

Кафедра химии

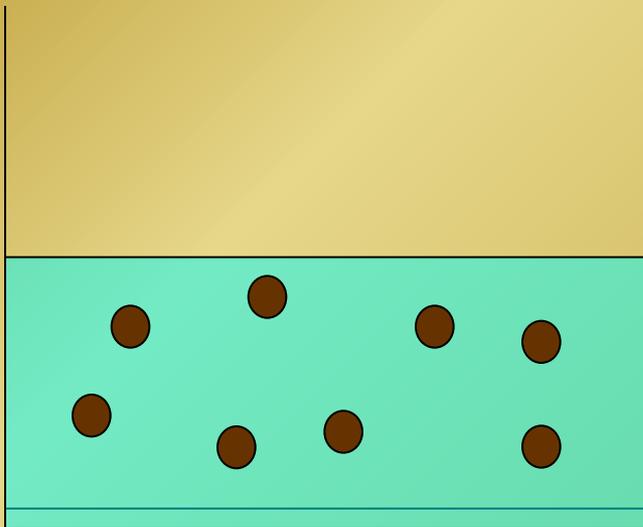


Тема лекции:
Дисперсные системы

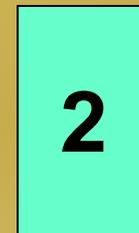
Дисперсные системы



Дисперсные системы – это такие гетерогенные системы, которые состоят по крайней мере из двух фаз, одна из них – **дисперсная фаза (1)** – является раздробленной (прерывной), а другая - **дисперсионная среда (2)** – представляет собой нераздробленную (непрерывную) часть системы.



[*dispersus* (лат)-
раздробленный,
рассеянный]



Согласно историческому развитию нашего естествознания, мы привыкли свойства всех тел рассматривать или с точки зрения познания материи в массе, или же с точки зрения молекулярных и атомистических теорий. Мы не видели, что между материей в массе и материей в молекулах существует целый мир замечательных явлений.

**В. Оствальд «Мир обойденных величин»,
1914**

Классификация дисперсных систем

Молекулярно-дисперсные системы
(истинные растворы)

Высокодисперсные системы
(коллоидные)

Среднедисперсные системы

Грубодисперсные системы

$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$

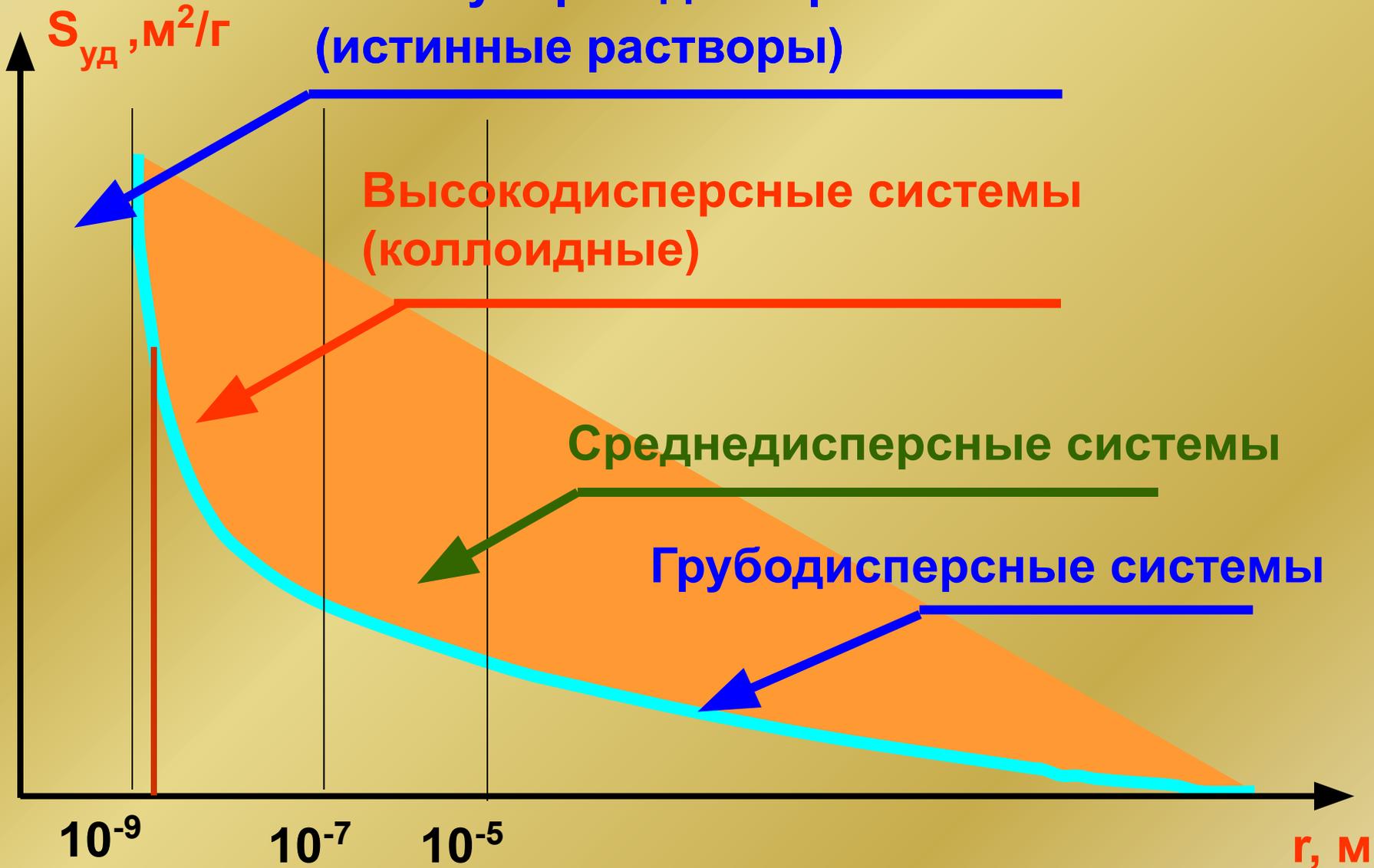
10^{-9}

10^{-7}

10^{-5}

$r, \text{м}$

Наносистемы



Коллоидная химия [*kolla* (греч.) – клей] – наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

Значимость коллоидной химии для медицины:

Объект	Радиус, м⁻¹
гемоглобин	$3,5 \times 10^{-10}$
крахмал	5×10^{-8}
вирус	$10^{-8} - 3 \times 10^{-8}$
хромосома	$10^{-8} - 3,5 \times 10^{-8}$
эритроцит	$3,5 \times 10^{-7}$

**Истинные
растворы**



**Коллоидные
растворы**



**Грубые
дисперсии**



**Гомогенные ---
гетерогенные**

**Устойчивые ---
неустойчивые**



$S_{уд}$
max

СПЭ

max

Г

max

Каталитическая
и химическая
активность

max



Размерные (масштабные) эффекты

Прочность, теплоемкость, магнитные свойства, электрические характеристики, реакционная способность вещества изменяются с размером частиц.

Эти отличия особенно ярко проявляются у наночастиц

Истинный раствор

Растворенное вещество

Растворитель

Термодинамически устойчив, образуется самопроизвольно

Коллоидный раствор (золь)

Дисперсная фаза

Дисперсионная среда

Кровь

Форменные элементы,
белки, газы,
труднорастворимые
соединения, жиры

Вода, электролиты,
неэлектролиты

Золи



Гидрофобные

$$\Delta G > 0 \quad [\Delta S > 0, \Delta H > 0]$$

- термодинамически неустойчивы;
- самопроизвольно не образуются.



Гидрофильные

$$\Delta G < 0 \quad [\Delta S > 0, \Delta H < 0]$$

- термодинамически устойчивы;
- образуются самопроизвольно.

Условия образования гидрофобных золей

- Гидрофобность дисперсной фазы.
- Создание требуемой степени дисперсности ($10^{-9} < r < 10^{-7}$ м).
- Введение стабилизатора:
 - электролита,
 - раствора ВМС.

Методы получения золей

$r > 10^{-7}$ м

$10^{-9} < r < 10^{-7}$ м

$r < 10^{-9}$ м

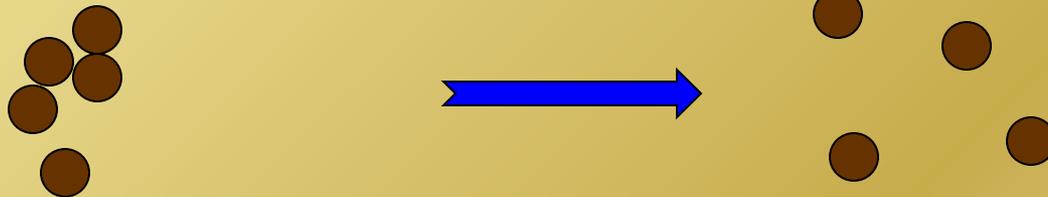


Диспергирование

Конденсация

Методы диспергирования

- ❑ Механическое дробление (ступка, шаровая мельница, коллоидная мельница);
- ❑ Ультразвуковое дробление;
- ❑ Пептизация - переход осадка золя во взвешенное состояние с одновременным дроблением агрегатов на отдельные частицы.



Методы конденсации

□ физическая конденсация;

□ метод «замены растворителя»;
постепенное добавление к истинному раствору
вещества в «хорошем» растворителе «плохого»
растворителя

Пример:

Ароматическая
композиция + спирт

**Спирт - «хороший
растворитель»**

Истинный раствор

Ароматическая композиция +
спирт + вода

**Вода - «плохой
растворитель»**

Коллоидный раствор

Методы конденсации

- Физическая конденсация;
- химическая конденсация – любая реакция, приводящая к образованию осадка.

