



Запорожский государственный
медицинский университет
Кафедра физической и
коллоидной химии

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Цикл лекций для студентов
фармацевтического факультета
специальностей «фармация» и «ТПКС»

Признаки объектов коллоидной химии

1. Гетерогенность (многофазность).

2. Дисперсность (раздробленность).

Коллоидную химию иногда называют
физикохимией дисперсных систем

Коллоидная химия

Коллоидная химия – самостоятельный раздел физической химии в котором изучают дисперсные системы и методы их исследования.

Поверхностные явления – совокупность явлений, связанных с физическими особенностями границ раздела между соприкасающимися фазами.

Дисперсные системы – гетерогенные системы, в которых одна из фаз находится в дисперсном (раздробленном состоянии).

Дисперсная система

Дисперсная фаза
(раздробленная часть
дисперсной системы)

Дисперсионная среда
(непрерывная часть
дисперсной системы)

Меры дисперсности

Поперечный размер частицы (a) – диаметр для сферических частиц (d) и длина ребра для кубических частиц (l).

Дисперсность (D) – величина, обратная поперечному размеру частицы: $D=1/a$.

Удельная поверхность ($S_{y\partial}$) – межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема или массы дисперсной фазы:

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.\phi}}{\sum V_{\partial.\phi}}$$

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.\phi}}{m_{\partial.\phi}}$$

Частицы сферической формы	$S_{y\partial} = 6 / d = 6D$
Частицы цилиндрической формы	$S_{y\partial} = 4 / d = 4D$
Частицы кубической формы	$S_{y\partial} = 6 / l = 6D$

Классификация по агрегатному состоянию

Дисперсная среда: газ

- Дисперсная фаза – **газ**:

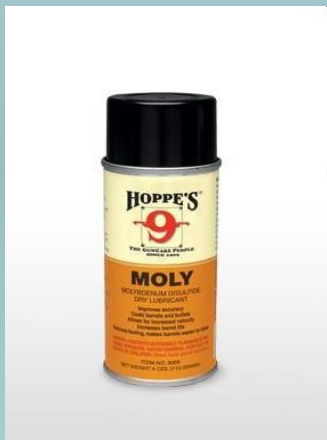
Всегда гомогенная смесь
(воздух, природный газ)



- Дисперсная фаза – **жидкость**:
туман, попутный газ с
капельками нефти, **аэрозоли
жидких лекарств**.

- Дисперсная фаза – **твердое
вещество**:

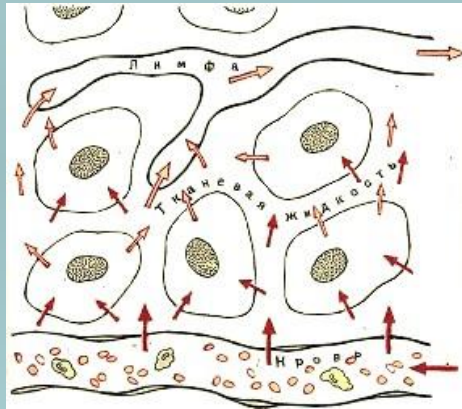
Пыли в воздухе, дымы, смог,
песчаные бури, **порошки,
аэрозоли твердых лекарств**.



Дисперсная среда: жидкость

- Дисперсная фаза – **газ**:

Шипучие напитки, пены, газовые эмульсии.



- Дисперсная фаза – **жидкость**:
Эмульсии: нефть, крем, молоко; жидкие среды организма, жидкое содержимое клеток.

- Дисперсная фаза – **твердое вещество**:

Золи, гели, пасты, **суспензии**.
Строительные растворы.



Дисперсная среда: твердое вещество

- Дисперсная фаза – газ:

Почва, текстильные ткани, кирпич и керамика, пемза, силикагель.



- Дисперсная фаза – жидкость:
Влажная почва, медицинские и косметические средства-гели.



- Дисперсная фаза – твердое вещество:

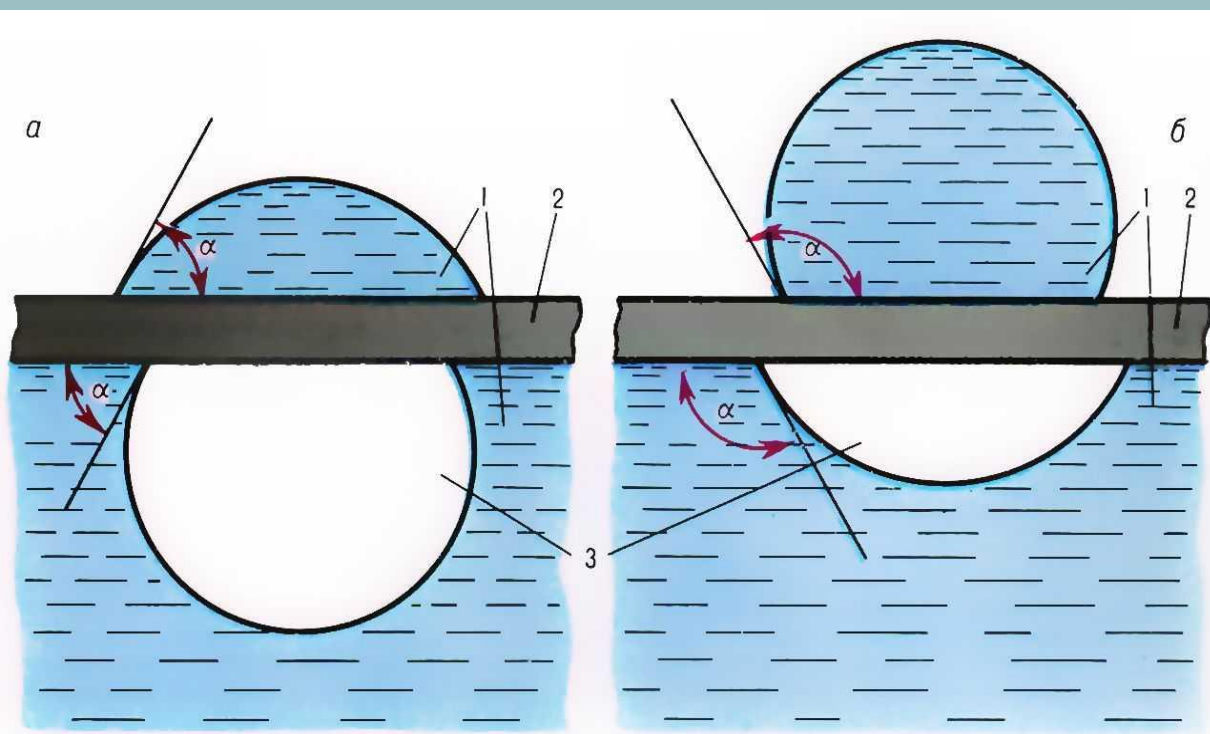
Горные породы, цветные стекла, некоторые сплавы.



