



Запорожский государственный
медицинский университет
Кафедра физической и
коллоидной химии

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ



Признаки объектов коллоидной химии

1. Гетерогенность (многофазность).

2. Дисперсность (раздробленность).

Коллоидную химию иногда называют физикохимией дисперсных систем

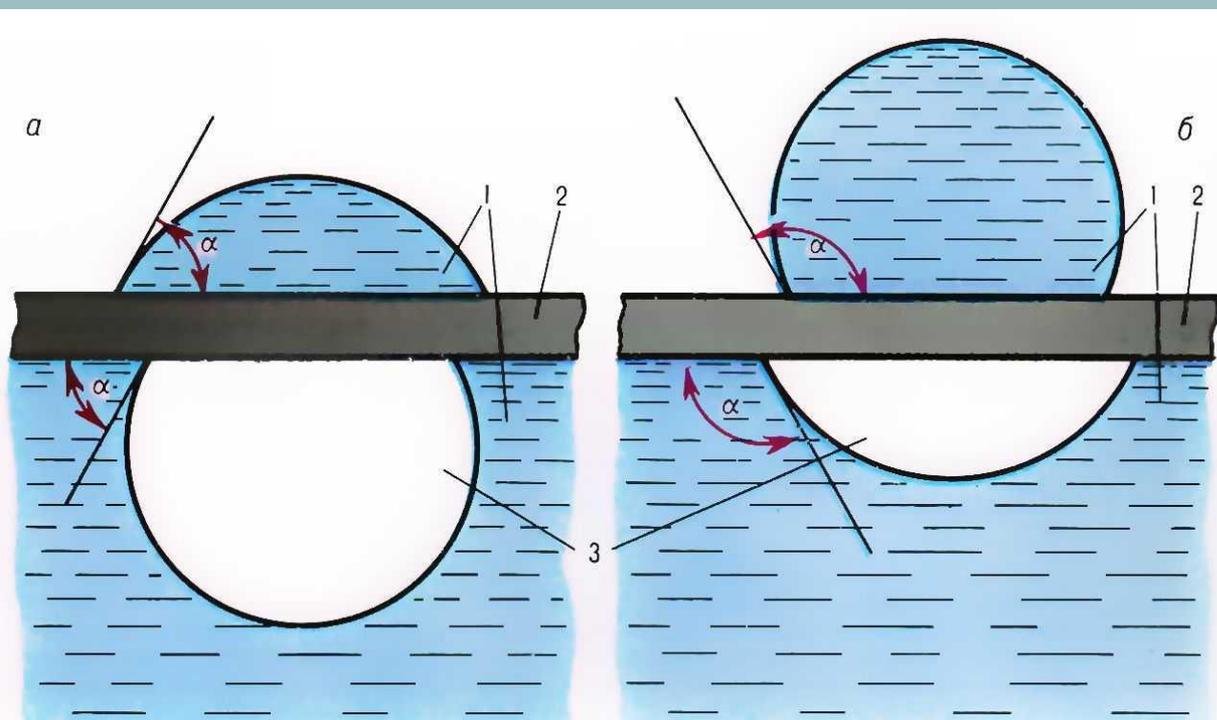
Виды дисперсных систем

ДФ	ДС	Обозначение	Примеры
Твердая	Газообразная	Т/Г	Аэрозоли (пыль, дым, смог)
	Жидкая	Т/Ж	Золи (золи металлов в воде, взвеси в природных водах – ВД), суспензии - ГД
	Твердая	Т/Т	Твердые коллоидные растворы (бетон, сплавы, цветные стекла, минералы – самоцветы)
Жидкая	Газообразная	Ж/Г	Аэрозоли (туман, облака)
	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии (молоко, сырая нефть, крема)
	Твердая	Ж/Т	Жидкость в пористых телах (адсорбенты, почвы)
Газообразная	Газообразная	Г/Г	Системы с флуктуациями плотности (атмосфера)
	Жидкая	Г/Ж	Газовые эмульсии, пены
	Твердая	Г/Т	Пористые и капиллярные тела (адсорбенты, катализаторы, пемза, активированный уголь)

Классификация по степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой

Лиофильные - системы в которых сильно выражено взаимодействие частиц дисперсной фазы с растворителем.

Лиофобные - дисперсная фаза слабо взаимодействует с дисперсионной средой.



Гидрофильная (а) и гидрофобная (б) поверхности в трёхфазной системе вода - твёрдое тело - воздух; 1 - вода; 2 - твёрдое тело; 3 - воздух; α - краевой угол смачивания.

Особенности коллоидных систем

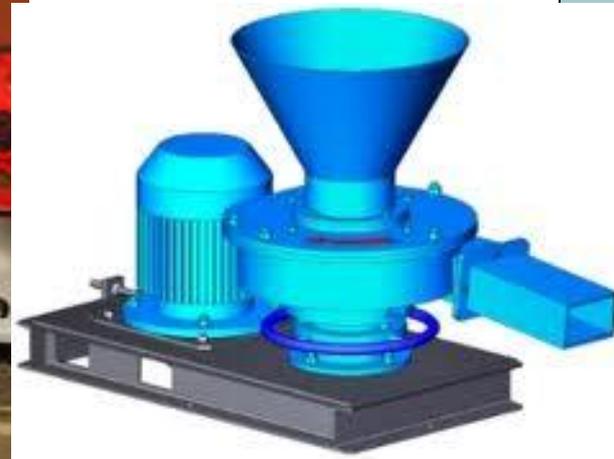
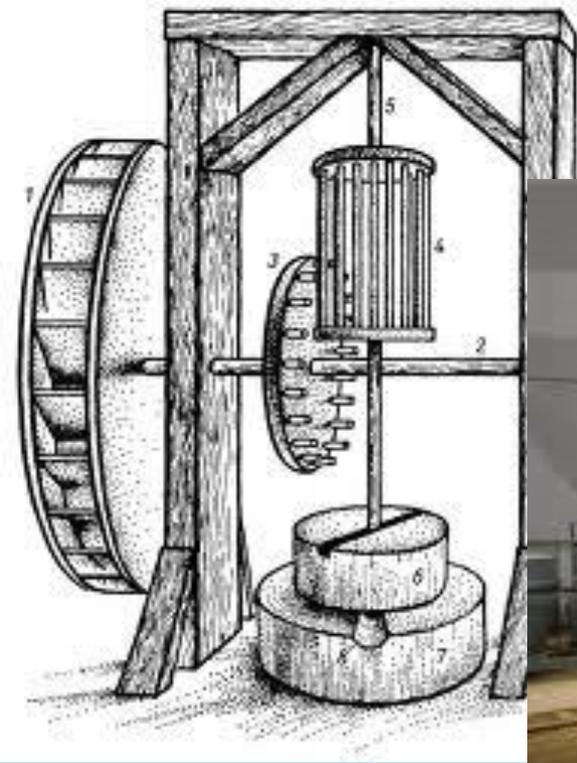
1. Избыточная поверхностная энергия G^S
$$G^S = \sigma \cdot S$$
2. Термодинамическая неустойчивость
3. Невоспроизводимость
4. Способность к структурообразованию



Получение дисперсных систем

Диспергационные методы

-измельчение крупных образцов вещества до частиц дисперсных размеров;



Коллоидные мельницы

Позволяют достигать более тонкого измельчения



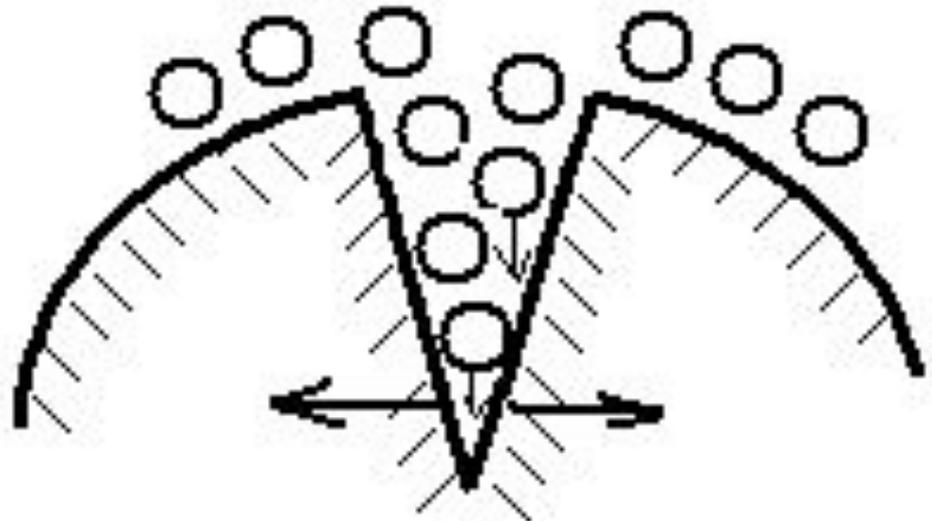
Интенсификация диспергирования

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ
ВВЕДЕНИЕМ**

**ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ИОНОВ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

**ИСПОЛЬЗУЕТСЯ, ТАКЖЕ, ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БОЛЕЕ УСТОЙЧИВЫХ
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

**Механизм действия заключается в образовании
на
границе раздела частиц среды с поверхностно-активными
слоев.**



Конденсационные методы

- **основаны на ассоциации молекул в агрегаты из истинных растворов;**
- **используют для получения высокодисперсных систем;**
- **не требуют затраты внешней работы;**
- **появление новой фазы происходит при пересыщении среды.**

Стадии конденсации

1. Зародышеобразование - возникновение центров кристаллизации.

2. Рост зародышей.



3. Формирование слоя стабилизатора (ДЭС).

Физические конденсационные методы

1. Метод конденсации из паров – образование тумана в газовой фазе при понижении температуры.

2. Метод замены растворителя – раствор вещества приливают к жидкости, в которой это вещество практически не растворимо.