Необходимая концентрация растворов:
ПИ чуть больше ПР

Окислительно-восстановительные реакции:



Золь золота применяется:

при лечении онкологических заболеваний;
при окрашивании стекольной массы.

Методы конденсации

Окислительно-восстановительные реакции:



Золь серебра (и оксида серебра) применяют как бактерицидные средства.

Обменные реакции:



Реакции гидролиза:



Золи гидроксидов железа (III) и алюминия используют для очистки воды.

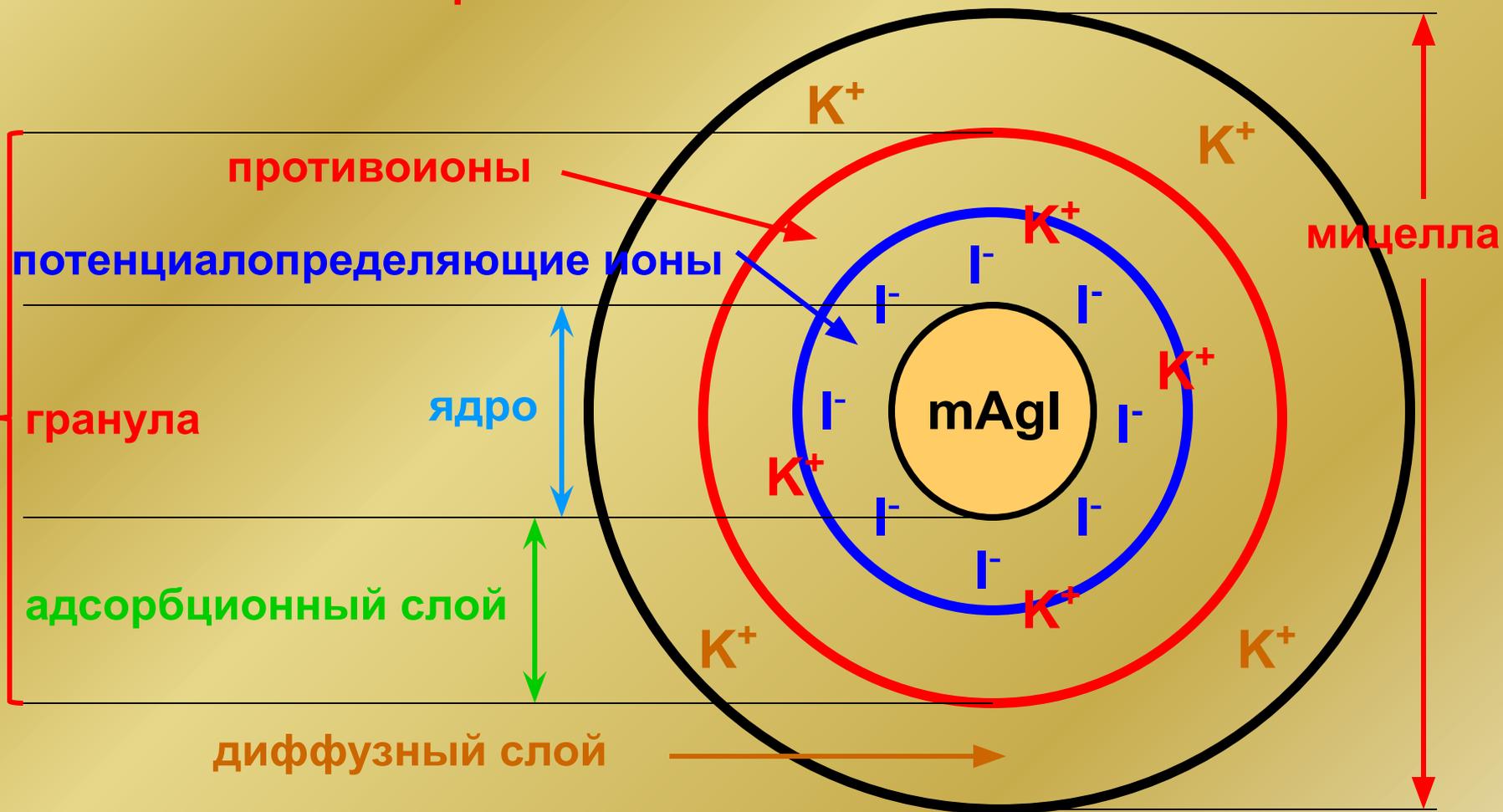
Строение коллоидной частицы

Мицелла – частица дисперсной фазы золя вместе с окружающей ее сольватной оболочкой из молекул (или ионов) дисперсионной среды.

Правило Панета-Фаянса

При адсорбции ионов на кристаллических поверхностях адсорбируются те ионы, которые входят в состав решетки или похожи на них.

Строение коллоидной частицы

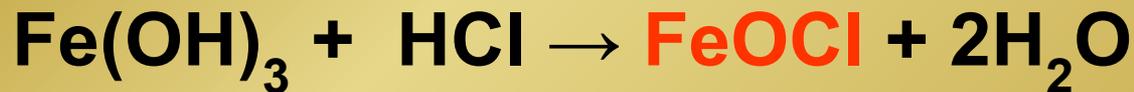


Строение коллоидной частицы

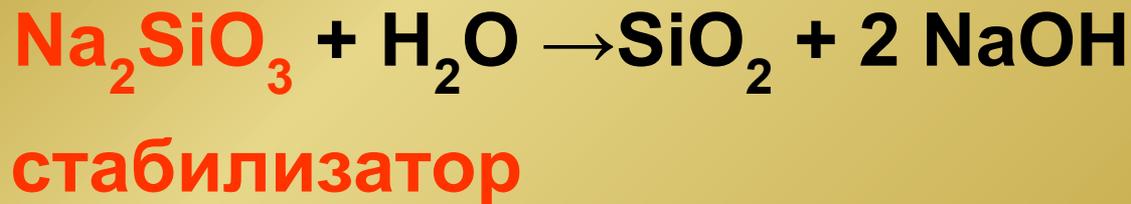
Формульная запись:



Стабилизатор:



Строение коллоидной частицы



Молекулярно-кинетические свойства

- Броуновское движение; А. Эйнштейн, М. Смолуховский 1905 г.
- Диффузия
- Осмотическое давление

Оптические свойства зольей

Окраска

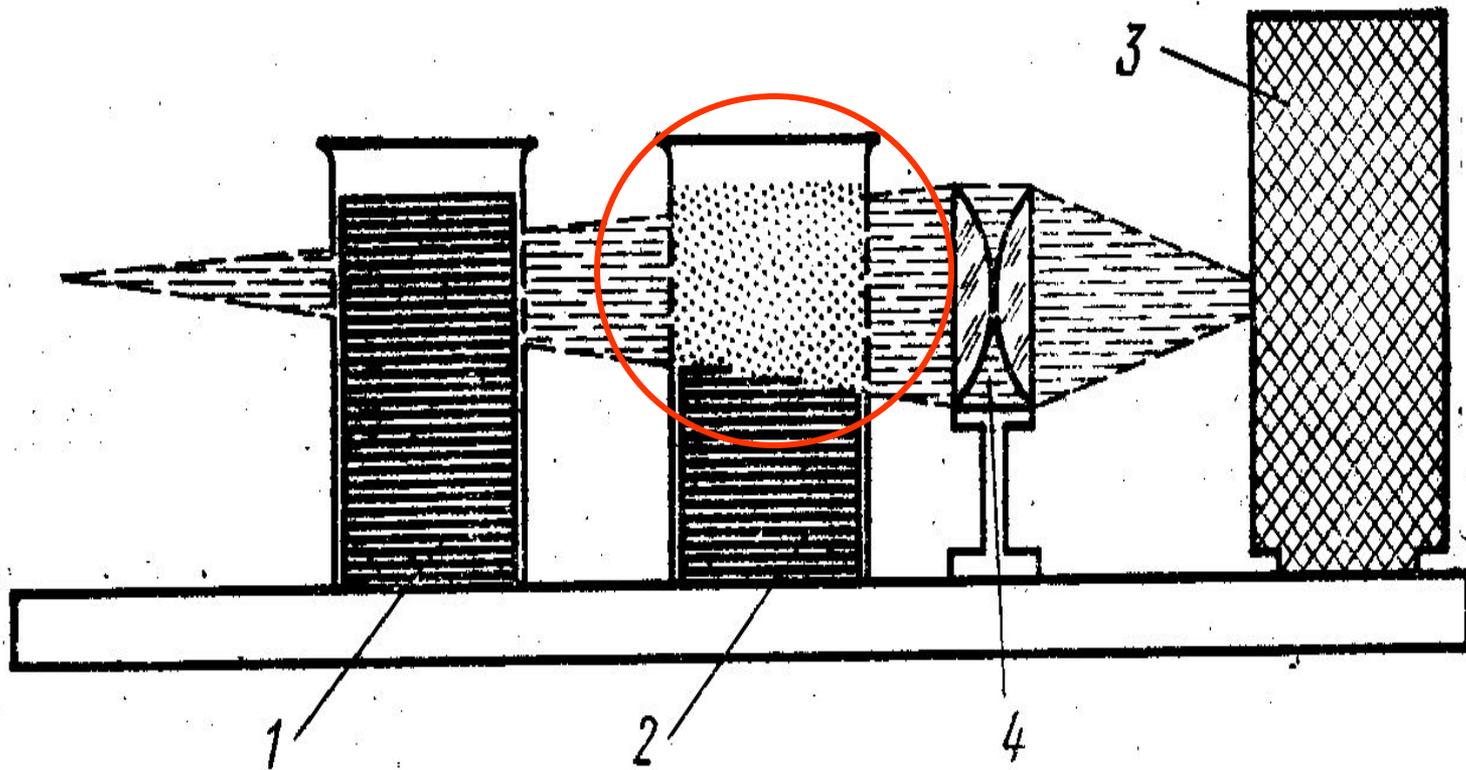
Опалесценция

Если размер частиц меньше длины полуволны падающего света, наблюдается дифракционное рассеяние света. В результате рассеяния света каждая частица является источником новых, менее интенсивных волн, т.е. происходит самосвечение каждой частицы – **опалесценция.**