Классификация по степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой

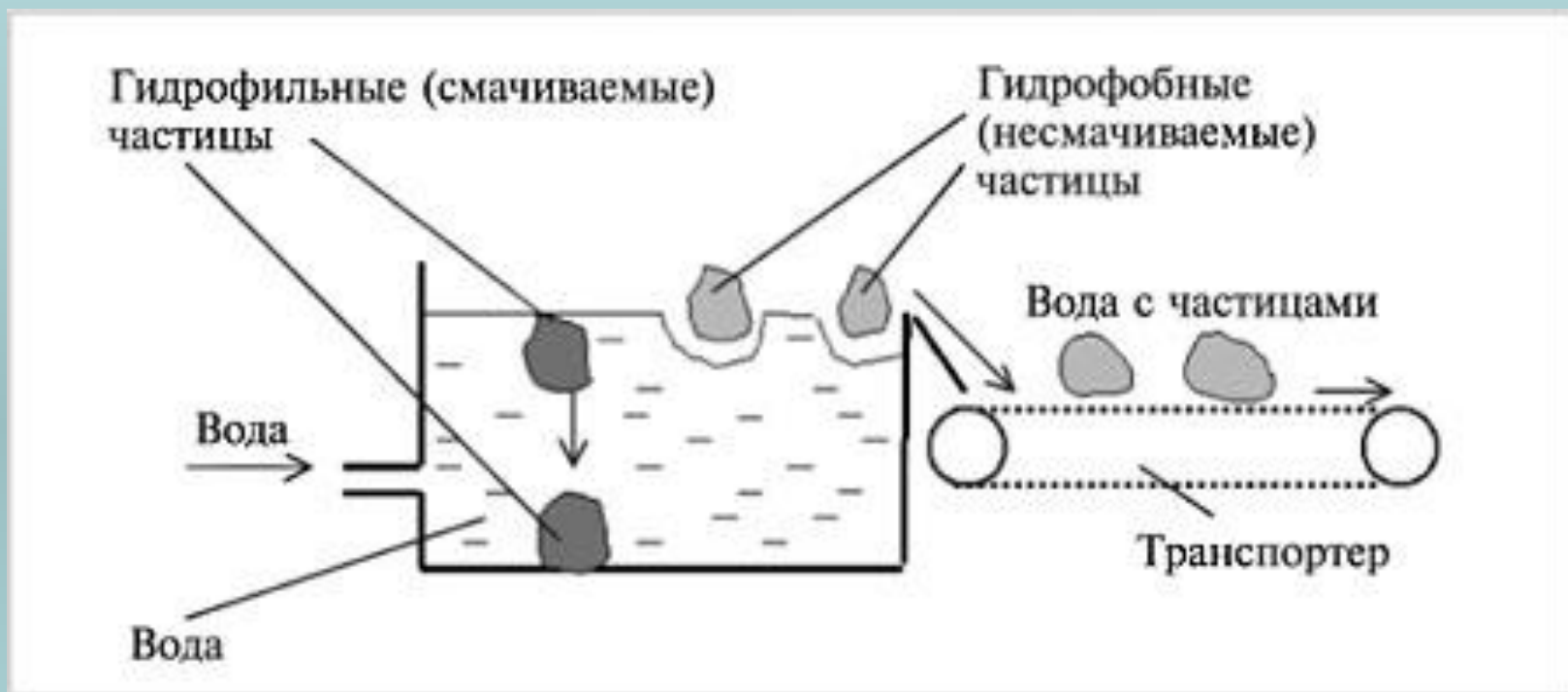
Лиофильные (если дисперсионная среда вода – гидрофильные). Системы в которых сильно выражено взаимодействие частиц дисперсной фазы с растворителем.

Лиофобные (гидрофобные). 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.

Классификация по степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой

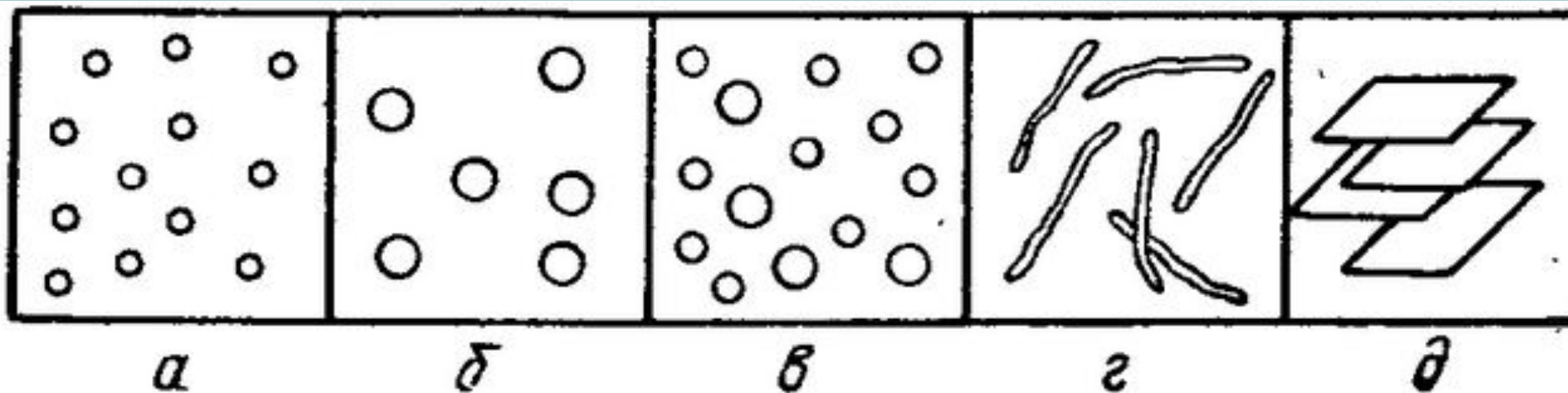


***Разделение частиц несмачиваемых
и смачиваемых минералов***

В современной классификации дисперсных систем различают 2 основные группы: свободнодисперсные системы и связнодисперсные системы:

Свободнодисперсные системы. Эти системы характеризуются отсутствием взаимодействия между частицами дисперсной фазы, благодаря чему они могут свободно перемещаться друг относительно друга под влиянием теплового движения или силы тяжести.

Корпускулярно- (а-в), волокнисто- (г) и пленочно-дисперсные (д) системы:



Связнодисперсные системы. Эти системы состоят из мелких частиц твердых тел, соприкасающихся друг с другом и спаянных в точках соприкосновения за счет молекулярных сил, образуя в дисперсионной среде своеобразные пространственные сетки и каркасы.



Особенности коллоидных систем

1. Избыточная поверхностная энергия G^s

$$G^s = \sigma \cdot S$$

При увеличении дисперсности увеличивается удельная поверхность частиц дисперсной фазы, большая часть всех молекул или атомов находится на поверхности раздела фаз в несимметричном силовом поле, что приводит к возникновению избыточной поверхностной энергии.