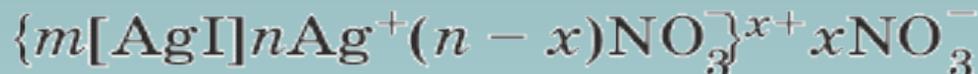
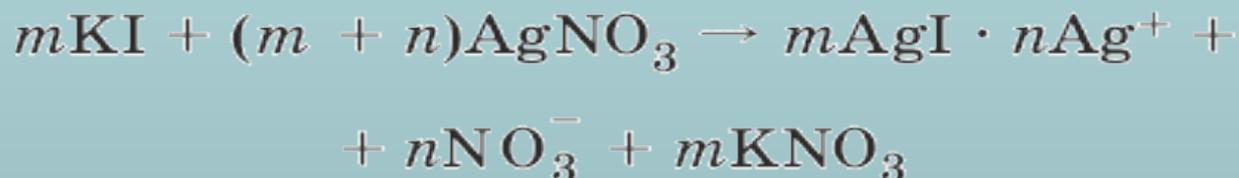
СТРОЕНИЕ КОЛЛОИДНОЙ МИЦЕЛЛЫ

Согласно общепринятой мицеллярной теории золь состоит из 2-х частей:

- Мицелла – структурная коллоидная единица, окруженная двойным электрическим слоем.
- Интермицеллярная жидкость – дисперсионная среда, разделяющая мицеллы, в которой растворены электролиты, не электролиты и ПАВ.

СТРОЕНИЕ КОЛЛОИДНОЙ МИЦЕЛЛЫ

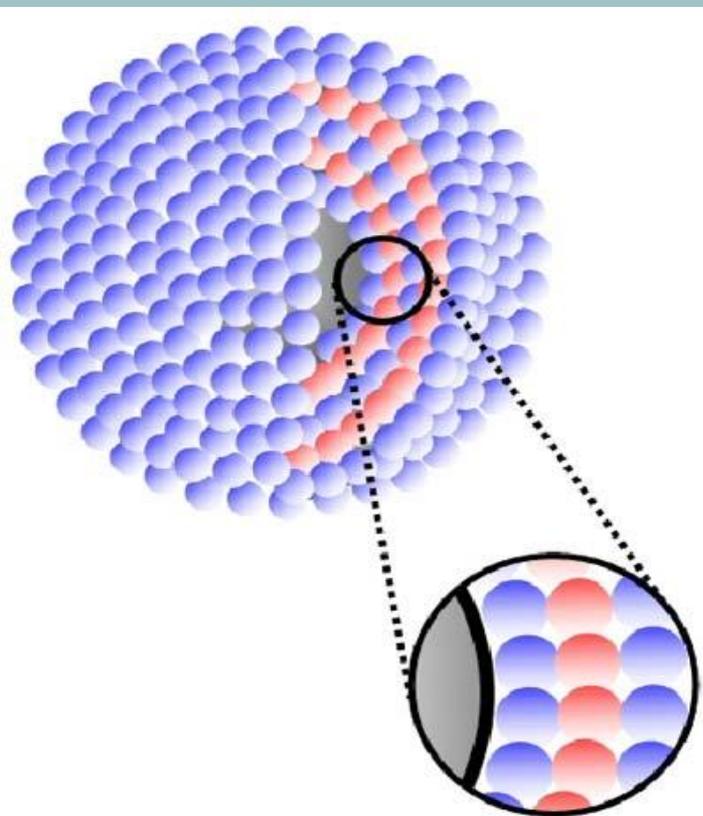
Строение мицеллы может быть рассмотрено лишь в первом приближении, т.к. она не имеет определенного состава.



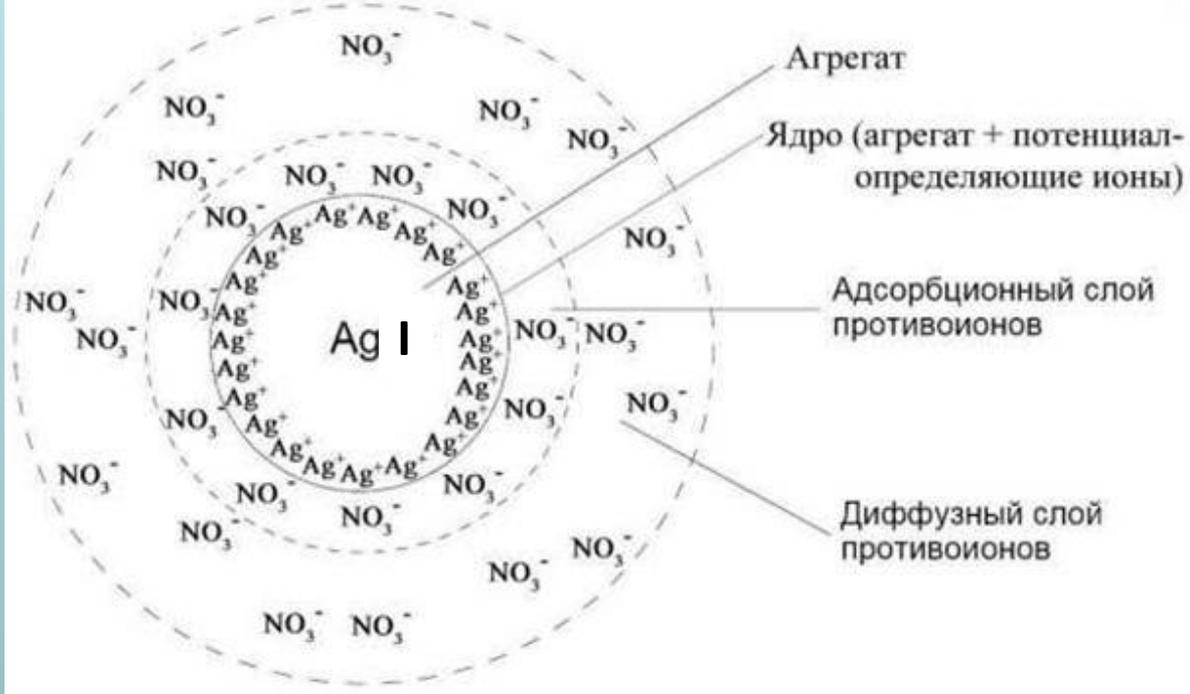
агрегат адсорбционный слой диффузный слой

коллоидная частица

мицелла



При избытке одного из реагентов микрокристалл адсорбирует его ионы не образуя осадок. В результате этого микрокристалл приобретает заряд; ионы, сообщаящие ему этот заряд, называются *потенциалопределяющими*, а сам заряженный кристалл — *ядром мицеллы*.



Заряженное ядро притягивает из раствора ионы с противоположным зарядом — *противоионы*; на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой.

Некоторая часть противоионов адсорбируется на поверхности ядра, образуя т.н. *адсорбционный слой противоионов*; ядро вместе с адсорбированными на нем противоионами называют *коллоидной частицей* или *гранулой*. Остальные противоионы, число которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют *диффузный слой противоионов*; противоионы адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии динамического равновесия адсорбции — десорбции.

Правило Панета-Фаянса

Правило Фаянса-Пескова :

«На твердой поверхности агрегата в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

- входят в состав агрегата;
- способны достраивать кристаллическую решетку агрегата;
- образуют малорастворимое соединение с ионами агрегата;
- **изоморфны с ионами агрегата.»**

Определить знак заряда поверхности AgI(крис.) полученного по реакции:



а) $n\text{AgNO}_3 = n\text{KI}$: поверхность осадка не заряжена;

б) $n\text{AgNO}_3 > n\text{KI}$:

в) $n\text{AgNO}_3 < n\text{KI}$:



Химические конденсационные методы

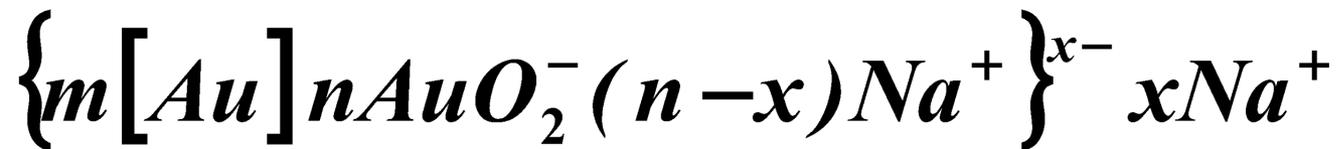
Методы основаны на образовании м.р.с. в результате протекания химических реакций.

1. Реакции восстановления.

Восстановление аурата натрия формальдегидом.



Строение мицеллы :

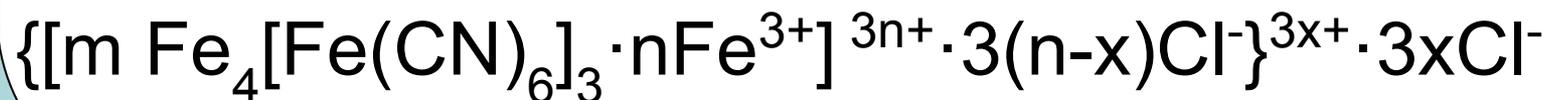


2. Реакции обмена.

Получение золя берлинской лазури.

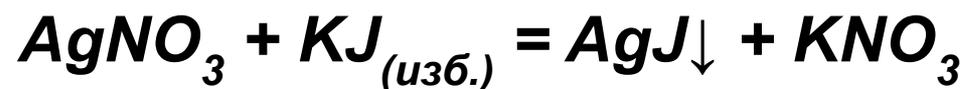


Строение мицеллы:

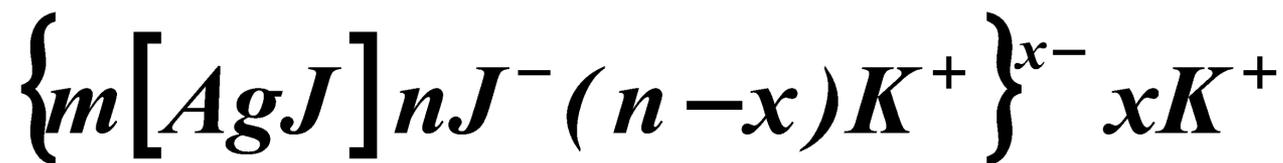


2. Реакции обмена.

Получение золя иодида серебра.

