Лекция 7. Коллоидные системы.

План лекции:

1. Коллоидные системы. Основные понятия.

2. Методы получения лиофобных коллоидов.

3.Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем (броуновское движение и диффузия).

1. Коллоидные системы. Основные понятия.

Представьте себе вещество, которое одновременно похоже на раствор, но при этом обладает свойствами, присущими твердому телу. Оно не расслаивается годами, но, если посмотреть на него в микроскоп, можно увидеть отдельные, хоть и очень маленькие, частицы. Это мир коллоидных систем — мир, лежащий на границе между истинными молекулярными растворами и грубыми взвесями.

В основе этого мира лежит понятие дисперсности. Любая коллоидная система — это, по сути, акт насилия над природой вещества: одно вещество (дисперсная фаза) принудительно измельчено, раздроблено до мельчайших частиц и распределено в объеме другого (дисперсионной среды). Ключевой момент, отличающий этот мир от мира суспензий, — это размер. Границы здесь жесткие: от 1 до 100 нанометров. Это не просто числа; это та критическая область, где вступают в силу иные законы физики.

Когда мы измельчаем вещество до такого состояния, происходит парадоксальная вещь: исчезает само понятие «поверхность» в привычном смысле. Если взять куб вещества со стороной 1 сантиметр, его площадь поверхности составит 6 квадратных сантиметров. Но если раздробить этот куб до наночастиц, та же самая масса обретет площадь поверхности, измеряемую тысячами квадратных метров. Именно поэтому в коллоидной химии говорят не просто о веществе, а о межфазной поверхности. Эта поверхность становится главным действующим лицом. Энергия, сконцентрированная на этих границах раздела, настолько велика, что диктует системе, как ей существовать.

Любая коллоидная система стремится к уменьшению этой энергии, то есть к разрушению, слипанию частиц. Но природа — изобретательный архитектор. Она нашла два принципиально разных способа сохранить устойчивость таких систем, что привело к делению коллоидов на две антагонистические группы.

Первая группа — лиофильные коллоиды (любящие растворитель). Это системы, которые образуются самопроизвольно. Представьте себе молекулы мыла или детергента в воде. Они не требуют измельчения; они сами собираются в структуры (мицеллы) потому, что их молекула устроена двойственно: одна ее часть стремится к контакту с водой, другая — избегает его. В таких системах дисперсная фаза и среда связаны термодинамическим родством. Это обратимые системы: высушил вещество — получил кристаллы, добавил воду — снова получил коллоидный раствор.

Вторая группа — лиофобные коллоиды (боящиеся растворителя). Это системы, которые нельзя получить просто так, их нужно создавать с помощью специальных методов — конденсации или диспергирования. Это «неохотные» союзы. Золото в воде, оксиды металлов, большинство минералов. Они не любят среду, в которую их поместили, и их существование — это вечное противостояние. Их устойчивость — кинетическая, а не термодинамическая. Они стабильны только потому, что их частицы либо имеют одинаковый электрический заряд и отталкиваются, либо покрыты «шубой» из молекул-стабилизаторов, не дающих им соприкоснуться.

Если мы посмотрим на частицу лиофобного коллоида, мы увидим сложную структуру. Это не просто кусочек вещества. Это ядро, окруженное плотным слоем ионов и диффузным «облаком» противоионов. Возникает так называемый двойной электрический слой. Именно этот слой работает как амортизатор: когда две частицы сближаются, их

ионные оболочки сталкиваются, создавая энергетический барьер, который не дает им слипнуться. Это единственное, что удерживает систему от катастрофы коагуляции.

Коагуляция — это смерть коллоидной системы, переход из состояния взвешенных наночастиц в осадок или гель. Интересно, что процесс этот протекает по законам, которые сформулировал еще в конце XIX века ученый Шульце, а затем Гарди. Они обнаружили, что разрушить такую систему удивительно легко: достаточно добавить электролиты. Причем правило здесь жестокое и простое: чем выше заряд иона-коагулятора, тем меньше его нужно. Одновалентные ионы лишь слегка сжимают защитный слой, а трехвалентные буквально «схлопывают» его, приводя к образованию хлопьев.

Но мир коллоидов не заканчивается на жидких золях. Особое место в нем занимают гели (или студни). Это история о том, как жидкая система обретает твердые черты. Когда частицы в коллоидном растворе, теряя устойчивость, не выпадают в плотный осадок, а образуют пространственную сетку, удерживающую весь объем жидкости, возникает гель. Это парадоксальное состояние: вещество ведет себя как твердое тело (держит форму, обладает упругостью), но на 99% может состоять из жидкости. Достаточно вспомнить желе, мармелад или огромные массивы силикагеля, которые используются для осушки газов.

