаются от свойств растворов низкомолекулярных веществ.

Другой отличительной особенностью растворов молекулярных коллоидов является *обратимость*, то есть способность осадков, образовавшихся после удаления растворителя, вновь самопроизвольно переходить в раствор при добавлении новой порции растворителя.

Имеет свои характерные особенности и растворение полимеров. Оно проходит через стадию *набухания*. В зависимости от природы полимеров набухание может быть *ограниченным и неограниченным.* Ограниченно набухают так называемые сшитые полимеры, у которых отдельные макромолекулы имеют поперечные связи. Несшитые (линейные или разветвлённые) полимеры после предварительного набухания растворяются.

3.Мицеллярные или ассоциативные коллоиды.

Коллоидные растворы данного типа (раньше их называли ещё полуколлоиды) образуют вещества с так называемой дифильной природой, содержащие в своём составе как неполярные, так и полярные (ионогенные) фрагменты. Такой природой обладают мыла, синтетические моющие вещества и другие поверхностно-активные вещества ПАВ. Обладая одновременно хорошей растворимостью в воде и многих органических растворителях, они при небольшой концентрации образуют истинные молекулярные растворы. Свойства таких растворов подчиняются законам истинных растворов.

С увеличением концентрации отдельные молекулы этих веществ начинают ассоциировать друг с другом с образованием сферических агрегатов или мицелл, размеры, которых соответствуют размерам коллоидных частиц. В зависимости от характера дисперсионной среды они могут ориентироваться вовне либо полярными, либо неполярными участками. В этих случаях возникает не молекулярный, а мицеллярный раствор или золь. При очень большой концентрации и небольшом количестве дисперсионной среды вместо сферических агрегатов образуются пластинчатые. Наиболее типичным примером образования таких агрегатов являются жидкие пены, характерные для очень тонких плёнок жидкости.

СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Как уже отмечалось выше, коллоидно-диспергированные системы обладают рядом специфических свойств. Основными из них являются оптические, электрические, молекулярно-кинетические, реологические свойства, а также поверхностные явления, обусловленные их способностью поглощать или сорбировать другие вещества. Ниже приводится краткая характеристика некоторых из этих свойств, а с более подробным изложением можно ознакомиться в отдельном методическом пособии или соответствующих учебниках. Главная цель на данном этапе – освоить основные представления о коллоидно-дисперсном состоянии вещества и его особенностях.

Оптические свойства коллоидных растворов

Оптические свойства коллоидных растворов основаны на их способности рассеивать и поглощать (абсорбировать) световые лучи, что связано с определённым соотношением размеров дисперсных частиц и длиной световой волны. В истинных растворах свет не рассеивается, они являются оптическими пустыми. Так, например, если освещать истинный раствор сбоку, поместив его на тёмном фоне, то путь проходящего светового луча невидим, рас-

твор (фон) останется тёмным. Отметим, что в этом случае длина волны видимого света (400-760 нм) значительно превышает размеры отдельных атомов, ионов или молекул (не более 1нм). Коллоидные же растворы оптически активны, если подобным образом освещать коллоидный раствор, то путь проходящего светового луча становится видимым в виде освещённого расширяющегося конуса. Впервые это явление наблюдали М.В.Ломоносов, М.Фарадей и Тиндаль, именем последнего оно и было названо, получив название конус (или эффект) Тиндаля. Коллоидные частицы, с одной стороны, также имеют небольшие размеры. Настолько, что невидимы не только невооружённым глазом, но и в обычный микроскоп. С другой стороны, они заметно крупнее (1-100нм) отдельных молекул. Подобная оптическая активность коллоидных растворов связана с дифракционным рассеянием или опалесценцией света коллоидными частицами. При этом световые лучи рассеиваются коллоидными частицами равномерно во все стороны, а эффект освещённости создают световые лучи, рассеянные в сторону наблюдателя. Было установлено, что наиболее сильно рассеивают свет частицы с размерами порядка $^1/_3$ - $^1/_4$ длины световой волны. Изучение интенсивности проходящего и рассеянного света в различных системах показало, что рассеяние увеличивается с ростом размера частиц (до определённого предела) и уменьшением длины волны падающего света. Поэтому за счёт неодинакового рассеяния более коротких (красных) и более длинных (синих) волн видимой части солнечного излучения многие коллоидные растворы имеют яркую цветовую окраску.

