

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Ролдугин Вячеслав Иванович

Коллоидная химия как наука возникла в середине 19-го века, когда английский химик **Томас Грэм** ввел понятие «*коллоиды*» (от др. греч. κόλλα – клей) для растворов некоторых веществ, скорость диффузионных процессов в которых была на несколько порядков меньше, чем у обычных молекулярных растворов.

Он предположил, что эти системы формируют не молекулярные растворы, а *дисперсию* вещества в жидкой фазе (от латинского слова *dispersus* – рассеянный, рассыпанный). Или, как говорят, вещество коллоидного раствора находится в *дисперсном состоянии*, то есть представлено мелкими частицами, взвешенными в жидкости.

Коллоидные объекты встречались и использовались задолго до Грэма. Например, **Парацельс** (1493-1541 гг.) использовал для лечения *aurum potabile* «золотой напиток» - коллоидный раствор золота.

Окончательное становление коллоидной химии как науки было осуществлено под влиянием работ таких выдающихся ученых как **Фарадей**, **Перрен**, **Смолуховский**, **Сведберг** (ультрацентрифуга), **Зигмонди** (ультрамикроскопия, синтез наночастиц), **Эйнштейн** (законы диффузии коллоидных частиц), **Нильс Бор** (капиллярные явления), **Гиббс** (термодинамика поверхностных явлений). Впоследствии к проблемам коллоидной химии не раз обращались **Онзагер**, **Ленгмюр**, **Ландау**, **Пригожин**.

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



В настоящее время под коллоидной химией понимают науку, изучающую свойства веществ, находящихся в дисперсном состоянии, и процессов, протекающих на межфазных поверхностях. В англоязычной литературе она носит название Colloid and Interface Science.

Объекты коллоидной химии:

- почва (глина, песок),
- грунтовые воды,
- горные породы (вулканические породы, солевые пласты, нефтеносные пласты),
- облака (зарождение капель, их рост и испарение, воздействие на облака),
- драгоценные камни,
- аэрозоли (сигаретный и трубный дым, спреи, выбросы ядерных реакторов, пестициды и гербициды, распыленное топливо двигателей),
- фильтры, мембраны,
- вирусы,
- лекарственные средства (таблетки, капсулы, пластыри),
- моющие средства, косметика, мыла, пасты,
- строительные материалы (краски, бетон, кирпич и др.),
- продукты питания, вина, пиво,
- биологические объекты и сам человек (клетки, мышечная ткань, кровь),
- растения (клетки, мембраны, пористая древесина, смачивание листьев),
- космическая пыль и т.д.

Из коллоидной химии выделились:

электрохимия, наука об аэрозолях, физика облаков, гидродинамика гетерогенных сред, мембранные технологии, динамика разреженных газов и многие другие научные направления.

С коллоидной химией связано появление ряда современных научных направлений и новых терминов:

- нанохимия, нанотехнологии, фотонные кристаллы;
- фракталы, аэрогели, супергидрофобные поверхности,
- самоорганизация, самосборка,
- микрофлюидика,
- нанолитография, наноперья,

Коллоидная химия взаимосвязана с

- другими разделами химии (электрохимией, катализом, химией полимеров, химией растворов, химической кинетикой);
- физикой (оптикой, термодинамикой, статистической физикой, термодинамикой необратимых процессов, кинетической теорией газов, физикой макромолекул, гидродинамикой);
- медициной (новые методы диагностики, доставка лекарств, новые методы лечения);
- биологией (биологические мембраны, вирусы как коллоидные частицы);

Общие методы исследования (ЯМР, ЭПР, УФ- и ИК-спектроскопия, комбинационное рассеяние (усиленное поверхностью комбинационное рассеяние – возникло при изучении коллоидных систем), рентгеновская дифракция, атомно-силовая микроскопия (родилась в недрах коллоидной химии), электронная микроскопия).

Основные разделы коллоидной химии:

- термодинамика поверхностных явлений,
- капиллярные явления,
- адсорбция и адсорбция *поверхностно-активных веществ*,
- электроповерхностные явления,
- оптика коллоидных систем,
- реология коллоидных систем,
- устойчивость коллоидных систем и процессы структурообразования,
- получение коллоидных систем.

Классификация коллоидных систем

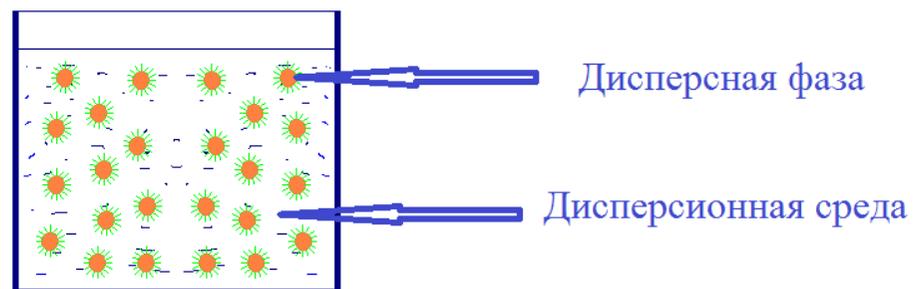
1) *по агрегатным состояниям фаз*

Коллоидную систему рассматривают как совокупность *дисперсной фазы* и *дисперсионной среды*.