Подводя итог, можно сказать, что коллоидные системы — это не просто раздел химии. Это основа устройства нашего тела (кровь, лимфа, цитоплазма), это технологии производства продуктов питания, красок, лекарств, это процессы добычи нефти и очистки воды. Изучение коллоидных систем учит нас самому важному: в мире дисперсного состояния вещество живет не по законам статики, а по законам равновесия поверхностных сил. Это всегда поиск компромисса между гигантской поверхностной энергией и стремлением к устойчивости, между любовью к растворителю и страхом перед коагуляцией. И именно этот вечный баланс делает коллоидную химию наукой о пограничных состояниях, где обычное вещество раскрывает свои самые неожиданные свойства.

2. Методы получения лиофобных коллоидов.

Получение лиофобных коллоидов — это искусство создания того, что природа создавать не стремится. В отличие от лиофильных систем, которые образуются самопроизвольно, стоит лишь поместить поверхностно-активное вещество в подходящий растворитель, лиофобные коллоиды термодинамически неустойчивы. Их нельзя получить простым смешиванием компонентов; здесь требуется либо насильственное измельчение крупных частиц до наноразмеров, либо искусственное «выращивание» частиц из молекулярного состояния, при котором их рост прерывают в тот самый момент, когда размеры достигают коллоидного диапазона. Все методы получения лиофобных золей делятся на две большие группы — диспергационные и конденсационные, но в реальной практике они часто пересекаются, дополняя друг друга.

Диспергационные методы — это путь «сверху вниз». Исходное вещество берут в массивном, макроскопическом виде и измельчают до тех пор, пока обломки не перестанут оседать под действием силы тяжести и не начнут жить по законам броуновского движения. Самое прямое решение — механическое измельчение: коллоидные мельницы, где грубую суспензию пропускают между быстро вращающимися дисками или через зазоры, создающие сдвиговые усилия. Однако у механических методов есть принципиальное ограничение: даже самая совершенная мельница редко позволяет достичь стабильного размера менее 100 нанометров. К тому же при измельчении возникает огромная поверхность, и частицы сразу же стремятся слипнуться обратно. Поэтому механическое диспергирование почти всегда требует присутствия стабилизатора — защитного коллоида или поверхностно-активного вещества, которое обволакивает свежие сколы и не дает им объединиться.

Более тонкий инструмент — ультразвуковое диспергирование. Мощные ультразвуковые колебания создают в жидкости кавитационные пузырьки, которые

схлопываются с колоссальной локальной энергией, порождая ударные волны, способные разрывать частицы. Этот метод позволяет получить более узкое распределение частиц по размерам и часто используется для дезагрегации уже существующих осадков, возвращая им коллоидное состояние.

Особняком среди диспергационных методов стоит пептизация. Это не физическое измельчение, а химическое «расклеивание» свежевыпавшего осадка. Если осадок только что образовался, частицы в нем еще не успели срастись в прочную кристаллическую решетку; они находятся в контакте друг с другом, но сохраняют индивидуальность. Добавление специального вещества — пептизатора (например, электролита, содержащего потенциалопределяющие ионы) приводит к тому, что на поверхности частиц возникает двойной электрический слой, они начинают отталкиваться и переходят во взвешенное состояние. Это похоже на то, как если бы мы взяли стопку мокрых стекол, которые прилипли друг к другу, и аккуратно ввели между ними тонкую прослойку, заставив их разъехаться.

Конденсационные методы идут противоположным путем — «снизу вверх». Здесь мы начинаем с молекул или ионов в истинном растворе и создаем условия, при которых они объединяются в зародыши новой фазы. Ключевая задача — остановить рост этих зародышей именно в тот момент, когда их размер достигнет коллоидных масштабов. Если рост не остановить, процесс приведет к образованию крупного осадка.

Физическая конденсация чаще всего реализуется через замену растворителя. Представим, что мы растворили вещество в хорошем для него растворителе, а затем начинаем постепенно добавлять жидкость, в которой это вещество практически нерастворимо. Молекулы оказываются в стесненных условиях, они «вынуждены» собираться в компактные наночастицы. Классический пример — получение золя серы: серу растворяют в спирте, а затем вливают спиртовой раствор в воду. Сера, будучи гидрофобной, покидает смешанный растворитель в виде мельчайших капелек, которые затвердевают в коллоидные частицы. Аналогично работает метод конденсации из пара: пары металла или другого вещества быстро охлаждают в атмосфере инертного газа, при этом образуются наночастицы, которые затем можно собрать в жидкой среде.

