

## Типы частиц

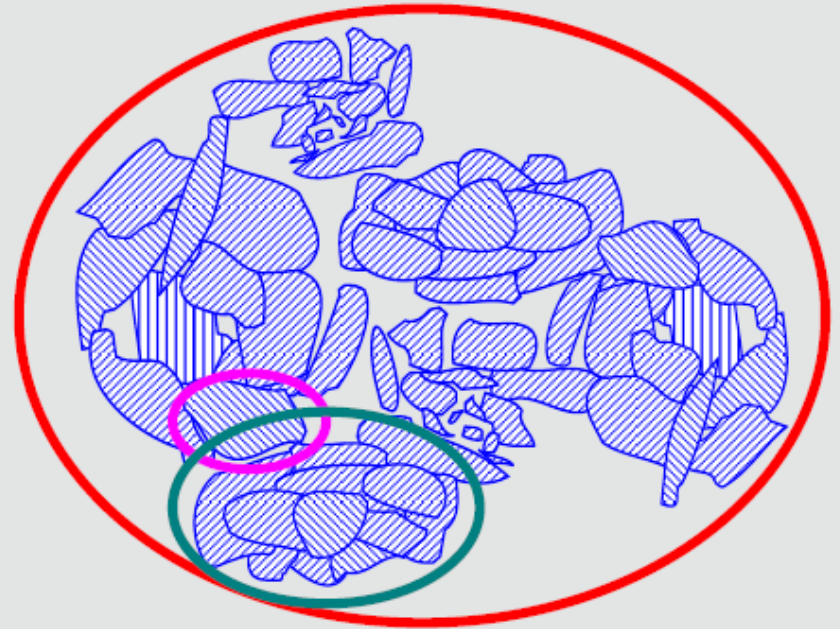
Различаются три основных типа частиц:

Первичные частицы (кристаллиты, аморфные цельные частицы);

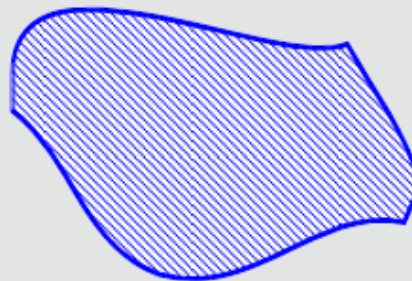
Агрегаты (группа плотно спеченных частиц )

Агломераты ( группа частиц связанная Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием

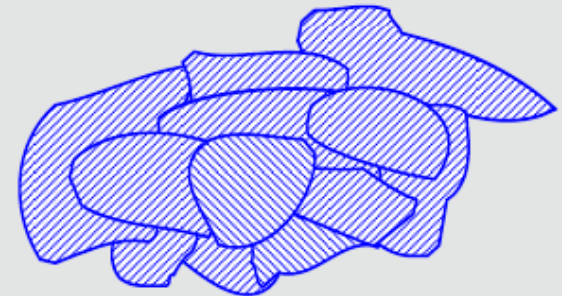
### Dry pigment agglomerate



Primary particle



Aggregate



# Некоторые понятия коллоидной химии

## Предмет коллоидной химии

Дисперсные двух и более компонентные системы

Межфазные границы, взаимодействие вещества на поверхности межфазных границ

## Коллоидные системы

Признаки коллоидной системы:

Рассеяние света

Выпадение осадка при незначительном изменении состава раствора

Переход вещества в осадок или в раствор не сопровождается изменением температуры или объема системы

Способность к диализу

Замедленная диффузия (по сравнению с истинными растворами)