Для видимого света: λ 4×10^{-7} – $7,6 \times 10^{-7}$ м

Оптические свойства золей

Эффект Тиндалля



1 – раствор NaCl; 2 – раствор золя;
3 – источник света; 4 – оптическая линза

Эффект Тиндалля

$$I = K \frac{nV^2}{\lambda^4} \quad \text{Формула Рэлея}$$

I – интенсивность рассеянного света в направлении, перпендикулярном к лучу падающего света

K – константа, зависящая от свойств показателей преломления фаз

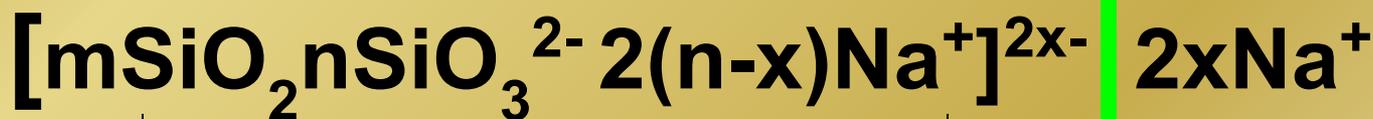
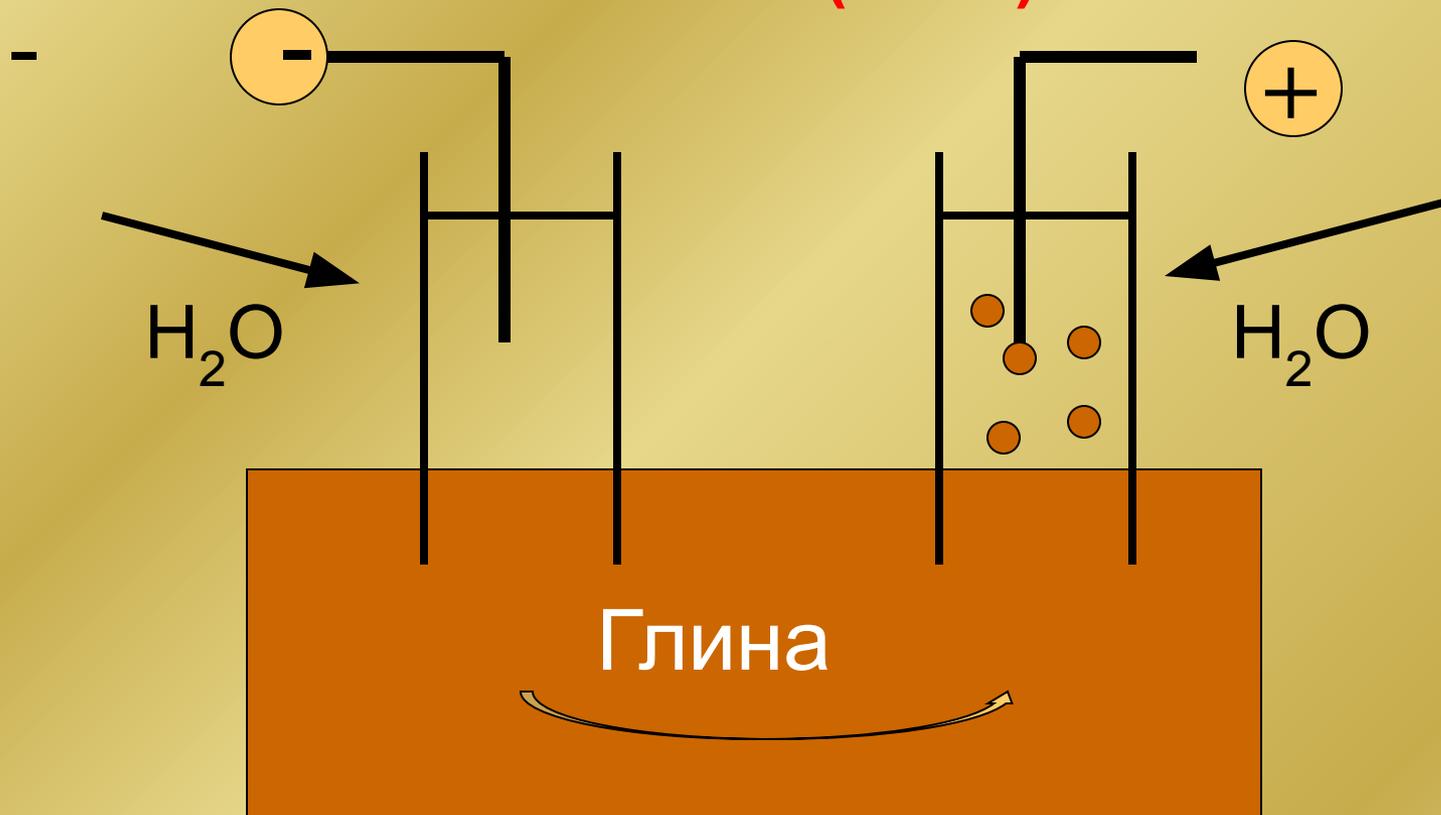
n – число частиц в единице объема золя

λ - длина волны падающего света

V – объем каждой частицы

Электрокинетические явления

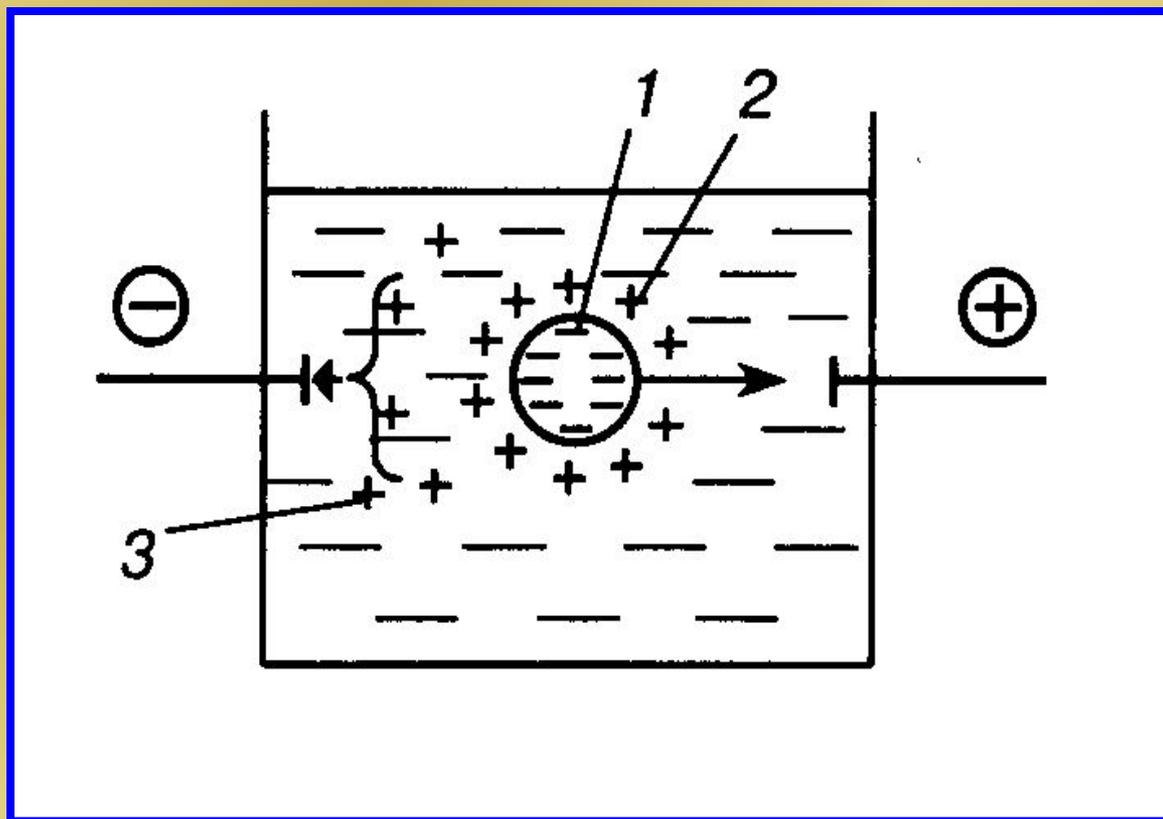
Ф. Рейсс (1807)



гранула

ЛИНИЯ СКОЛЬЖЕНИЯ

Электрокинетические явления



Причина электрокинетических явлений – легкость выскальзывания гранулы (по линии скольжения) из диффузного слоя.

Электрокинетические явления

Электрофорез – движение частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля.