Химическая конденсация — самый обширный и практически значимый семейство методов. Здесь образование коллоидных частиц происходит в результате химической реакции, в которой продукт реакции изначально появляется в пересыщенном состоянии. Классика — реакция восстановления: золотохлористоводородная кислота в воде восстанавливается, например, формальдегидом или танином, причем в зависимости от условий восстановления получаются золи золота разных цветов — от красного до синего, что связано с размером и формой образующихся наночастиц. Гидролиз солей железа или алюминия дает гидроксиды, которые, если контролировать pH и скорость добавления реагента, формируют прозрачные золи, а не хлопья. Реакции обмена: например, при смешивании разбавленных растворов арсенита натрия и сероводорода образуется золь сульфида мышьяка — классический объект коллоидной химии, на котором изучали законы коагуляции.

Во всех конденсационных методах действует одно и то же правило: чтобы получить золь, а не осадок, необходимо обеспечить одновременное зарождение огромного количества центров кристаллизации и затем предотвратить их дальнейший рост. Для этого один из реагентов берут в разбавленном виде, добавляют его медленно, часто в присутствии защитного коллоида или стабилизирующего электролита, который адсорбируется на поверхности растущих частиц и блокирует их дальнейшее укрупнение.

Важно понимать, что любой метод получения лиофобного коллоида неизбежно приводит к тому, что система содержит не только частицы дисперсной фазы, но и избыток электролитов — продуктов реакции или добавленных стабилизаторов. Эти электролиты могут влиять на устойчивость. Поэтому неотъемлемой частью получения коллоидных растворов является очистка — диализ, ультрафильтрация, позволяющие удалить избыток

ионов, оставив лишь те, которые входят в состав двойного электрического слоя и необходимы для поддержания стабильности.

Таким образом, получение лиофобных коллоидов — это всегда поиск компромисса. Мы должны создать частицы нужного размера, придать им заряд или адсорбционную защиту, чтобы они не слипались, и при этом удалить лишние электролиты, которые могли бы вызвать преждевременную коагуляцию. Это тонкая работа, где результат определяется не только химизмом реакции, но и порядком смешения, скоростью добавления реагентов, температурой и присутствием даже следовых количеств посторонних веществ. Именно поэтому в коллоидной химии так ценятся воспроизводимые методики: один и тот же рецепт может дать прозрачный устойчивый золь в руках опытного экспериментатора и рыхлый осадок у новичка — и разница будет заключаться в точности соблюдения условий на этапе зарождения и роста частиц.

3. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем (броуновское движение и диффузия).

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем — это мост, соединяющий видимый мир коллоидных частиц с невидимым миром молекул. На первый взгляд может показаться, что суспензия или золь — это просто взвесь мелких частиц в жидкости. Но если присмотреться к их поведению, становится очевидно: эти частицы находятся в непрерывном, хаотическом движении, и это движение подчиняется тем же статистическим законам, что и тепловое движение молекул. Именно здесь, в области коллоидных размеров, тепловая энергия среды начинает соперничать с силой тяжести и силами межфазного взаимодействия, рождая явления, которые не наблюдаются ни в истинных растворах, ни в грубодисперсных системах.

Броуновское движение — самое наглядное из этих явлений. Оно было открыто еще в XIX веке ботаником Робертом Броуном, который заметил, что пыльца растений, взвешенная в воде, не оседает, а совершает беспрерывное зигзагообразное перемещение. Долгое время природа этого движения оставалась загадкой. Только в начале XX века Альберт Эйнштейн и, независимо, Мариан Смолуховский дали строгое теоретическое объяснение: броуновское движение — это результат бесчисленного множества ударов молекул жидкости о частицу дисперсной фазы. Поскольку частица намного крупнее молекулы, удары с разных сторон никогда не бывают полностью скомпенсированы — возникает случайная сила, заставляющая частицу смещаться то в одну, то в другую сторону.

Ключевой вывод теории Эйнштейна заключается в том, что средний квадрат смещения броуновской частицы за время t пропорционален времени и температуре и обратно пропорционален размеру частицы и вязкости среды. Иными словами, чем мельче частица, тем более интенсивно она движется; чем выше температура, тем сильнее удары молекул; чем больше вязкость, тем слабее проявляется броуновское движение. Эта количественная связь позволила не только подтвердить молекулярно-кинетическую теорию, но и впервые надежно оценить размеры молекул и число Авогадро. Работы Жана Перрена, который экспериментально измерил распределение броуновских частиц по высоте в гравитационном поле, стали триумфом теории и окончательно убедили научный мир в реальности атомов и молекул.