2. Термодинамическая неустойчивость

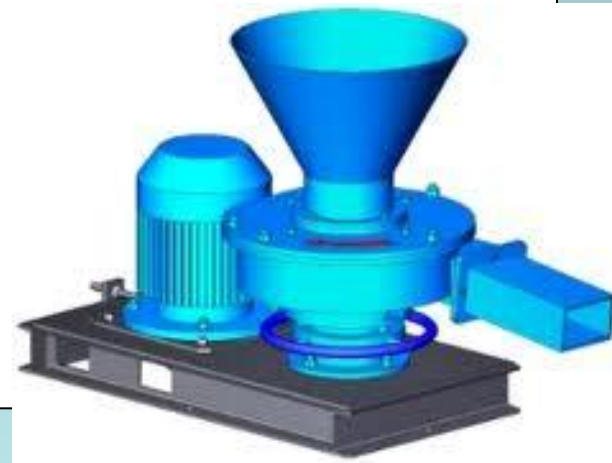
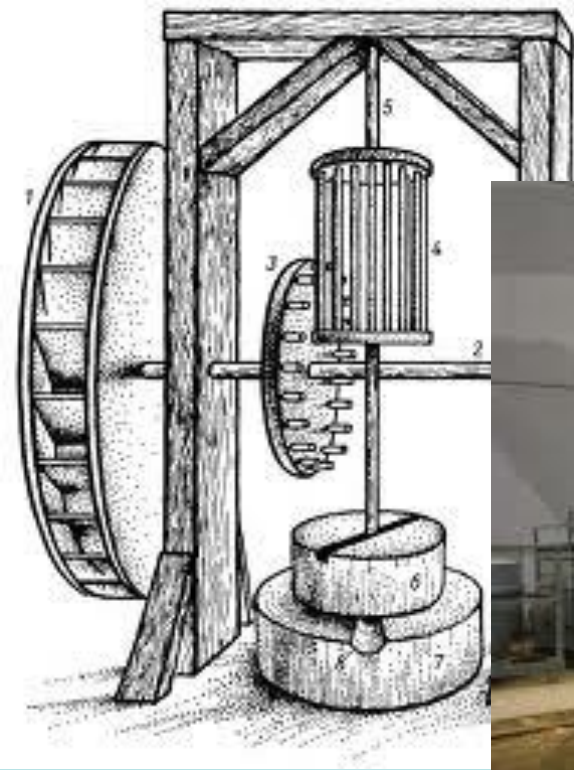
3. Невоспроизводимость (индивидуальность)

4. Способность к структурообразованию

Получение дисперсных систем

Диспергационные методы

-измельчение крупных образцов вещества до частиц дисперсных размеров (для этого используют дробилки, жернова, мельницы);



Получение дисперсных систем

Диспергационные методы

-при этом происходит накопление свободной поверхностной энергии;

-химический состав и агрегатное состояние вещества не меняется;

-затрачивается внешняя работа;

-используют для получения грубодисперсных систем – производство цемента, измельчении руд полезных ископаемых, помол муки.

Коллоидные мельницы

Позволяют достигать более тонкого измельчения



Ультразвуковое диспергирование

Ультразвуковые волны с частотой от 20 тысяч до 1 млн. колебаний в секунду получают с помощью пьезоэлектрических осцилляторов.

Взвесь грубодисперсного вещества, подлежащего раздроблению, под действием ультразвуковых волн размельчается до коллоидного состояния.



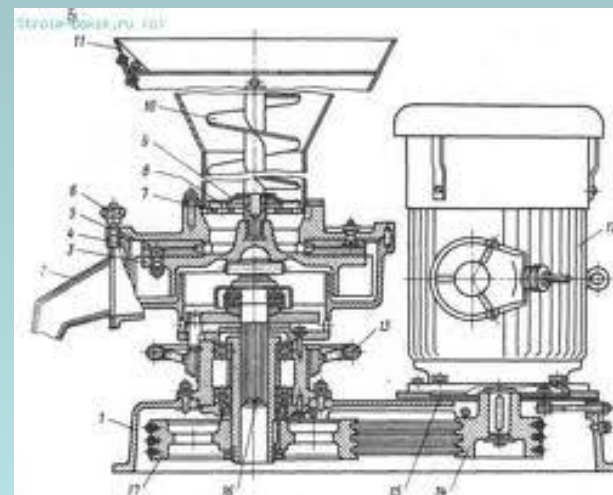
Электрическое диспергирование



Через какую-либо дисперсионную среду пропускают электрический ток между электродами, изготовленными из материала, коллоидный раствор которого хотят получить — один электрод распыляется.¹⁷

Электрогидравлический удар

Новый способ
получения
дисперсных систем,
обеспечивающий
высокую степень
дисперсности при
минимальных
затратах времени



Для облегчения диспергирования используют **понижители твердости** (электролиты, эмульсии, ПАВ и др.)

Понижители твердости составляют 0,1 % от общей массы измельчаемых веществ и при этом снижают энергозатраты на получение дисперсных систем более чем в два раза.



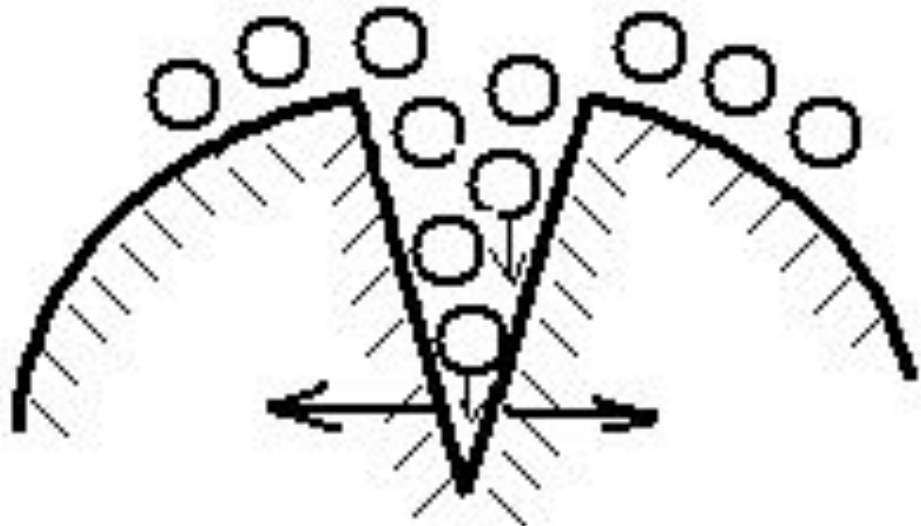
Интенсификация диспергирования

**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 частица-среда адсорбционных слоев ионного или молекулярного типа, которые препятствуют выпадению их в осадок.



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 в пересыщенном растворе; зародыши образуются тем легче, чем больше чужеродных частиц.

2. Рост зародышей.

3. Формирование слоя стабилизатора (ДЭС).

Физические конденсационные методы

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

Образование тумана, облаков, производство H_2SO_4 , H_3PO_4 .

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

Получение гидрозолей серы, холестерина, канифоли и др.

