

Физико-химия дисперсных систем

Коллоидные растворы

План лекции

- Общие понятия
- Классификация дисперсных систем
- Методы получения коллоидов
- Методы очистки коллоидных растворов
- Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов

Коллоидная химия

- Раздел физической химии, изучающий физико-химические свойства гетерогенных высокодисперсных систем, растворов и высокомолекулярных соединений

Немного истории...

- До начала XX века наука о коллоидах содержала описание свойств отдельных высокодисперсных систем и способы их приготовления
- М.В. Ломоносов, Ловиц, Рейсс, Ф.Сельми, М.Фарадей – внесли неоценимый вклад в развитие коллоидной химии
- Томас Грэм (1861) – «отец» коллоидной химии; ввел термин и определил понятие «коллоиды»

По Т. Грэму

- Кристаллоиды – вещества быстро диффундирующие и проходящие через растительные и животные мембраны, легко кристаллизующиеся

Растворы кристаллоидов – истинные растворы

- Коллоиды – вещества, обладающие очень малой диффузией, не проходящие через мембраны и не кристаллизующиеся, а образующие аморфные осадки

Растворы коллоидов – золи

По И.Г. Борщеву

- В зависимости от условий одно и то же вещество может проявлять свойства кристаллической и коллоидной форм
 - Р-р NaCl в воде – истинный раствор,
 - Р-р NaCl в бензоле – коллоидный
 - Мыло в воде – коллоид
 - Мыло в спирте – кристаллоид

Можно говорить лишь о коллоидном и кристаллоидном состоянии того или иного вещества

Коллоидное состояние вещества

- Степень его раздробленности (дисперсности) и нахождение коллоидных частиц во взвешенном состоянии в растворителе

Удельная поверхность фазы

$$S_{\text{уд}} = \frac{S}{V}$$

S – суммарная поверхность всех частиц

V – объем вещества, подвергающегося дроблению

Дисперсная система

- Дисперсионная среда – растворитель, в котором распределено вещество в раздробленном состоянии
- Дисперсная фаза – раздробленное вещество

Между дисперсной фазой и дисперсионной средой существует поверхность раздела

Гетерогенные (неоднородные) системы

- Дисперсные системы, в которых одно вещество распределено в другом в виде частиц различных размеров

Во многом близки к коллоидно-дисперсным системам
грубодисперсные суспензии,
эмульсии и пены

Классификация дисперсных систем

По величине частиц дисперсной фазы

- Грубодисперсные (больше 10^{-7} м). Быстро оседают, видимы в микроскоп, остаются на бумажном фильтре, неустойчивы (суспензии, эмульсии, взвеси)
- Коллоидно-дисперсные (10^{-7} - 10^{-9} м). Относительно устойчивы
- Молекулярно- и ионно-дисперсные. Гомогенны, устойчивы (истинные растворы)

По агрегатному состоянию

Дисперсная среда	Дисперсионная фаза	Примеры
Газ	Газ	Воздух
	Жидкость	Туман (аэрозоль)
	Твердое тело	Пыль, дым
Жидкость	Газ	Пена
	Жидкость	Эмульсия
	Твердое тело	Суспензии, коллоидные р-ры
Твердое тело	Газ	Тв. пена, пенопласт
	Жидкость	Тв. эмульсия (жемчуг)
	Твердое тело	Сплавы, минералы

Классификация коллоидных растворов

По интенсивности взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз:

- Лиофильные – сильное взаимодействие; устойчивы, обратимы (взаимодействие полярных групп веществ с полярными жидкостями или неполярных групп с неполярными жидкостями)
- Лиофобные – взаимодействие частиц только при добавлении стабилизаторов; необратимы (металлы в коллоидном состоянии, эмульсии)

По текучести растворов:

- Золи – коллоидные растворы, имеющие текучесть (свободнодисперсные)
- Гели – коллоидные растворы, утратившие текучесть (связанно-дисперсные – существуют устойчивые связи между частицами дисперсной фазы)