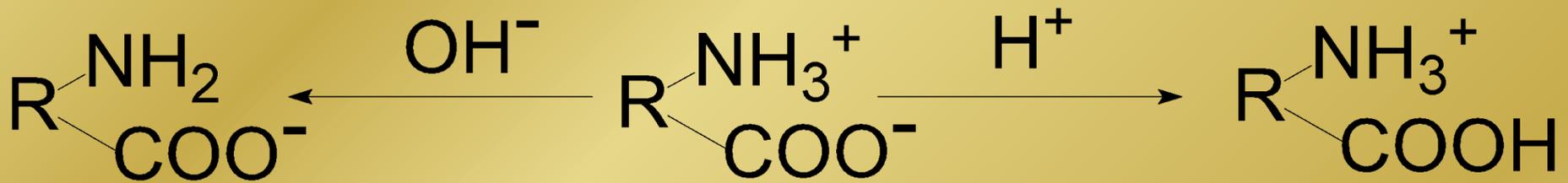
Медицинское применение

□ Лекарственный электрофорез – метод введения в организм через кожу или слизистые оболочки различных лекарственных препаратов;

□ Для качественного и количественного определения состава сыворотки крови. Полученные электрофореграммы используют при диагностике заболеваний.

Изоэлектрическая точка белков (ИЭТ)

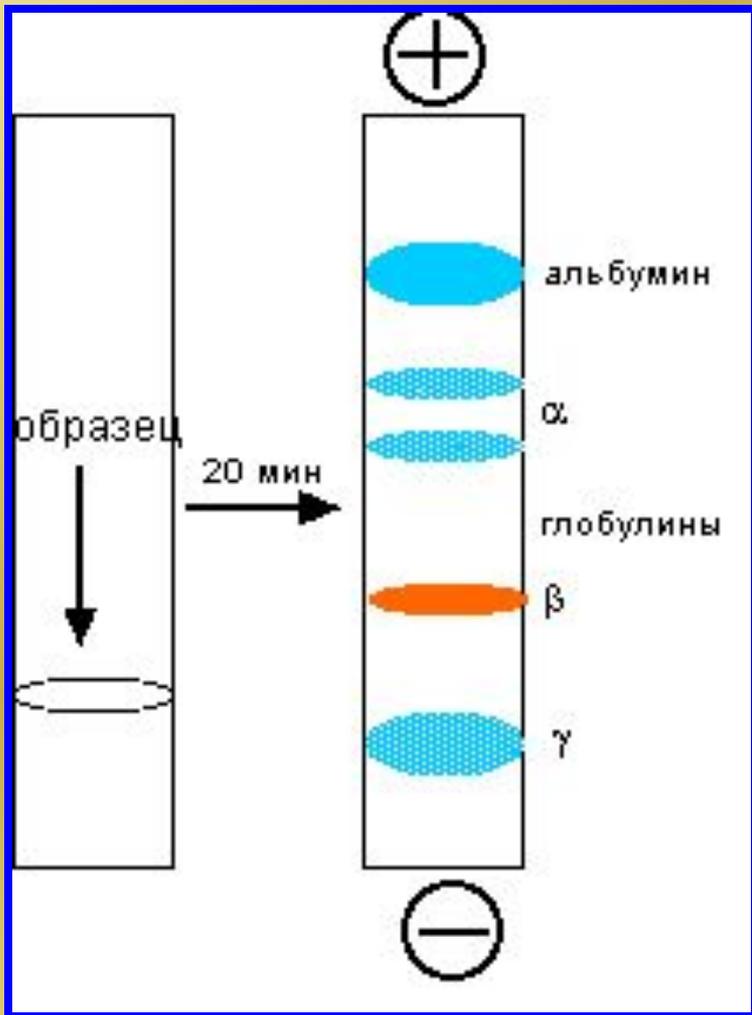
ИЭТ – значение рН раствора, при котором макромолекула белка находится в изоэлектрическом состоянии, характеризуемом одинаковым количеством сумм положительных и отрицательных зарядов



ИЭТ_{казеина} 4,6...4,7 ед.рН

В изоэлектрическом состоянии макромолекулы белков отличаются **минимальными значениями** заряда частицы, ξ -потенциала, вязкости, гидратации, степени набухания, растворимости.

Электрофорез белков плазмы



γ β α

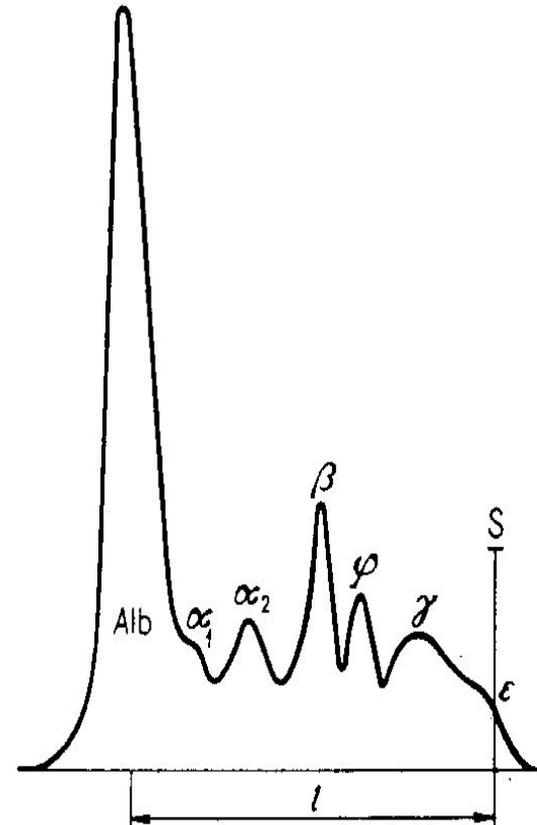


альбумин

Электрофореграмма плазмы крови

1. Электрофореграмма плазмы крови, полученная классическим методом электрофореза.

Alb — альбумин сыворотки; α_1 , α_2 , β , γ — глобулины; ϕ — фибриноген; ϵ — неподвижная соляная граница; S — старт; l — путь, пройденный альбумином сыворотки.



Современный капиллярный электрофорез

Capillary Electrophoresis

Light source

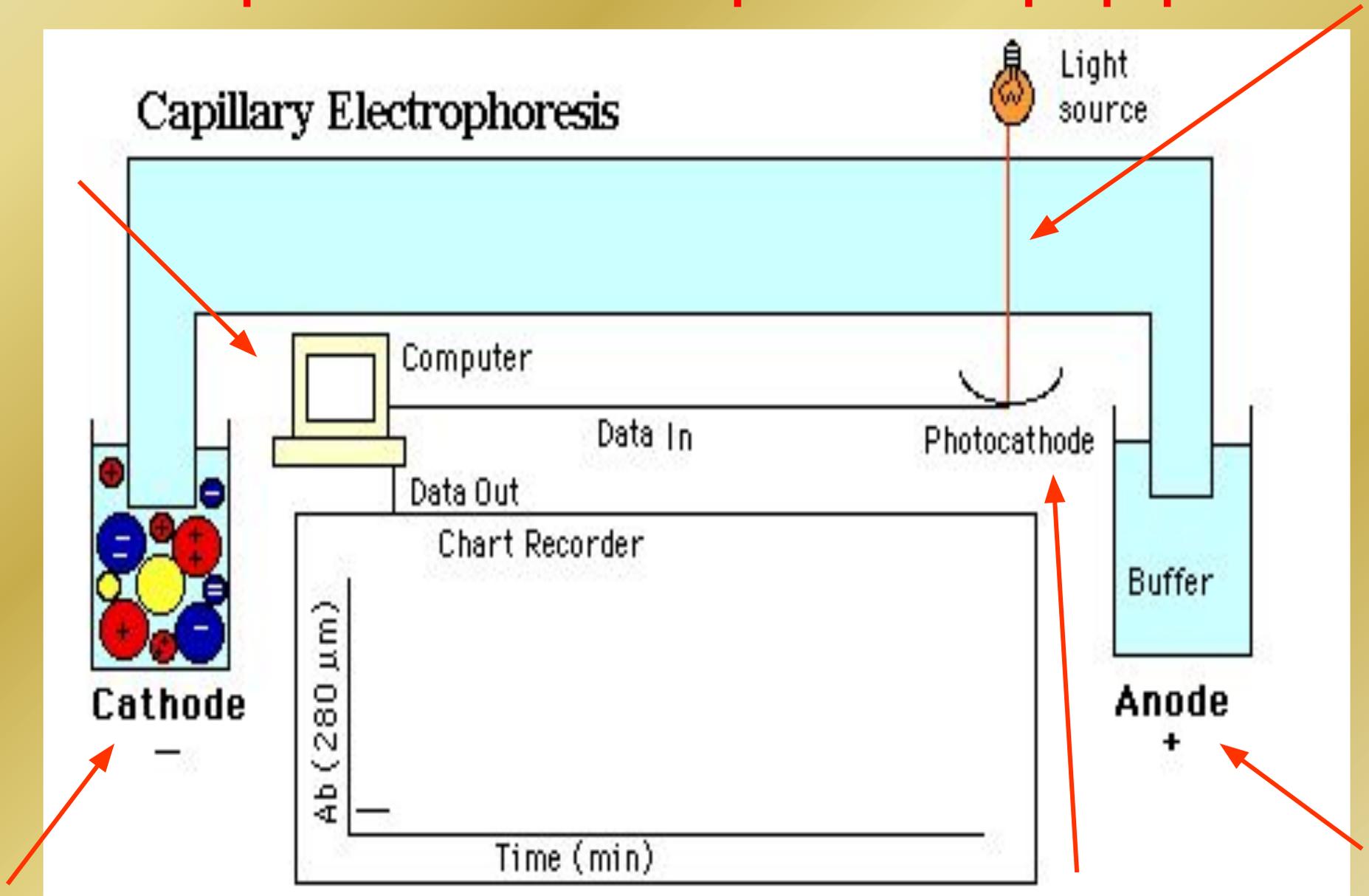
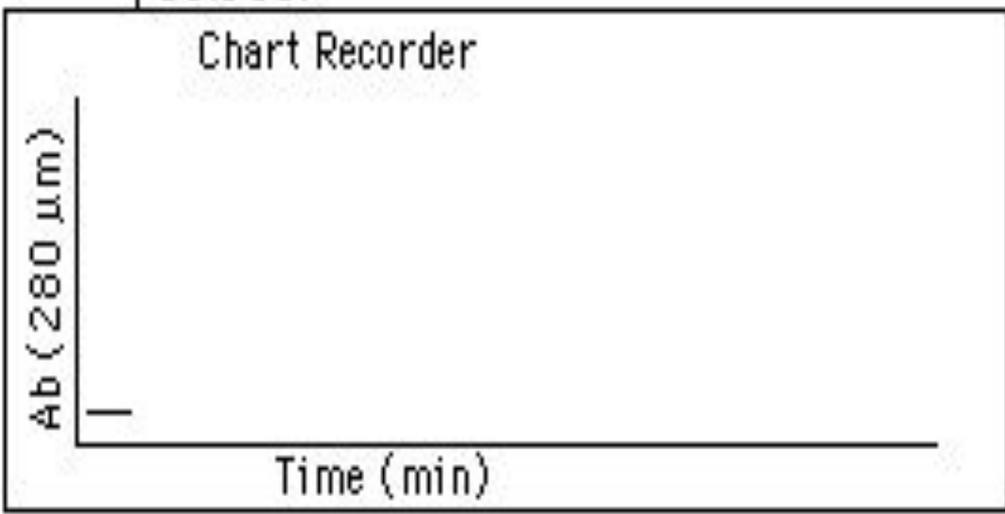
Computer
Data In
Data Out