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.»**

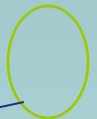
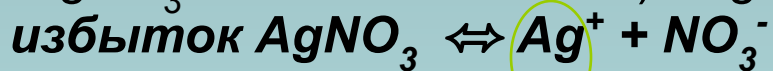
Определить знак заряда поверхности AgI(крис.т.) полученного по реакции:



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

б) $n\text{AgNO}_3 > n\text{KI}$:

в) $n\text{AgNO}_3 < n\text{KI}$:

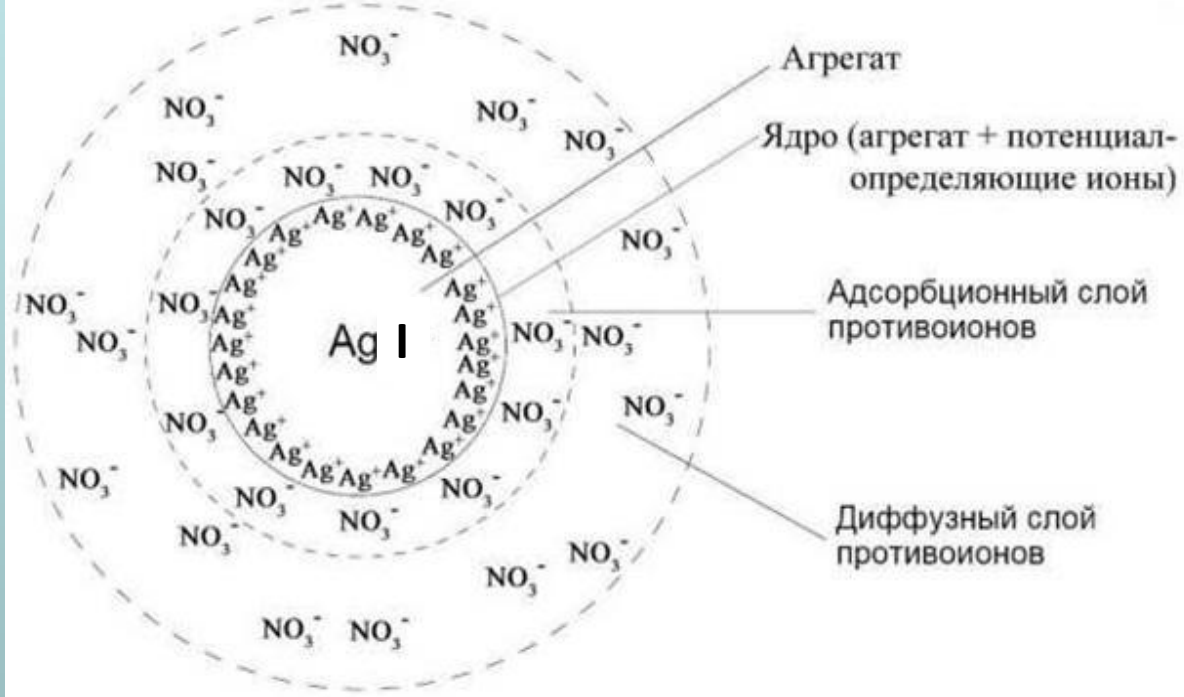


СТРОЕНИЕ КОЛЛОИДНОЙ МИЦЕЛЛЫ

Согласно общепринятой мицеллярной теории строения коллоидных растворов, золь состоит из 2-х частей:

- Мицелла — структурная коллоидная единица (частица дисперсной фазы), окруженная двойным электрическим слоем.
- Интермицеллярная жидкость — дисперсионная среда, разделяющая мицеллы, в которой растворены электролиты, неэлектролиты и ПАВ.

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

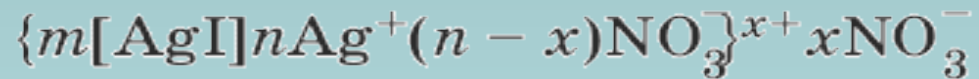
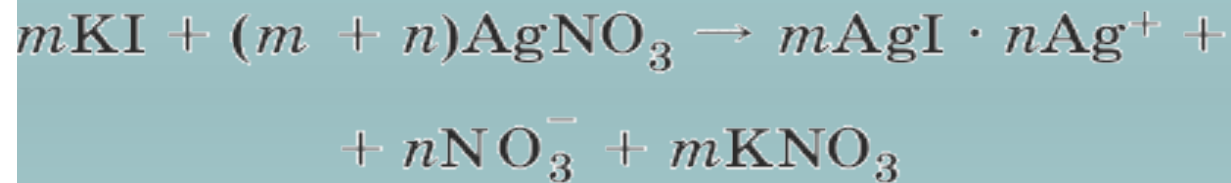


Заряженное ядро притягивает из раствора ионы с противоположным зарядом — *противоионы*; на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой.

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.

СТРОЕНИЕ КОЛЛОИДНОЙ МИЦЕЛЛЫ

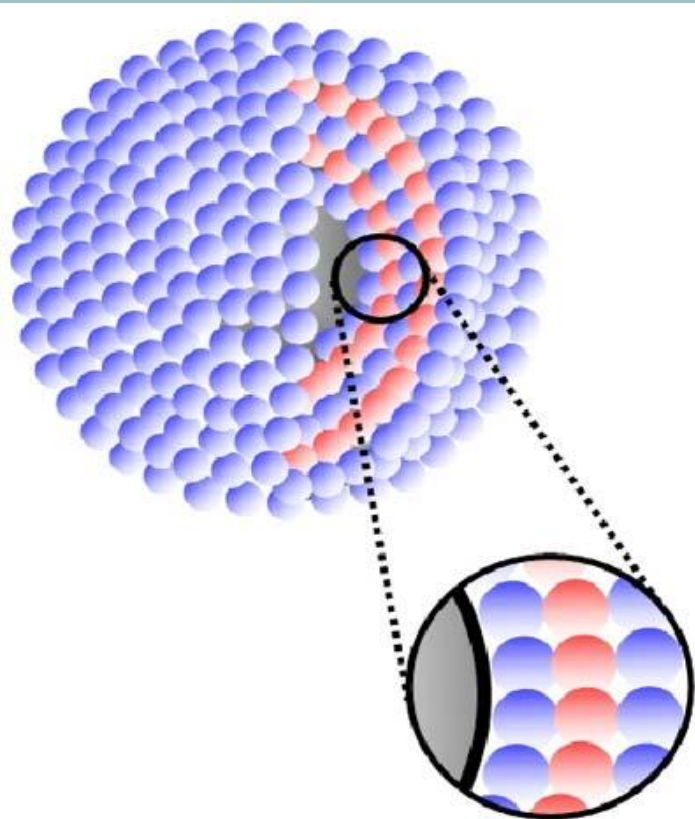
Строение мицеллы может быть рассмотрено лишь в первом приближении, т.к. она не имеет определенного состава. В настоящее время нет возможности учесть влияния на строение мицеллы всех процессов, обусловленных сложным ионно-молекулярным взаимодействием на поверхности раздела двух фаз в растворе