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов

Молекулярно-кинетическими называют свойства, обусловленные хаотическим тепловым движением частиц, образующих те или иные системы. К молекулярно-кинетическим свойствам дисперсных систем относятся броуновское движение, диффузия, осмос и седиментация.

Броуновское движение – это беспорядочное движение коллоидных частиц. Впервые обнаружено в 1827 г. шотландским ботаником Р.Броуном, наблюдавшим под микроскопом непрерывные колебательные движения пыльцы растений в её взвеси в воде. Причиной этого видимого движения является непрерывное, невидимое даже в микроскоп, хаотическое тепловое движение молекул дисперсионной среды, непрерывно сталкивающихся с коллоидными частицами. Интенсивность броуновского движения тем больше, чем менее скомпенсированы удары, которые получает одновременно частица со стороны молекул среды; она возрастает с повы-

шением температуры, уменьшением размеров частиц и вязкости среды. (Для частиц крупнее 1-3 мкм броуновское движение прекращается.)

Для коллоидных частиц, обладающих тепловым движением, присущи также явления диффузии и осмоса. *Диффузия* – это самопроизвольный процесс перемещения вещества, приводящий к выравниванию его концентрации. Скорость диффузии при постоянных температуре и вязкости среды зависит от величины и формы частиц. *Осмос* – это односторонняя диффузия вещества через полупроницаемую мембрану. Характерным признаком, отличающим коллоидные системы от истинных растворов низкомолекулярных веществ, является очень медленная скорость диффузии и низкое осмотическое давление.

Кроме этого, в коллоидных системах, вопреки диффузии и тепловому движению, наблюдается своеобразное распределение коллоидных частиц по высоте. В нижних слоях раствора концентрация дисперсных частиц может быть существенно выше, чем в верхних. Связано это с их перемещением под действием гравитационного поля. Наиболее заметно это явление имеет место в грубодисперсных системах и наблюдается даже в небольших объёмах в виде осаждения (*седиментации*) относительно более крупных и тяжёлых частиц под действием силы тяжести. Такие системы кинетически (седиментационно) неустойчивы. В истинных растворах низкомолекулярных веществ седиментация совершенно ничтожна и проявляется только в очень больших объёмах, например, изменение атмосферного давления с высотой. Коллоидные системы (золи) занимают в этом ряду промежуточное положение, но, так как размеры коллоидных частиц очень малы, то коллоидные системы, также как истинные растворы, являются кинетически (седиментационно) устойчивыми, т.е. в них не происходит осаждения дисперсной фазы. Но с течением времени в зависимости от соотношения плотностей частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды коллоидные частицы определённым образом распределяются в объёме дисперсионной среды, и при неизменных внешних условиях такое распределение сохраняется постоянным: более тяжёлые частицы оказываются в нижней части сосуда, более лёгкие концентрируются в верхних слоях. Такое распределение частиц называется *перреновским седиментационным равновесием*.

Электрические свойства коллоидных растворов

Электрические свойства коллоидных растворов или *электрокинетические явления* обусловлены наличием электрического заряда, как у коллоидных частиц, так и у дисперсионной среды. Это

приводит к тому, что при наличии внешней разности электрических потенциалов происходит направленное перемещение заряженных коллоидных частиц и самой дисперсионной среды. В первом случае явление называется *электрофорезом*, а во втором – *электроосмосом*. Возможно, также, и самопроизвольное возникновение разности потенциалов в объёме коллоидного раствора в результате частичного оседания более тяжёлых и одноимённо заряженных коллоидных частиц. Возникающий в таких случаях скачок электрического потенциала между придонными и более высокими слоями жидкости называется *потенциалом оседания*. При течении коллоидных растворов через тонкие капилляры разность потенциалов может возникать и за счёт избирательной сорбции поверхностью капилляров частиц с определённым электрическим зарядом. Это – *потенциал течения*.