Photocathode

Buffer

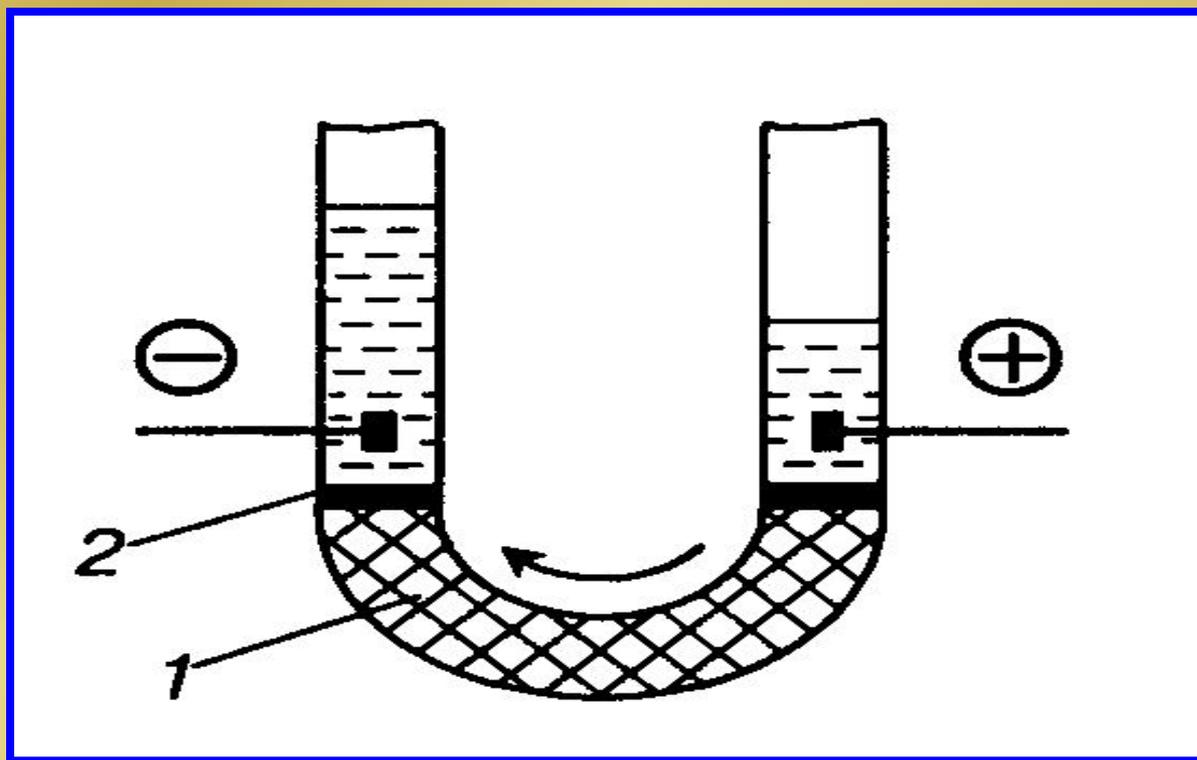
Anode +

Cathode -



Электрокинетические явления

Электроосмос – перемещение частиц дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля.



1 – дисперсная фаза; 2 - перегородка

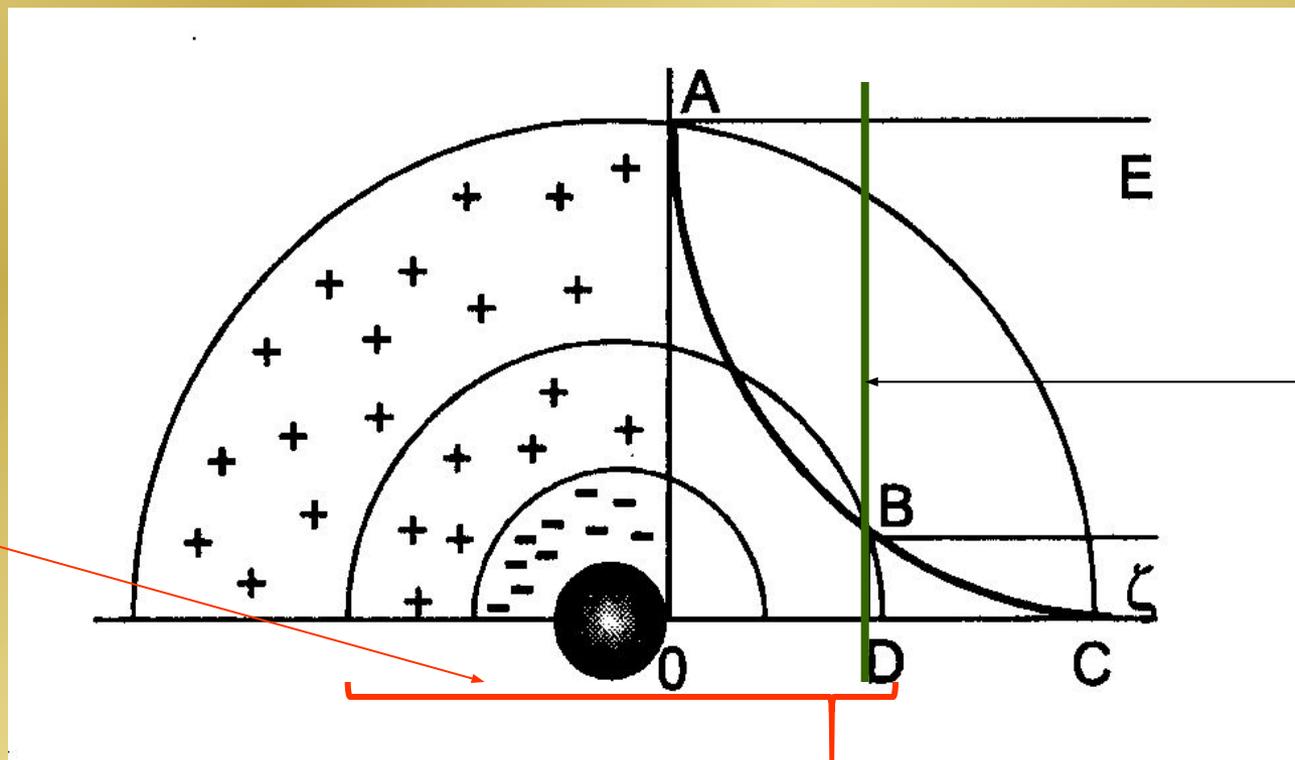
Применение электроосмоса

- Удаление избыточной влаги из капиллярно-пористых тел (стен зданий, сыпучих материалов);
- очистка дисперсионной среды коллоидных растворов, также воды, глицерина, сахарных сиропов, желатины и др.;
- пропитка капиллярно-пористых материалов (древесины);
- транспорт биожидкостей в труднодоступные места организма

Количественная характеристика электрокинетических явлений

Мерой электрокинетических явлений является электрокинетический [ξ (дзета)] потенциал