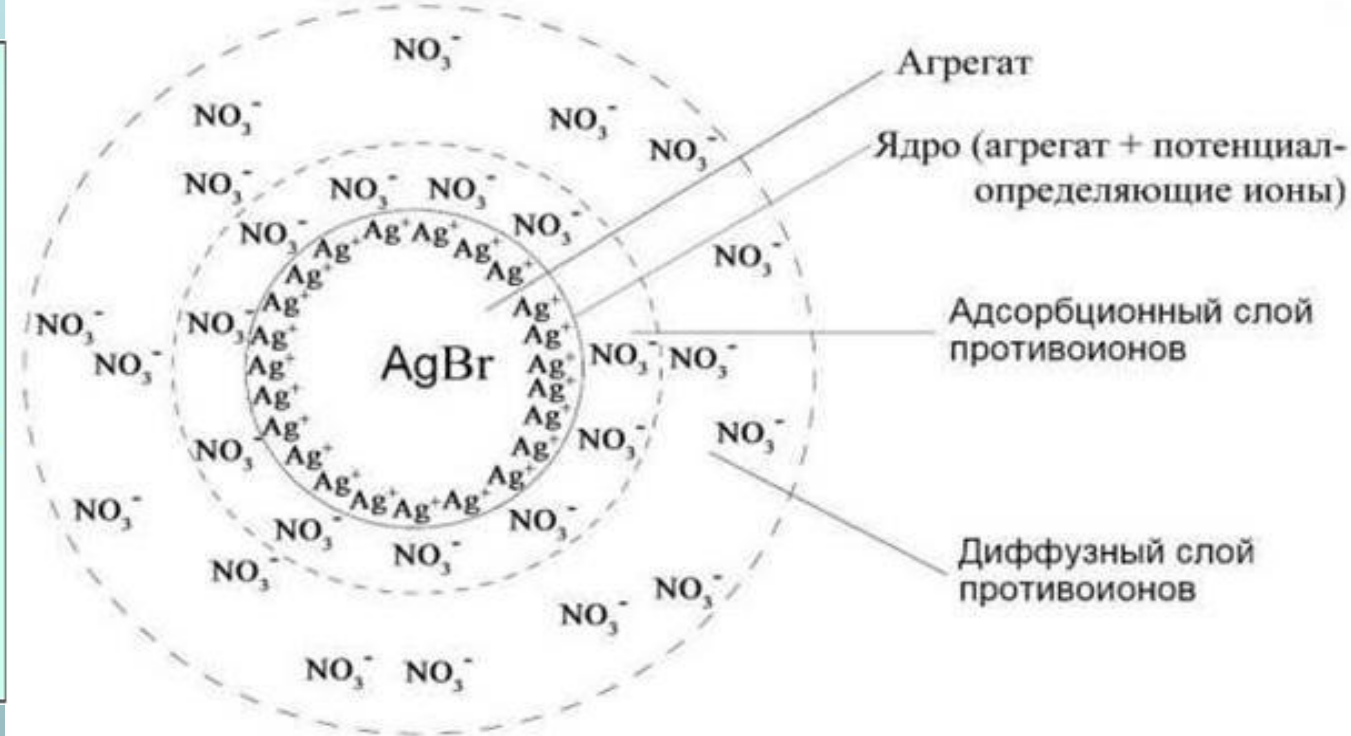
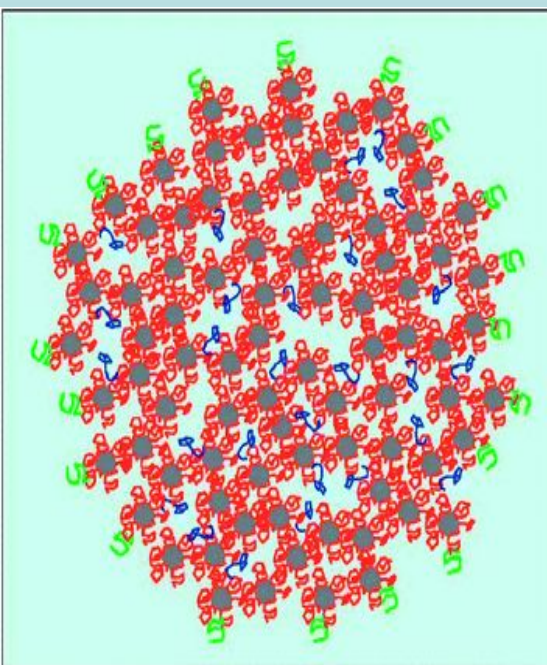


диффузный слой

коллоидная частица

мицелла



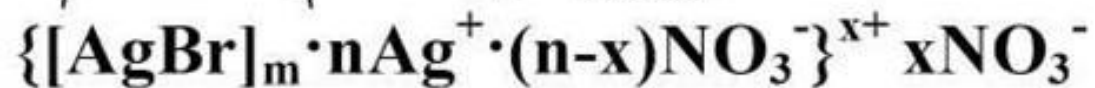


мицелла

агрегат

потенциалопределяющие

ионы

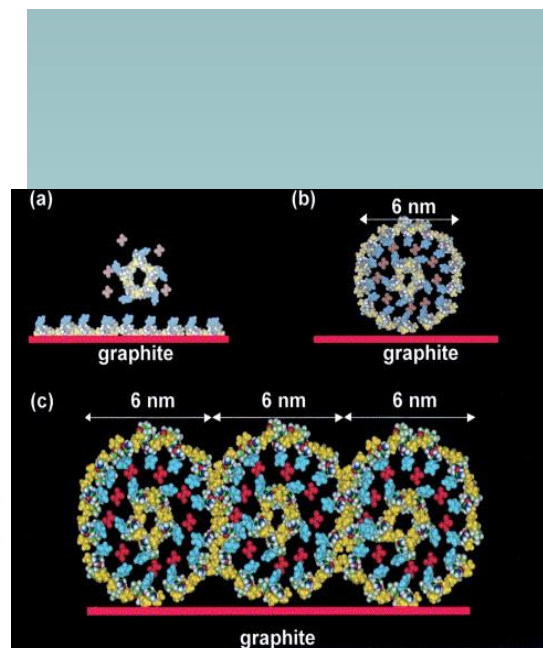


ядро

дсорбционный
слой противоионов

диффузный
слой противоионов

КОЛЛОИДНАЯ ЧАСТИЦА



Химические конденсационные методы

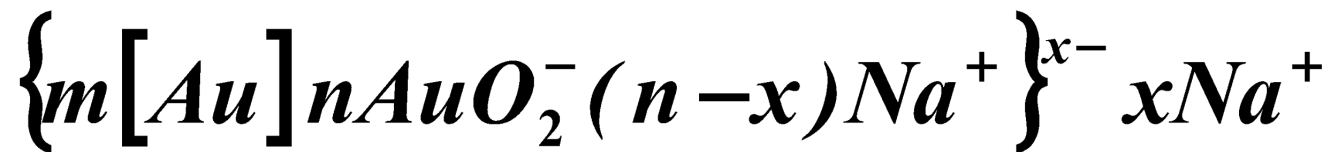
Методы основаны на образовании м.р.с. в результате протекания химических реакций.

1. Реакции восстановления (получение золь Au, Ag, Pt).

Восстановление аурата натрия формальдегидом.