КОАГУЛЯЦИЯ

КОАГУЛЯЦИЯ (от лат. coagulum –сгусток) – слипание коллоидных частиц с образованием более или менее крупных агрегатов. Коагуляция – проявление термодинамической неустойчивости дисперсных систем. Процесс укрупнения коллоидных частиц связан с потерей агрегативной устойчивости и приводит к потере ими кинетической устойчивости, которая выражается в образовании осадка. Коагуляция в разбавленных системах приводит к образованию хлопьев, выпадающих в осадок (или всплывающих), тогда как в концентрированных системах может также привести к возникновению сплошной пространственной структуры – геля. В ряде случаев свежий коагулят под влиянием механического воздействия (напр., перемешивания) или образования адсорбционных слоёв при добавлении некоторых веществ (пептизаторов) способен к обратному переходу в состояние золя. Это явление называется *пептизацией*.

Коагуляцию вызывают различные воздействия: добавление различных веществ – коагулянтов (электролитов или неэлектролитов), длительный диализ, электрофорез, повышение температуры, действие света и др. высокочастотных электромагнитных колебаний, а также ультразвуковых колебаний, встряхивание и перемешивание. Гидрозоли могут коагулировать при взбалтывании с неполярными жидкостями (напр., бензин), частицы при этом собираются на границе раздела жидкостей. В аэрозолях (дымах и туманах) частицы несут на своей поверхности очень малые заряды или вовсе не заряжены, из-за чего в аэрозолях всегда идет самопроизвольная коагуляция. В промышленных условиях коагуляция дымов и др. аэрозолей производится путем фильтрации их через пористые материалы или с помощью электрических полей с высоким градиентом потенциала (электрофильтр Коттреля и др.). В практике очистки природных и сточных вод от коллоидов чаще применя-

ется химический метод коагулирования, основанный на введении в систему электролита.

Наиболее изучена коагуляция, вызываемая электролитами. Коагулирующее действие электролитов связано со сжатием двойного электрического слоя на поверхности дисперсных частиц (уменьшением дзета-потенциала) и одновременным снижением лиофильности их поверхности. Наименьшая концентрация электролита, вызывающая коагуляцию за определённый (обычно короткий) промежуток времени, называется *порогом коагуляции* (γ). Для различных электролитов величины порогов коагуляции могут сильно варьировать. Теоретически показано, что отношения порогов коагуляции у одно-, двух- и трёх-зарядных ионов при прочих равных условиях обратно пропорциональны шестой степени величины заряда. В среднем можно считать, что концентрации электролитов, соответствующие порогу коагуляции, с однозарядными ионами в 60 раз выше, чем с ионами двухзарядными, и приблизительно в 750 раз выше, чем с ионами трехзарядными (правило Шульца и Гарди).

Коагуляции препятствуют электрический заряд частиц (электрический фактор устойчивости) и сольватация их поверхности (молекулярно - сольватационный фактор), а иногда – адсорбция на ней молекул поверхностно-активных и высокомолекулярных веществ - стабилизаторов (структурно-механический). Для коллоидных систем это явление получило название коллоидной защиты, которая обусловлена образованием *структурно-механического* барьера на поверхности частиц. Добавление высокомолекулярных веществ к лиофобным золям может привести иногда и к уменьшению устойчивости по отношению к электролитам (*сенсибилизация*) и даже к коагуляции. Снижение величины электрического заряда (или дзета-потенциала) коллоидных частиц и их сольватации (обычно изменения электрических свойств и сольватации поверхности частиц происходят одновременно) вызывает коагуляцию.