Условия получения коллоидов

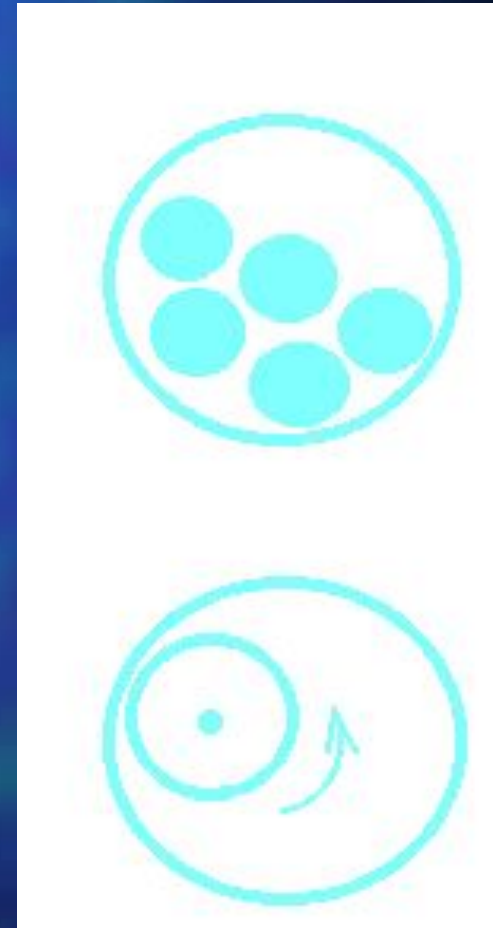
- Дисперсная фаза должна обладать плохой растворимостью
- Размеры диспергируемого вещества должны быть доведены до размеров коллоидных частиц (10^{-7} - 10^{-9} м)
- Необходимы стабилизаторы, которые на поверхности раздела фаз образуют ионный или молекулярный слой и гидратную оболочку

Методы получения коллоидных растворов

- Дисперсионные методы – дробление вещества до коллоидной степени дисперсности
- Конденсационные методы – укрупнение молекул и ионов до размеров коллоидных частиц

Дисперсионные методы

- Механические (шаровые и коллоидные мельницы, ступка) – диспергирование с добавлением стабилизаторов
- Ультразвуковые – диспергирование частиц под действием сжатий и расширений



- Пептизация – процесс перехода вещества из осадка золь при добавлении диспергирующих веществ ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ + электролит)
- Растворение – самопроизвольное диспергирование (желатин, крахмал, агар-агар)
- Электрическое диспергирование – материал электродов испаряется при температуре электрической дуги и конденсируется в частицы коллоидных размеров



Конденсационные методы

- Окисление



- Восстановление



- Реакции обмена



- Гидролиз



- Нейтрализация

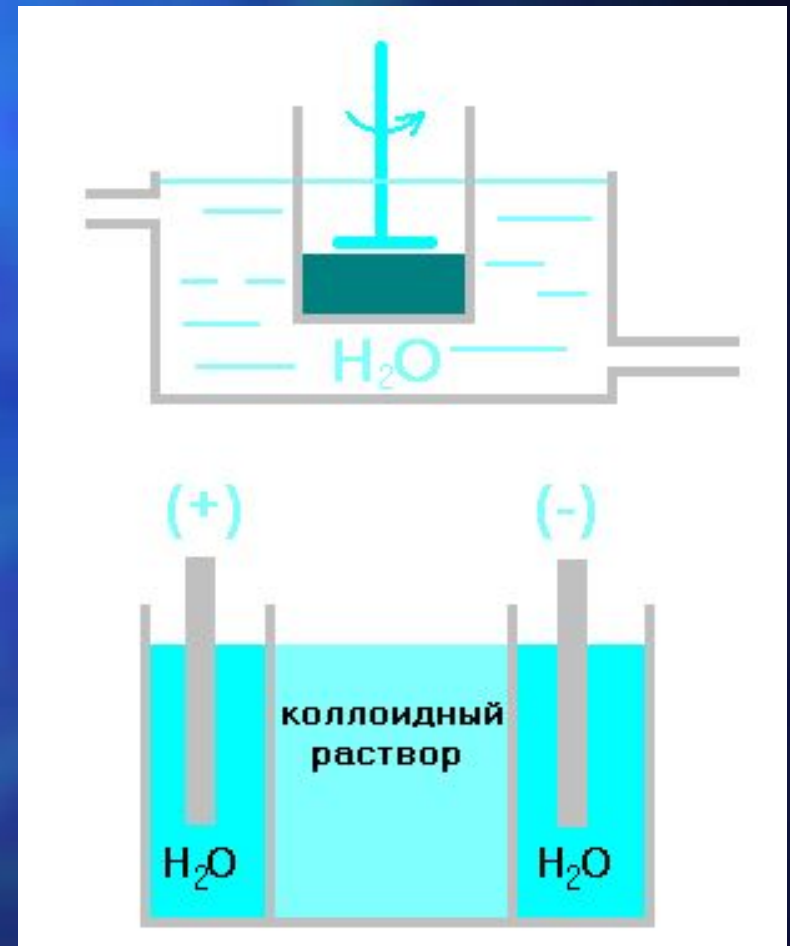


- Замена растворителя

При вливании спиртовых растворов серы, канифоли, в воду, в которой эти вещества плохо растворимы, они начинают конденсироваться в частицы коллоидных размеров и могут находиться во взвешенном состоянии

Методы очистки коллоидных растворов

- Диализ – основан на способности животных и растительных мембран пропускать ионы и задерживать коллоидные частицы (медленный)
 - Электродиализ
 - Компенсационный диализ (вивидиализ)
- Ультрафильтрация
- Гельфильтрация
- Седиментация



Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов

- Седиментационное равновесие
- Броуновское движение
- Диффузия
- Осмотическое давление

Седиментационное равновесие

$$U = \frac{2}{9} \cdot r^2 g \cdot \frac{(d - d_0)}{\eta}, \text{ см/с}$$

Характеризуется:

- Равенством скоростей седиментации и диффузии
- Постепенным уменьшением концентрации частиц в направлении от нижних слоев к верхним

h – высота, на которую нужно подняться, чтобы давление упало вдвое

Изменение концентрации с высотой будет тем больше, чем больше масса частиц

	h
Кислород	50 000 см
Тонкодисперсный золь золота	215 см
Золото средней дисперсности	2,5 см
Грубодисперсный золь золота	$2 \cdot 10^{-5}$ см

Применение седиментационного анализа

- Определение размера и фракционного состава частиц (число частиц разного размера)
- Определение молекулярного веса полимерных материалов, белков, нуклеиновых кислот
- Качественная оценка функционального состояния эритроцитов. СОЭ значительно меняется при различных заболеваниях

Броуновское движение

- Присуще частицам с размерами не более 10^{-6} м
- Не зависит от природы вещества
- Обусловлено тепловым движением молекул
- Изменяется в зависимости от температуры, вязкости среды и размеров частиц

Уравнение Эйнштейна-Смолуховского

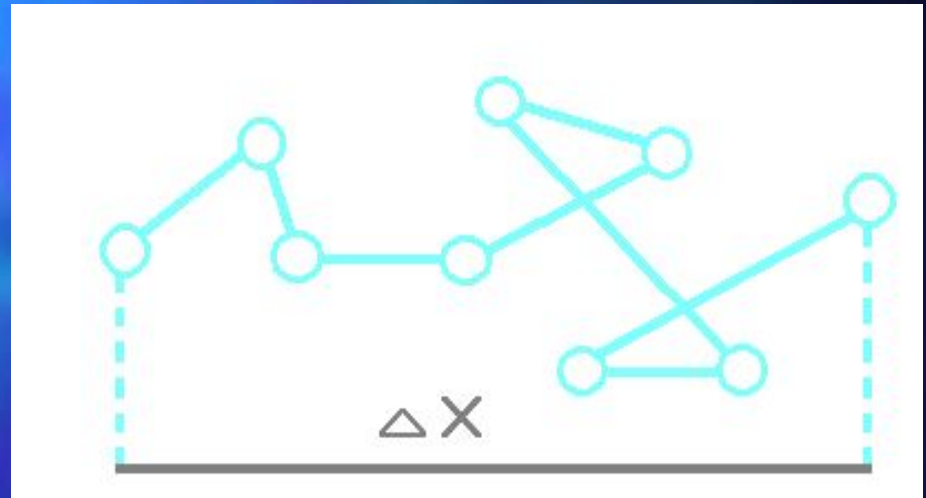
- Описывает броуновское движение

$$\Delta x = \sqrt{2Dt}$$

t – время

Δx – среднее смещение (среднее расстояние, на которое сместится коллоидная частица в единицу времени)

D – коэффициент диффузии



Диффузия

$$\Delta m = -D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta X} \cdot \Delta T$$

Скорость диффузии в случае коллоидных растворов во много раз меньше, чем в истинных (т.к. коллоидные частицы обладают большим размером и массой, чем отдельные молекулы или ионы)

Осмотическое давление

- Осмотическое давление коллоидных растворов подчиняется закону Вант-Гоффа

$$P_{\text{осм}} = K_B \cdot C_V \cdot T$$

C_V – частичная концентрация

$$C_V = \frac{m_{\text{дф}}}{m_{\text{ч}} \cdot V}$$

Как правило, в 1 000 раз меньше осмотического давления истинных растворов

$\pi_{\text{осм}} (1\% \text{ золь золота}) = 0,00045 \text{ атм}$

$\pi_{\text{осм}} (1\% \text{ раствор сахарозы}) = 0,725 \text{ атм}$

Осмотическое давление коллоидных растворов со временем уменьшается (частицы самоукрупняются или оседают, и их в растворе становится меньше)

Часть измеряемого осмотического давления в коллоидных растворах обусловлена примесью электролитов

Роль коллоидов

- Кровь, лимфа, плазма, спинномозговая жидкость, протоплазма – коллоидные системы, в которых ряд веществ (белки, гликоген, липиды) находятся в коллоидном состоянии
- Могут связывать большие количества воды (соединительная ткань, стекловидное тело)
- Коллоиды различных тканей живых организмов обуславливают многообразие их свойств: эластичность, набухание, коагуляция, сохранение той или иной формы
- Многие основные операции в фармацевтической промышленности – коллоидные процессы (изготовление эмульсий, порошков, кремов, мазей)
- Введение лекарств в коллоидной форме локализует их действие и увеличивает срок их действия