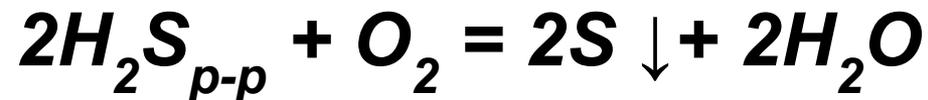


Строение мицеллы:

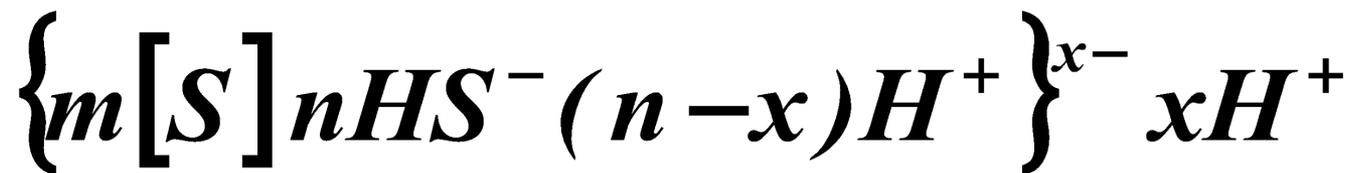


3. Реакции окисления

Образование золя серы.



Строение мицеллы:

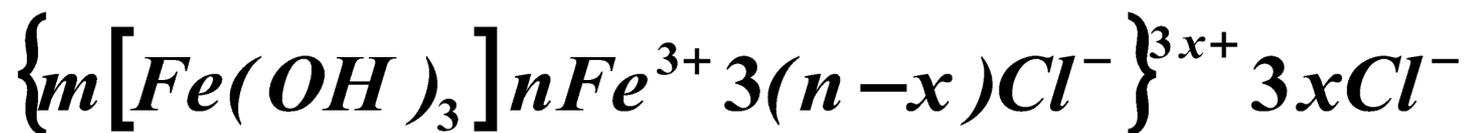


4. Реакции гидролиза

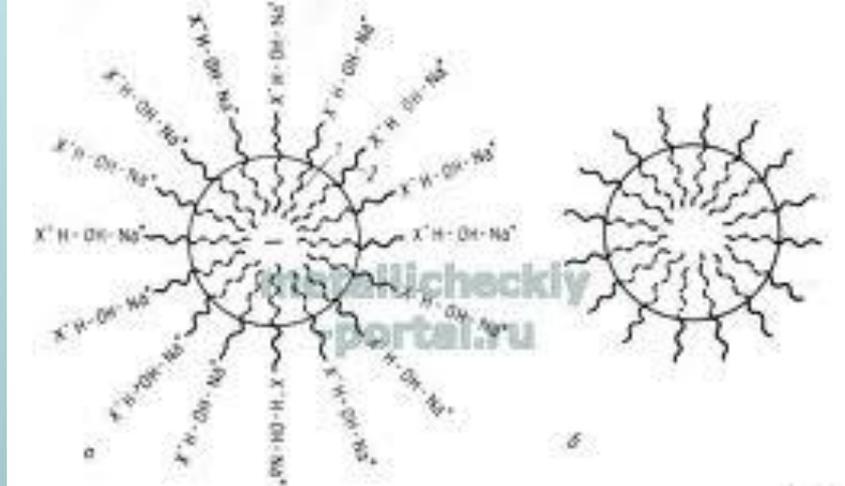
Получение золя гидроксида железа.



Строение мицеллы:



Метод пептизации



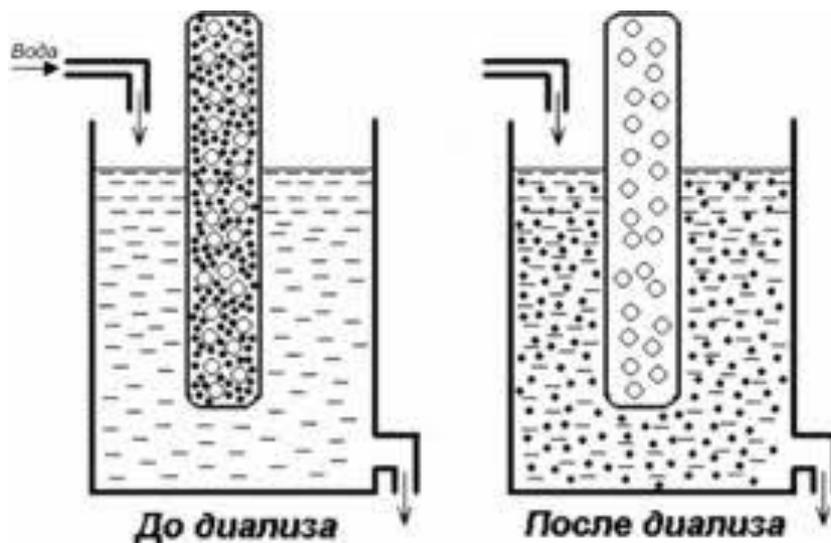
Пептизация – метод, основанный на переводе в коллоидный раствор осадков, первичные размеры которых уже имеют размеры высокодисперсных систем.

Суть метода: свежесыпавший рыхлый осадок переводят в золь путем обработки пептизаторами.

Методы очистки дисперсных систем

Низкомолекулярные примеси разрушают коллоидные системы.

Диализ – отделение золь от низкомолекулярных примесей с помощью полупроницаемой мембраны.



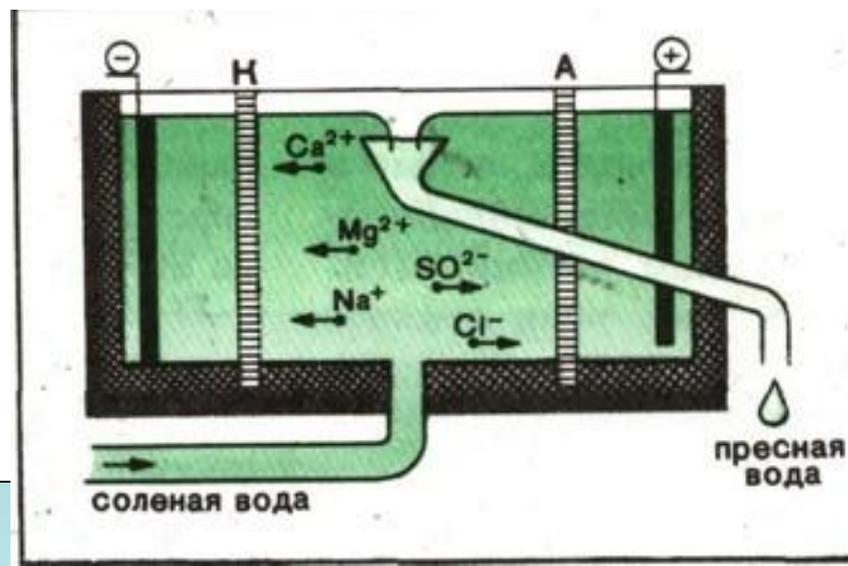
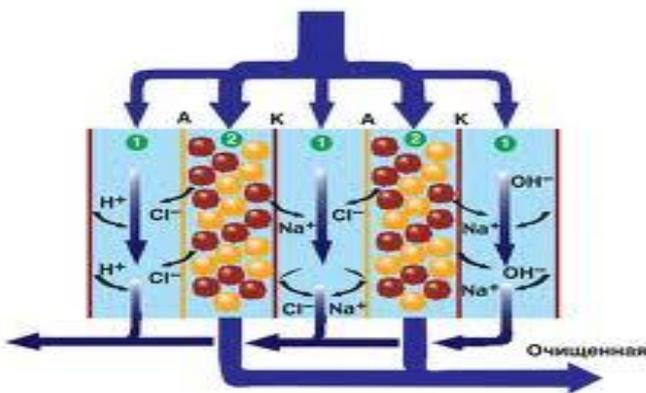
Методы очистки дисперсных систем

Низкомолекулярные примеси разрушают коллоидные системы.

Электродиализ – диализ, ускоренный внешним электрическим полем.

Опреснение методом электродиализа.

Под действием электрического тока ионы солей начинают двигаться : положительные - к катоду, а отрицательные к аноду



Методы очистки дисперсных систем

Низкомолекулярные примеси разрушают коллоидные системы.

Ультрафильтрация – электродиализ под давлением (гемодиализ).