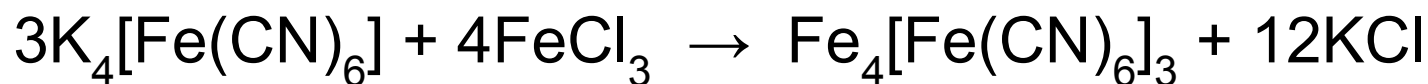


Строение мицеллы :

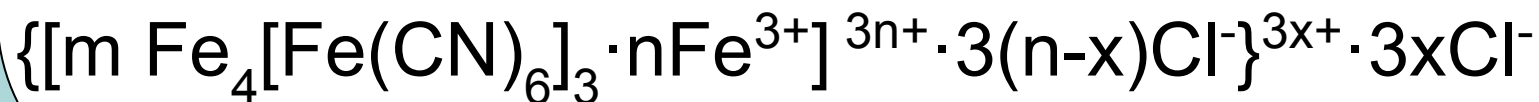


2. Реакции обмена.

Получение золя берлинской лазури.

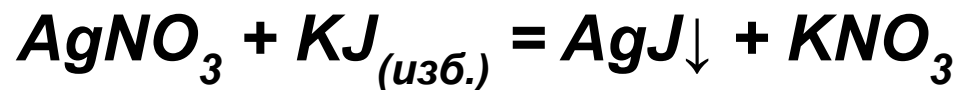


Строение мицеллы:

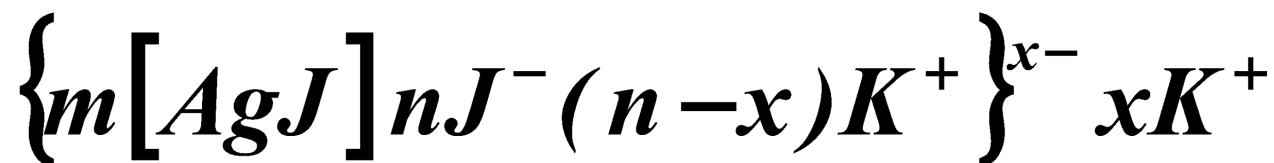


2. Реакции обмена.

Получение золя иодида серебра.

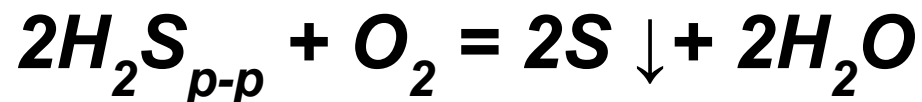


Строение мицеллы:

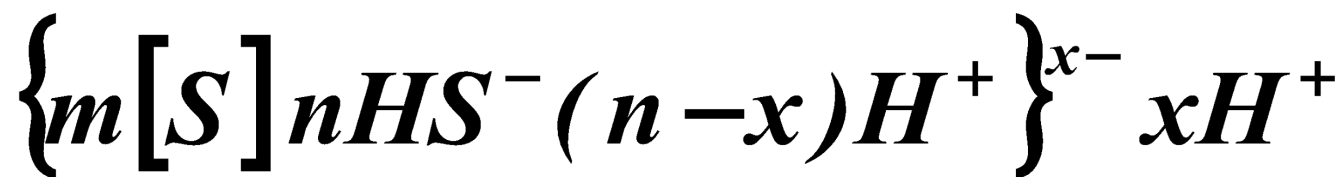


3. Реакции окисления

Образование золя серы.



Строение мицеллы:

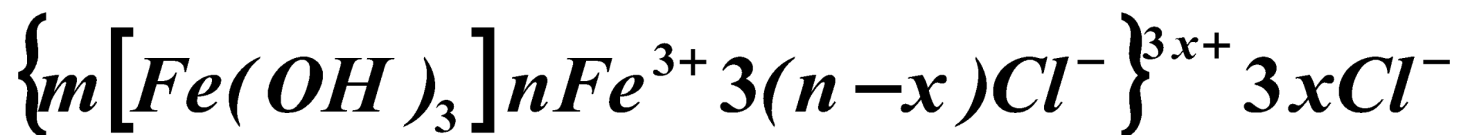


4. Реакции гидролиза

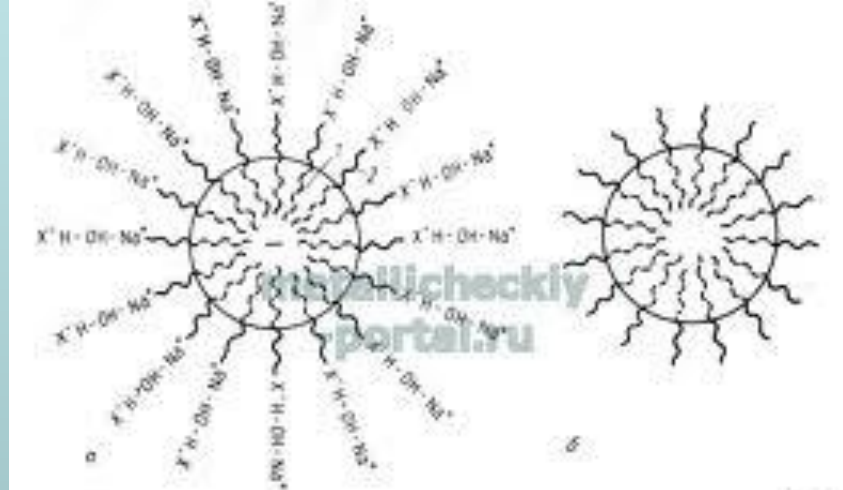
Получение золя гидроксида железа.



Строение мицеллы:



Метод пептизации

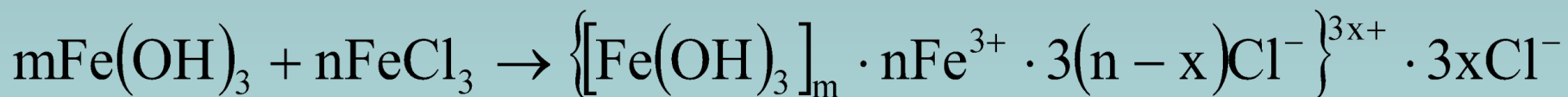


Пептизация – метод, основанный на переводе в коллоидный раствор осадков, первичные размеры которых уже имеют размеры высокодисперсных систем.

Суть метода: свежавыпавший рыхлый осадок переводят в золь путем обработки пептизаторами (растворами электролитов, ПАВ, растворителем).