Коагуляция очень распространена в природных и техногенных дисперсных системах. Она играет важную роль в геологических и почвенных процессах, в биологических и метеорологических явлениях. Явления коагуляции представляют интерес в связи с вопросами агрегативной устойчивости многих дисперсных систем, напр. почв, коллоидных растворов, суспензий различных веществ и в том числе продуктов питания и лекарственных веществ. Коагуляцию широко применяют в разнообразных технологических процессах (напр., деэмульгирование нефти, очистка питьевой воды и воздуха с целью освобождения от взвешенных частиц и бактерий).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Характерные особенности коллоидных систем и отличие их от истинных растворов.
2. Почему коллоидные растворы относятся к гетерогенным системам? Приведите мотивированные объяснения. Всегда ли они справедливы?
3. Почему коллоидно-дисперсные системы являются термодинамически неустойчивыми? В каких случаях это справедливо?
4. Объясните причины возникновения свободной поверхностной энергии на границе раздела фаз.
5. Обсудите факторы, обуславливающие устойчивость коллоидных систем.
6. В чем отличие кинетической и агрегативной устойчивости коллоидно-дисперсных систем?
7. Почему агрегативная устойчивость гидрофильных золей выше, чем гидрофобных? Рассмотрите влияние всех факторов устойчивости.
8. Что такое адсорбция и абсорбция? Где эти явления используются?
9. Конденсационные способы получения коллоидных растворов. Примеры.
10. Почему и при каких условиях ядра коллоидных частиц прекращают свой рост, не достигнув размеров, достаточных для осаждения.
11. Укажите пути и условия образования заряда на поверхности коллоидной частицы.
12. При каких условиях коллоидные частицы не образуют агрегатов?
13. Что такое коагуляция? Факторы, вызывающие коагуляцию золей.
14. Что такое порог коагуляции? Зависит ли порог коагуляции от величины заряда иона электролита?
15. Действием, каких факторов вызвано структурообразование в дисперсных системах? Чем оно вызвано?
16. Какие силы (и связи) ответственны за структурообразование в дисперсных системах? Дайте мотивированный ответ.
17. Обсудите факторы, препятствующие протеканию процессов коагуляции.
18. Объясните явление тиксотропии. Привести примеры.
19. Обсудите факторы, способствующие протеканию процессов пептизации.
20. Чем вызвано броуновское движение? От каких факторов оно зависит?
21. Перечислите и дайте мотивированное объяснение факторам, препятствующим процессам седиментации частиц.

22. Осаждая золото из его водного раствора особым образом, можно получить чрезвычайно-мелкие его частицы. Хотя плотность золота (19,3 г/см^3) намного выше плотности среды (1г/см^3), такой золь сохраняет устойчивость неограниченно долго. Почему? Дайте мотивированный ответ.
23. Что такое электрофорез и где это явление используется?
24. Какими особенностями коллоидных растворов обусловлены их оптические свойства: светорассеяние, опалесценция, окраска.
25. Дайте мотивированное объяснение: как влияет эффект Тиндаля на кинетическую устойчивость коллоидных растворов?
26. Почему морская вода, как правило, прозрачнее речной? Дайте мотивированное объяснение.
27. Как влияет число Авогадро на оптические свойства коллоидных растворов? Дайте мотивированное объяснение.
28. Характерные особенности лиофильных коллоидов.
29. Что представляет собой ПАВ? Их действие. Примеры.
30. Особенности строения ассоциативных (мицеллярных) коллоидов. Привести примеры.
31. Напишите формулу коллоидной частицы и мицеллы золя, полученного при постепенном приливании к 50мл 0,001н раствора $ZnSO_4$ 50мл 0,0001н раствора $(NH_4)_2S$.
32. Напишите формулу мицеллы золя бромида серебра, полученного при взаимодействии разбавленного раствора бромида калия с избытком раствора нитрата серебра.
33. Напишите формулу коллоидной частицы и мицеллы золя, полученного при постепенном приливании к 10мл 0,001н раствора $MnSO_4$ 30мл 0,0001н раствора NaOH.
34. Напишите формулу коллоидной частицы и мицеллы золя, полученного при постепенном приливании к 50мл 0,001н раствора Na_2S 30мл 0,0001н раствора $FeCl_2$.
35. При пептизации свежеполученного осадка гидроксида железа (+3) небольшим количеством раствора соляной кислоты реакция протекает по схеме: $Fe(OH)_3 + HCl \rightarrow FeOCl + 2H_2O$
    При электролизе гранулы полученного коллоидного золя перемещаются к катоду. Напишите формулу мицеллы золя гидроксида железа (+3).
36. Напишите формулу мицеллы золя сульфата бария, полученного при взаимодействии 10мл 0,0001н раствора хлорида бария и 10мл 0,001н раствора серной кислоты.
37. Напишите формулу коллоидной частицы и мицеллы золя, полученного при постепенном приливании 20мл 0,001н раствора $CdCl_2$ к 50мл 0,0001н раствора H_2S.
38. Какой объем 0,005н раствора нитрата серебра нужно прибавить к 25мл 0,0016н раствора хлорида калия, чтобы получить