**Запорожский государственный
медицинский университет
Кафедра физической и
коллоидной химии**

Молекулярно- кинетические свойства дисперсных систем

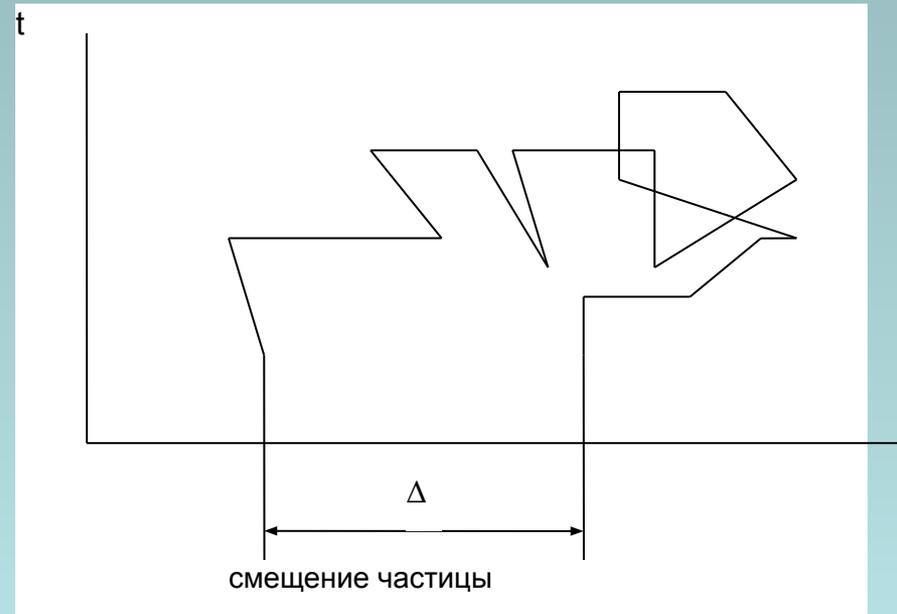
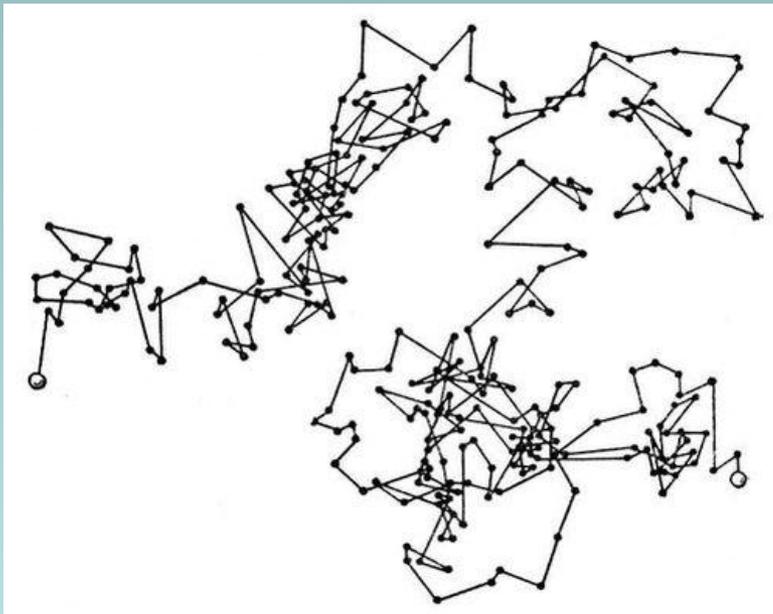
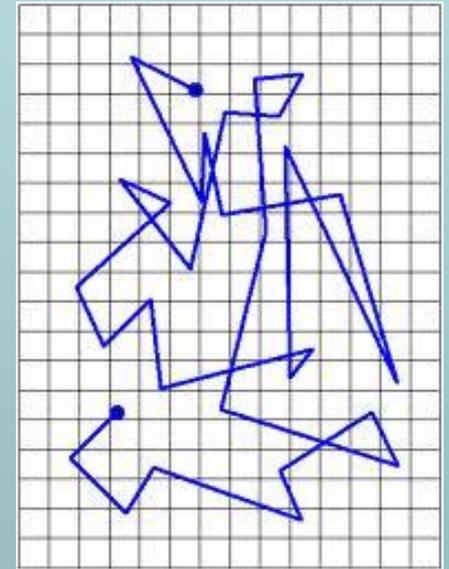
Броуновское движение



Коллоидные частицы по молекулярно-кинетическим свойствам принципиально не отличаются от истинных растворов. ***Взвешенные в растворе частицы находятся постоянном беспорядочном тепловом движении.***

Броуновское движение

При столкновении частиц происходит обмен количеством энергии и в результате устанавливается средняя кинетическая энергия, одинаковая для всех частиц.



Диффузия

Диффузия – самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц по всему объему раствора или газа под влиянием теплового движения.

Эйнштейн, изучая броуновское движение, установил связь коэффициента диффузии – D со средним сдвигом:

$$\overline{\Delta^2} = 2D \cdot t$$

Эйнштейн показал, что *коэффициент диффузии D связан с размерами диффундирующих частиц* уравнением:

r – радиус сферических частиц, размер которых намного больше, чем размер молекул растворителя

$$D = \frac{RT}{6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A}$$

Осмотическое давление

Осмотическое давление в коллоидных системах составляет очень малую величину, трудно воспроизводимую в опытах.

Осмотическое давление в коллоидных системах убывает обратно пропорционально кубу радиуса частиц:

π_1, π_2 – осмотическое давление в золях одного и того же вещества с различной дисперсностью частиц

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}$$

Седиментация

Седиментацией (от лат. sedimentum – осадок) называют процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием силы тяжести.

Всплывание частиц носит название **обратной седиментации**.

Скорость оседания частиц подчиняется закону Стокса:

$$v = \frac{2g(\rho - \rho_0) \cdot r^2}{9\eta}$$

ρ, ρ_0 - плотности частиц и среды;
 η - вязкость среды;
 r - радиус;
 g - ускорение силы тяжести

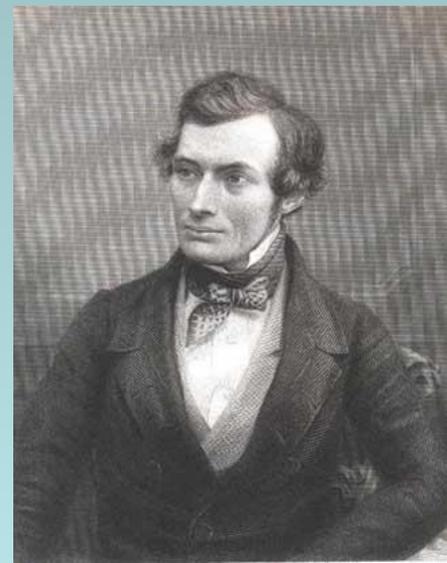
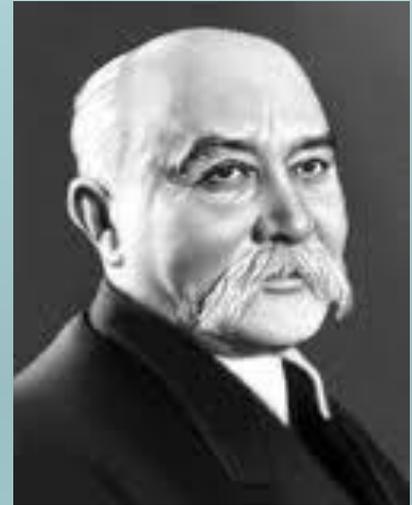
Если разность $\rho - \rho_0$ имеет знак «-», частицы легче среды и всплывают

Седиментационный анализ

Для проведения седиментационного анализа кинетически устойчивых систем с целью определения размеров и массы их частиц недостаточно силы земного тяготения.

Русский ученый А.В. Думанский (1912) предложил подвергать коллоидные системы центрифугированию.

Сведберг (1923г.) разработал специальные центрифуги с огромным числом оборотов, названные ультрацентрифугами.



Ультрацентрифуги



Современные ультрацентрифуги дают возможность получить центробежную силу, превышающую ускорение силы тяжести в 10^5 раз.

Современная ультрацентрифуга – сложный аппарат, центральная часть которого ротор (с частотой вращения 20-60000 об/мин и выше).



**Запорожский государственный
медицинский университет
Кафедра физической и
коллоидной химии**

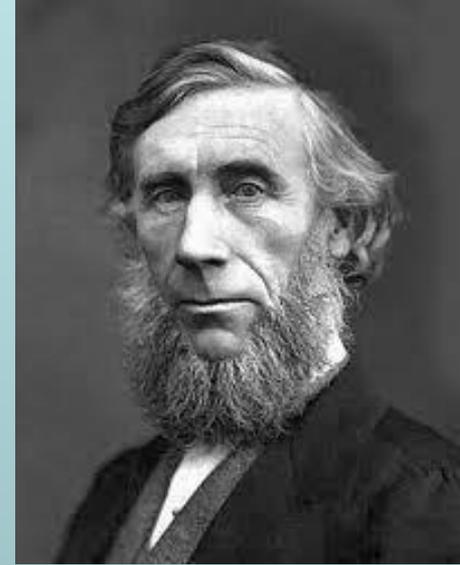
Оптические свойства дисперсных систем

Рассеяние света

Фарадей



Тиндаль



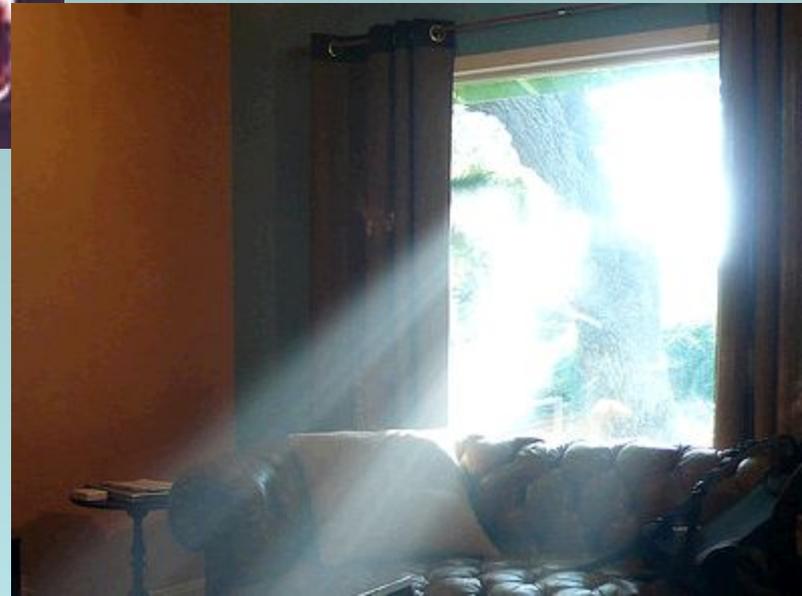
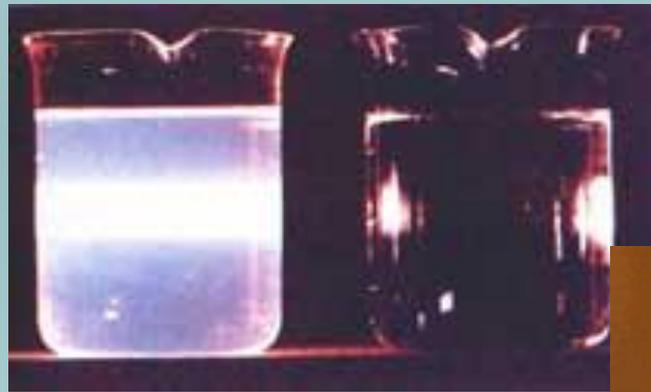
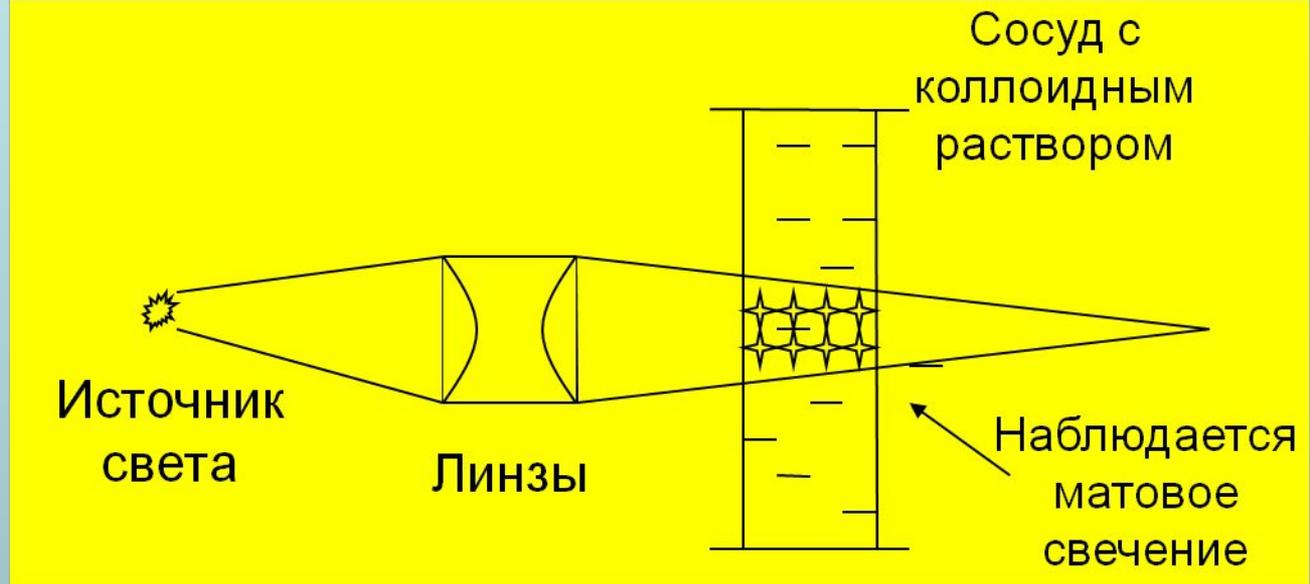
Это наиболее характерное оптическое свойство для коллоидных систем. Свет рассеивается во всех направлениях.