Диализ

## Методы коллоидной химии

Ультрамикроскопия

Электронная микроскопия

Электрофорез

Лазерная дифракция

Динамическое светорассеяние

ультрацентрифугирование

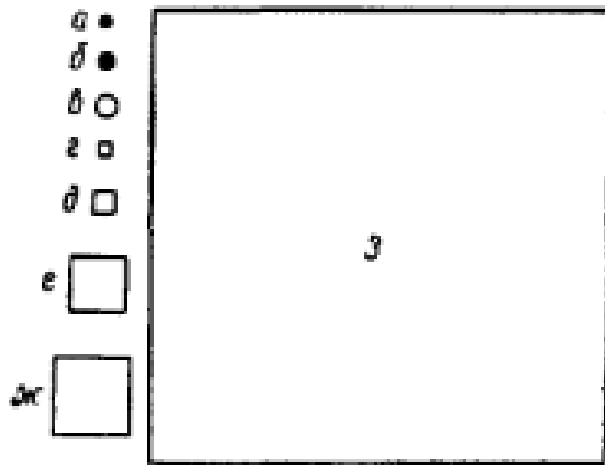
## Основные понятия коллоидной химии

Дисперсионная среда

Дисперсная фаза

*Коллоидная химия – наука о свойствах гетерогенных высокодисперсных системах и протекающих в них процессах*

## Дисперсность частиц



Соотношение размеров коллоидных частиц и молекул:

а — молекула водорода,  $d=0,1$  нм;  
б — молекула хлороформа,  $d=0,8$  нм;  
в — молекула гемоглобина,  $d=2,5$  нм;  
г, д, е, ж, з — частицы золотого золя, соответственно  $d=1$  нм, 3 нм, 10 нм, 15 нм и оседающие частицы.

### Мера дисперсности

диаметр сферической частицы, ребро куба кубической частицы  
Степень дисперсности величина обратная диаметру  
Величина удельной поверхности

Коллоидные системы — системы частиц или агломератов с размерами в интервале 1-100 нм

Основное отличие дисперсных систем — агрегативная неустойчивость, которая обуславливается большой положительной свободной поверхностной энергией

$$F = s_{1,2} f$$

где  $F$  — свободная поверхностная энергия всей системы;  $s_{1,2}$  — межфазная поверхность;  $f$  — удельная свободная поверхностная энергия.

# Термодинамическое обоснование неустойчивости коллоидных систем

Определение свободной поверхностной энергии – избыточная свободная энергия Гиббса пропорциональная площади раздела фаз

$$\mathcal{F}_s = \frac{d\mathcal{F}}{dS} S = \sigma S.$$

Сила поверхностного натяжения – сила препятствующая увеличению площади раздела фаз

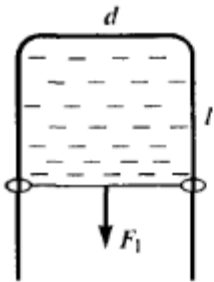


Схема опыта Дюпре

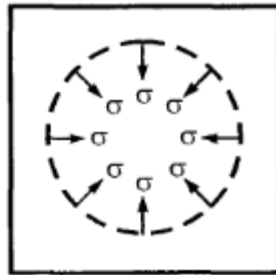


Схема действия сил поверхностного натяжения

$$F_2 = \frac{\Delta\mathcal{F}_s}{\Delta l} 2\sigma d$$

Опыт Дюпре – жесткая рамка с подвижной перемычкой и натянутой мыльной пленкой. При смещении перемычки увеличивается площадь мыльной пленки и происходит приращение свободной поверхностной энергии.

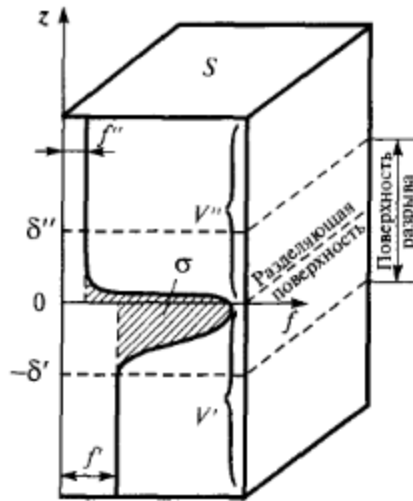
# Понятие поверхности физического разрыва