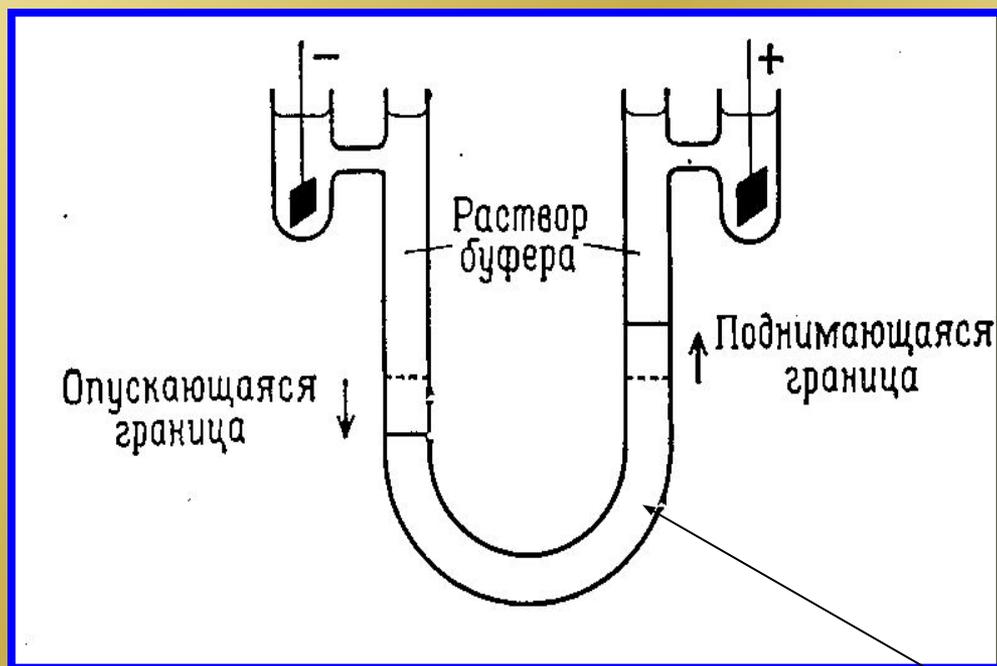
Г
Р
А
Н
У
Л
А



Л
И
Н
И
Я
С
К
О
Л
Ь
Ж
Е
Н
И
Я

OA – поверхностный (ϕ) потенциал (≈ 1000 мВ);
BD – электрокинетический потенциал (< 100 мВ)

Прибор для наблюдения электрофореза по движению границы между растворами



$$\xi = K \frac{V_{\text{эф}}}{H},$$

K – постоянная, зависящая от природы дисперсионной среды и дисперсной фазы

V_{эф} – скорость электрофореза

H – напряженность внешнего электрического поля.

Раствор
золя

Основные характеристики электрокинетического потенциала

Возникает между гранулой и диффузным слоем

Влияет на устойчивость коллоидных систем
(чем больше ξ , тем устойчивее золь)

ξ - потенциал клеток $-10 \approx -30$ мВ

ξ - потенциал эритроцитов -16.8 мВ

- За счет полярных головок фосфолипидов, гликопротеидов, адсорбированных ионов биомембрана заряжается отрицательно;
- роль противоионов играют катионы межклеточной жидкости.

Стабилизация и коагуляция гидрофобных коллоидов

Термодинамически золи неустойчивы, $\Delta G > 0$

НО:

Седиментационная устойчивость обусловлена броуновским движением

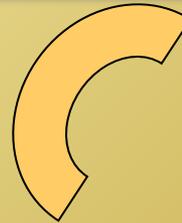
Агрегативная устойчивость определяется одноименным зарядом гранул

Стабилизация и коагуляция гидрофобных коллоидов

ξ -потенциал гранул
уменьшается



Уменьшается агрегативная
устойчивость



Уменьшается
седиментационная
устойчивость

Агрегация и слипание частиц дисперсной фазы
называется **коагуляцией**.

Правила электролитной коагуляции (правила Шульце-Гарди)

Любой электролит может вызывать коагуляцию золя.
Минимальное количество электролита (ммоль),
вызывающее видимую коагуляцию литра золя,
называется порогом коагуляции (γ , ммоль/л)

Коагуляцию вызывает ион, заряд которого
противоположен заряду гранулы

Чем выше заряд коагулирующего иона, тем меньше его
порог коагуляции.

$$\gamma \approx 1/z^6$$

Пример:

Пороги коагуляции электролитов для золя BaSO_4 следующие: $\gamma(\text{KCl}) = 256.0$, $\gamma(\text{K}_2\text{SO}_4) = 6.0$; $\gamma(\text{K}_3\text{PO}_4) = 0.067$ ммоль. Определите заряд гранул данного золя. Приведите коллоидно-химическую формулу мицеллы данного золя, полученного при взаимодействии серной кислоты и хлорида бария.

Изменение порога происходит плавно или скачкообразно???

Катионы солей: Заряд не меняется, увеличивается концентрация ионов K^+ .

Анионы солей: Увеличивается заряд.

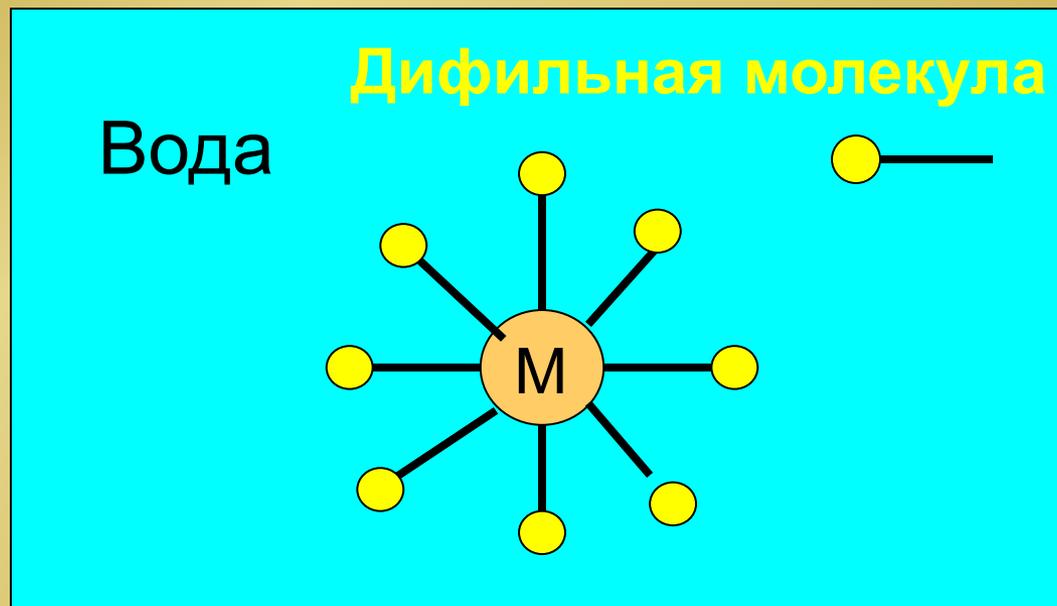
Выводы:

- Ион - коагулянт заряжен **отрицательно**;
- Гранула заряжена **положительно**;
- **Мицелла:**
 $[m\text{BaSO}_4 \ n\text{Ba}^{2+} \ 2(n-x)\text{Cl}^-]^{2x+} \ 2x\text{Cl}^-$

Стабилизация зелей

- Электролитная стабилизация – создание заряда гранулы.
 - Стабилизация растворами высокомолекулярных соединений и растворами ПАВ.

Получение устойчивых эмульсий



Применение антикоагулянтов в медицине

**Понижение свертываемости крови
во время операции
(гепарин, кумарин, цитрат натрия и др.)**

Лечение тромбозов, тромбофлебитов

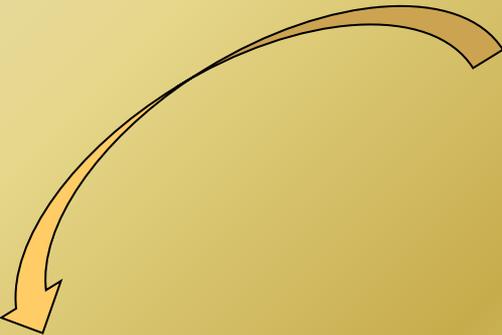
Применение коагулянтов в медицине

**Повышение свертываемости крови
при лечении гемофилии,
в послеоперационный период
(протамин сульфат – антагонист гепарина,
фибриноген, тромбин)**

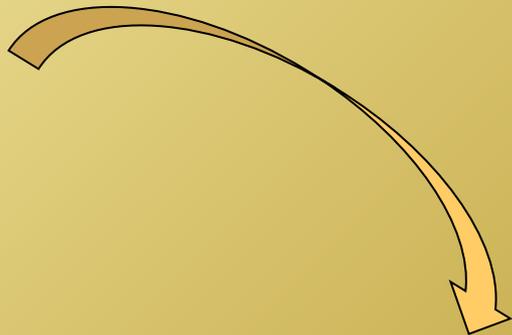
**Очистка воды от коллоидных
взвесей (соли Al^{3+} , Fe^{3+})**

Лиофильные коллоиды

$$\Delta G < 0 \quad [\Delta S > 0, \Delta H < 0]$$



Коллоидные ПАВ
(полуколлоиды)