Это явление наблюдал Фарадей (1857) при исследовании золя золота. Описано явление Тиндалем в 1868 году.

Через чистые жидкости и молекулярные растворы свет просто проходит. Через коллоидно-дисперсные системы луч света, встречая на своем пути частицу, не отражается, как бы огибает ее, отклоняется и несколько изменяет свое направление (дифракция).

Рассеяние света

Тиндаль обнаружил, что при освещении коллоидного раствора ярким световым пучком путь его виден при наблюдении сбоку в виде светящегося конуса – конус Тиндаля.





**Запорожский государственный
медицинский университет
Кафедра физической и
коллоидной химии**

Электрические свойства дисперсных систем

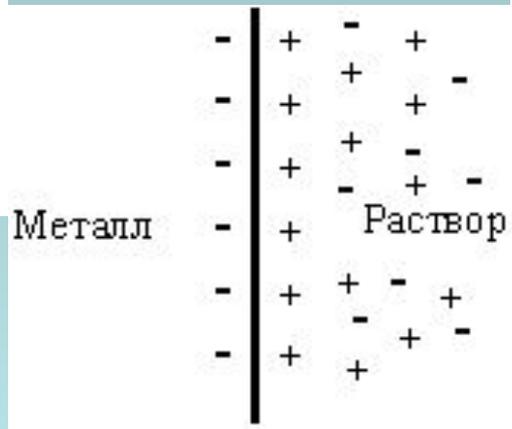
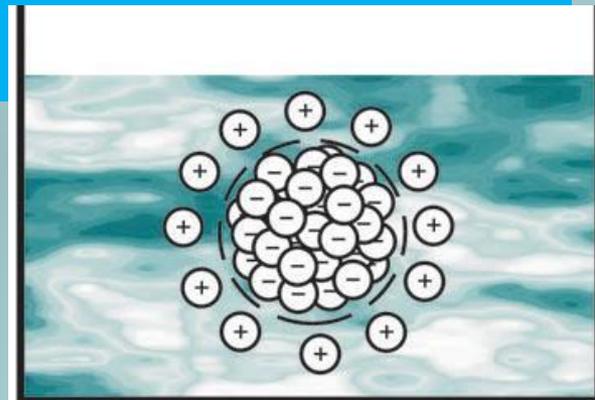
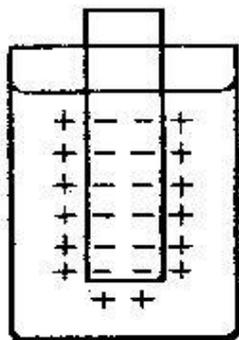
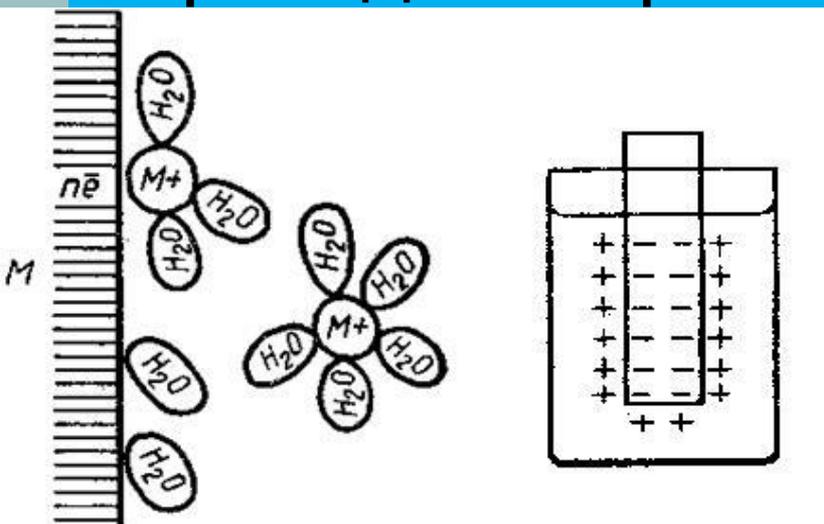
ДЭС. Образование двойного электрического слоя

Существование ДЭС ионной пары и скачка потенциала на границе раздела двух фаз играет важную роль во многих явлениях важных для теории и практики. К ним относятся: электродные процессы, электрокапиллярные и электрокинетические явления, явления связанные с электростатическим взаимодействием коллоидных частиц, в значительной степени определяющие устойчивость дисперсной системы. Все эти явления, взаимосвязанные посредством ДЭС, называются электроповерхностными.

Различают три возможных механизма образования ДЭС:

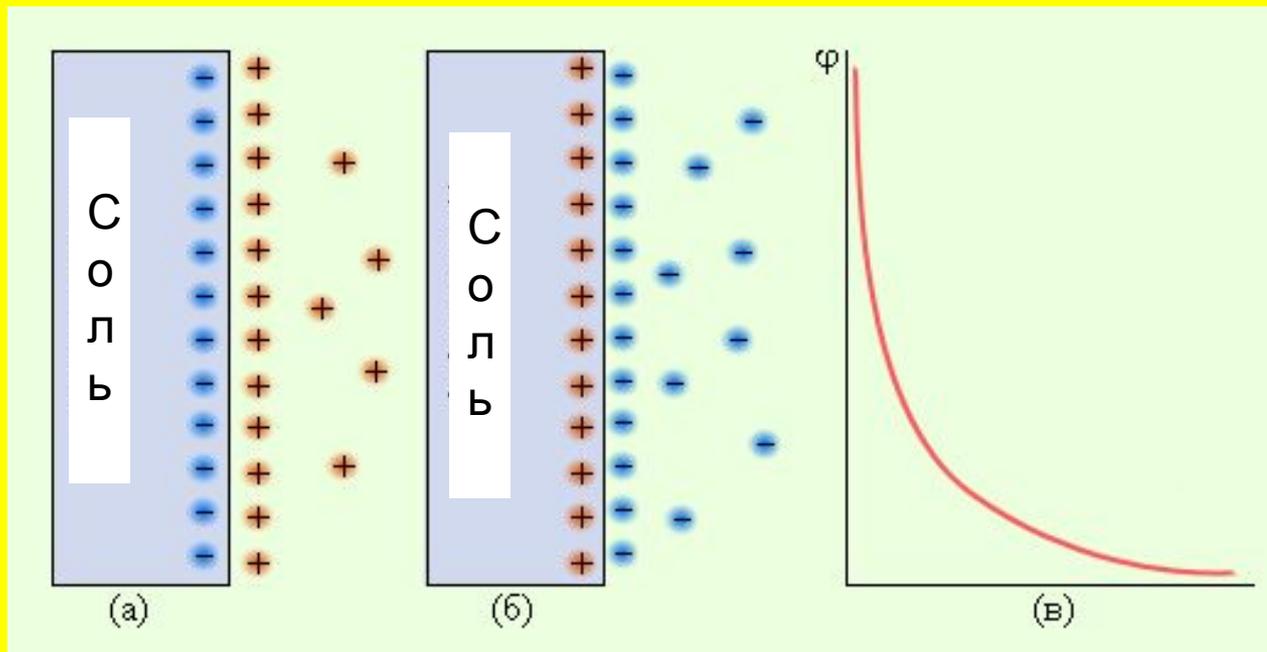
- в результате перехода ионов или электронов из одной фазы в другую (1-й вариант);
- в результате избирательной адсорбции в межфазном слое ионов электролитов (2-й вариант);
- в результате ориентирования полярных молекул сопряженных фаз при их взаимодействии (3-й вариант).

При погружении металлической пластинки в воду часть положительных ионов, которые находятся в узлах кристаллической решетки, в результате взаимодействия с диполями воды будут переходить в раствор.