Связь свободной энергии, изобарно-изотермического потенциала и химического потенциала

$$\mathcal{F} = \mathcal{G} - pV = \mu N - pV = (\mu c - p)V,$$

где  $p$  — давление;  $V$  — объем;  $N$  — число молей;  $c = N/V$  — концентрация. Отсюда для плотности свободной энергии  $f$  имеем:

$$f = \mu c - p. \quad (I.1)$$



Изменение плотности свободной энергии в поверхности разрыва

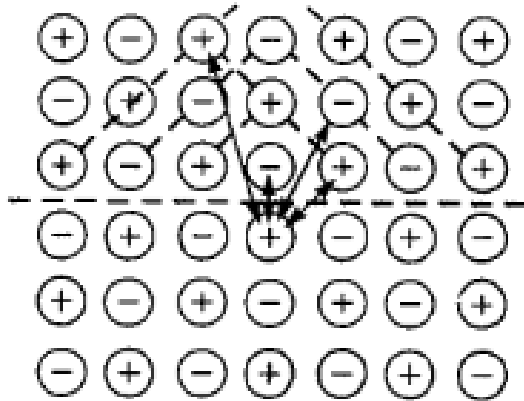
$$u = -\frac{a_1}{R^n} + \frac{b_1}{R^m}$$

Первое слагаемое описывает притяжение молекул, второе - отталкивание

Коэффициент  $a_1$  описывает силы взаимодействия молекул, взаимодействие электронных оболочек и ядер атомов.

Коэффициент  $b_1$  — расстояние между молекулами

## Кулоновское взаимодействие



Взаимодействие ионов в кристаллической решетке

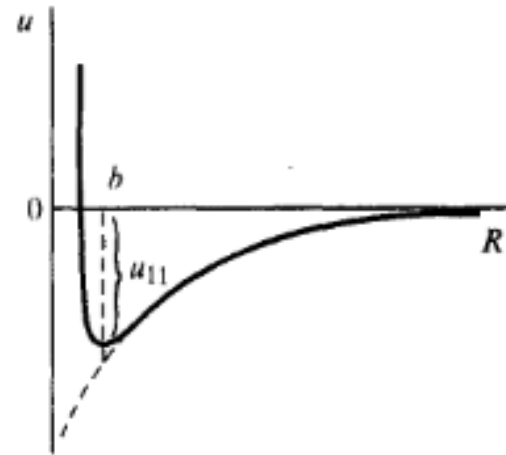
$$u = -\frac{a_1}{R^6} + \frac{b_1}{R^{12}}$$

Уравнение потенциала Леннарда-Джонса описывает силы взаимодействия между незаряженными молекулами

1) взаимодействие двух постоянных диполей (диполь-дипольное ориентационное взаимодействие), пропорциональное четвертой степени дипольного момента молекул  $\mu$ ;

2) индукционное взаимодействие — взаимодействие диполя с неполярной молекулой, имеющей поляризуемость  $\alpha_m$ , пропорциональное  $\mu^2 \alpha_m$ ;

3) дисперсионное взаимодействие двух неполярных молекул;

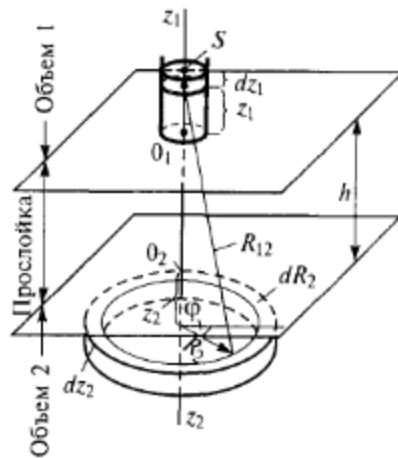


Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух молекул от расстояния между ними

$$a_L = \frac{3}{4} h \nu_0 \alpha_m^2$$

$h$  — постоянная Планка,  $\nu_0$  — характеристическая частота колебаний зарядов,  $\alpha_m$  — поляризуемость молекулы

# Дисперсионное взаимодействие молекул в конденсированных средах



Суммирование дисперсионных молекулярных взаимодействий по Гамакеру и Де-Буру

Суммирование всех дисперсионных энергий взаимодействия молекул в объемах

Энергия взаимодействия молекул разделенных прослойкой конечной ширины может быть приближенно определена следующим выражением