Броуновское движение — это не просто хаотическое блуждание. Оно лежит в основе другого фундаментального свойства — диффузии. Диффузия в дисперсных системах — это процесс самопроизвольного выравнивания концентраций, вызванный тепловым движением частиц. Для истинных растворов диффузия происходит быстро, потому что молекулы малы. В коллоидных системах частицы на два-три порядка крупнее, поэтому скорость их диффузии настолько мала, что в обычных условиях она почти незаметна. Тем не менее, именно диффузия определяет кинетику многих процессов — от достижения равновесия в золе до транспорта веществ в биологических жидкостях.

Связь между броуновским движением и диффузией выражается уравнением Эйнштейна — Смолуховского, которое утверждает, что коэффициент диффузии D прямо

пропорционален подвижности частицы и температуре. Для сферических частиц, подчиняющихся закону Стокса, это приводит к знаменитому уравнению Стокса — Эйнштейна: $D = kT / (6\pi\eta r)$, где η — вязкость среды, r — радиус частицы. Это уравнение связывает микроскопические параметры (размер частицы) с макроскопически измеряемой величиной (коэффициентом диффузии). Оно стало основой для метода определения размеров наночастиц по их диффузионной подвижности — метода динамического рассеяния света.

Особенность молекулярно-кинетических свойств дисперсных систем проявляется также в явлении осмотического давления. В истинных растворах осмотическое давление описывается законом Вант-Гоффа и пропорционально молярной концентрации растворенного вещества. Для коллоидных растворов, несмотря на огромную разницу в массе частиц, формально сохраняется та же зависимость — но только в пределе бесконечного разбавления. Однако, поскольку масса одной коллоидной частицы велика, а число частиц при той же массовой концентрации ничтожно мало, осмотическое давление коллоидных систем оказывается исчезающе малым по сравнению с молекулярными растворами. Это означает, что коллоидные частицы практически не создают осмотического потока растворителя через полупроницаемую мембрану — важнейшее обстоятельство для биологических систем, где клеточные мембраны проницаемы для низкомолекулярных веществ, но задерживают коллоидные белки.

Еще одно следствие молекулярно-кинетических свойств — седиментационно-диффузионное равновесие. В поле тяжести броуновские частицы стремятся равномерно распределиться по объему, а сила тяжести — осесть. Результатом конкуренции этих двух факторов является неравномерное распределение частиц по высоте, описываемое барометрической формулой Лапласа — Перрена. Для грубых суспензий гравитация доминирует, и частицы быстро оседают. Для истинных растворов тепловое движение полностью преодолевает гравитацию, и распределение остается однородным. В коллоидных же системах, в зависимости от размера частиц, можно наблюдать все переходные стадии — от почти равномерного распределения для очень мелких золей до быстрого расслоения для крупных частиц. Именно это свойство позволило Перрену, измеряя распределение частиц гуммигута по высоте, экспериментально определить число Авогадро и подтвердить теорию броуновского движения.

Таким образом, молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем — это не просто набор явлений. Они демонстрируют, что коллоидные частицы, будучи макроскопическими по сравнению с молекулами, тем не менее полностью подчиняются законам статистической механики. Броуновское движение делает эти законы видимыми, позволяя буквально наблюдать тепловой хаос. Диффузия же обеспечивает перенос вещества на микроскопических расстояниях, и именно она, наряду с седиментацией, определяет кинетическую устойчивость коллоидных систем. Понимание этих процессов необходимо для управления поведением дисперсных систем — от стабилизации лекарственных форм до разработки наноматериалов, где размер частиц напрямую диктует их подвижность, способность к агрегации и взаимодействию с биологическими барьерами.

Контрольные вопросы:

1. Как размер частиц определяет переход от одного типа свойств к другому: от истинных растворов через коллоидные системы к грубодисперсным взвесям, и почему именно диапазон 1–100 нм является «зоной ответственности» коллоидной химии?
2. Как взаимосвязаны методы получения лиофобных золей и их молекулярно-кинетические свойства — например, каким образом размер частиц, заданный на этапе синтеза, влияет на броуновское движение, диффузию и седиментационную устойчивость конечной системы?

3. Почему понимание природы двойного электрического слоя и факторов коагуляции необходимо для правильной интерпретации результатов очистки золей и для прогнозирования их стабильности при хранении?

Рекомендуемая литература:

1. Конюхов В.Ю. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 1. Физическая химия: учебник для среднего профессионального образования / В.Ю. Конюхова, К. И. Попова. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 259 с.

2. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия: учебник для вузов / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. — 7-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2022. — 444 с. — (Высшее образование).

3. Кудряшева, Н. С. Физическая и коллоидная химия: учебник и практикум для вузов / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. — 3-е изд., перераб. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 452 с.

4. Коллоидная химия. Примеры и задачи: учебное пособие для вузов / В.Ф. Марков, Т. А. Алексеева, Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева; под научной редакцией В. Ф. Маркова. — Москва: Издательство Юрайт, 2022. — 186 с.