

# 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,<br>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

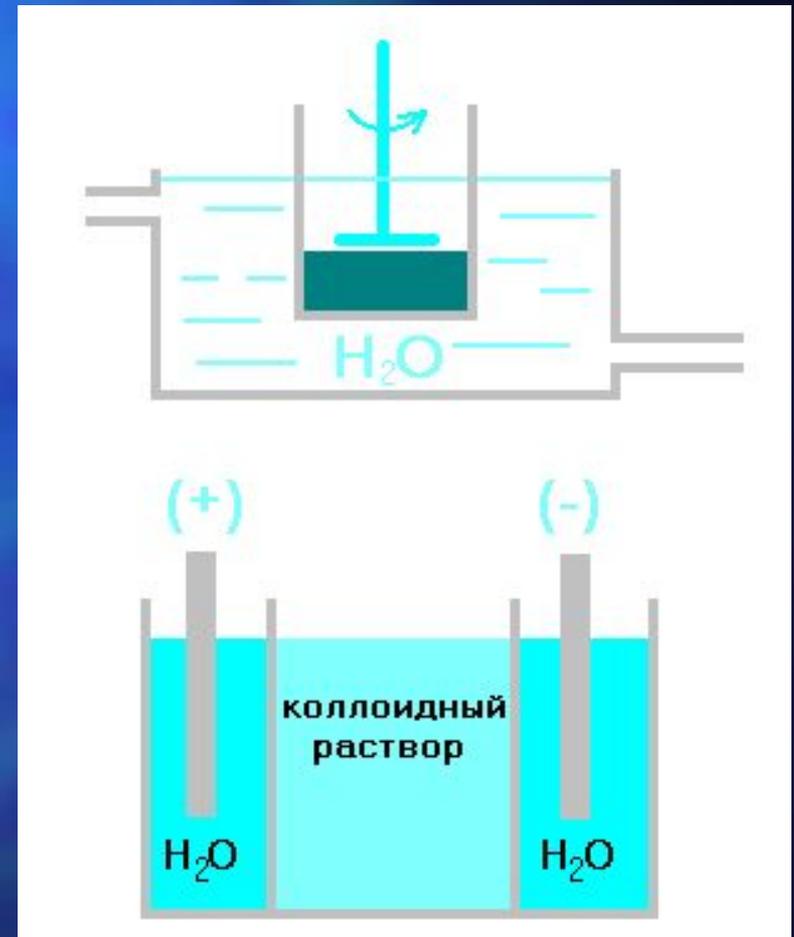


- Замена растворителя

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

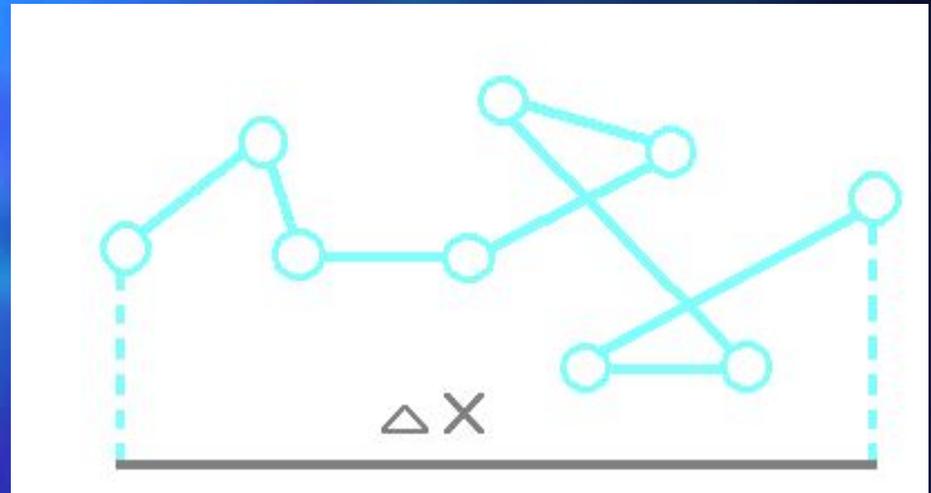
- Описывает броуновское движение

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

$t$  – время

$\Delta x$  – 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