$$U_{\text{mol}} = -\frac{A_{11}}{12\pi h^2},$$

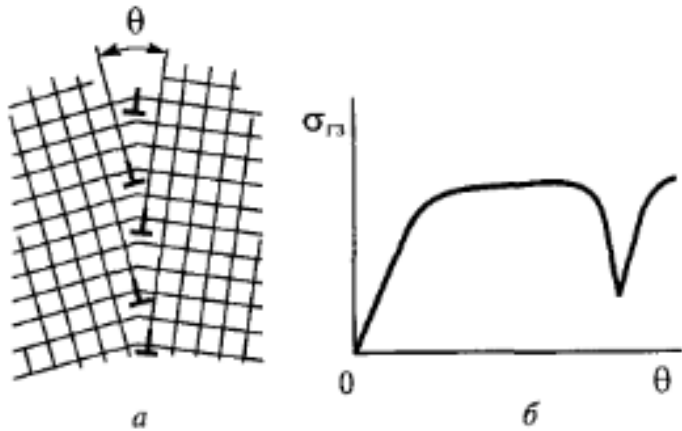
где  $A_{11} = \pi^2 n^2 a_L$  — константа Гамакера, имеет размерность энергии, Дж.

$$\frac{1}{2} W_{\kappa} = \sigma = -\frac{1}{2} U_{\text{mol}}(b) \approx \frac{A_{11}}{24\pi b^2}.$$

Работа когезии для конденсированной среды состоящих из молекул может рассматривать как предел к которому стремится величина дисперсионного взаимодействия при уменьшении разделяющего слоя до размера толщины в одну молекулу

Недисперсионное взаимодействие – водородные связи, полифункциональные группы и т.д.

## Граница раздела фаз для твердых тел



*a)* межзеренная граница при малой разориентации, *б)* зависимость свободной поверхностной энергии от угла разориентации

Появляется ненулевая удельная свободная энергия границы зерна.

При увлечении угла разориентации поверхностная энергия возрастает.

В случае большеугловой разориентации могут появляться локальные энергетические минимумы – области двойникования.

При большеугловом разориентировании возможно образование аморфных участков у границ зерен, что обуславливает повышенную реакционную способность зерен.

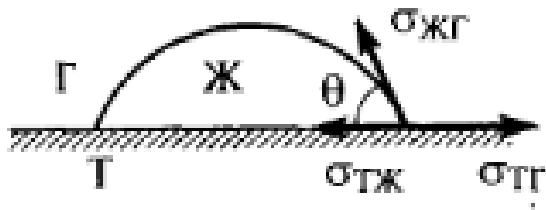


# Энергия границы раздела двухкомпонентных систем

Рассматриваем случай двух поверхностей твердых фаз. Энергия адгезии, определяется как работа изотермического обратимого разделения двух конденсированных фаз вдоль межфазной поверхности единичной площади. При таком разделении исчезает межфазная граница с энергией  $\sigma_{12}$  и появляются границы раздела двух фаз с газом или жидкостью  $\sigma_1, \sigma_2$ .

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}$$

Величина  $W_a$  – характеризует родственность контактирующих фаз



Равновесие сил поверхностного натяжения на примере смачивания жидкостью

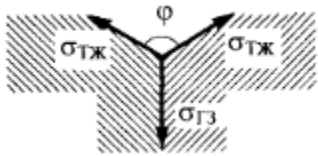
Уравнение Юнга

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}} ;$$

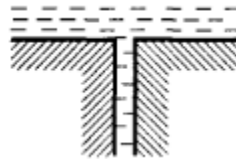
$$\cos \theta = \frac{W_a - \sigma_{ЖГ}}{\sigma_{ЖГ}} .$$

Сопоставление уравнения Юнга с работой адгезии, позволяет определить работу адгезии на границе твердой и жидкой фаз

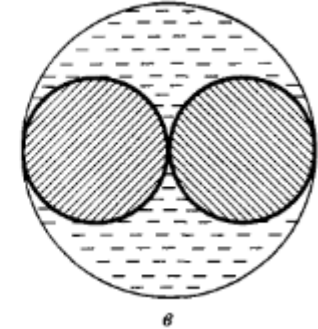
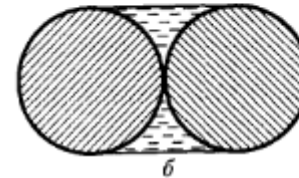
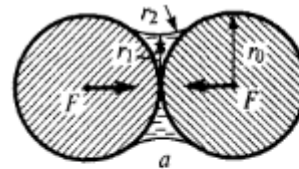
# Взаимодействие жидкости и твердой частицы