отрицательный золь хлорида серебра? Напишите формулу мицеллы золя.

39. Напишите формулу мицеллы золя турнбулевой сини, полученного при взаимодействии раствора сульфата железа (+2) с избытком красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$.
40. Напишите формулу мицеллы золя серы, полученного в результате осторожного окисления водного раствора сероводорода молекулярным кислородом.
41. Напишите формулу мицеллы золя кремниевой кислоты, полученного при взаимодействии разбавленного раствора силиката натрия с соляной кислотой.
42. При пептизации свежеполученного осадка (геля) оловянной кислоты небольшим количеством раствора соляной кислоты идет реакция: $H_2SnO_3+2HCl \rightarrow SnOCl_2+2H_2O$
    Электрофорезом установлено, что гранулы полученного золя оловянной кислоты перемещаются к отрицательному полюсу. Напишите схему строения мицеллы оловянной кислоты.
43. Напишите формулу мицеллы золя гидроксида алюминия, полученного в результате гидролиза хлорида алюминия.
44. Напишите формулу мицеллы золя турнбулевой сини, полученного при взаимодействии разбавленного раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$ с избытком раствора сульфата железа (+2).
45. Напишите формулу мицеллы золя хлорида серебра, полученного при взаимодействии разбавленного раствора хлорида калия с избытком раствора нитрата серебра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение золя гидроксида железа (+3) с помощью реакции гидролиза.

В колбе или стаканчике ёмкостью 50-100мл нагрейте до кипения 30-50мл дистиллированной воды. В кипящую воду медленно по каплям с помощью пипетки добавьте двухпроцентный или концентрированный раствор хлорида железа (+3) до получения прозрачного без хлопьев (коллоидного) раствора цвета крепкого чая

После охлаждения раствора определите экспериментально знак заряда коллоидных частиц полученного золя с помощью капиллярного анализа (* см. стр. 23). Для этого нанесите на небольшой листок фильтровальной бумаги одну каплю охлаждённого коллоидного раствора и по распределению окраски пятна сделайте вывод.

Охлаждённый раствор разделите на две пробирки. В одну пробирку добавьте несколько капель раствора фосфата натрия, а в другую несколько капель раствора хлорида натрия. Наблюдайте, в каком случае коагуляция происходит быстрее, и объясните причину.

Тщательно вымойте лабораторную посуду.

Напишите уравнение реакции гидролиза хлорида железа(+3), учитывая, что нагревание способствует усилению гидролиза и смещает равновесие в этой реакции до конца. Напишите формулу мицеллы золя гидроксида железа(+3) и сравните заряд коллоидных частиц с зарядом, определённым экспериментально. При составлении формулы мицеллы используйте в качестве потенциал образующих ионов FeO^+, а противоионов Cl^-.

2. Получение золя диоксида марганца с помощью окислительно-восстановительной реакции.