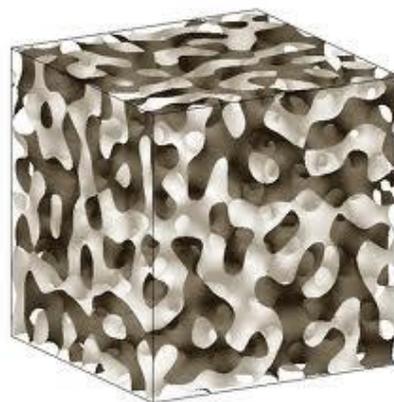
Дисперсная фаза – ансамбль частиц (в обобщенном смысле) достаточно малого размера;

Дисперсионная среда – непрерывная среда, в которой распределены частицы дисперсной фазы.

Коллоидная дисперсия



Имеются и *бинепрерывные* системы.

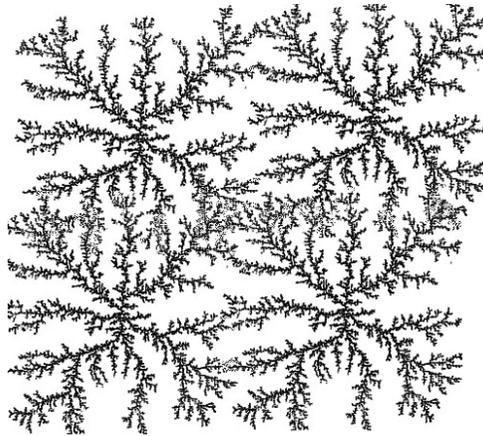


Классификация дисперсных систем по агрегатным состояниям фаз

Дисперсионная среда Дисперсная фаза	Жидкость	Газ (аэрозоли)	Твердое тело	Плазма
Твердая	золи (гидрозоли, органозоли), суспензии, пасты, гели	дымы, пыли, порошки	горные породы, сплавы, самоцветы, композиционные материалы.	пылевая плазма
Жидкая	эмульсии, микроэмульсии	туманы, газовые эмульсии (спреи), облака	клетки, жидкость в пористых телах, почвы	
Газообразная	пены		пемзы, активные угли, силикагели, аэрогели, обратные опалы	

2) по структуре дисперсной системы, ее концентрации и размерам частиц

- *свободнодисперсные* (частицы свободно перемещаются друг относительно друга)
- *связнодисперсные* (частицы образуют пространственную сетку, называемую *дисперсной структурой*)



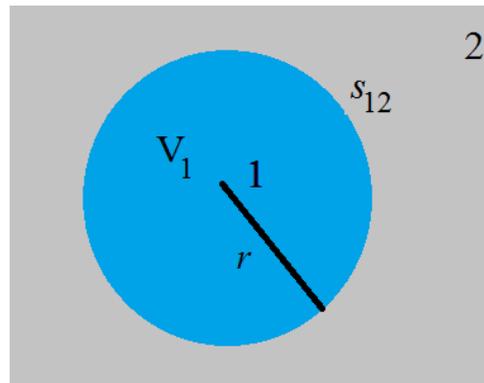
- *разбавленные* коллоидные дисперсии (отношение объема дисперсной фазы ко всему объему < 0.1 или $< 10\%$)
- *концентрированные* коллоидные дисперсии (отношение объема дисперсной фазы ко всему объему > 0.3 или $> 30\%$)
- *грубодисперсные* коллоидные системы (размер частиц больше нескольких микрометров)
- *ультрадисперсные* коллоидные системы (размер частиц от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров; последнее время их чаще называют *нанодисперсными*)

Количественные характеристики дисперсности

Дисперсность, D

$$D = s_{12} / V_1, \quad (1)$$

s_{12} - площадь поверхности, разделяющей фазы 1 и 2, V_1 - объем дисперсной фазы.



Физический смысл дисперсности. Рассмотрим ансамбль N сферических частиц радиусом r . Тогда

$$s_{12} = 4\pi r^2 N, \quad V_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 N, \quad (2)$$

и

$$D = s_{12} / V_1 = 4\pi r^2 N / \left(\frac{4}{3}\pi r^3 N\right) = \frac{3}{r}, \quad (3)$$

То есть дисперсность равна утроенной величине обратного радиуса частиц.