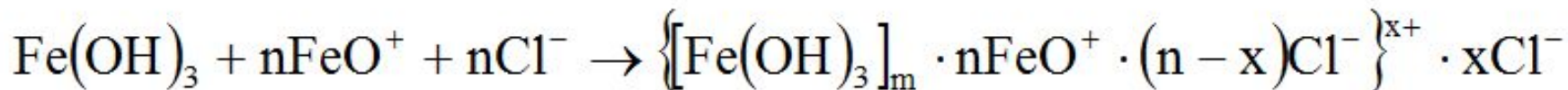
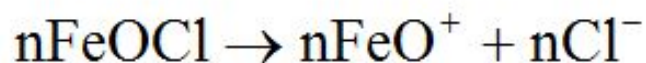
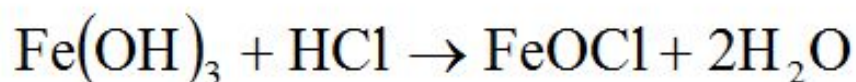
Непосредственная пептизация

действуем раствором ферум (III) хлорида. Ионы железа, адсорбируясь на поверхности частиц, сообщают им положительный заряд, одноименно заряженные частицы отталкиваются и переходят из осадка в раствор:



Посредственная пептизация

Посредственная пептизация: действуем разбавленной соляной кислотой. Часть молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$ взаимодействует с HCl с образованием хлороксида железа FeOCl . Ионы вновь полученного пептизатора FeO^+ , адсорбируясь на поверхности частиц осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, переводят его в коллоидное состояние:

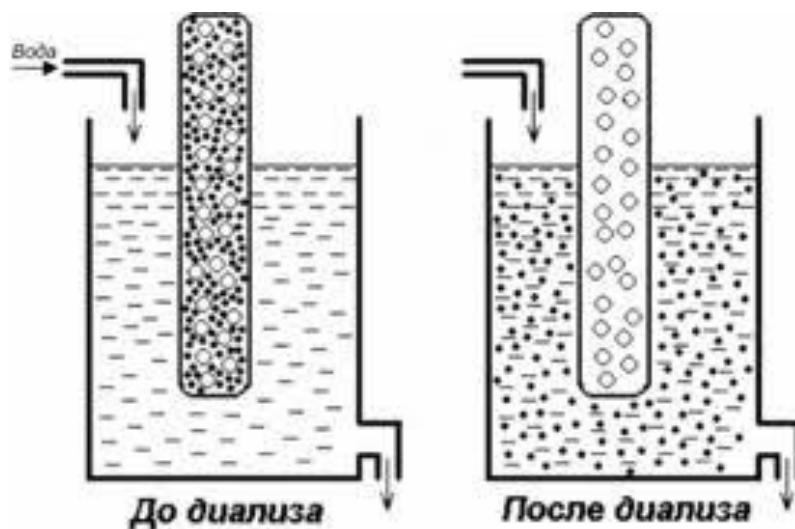


Во многих случаях процесс пептизации имеет смешанный характер.

Методы очистки дисперсных систем

Низкомолекулярные примеси (чужеродные электролиты) разрушают коллоидные системы.

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



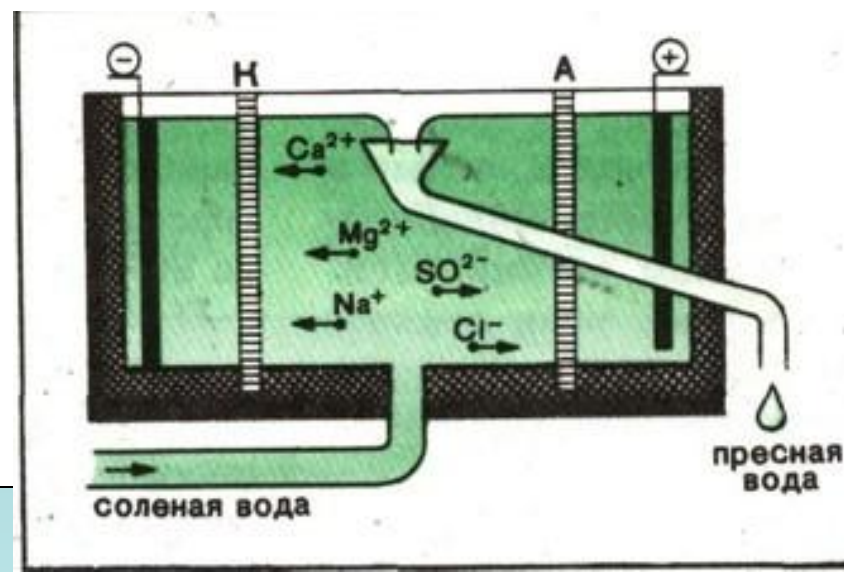
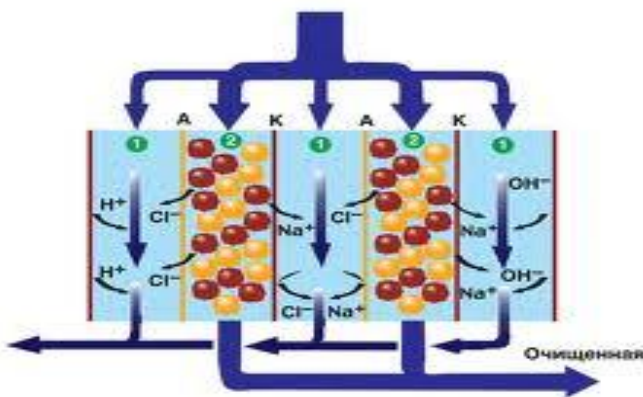
Методы очистки дисперсных систем

Низкомолекулярные примеси (чужеродные электролиты) 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 (чужеродные электролиты) разрушают коллоидные системы.

Ультрафильтрация – электродиализ под давлением (гемодиализ).





Запорожский государственный
медицинский университет
Кафедра физической и
коллоидной химии