Равновесный двугранный угол при образовании канавки травления



Образование прослойки жидкости между зернами поликристалла



Условия равновесия между каплей радиуса  $r$  и большим объемом пара при постоянных в каждой фазе давлении и температуре. Пусть вблизи равновесия небольшое количество молекул, отвечающее увеличению радиуса капли на  $\delta r$ , переходит из пара в каплю. Давление, а значит, и химический потенциал остаются практически неизменными.

$$\delta \mathcal{G} = -\Delta p \delta V + \delta(\sigma S) = -\Delta p \delta V + \sigma \delta S + S \delta \sigma = 0,$$

где  $\Delta p = p' - p''$  — разность давлений в капле  $p'$  и в паре  $p''$ ;  $V$  — объем капли;  $S$  — поверхность капли.

Показано, что существует определенное положение разделяющей поверхности для которого  $\delta \sigma = 0$ , это — поверхность натяжения. Выражение для нее (закон Лапласа) выглядит следующим образом

$$\Delta p = \sigma \frac{\delta S}{\delta V} \quad \text{Разность давлений в соседних фазах на искривленной поверхности}$$

Капиллярная стягивающая сила которую необходимо преодолеть для того чтобы две частицы в жидкости разъединились, складывается из силы капиллярного давления

$$F_1 = -\pi r^2 \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

И силы составляющей поверхностного натяжения

$$F_2 = 2\pi r_1 \sigma,$$

$$F = F_1 + F_2 = \pi r_1 \sigma \left( 1 - \frac{r_1}{r_2} \right)$$

# Понятия лиофильности и лиофобности системы

Кривая 1 – поверхностная энергия велика, при уменьшении размера частиц роль энтропийного фактора, при всех размерах заметно превышающих молекулярный, пренебрежимо мала. Для получения такой системы необходимо затратить большую работу для диспергирования.

При малой поверхностной энергии поверхности раздела фаз прирост энтропии становится заметен и свободная энергия описывается следующим выражением:

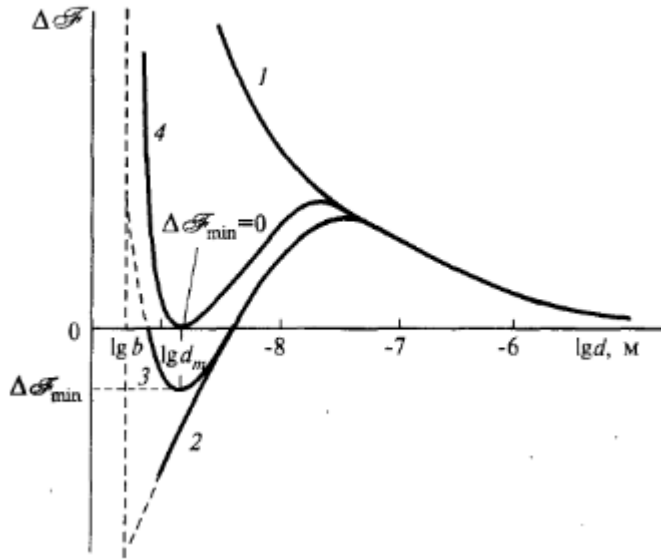
$$\Delta F(d) \approx \alpha d^2 \sigma \mathcal{N}_1 - \beta k T \mathcal{N}_1 = \alpha_1 \frac{V_1 \sigma}{d} - \alpha_2 \frac{\beta V_1 k T}{d^3}$$

Где  $\alpha$  – коэффициенты формы частиц, а  $\beta$  – отношение теплот смачивания

Кривая 2 – случай когда размер частиц не влияет на величину поверхностной энергии и кривая имеет только максимум, таким образом образование молекулярного раствора выгоднее.

Кривая 3 – случай когда сила поверхностного натяжения резко возрастает по мере приближения размеров частиц к молекулярным. Свободная энергия Гиббса меньше нуля и образование коллоида идет самопроизвольно

Кривая 4 – случай аналогичный с кривой 3, но образование коллоида не идет самопроизвольно.