Удельная поверхность, S_s

$$s_s = s_{12} / M_1, \quad (4)$$

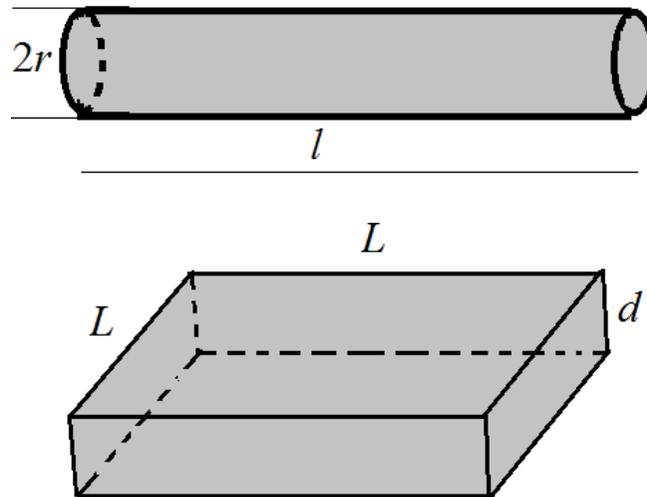
где M_1 – масса частиц дисперсной фазы. Если обозначить через ρ плотность частиц дисперсной фазы, то имеем

$$s_s = s_{12} / M_1 = 4\pi r^2 N / \left(\frac{4}{3}\pi r^3 N \rho\right) = \frac{3}{r\rho}. \quad (5)$$

Удельная поверхность измеряется в метрах квадратных на грамм. Для грубодисперсных систем $s_s < 1 \text{ м}^2/\text{Г}$, для ультрадисперсных систем $s_s > 10^2 \text{ м}^2/\text{Г}$.

Для анизометричных частиц дисперсной фазы дисперсность и удельная поверхность определяются их *наименьшим размером*: для цилиндрических частиц (волокон) – радиусом цилиндра, для пластинчатых частиц – их толщиной. Например, для стержнеобразных частиц радиусом r и длиной l

$$s_{12} \approx 2\pi r l N, \quad V_1 = \pi r^2 l N, \quad D = \frac{2}{r}. \quad (6)$$



Для пластинок размером $L \times L$ и толщиной d

$$s_{12} \approx 2L^2 N, \quad V_1 = dL^2 N, \quad D = \frac{2}{d} \quad (7)$$

Термодинамически устойчивые и неустойчивые коллоидные системы (лиофильные и лиофобные коллоидные системы)

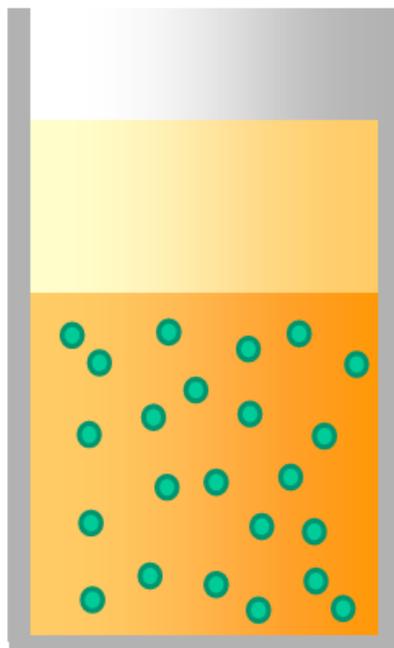
Коллоидные системы обладают большой удельной межфазной поверхностью. С межфазной поверхностью связана избыточная энергия. Это, как правило, предопределяет термодинамическую неустойчивость коллоидных систем. Однако существуют коллоидные системы, обладающие термодинамической устойчивостью. Такие коллоидные системы называются *лиофильными* (от др. греч. λύω — растворяю, φίλέω — люблю). Термодинамически неустойчивые коллоидные системы называются *лиофобными* (от др.-греч. λύω — растворяю, φόβος — страх).

Лиофильные коллоидные системы образуются самопроизвольно, а формирование лиофобных коллоидных систем требует энергетических затрат (прямым или косвенным путем).

Леофобные коллоидные системы (если не предпринимаются специальные меры стабилизации) стремятся распасться на две макроскопические фазы. Этот распад осуществляется следующими путями:

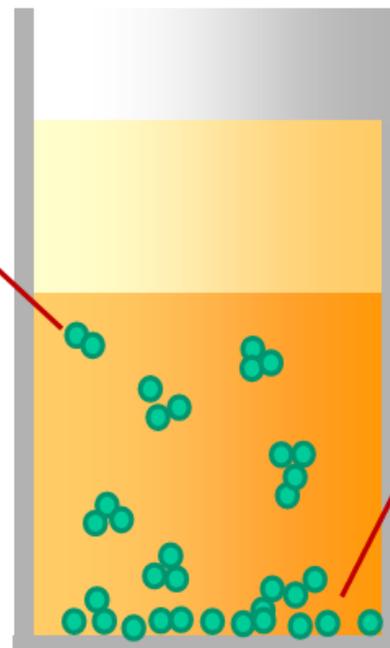
- за счет *коагуляции* – сцепления двух частиц в один агрегат;
- за счет *коалесценции* – слияния двух капель (или пузырьков);
- за счет *изотермической перегонки* – диффузионного переноса вещества от мелких капель (частиц) к более крупным.

Устойчивая коллоидная дисперсия



Неустойчивая коллоидная дисперсия

Агрегация



Седиментация