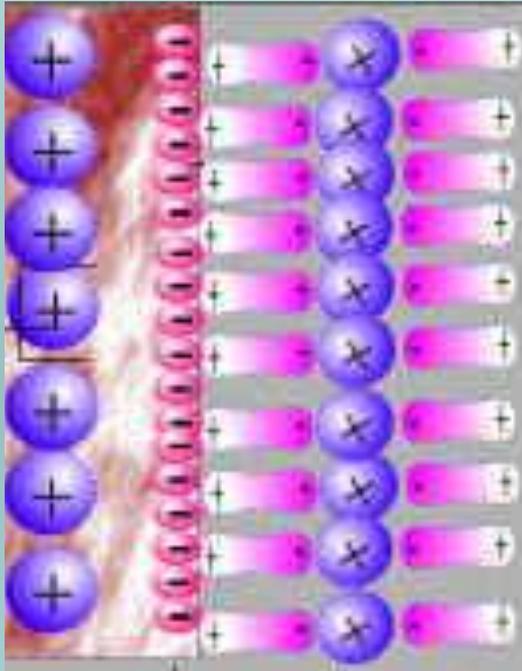


Двойной электрический слой 2-й вариант.

При образовании золя AgI по реакции между AgNO_3 и KI на микрокристалликах AgI адсорбируются ионы (Ag^+ , I^-). Если в избытке нитрат серебра, то адсорбироваться будут ионы серебра. При этом твердая фаза заряжается положительно (вариант б). Избыточные анионы NO_3^- притягиваются к ионам Ag^+



Двойной электрический слой 3-й вариант.



- При ориентации полярных молекул на межфазной границе в присутствии ионов металла. При этом потенциалопределяющими являются анионы полярных (например) жирных кислот

Ионы
металла

жирная
кислота

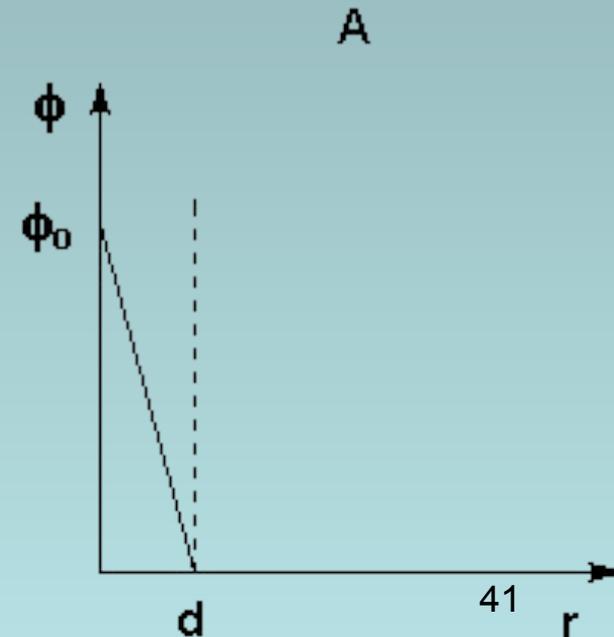
Твердая поверхность

Строение ДЭС.

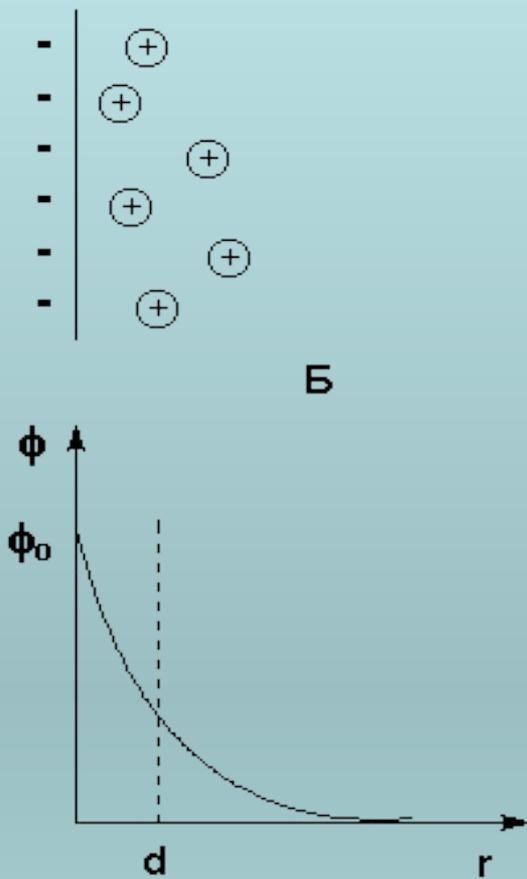
Впервые представление о ДЭС было высказано Квинке (1859) и развито в работах Гельмгольца (1879).

Теория ДЭС получила развитие в трудах ученых СССР А.Н. Фрумкина и Б.В. Дерягина.

Первой теорией строения ДЭС была теория Гельмгольца: ДЭС состоит из двух плоских зарядов, расположенных на молекулярном расстоянии один от другого и взаимодействующих между собой только за счет электростатических сил притяжения.



Строение ДЭС

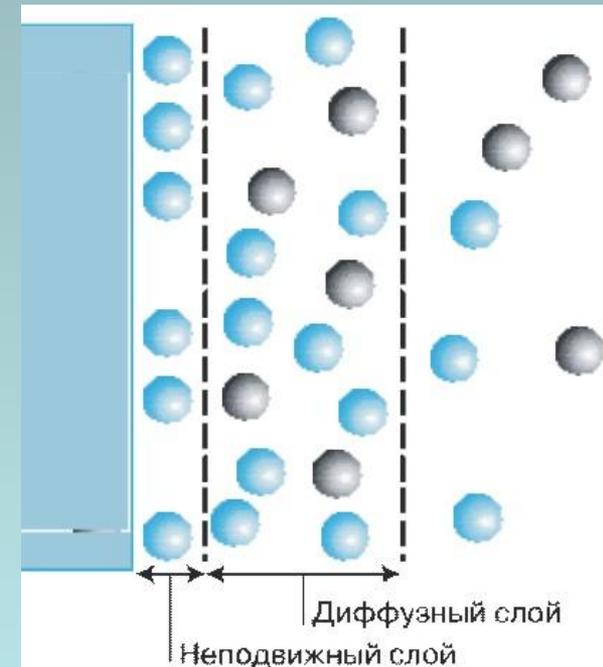


Б

Модель предполагала **расположение** находящихся под воздействием сил, действующих в противоположных направлениях: электростатических сил притяжения к поверхности и сил теплового движения ионов.

Гуи-Чепмена диффузионное противоионов,

Теория вводит понятие диффузионного слоя, ионы рассматриваются как точечные заряды, не имеющие собственных размеров.



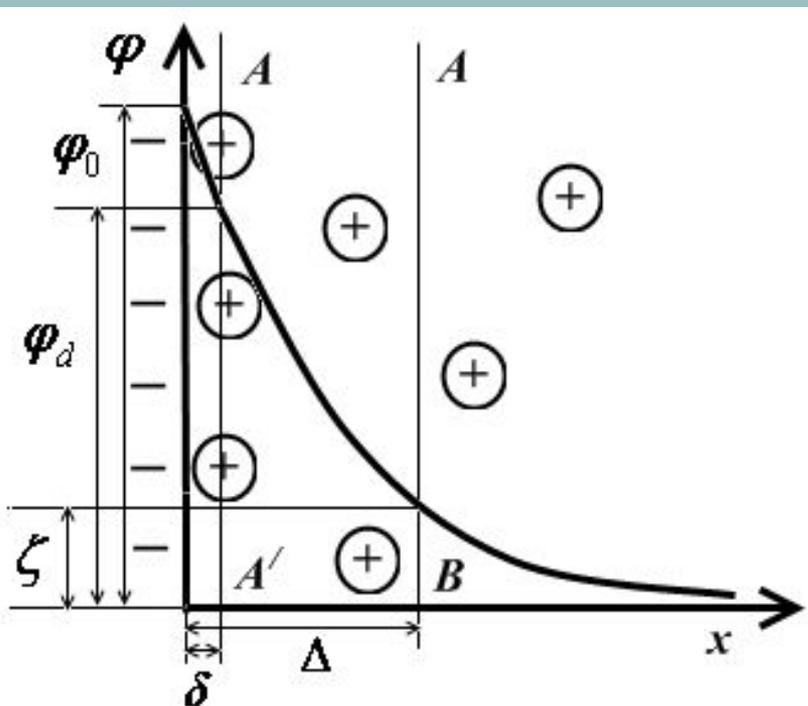
Строение ДЭС

По современным представлениям (теория Штерна) строение ДЭС: **ионы входящие в состав твердой фазы, образуют внутреннюю обкладку двойного слоя**; ионы противоположного знака, т.е. **противоионы образуют внешнюю обкладку**, при этом **часть противоионов находится в непосредственном соприкосновении с ионами твердой фазы**, образуя плотный слой, другая часть противоионов составляет диффузный слой.

В пределах ДЭС действует электрическое поле, интенсивность которого характеризуется значением потенциала. Изменение потенциала в ДЭС в зависимости от расстояния показано на рис.

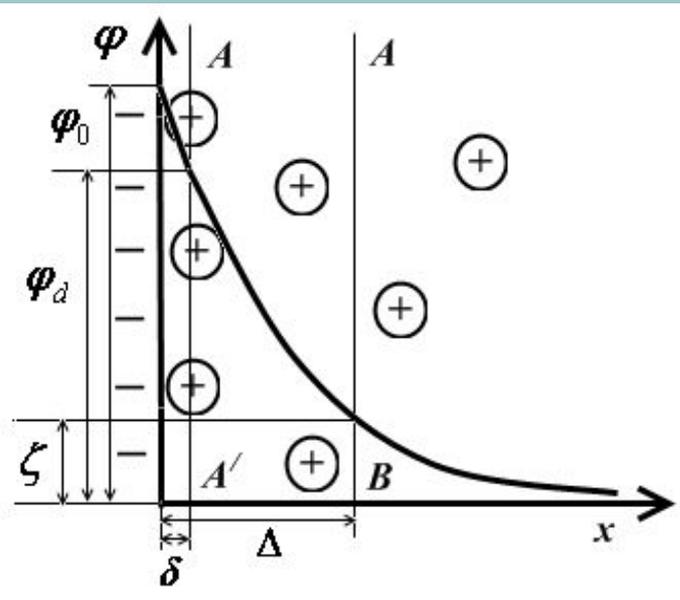
При этом падение потенциала в пределах плотного слоя происходит линейно, а в диффузном слое – по экспоненте.