В колбу ёмкостью 50–100мл налейте 30мл дистиллированной воды и добавьте к ней с помощью пипетки 15-20 капель 1,5%-ного раствора перманганата калия. Далее медленно при постоянном взбалтывании прибавляйте по каплям разбавленный раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ только до появления коричневой окраски раствора. Выпадение осадка коричневого цвета будет означать разрушение коллоидного золя.

Определите экспериментально знак заряда коллоидных частиц полученного золя с помощью капиллярного анализа (*см. стр.23). Для этого нанесите на небольшой листок фильтровальной бумаги одну каплю полученного коллоидного раствора и по характеру распределения окраски сделайте вывод.

Полученный коллоидный раствор разделите на две пробирки. В одну пробирку добавьте несколько капель раствора хлорида натрия, а в другую несколько капель раствора хлорида алюминия. Наблюдайте, в каком случае коагуляция происходит быстрее, и объясните причину.

Тщательно вымойте за собой лабораторную посуду.

Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции и формулу мицеллы золя диоксида марганца, учитывая, что в системе должен оставаться избыток перманганата калия. Сравните заряд коллоидных частиц с зарядом, определённым экспериментально.

3. Получение золя берлинской лазури реакцией обмена.

а) В чистую колбу ёмкостью 100мл налейте сначала 50мл дистиллированной воды, затем добавьте из одной пипетки 15 капель

0,005М раствора хлорида железа (+3), а из другой - 5 капель раствора гексацианоферрата(+2) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ той же концентрации. Тщательно перемешайте содержимое, отметьте цвет полученного коллоидного раствора и определите заряд коллоидных частиц с помощью капиллярного анализа (*см. стр.23). Для этого нанесите на небольшой листок фильтровальной бумаги одну каплю полученного коллоидного раствора и по характеру распределения окраски сделайте вывод.

Прилейте к полученному коллоидному раствору такой же объём коллоидного раствора, полученного в работе 3б. Что наблюдается? Чем объясняется взаимная коагуляция этих золей?

Тщательно помойте за собой лабораторную посуду.

Напишите уравнение реакции ионного обмена, учитывая, что берлинская лазурь нерастворима в воде. Составьте формулу мицеллы полученного золя и сравните заряд коллоидных частиц с зарядом, определённым экспериментально.

б) В чистую колбу ёмкостью 100мл налейте сначала 50мл дистиллированной воды, затем добавьте из одной пипетки 15 капель 0,005М раствора гексацианоферрата(+2) калия $K_4[Fe(CN)_6]$, а из другой - 5 капель раствора хлорида железа (+3) той же концентрации. Тщательно перемешайте содержимое, отметьте цвет полученного коллоидного раствора и определите заряд коллоидных частиц с частиц с помощью капиллярного анализа (* см. стр.23). Для этого нанесите на небольшой листок фильтровальной бумаги одну каплю полученного коллоидного раствора и по характеру распределения окраски сделайте вывод.

Прилейте к полученному коллоидному раствору такой же объём коллоидного раствора, полученного в работе 3а. Что наблюдается? Чем объясняется взаимная коагуляция этих золей?

Тщательно помойте за собой лабораторную посуду.

Напишите уравнение реакции ионного обмена, учитывая, что берлинская лазурь нерастворима в воде. Составьте формулу мицеллы полученного золя и сравните заряд коллоидных частиц с зарядом, определённым экспериментально.

4. Получение золя берлинской лазури методом пептизации.

Налейте в пробирку 5мл двухпроцентного раствора хлорида железа(+3) и добавьте к нему 1мл насыщенного раствора гексацианоферрата (+2) калия $K_4[Fe(CN)_6]$. Полученный осадок отфильтруйте через бумажный фильтр и промойте его на фильтре дистиллированной водой до появления бесцветного прозрачного фильтрата. Затем осадок на фильтре обработайте 0,1н раствором щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$, которая используется в качестве пептизатора.