Зависимость изменения свободной энергии монодисперсной системы от логарифма диаметра частиц

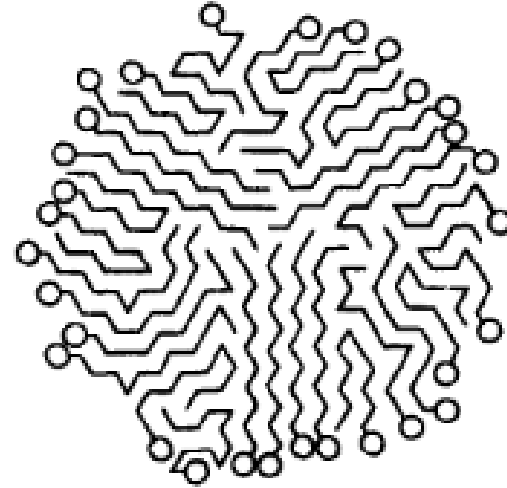
Самопроизвольно образующиеся коллоида называются лиофильными системами

# Образование лиофильных и лиофобных систем

Критерий Ребиндера-Щукина  
условие самопроизвольного  
диспергирования макрофазы

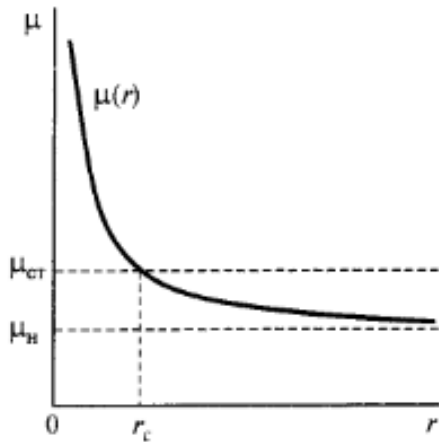
$$RS = \frac{d_m}{b} = \sqrt{\frac{\beta k T}{\alpha b^2 \sigma}} = \sqrt{\frac{\beta' k T}{b^2 \sigma}} \geq 5+10$$

При достаточно низких но  
положительных значениях свободной  
энергии натяжения и  $5 < RS < 10$  могут  
самопроизвольно возникать лиофильные  
системы с заметной концентрацией  
частиц размерами больше  
молекулярных.



Самопроизвольно образовавшаяся мицелла ПАВ в воде

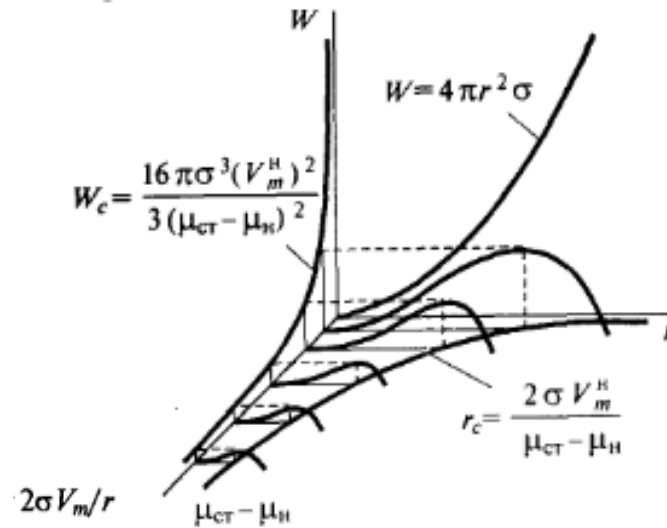
# Зародышеобразование в лиофобной системе



Зависимость химического потенциала от размеров частицы.  $\mu_{ст}$  – химический потенциал исходной фазы,  $\mu_{н}$  – химический потенциал новой фазы.

Химический потенциал зародыша повышен по сравнению с потенциалом новой фазы на величину  $2\sigma V_m/r$ , вследствие действия капиллярного давления, т.е. условие равновесия зародыша со старой фазой выглядит следующим образом:

$$\mu_{ст} = \mu(r) = \mu_{н} + \frac{2\sigma V_m}{r_c}$$



Влияние степени метастабильности фазы на работу образования зародыша

Размер частицы отвечающей максимуму на кривой зависимости работы зародышеобразования от размера зародыша можно найти из условия равенства первой производной по радиусу  $dW(r)/dr = 0$

$$r_c = \frac{2\sigma V_m}{\mu_{ст} - \mu_{н}}$$