На твердой поверхности возникает заряд, называемый **ϕ -потенциал**. Знак **ϕ -потенциала** совпадает со знаком заряда потенциалобразующих ионов и его рассчитают по уравнению Нернста. **ϕ -потенциал равен работе переноса единичного (элементарного) заряда из бесконечно удаленной точки объема раствора на поверхность твердой фазы**



Потенциал на поверхности раздела Δ и потенциал так называемой плоскости максимального приближения (расположенной на расстоянии δ порядка молекулярных размеров) ϕ_0 принадлежат к разряду практически неизмеримых величин.

Для характеристики электрических свойств поверхности используют ζ -потенциал – потенциал границы скольжения фаз, определяемый экспериментально различными методами. ζ -потенциал можно представить как работу, необходимую для переноса единичного заряда из бесконечно удаленного элемента объема раствора на поверхность скольжения. ζ -потенциал по знаку совпадает с φ -потенциалом



Электрокинетический потенциал (дзета-потенциал) – потенциал, возникающий на границе скольжения AB при относительном перемещении фаз в электрическом поле. Данный потенциал вычисляют из экспериментальных данных по уравнению Гельмгольца-Смолуховского:

U_0 – скорость движения жидкости, ϵ_0 – константа, ϵ – диэлектрическая проницаемость жидкости, E – напряженность электрического поля, ξ – потенциал, η – вязкость жидкости.

$$\xi = \eta * U_0 / \epsilon_0 * \epsilon * E$$

Электрокинетические явления.

Классификация.

Электрокинетические явления 1-го рода – относительное перемещение фаз под действием разности потенциалов

Электрофорез - движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле

Электроосмос - движение дисперсной среды в электрическом поле относительно неподвижной дисперсной фазы

Электрокинетические явления 2-го рода – возникновение разности потенциалов вследствие вынужденного относительного перемещения фаз

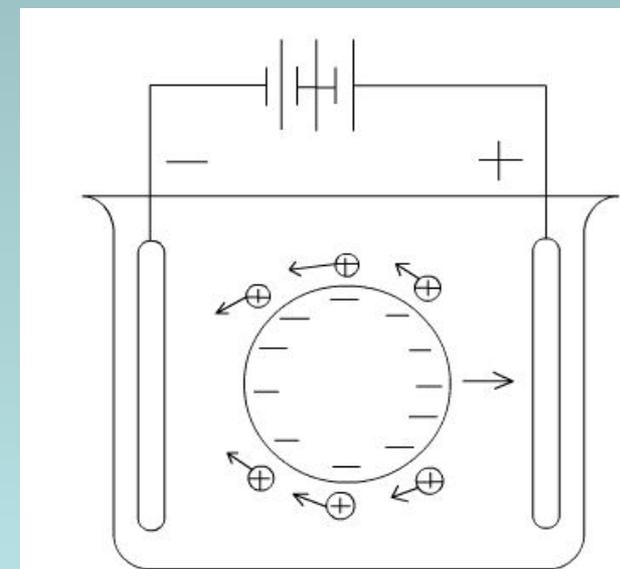
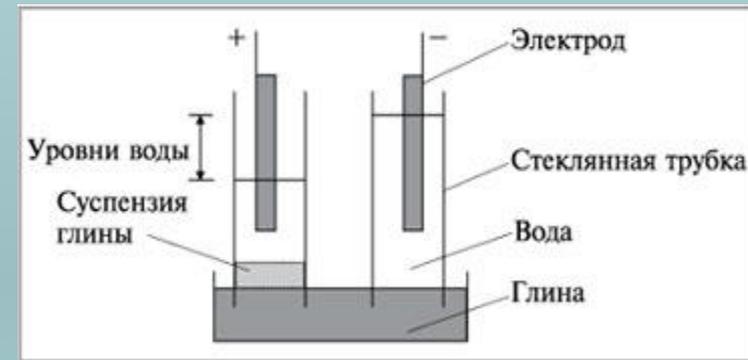
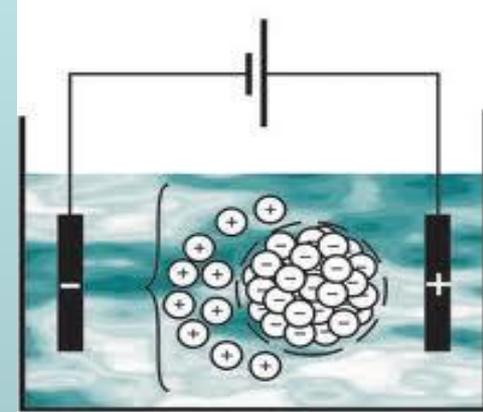
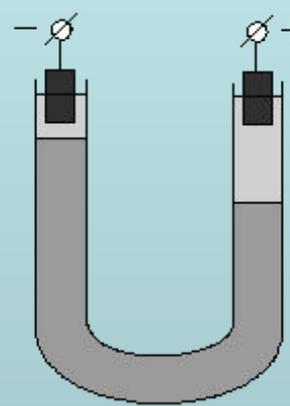
Потенциал седиментации – возникновение разности потенциалов при движении частиц в неподвижной жидкости

Потенциал протекания – возникновение разности потенциалов при движении жидкости относительно неподвижной твердой поверхности

Электрофорез

Наличие у частиц дисперсных систем электрического заряда было открыто в 1808 г. профессором Московского университета Ф.Ф. Рейссом при исследовании электролиза воды.

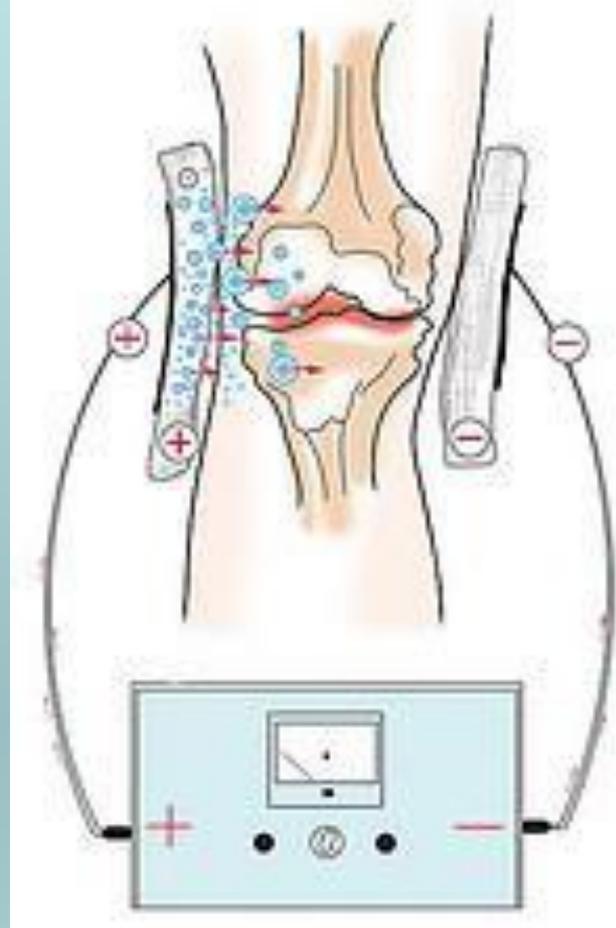
Рейсс поставил два эксперимента. В одном он использовал U-образную трубку, в другом погрузил в глину 2 стеклянные трубки. При пропускании постоянного тока частички глины двигались к положительному электроду. **Механизм электрофореза состоит в том, что под действием электрического поля двойной слой ионов разрывается на границе скольжения, частица приобретает заряд и движется к противоположно заряженному электроду, противоионы движутся в обратном направлении.**



Электрофорез

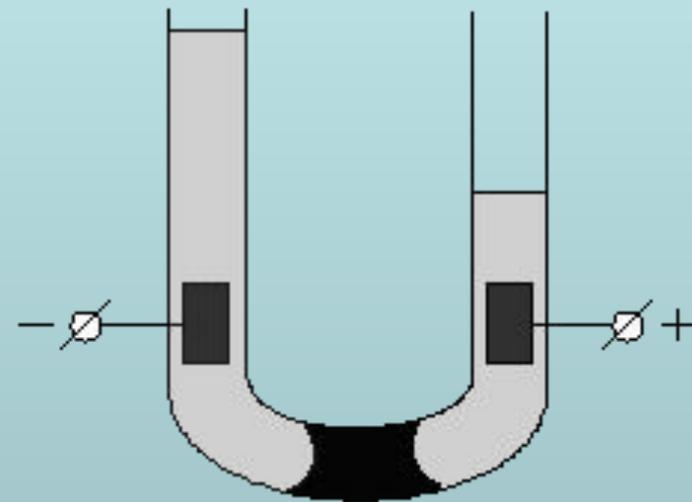
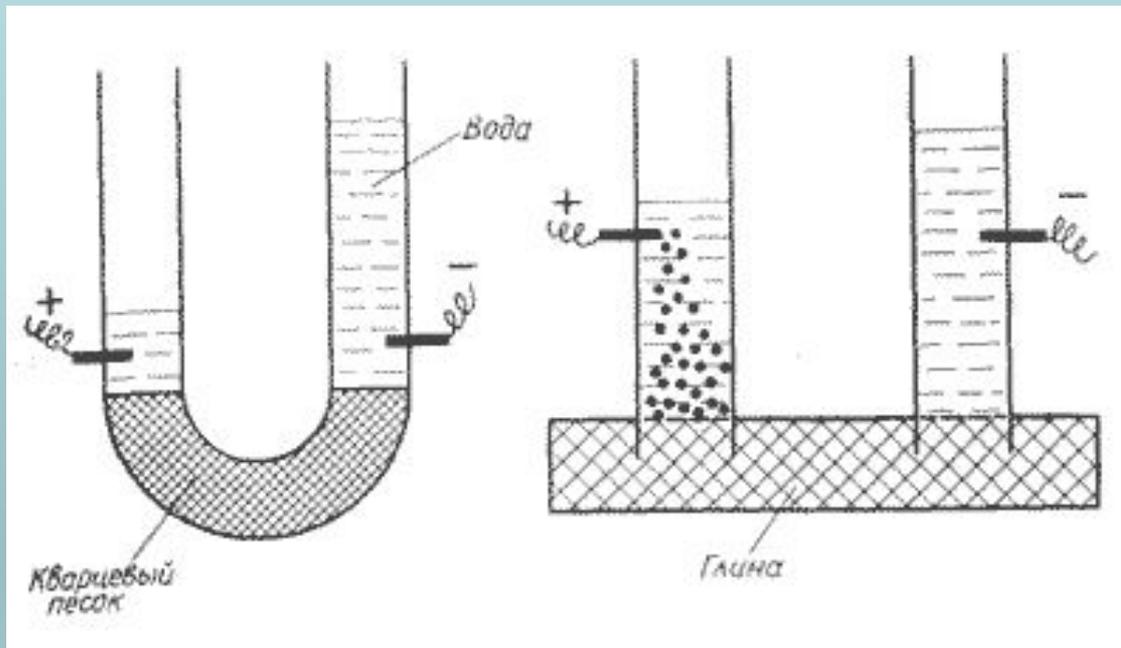
Скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе, а также скорость движения дисперсной среды при электроосмосе прямо пропорциональны напряженности электрического поля E и диэлектрической проницаемости дисперсионной среды ϵ и обратно пропорциональны вязкости среды η . Скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе U связана с величиной ζ -потенциала уравнением Гельмгольца-Смолуховского :