(При отсутствии щавелевой кислоты в качестве пептизатора можно использовать раствор либо хлорида железа, либо жёлтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$). Осадок на фильтре должен раствориться и пройти через него в виде синего коллоидного раствора берлинской лазури.

С помощью капиллярного анализа (*см. стр.23) определите экспериментально заряд коллоидных частиц полученного золя. Для этого нанесите на небольшой листок фильтровальной бумаги одну каплю полученного коллоидного раствора и по характеру распределения окраски сделайте вывод.

Тщательно помойте за собой лабораторную посуду.

Напишите уравнение химической реакции образования берлинской лазури и формулу мицеллы золя, учитывая, что анионы щавелевой кислоты играют роль пептизатора, сорбируясь на частицах осадка в качестве потенциал образующих ионов. Сравните заряд коллоидных частиц с зарядом, определённым экспериментально

5. Получение золя гидроксида железа(+3) методом пептизации

В колбу ёмкостью 250мл налейте 10мл одномолярного (1М) раствора хлорида железа(+3) и добавьте к нему 100мл дистиллированной воды. Затем прилейте раствор щёлочи (гидроксида натрия) до образования густого бурого осадка гидроксида железа (+3).

После этого заполните колбу дистиллированной водой доверху, дайте отстояться осадку и осторожно слейте с него воду. После этого добавьте в колбу немного (1-2мл) пептизатора - концентрированного раствора хлорида железа(+3) и нагрейте до кипения. При кипячении должно наблюдаться растворение осадка, исчезновение мути и изменение цвета раствора из бурого в красно-коричневый.

Определите экспериментально заряд коллоидных частиц полученного золя с помощью капиллярного анализа (*см. стр.23). Для этого нанесите на небольшой листок фильтровальной бумаги одну каплю полученного коллоидного раствора и по характеру распределения окраски сделайте вывод.

Тщательно помойте за собой лабораторную посуду.

Напишите уравнение реакции образования гидроксида железа (+3), составьте формулу мицеллы полученного золя и сравните заряд коллоидных частиц с зарядом, определённым экспериментально.

6. Получение золя кремниевой кислоты путём реакции обмена

Налейте в пробирку на половину её объёма разбавленной (1:5) соляной кислоты и добавьте к ней при перемешивании 8-10 капель разбавленного жидкого стекла (10%-ный раствор силиката натрия

Na_2SiO_3 с пл. 1,16 г/мл). Для получения гидрозоля кремниевой кислоты содержимое пробирки можно встряхнуть.

Определите экспериментально заряд коллоидных частиц полученного золя с помощью капиллярного анализа (*см. стр.23). Для этого нанесите на небольшой листок фильтровальной бумаги одну каплю полученного коллоидного раствора и по характеру распределения окраски сделайте вывод.

Полученный раствор нагрейте до кипения и наблюдайте образование геля – студнеобразной массы, не выливающейся из пробирки при её перевёртывании вверх дном. Образовавшийся гель осторожно разломайте стеклянной или иной палочкой и тщательно очистите пробирку.

Напишите уравнение реакции образования кремниевой кислоты и формулу мицеллы полученного золя. Сравните заряд коллоидных частиц с зарядом, определённым экспериментально. Объясните причину гелеобразования.

(*) Определение знака заряда коллоидных частиц методом капиллярного анализа основано на том, что некоторые вещества (бумага, шёлк, стекло, песок и др.) при погружении в воду заряжаются отрицательно. Если коллоидные частицы в растворе заряжены также отрицательно, то они будут отталкиваться от фильтровальной бумаги и вместе с водой расплывутся по всему смоченному пятну фильтровальной бумаги. При этом смоченное раствором пятно будет окрашено равномерно. Если коллоидные частицы заряжены положительно, то в месте нанесения капли они сразу же притянутся к противоположно заряженным капиллярам бумаги. Поэтому дальше пропитывающая бумагу вода будет растекаться уже без окрашенных частиц и окраска в центре пятна будет более яркой, чем на его периферии.