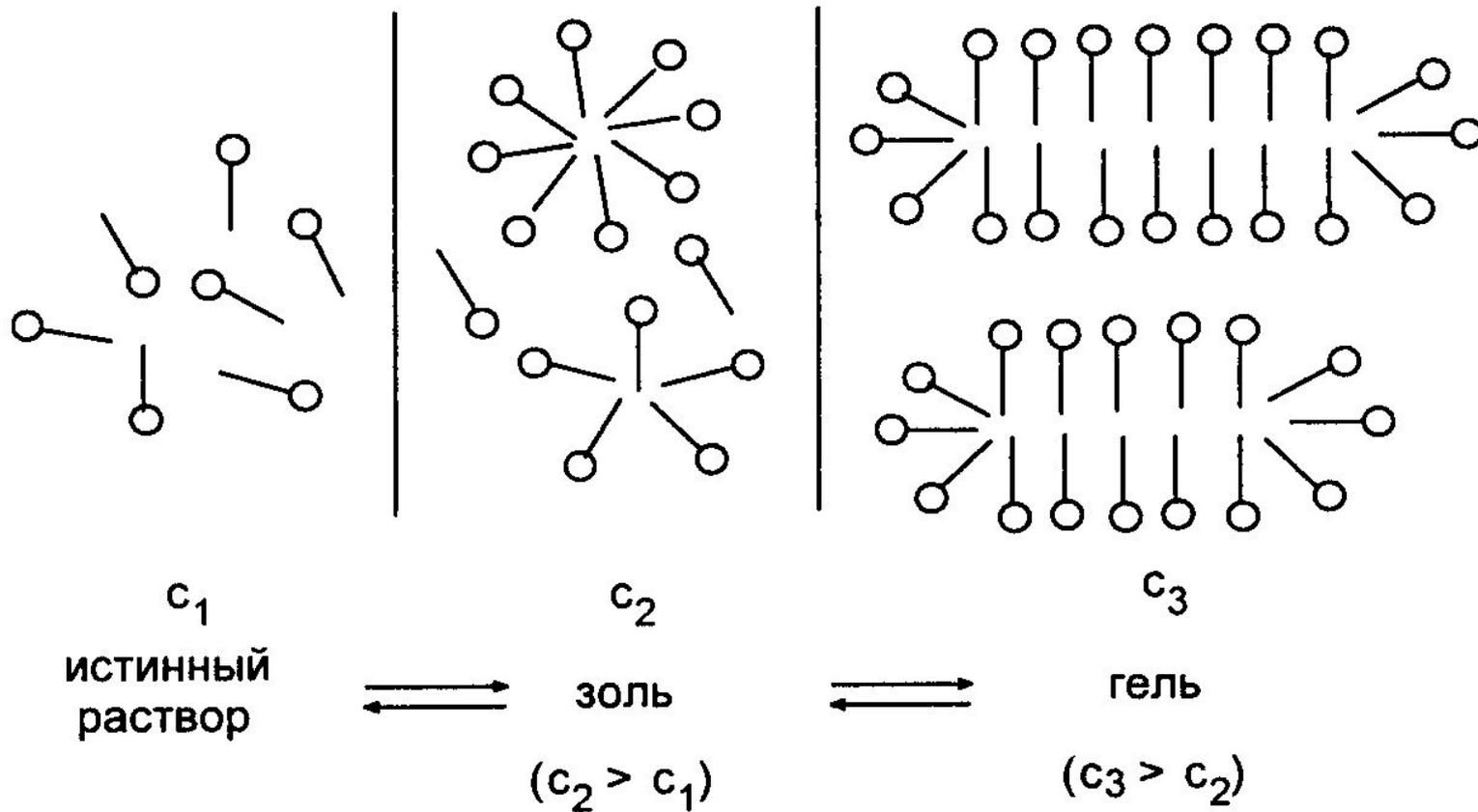
Молекулярные
коллоиды
(растворы ВМС)

- термодинамически устойчивы;
- образуются самопроизвольно.

Лиофильные коллоиды (коллоидные ПАВ)



Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) – концентрация раствора ПАВ, при которой образуются сферические мицеллы, находящиеся в равновесии с молекулами ПАВ в растворе.



ККМ (323К) : стеарата кальция - 5×10^{-4} М,
эфиров сахарозы - 1×10^{-5} М

Солюбилизация – процесс растворения в растворах коллоидных ПАВ тех веществ, которые в данной жидкости практически нерастворимы.

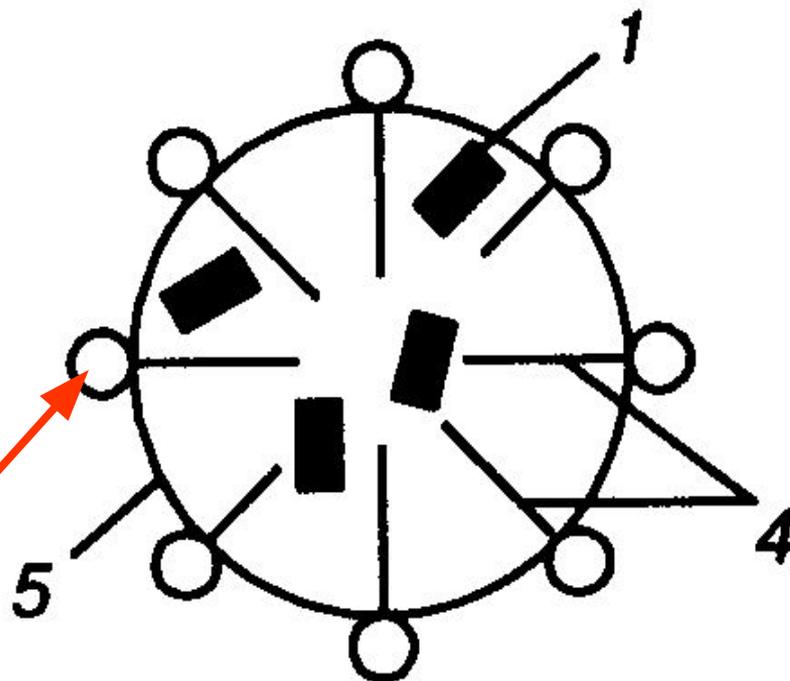
1 – неполярные вещества

4 – ядро мицеллы

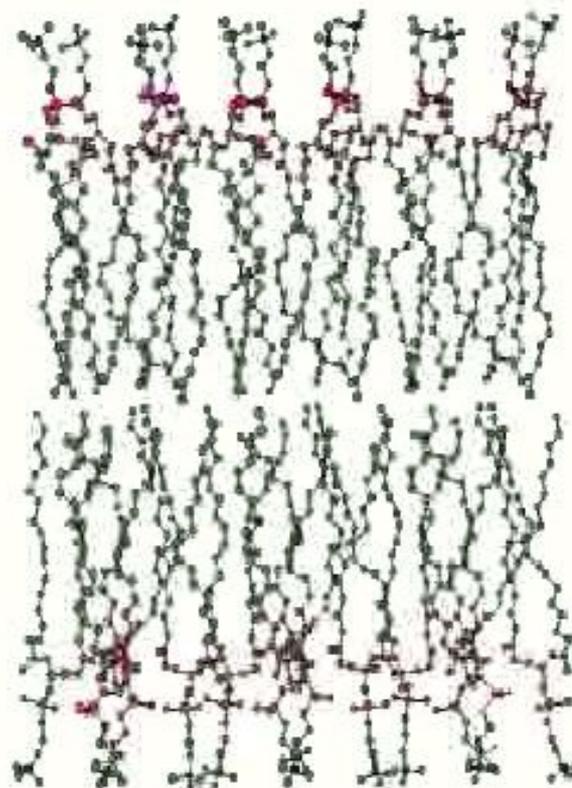
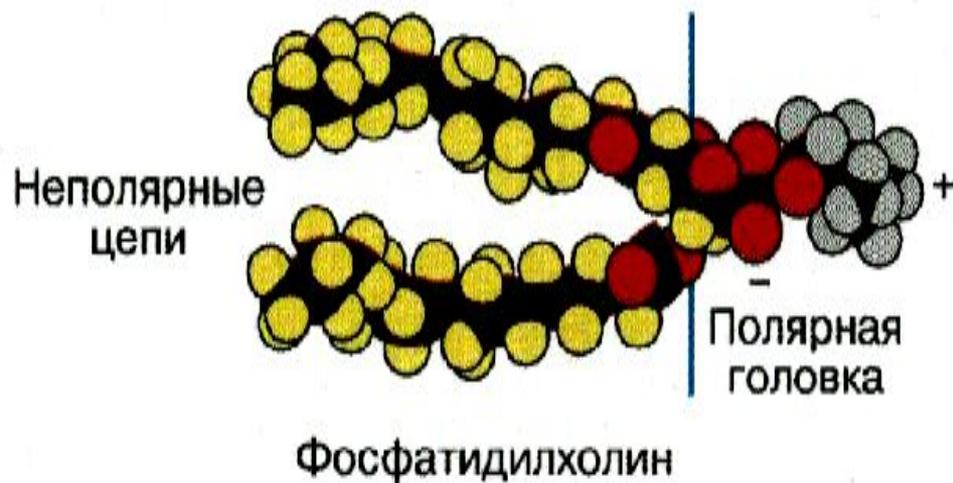
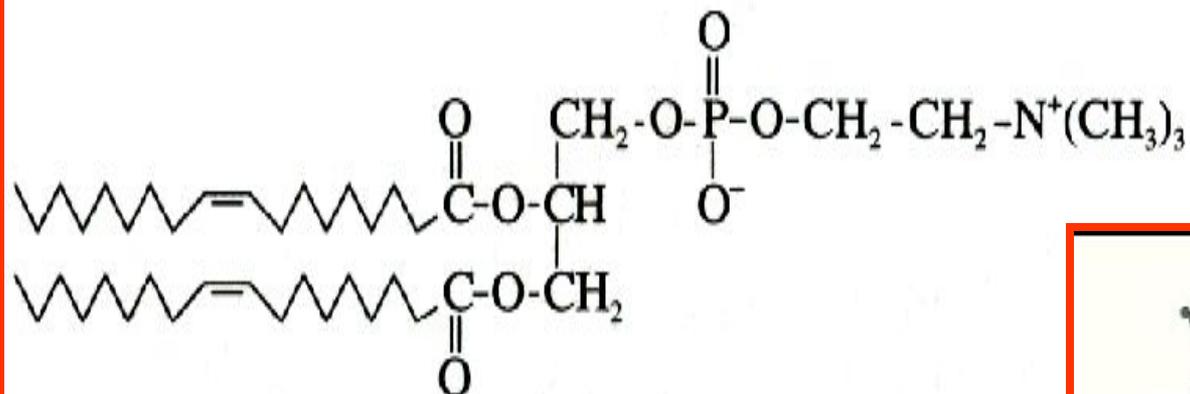
5 – условная граница между структурированной углеводородной частью мицеллы и водной средой.