$$U_0 = \epsilon_0 * \epsilon * E * \xi / \eta$$



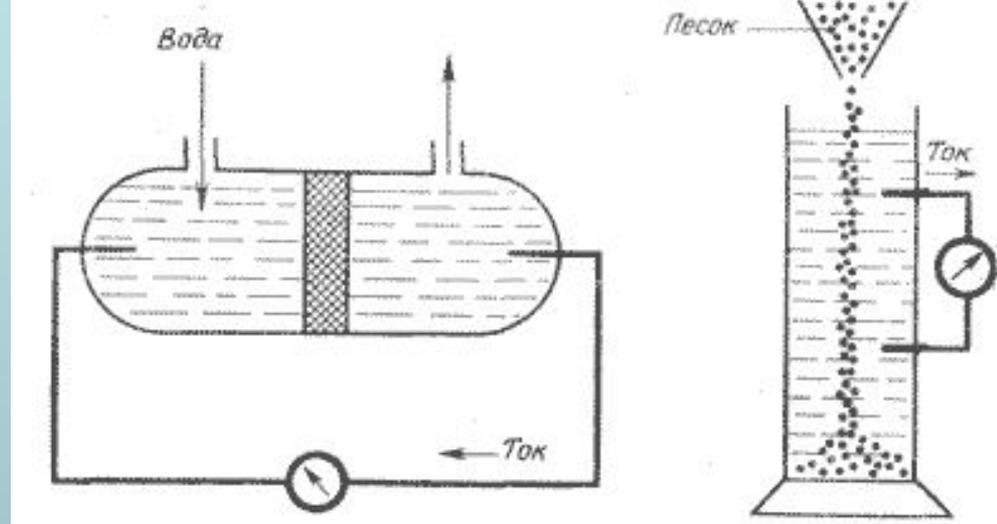
Электрофорез позволяет доставить лекарственное вещество непосредственно к больному месту и постепенно создать там достаточную его концентрацию.

Электроосмос



Во втором опыте Рейсс заполнил среднюю часть U-образной стеклянной трубки толченым кварцем, налил воду, погрузил электроды и пропустил ПОСТОЯННЫЙ ток. Спустя некоторое время уровень воды в колене с отрицательным электродом повысился, а во втором колене — понизился. Это явление получило название электроосмоса.

Потенциал протекания и седиментации



Потенциал протекания (эффект Квинке) есть явление возникновения разности потенциалов при движении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы.

Потенциал седиментации (эффект Дорна) — возникновение разности потенциалов при вынужденном движении дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды.



**Запорожский государственный
медицинский университет
Кафедра физической и
коллоидной химии**

Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

Устойчивость дисперсных систем

Устойчивость – неизменность во времени основных параметров дисперсной системы: степени дисперсности и равномерного распределения частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде.

По предложению Н.П. Пескова (1920г) устойчивость дисперсных систем подразделяют на два вида:

Кинетическая устойчивость – свойство дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии, не оседая.

Агрегативная устойчивость – способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление слипанию и тем самым сохранять определенную степень дисперсности этой фазы в целом.

Коагуляция процесс **слипания** коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов с последующей потерей кинетической устойчивости. **может быть вызвана:**

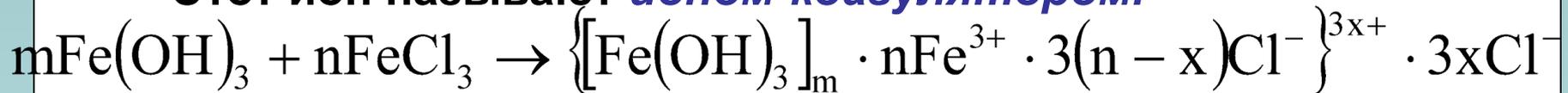
- **введением электролитов;**
- **нагреванием или замораживанием дисперсной системы;**
- **механическим воздействием;**
- **высокочастотными колебаниями;**
- **ультрацентрифугированием.**

Коагуляция золь электролитами

Правила электролитной коагуляции

- Все электролиты при определенной концентрации могут вызвать коагуляцию золя.
- **Правило знака заряда:** коагуляцию золя вызывает тот ион электролита, знак заряда которого противоположен заряду коллоидной частицы.

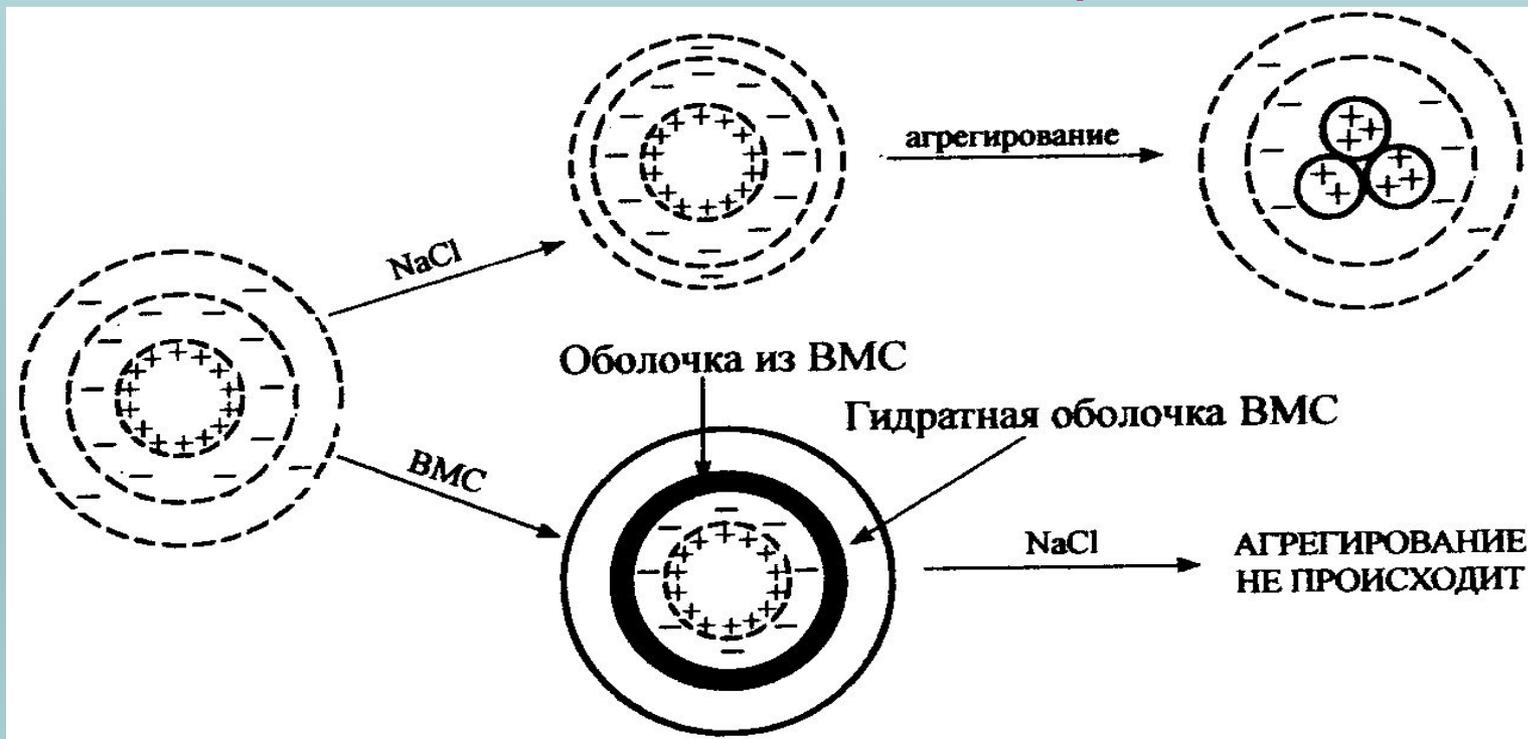
Этот ион называют **ионом-коагулятором**.



- Каждый электролит по отношению к коллоидному раствору обладает порогом коагуляции.

Особые случаи коагуляции.

3. Коллоидная защита



В организме человека в качестве защитных коллоидов выступают белки. При нарушении белкового обмена оболочки утончаются, что приводит к началу их слипания. При дальнейшем развитии болезни белковые оболочки исчезают полностью.