ПАВ

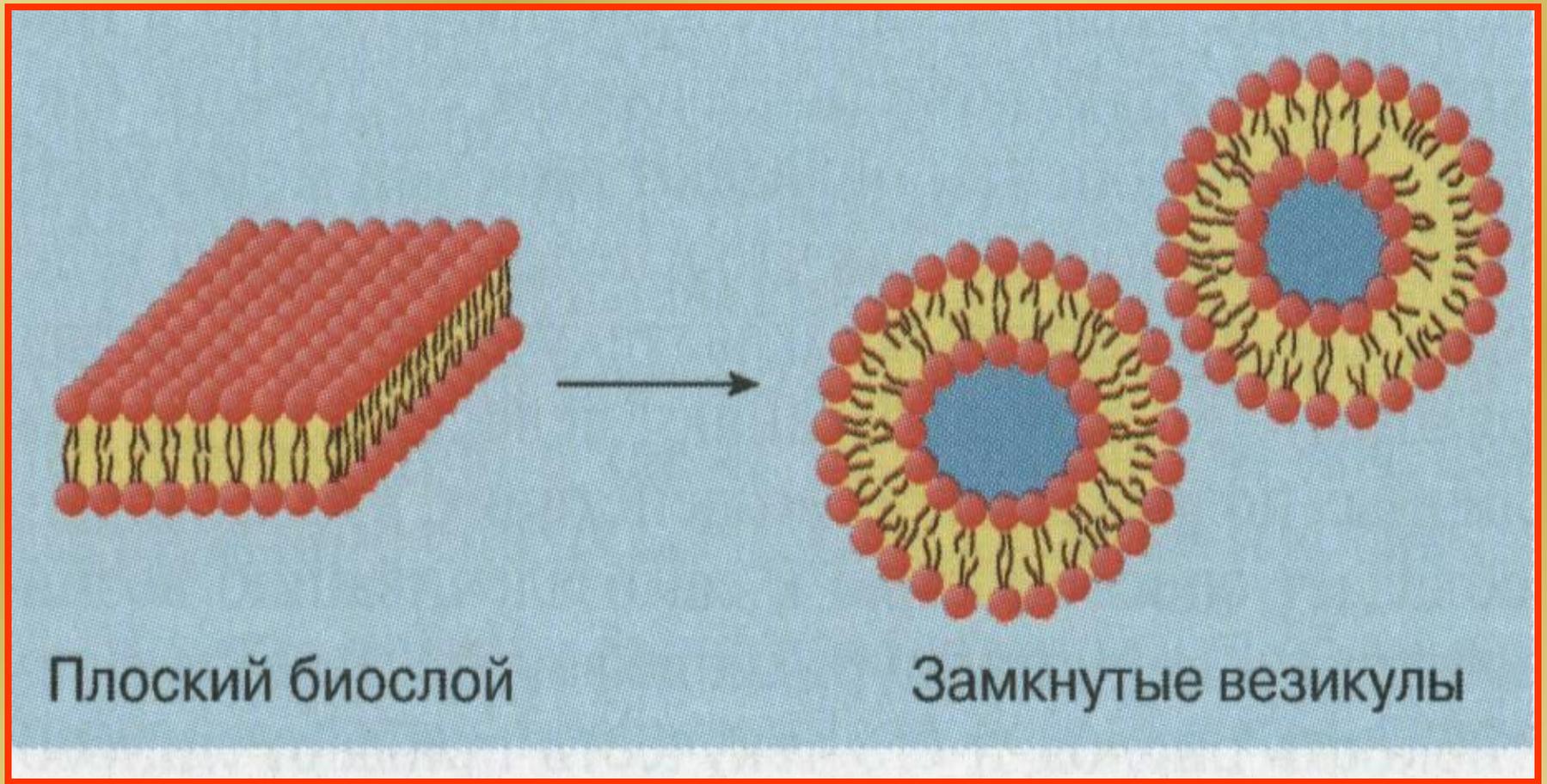
Вода



Фосфолипид мембраны клетки



Формы агрегации лиофильных коллоидов (жидкие кристаллы)



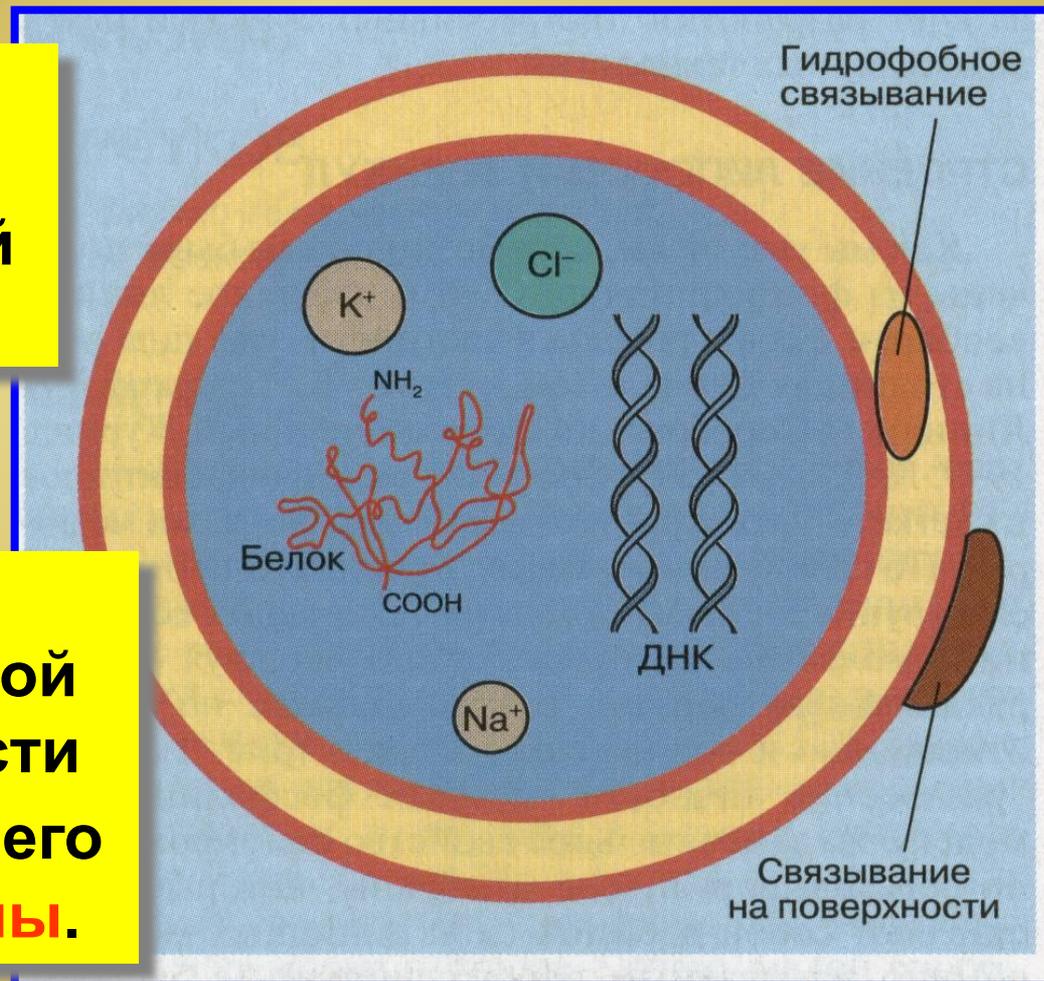
Липосомы – замкнутые пузырьки воды, окруженные двумя или несколькими слоями липидов

(А. Бэнгхем, 1965)

Способы включения различных веществ в липосомы:

Водорастворимые вещества включаются во внутренний водный объем липосомы.

Наличие в биослое достаточно протяженной углеводородной области позволяет вводить в него **гидрофобные молекулы**.



Липосомы – носители лекарств

Преимущества:

Сродство к природным мембранам. Не вызывают защитных и аллергических реакций организма

Легко разрушаются в организме, образуя вещества, лишенные свойства антигена

Универсальность – варьируется состав мембран

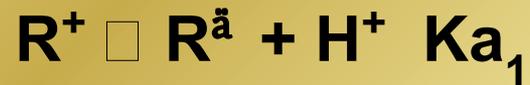
Липосомальная терапия применяется при лечении онкологических, инфекционных заболеваний, диабета и ряда др.



Изоэлектрическая точка моноаминомонокарбоновых кислот (ИЭТ)



Изоэлектрическая точка моноаминомонокарбоновых кислот (ИЭТ)



ИЭТ аминокислоты называют то значение pH раствора, в котором она растворена, при котором аминокислоты, в основном находится в виде биполярного иона ($R^{\ddot{a}}$), а концентрации R^+ и R^- равны.

Для моноаминомонокарбоновых кислот :

$$pI = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$$

Для глицина
ИЭТ = 6,2 ед.рН