Молекулярно- кинетические свойства дисперсных систем

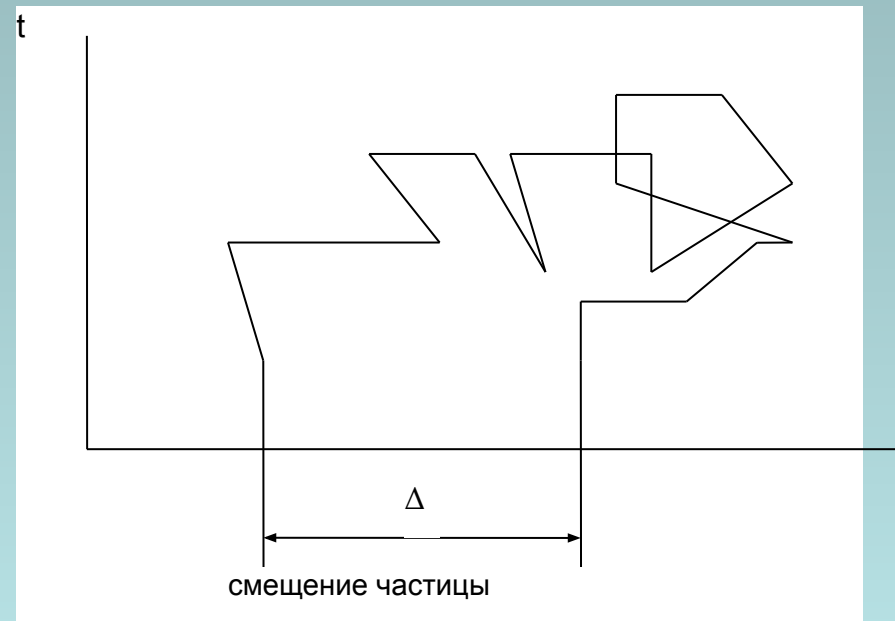
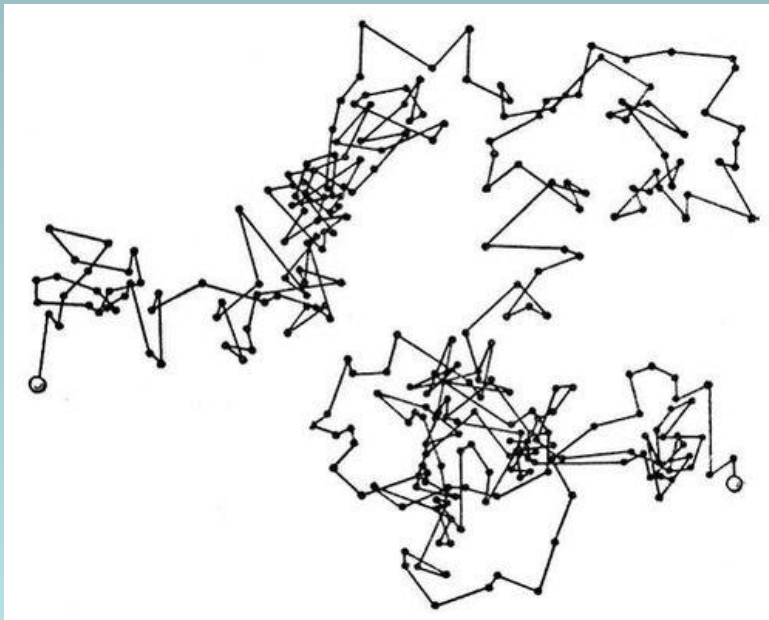
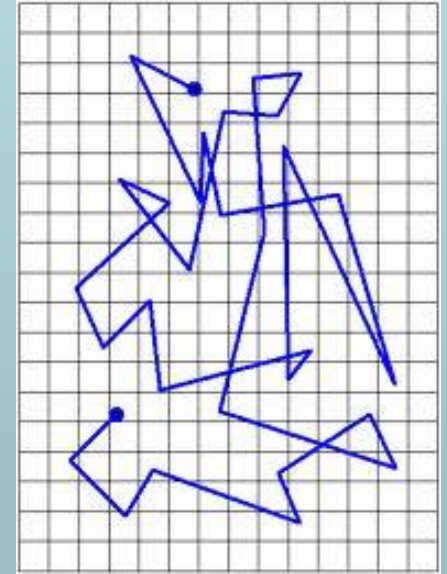
Броуновское движение



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.



**Средняя квадратичная величина
всех смещений без учета
направления движения равна:**

$$\overline{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots \Delta_n^2}{n}}$$

- n - число смещений (число отрезков ломаной линии);
- Δ_i - отдельные проекции смещения частицы на ось x .

Элементарные исследования броуновского движения проводились *Р. Зигмонди, Ж. Перреном, Т. Сведбергом*, а теория этого движения была развита *Эйнштейном и Смолуховским* (1905).

Уравнение Эйнштейна-Смолуховского для среднего квадратичного смещения частицы за время t при броуновском движении имеет вид:

- R - универсальная газовая постоянная;
- T - абсолютная температура;
- η - вязкость среды;
- r - радиус взвешенных частиц;
- N_A - постоянная Авогадро;
- t - время.

$$\overline{\Delta}^2 = \frac{RT}{3\pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A} \cdot t$$

Из уравнения следует вывод – чем крупнее частица, тем меньше величина ее смещения.

Для вращательного броуновского движения частиц сферической формы среднее квадратичное значение угла вращения составит:

$$\overline{\varphi}^2 = \frac{RT}{4\pi \cdot \eta \cdot r^3 \cdot N_A} \cdot t$$

Измеряя на золе поступательное и вращательное движение частиц при известных значениях T и η Перрен вычислил постоянную Авогадро $N_A = 6,05 \cdot 10^{23}$

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

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

Диффузия

Уравнение Эйнштейна для коэффициента диффузии является одним из основных в коллоидной химии: с его помощью можно вычислить размер частиц золь и молекулярную массу полимера.

Физический смысл коэффициента диффузии следующий — **коэффициент равен массе вещества, продиффундировавшего в единицу времени через единицу площади при градиенте концентрации равном единице.**

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 (например, капель в эмульсиях) 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

Измерив скорость оседания можно
вычислить радиус частиц:

$$r = K \cdot \sqrt{v}$$

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_0)}}$$

Способность к седиментации
часто выражают через
константу седиментации S_{ced}

$$S_{ced} = \frac{v}{g}$$

Единица измерения
седиментации- сведберг
(1Сб = 10^{-13} с) или секунда.

v - скорость оседания
 g -ускорение свободного падения

Седиментационный анализ

Величина обратная константе
седиментации является мерой
кинетической устойчивости системы:

$$\frac{1}{S_{sed}} = \frac{g}{v}$$

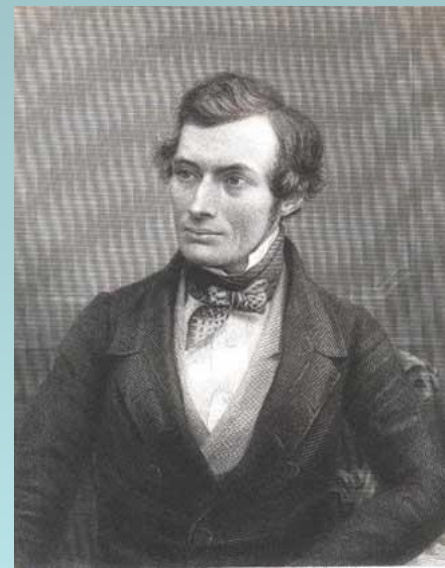
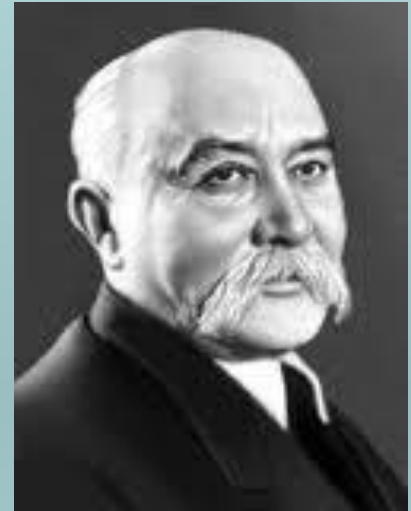
Оседают сначала более крупные частицы, затем – мельче, при этом частицы укладываются слоями. Оседанию препятствует броуновское движение и диффузия. **Установившееся состояние называют седиментационно-диффузионным равновесием.**

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.



Седиментационный анализ



Одновременный анализ 20 образцов,
результат приводится при
температуре 18°C.

Возможность непрерывной
дозагрузки.

Независимое измерение
седиментации эритроцитов в каждом
канале, запись диаграммы
седиментации эритроцитов в течение
всего анализа.

Диапазон измерения 1 - 140 мм/ч,
время анализа 30 или 60 минут.

Производительность до 40
тестов/час.

Предварительный результат
выводится на дисплей через 9 минут
после начала анализа.

Память до 500 тестов.



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).

Ультрацентрифугирование

Скорость седиментации частиц в ультрацентрифуге рассчитывают по уравнению Стокса заменяя в нем g на

$$\omega^2 x : \quad v = \frac{2\omega^2 \cdot x \cdot (\rho - \rho_0) \cdot r^2}{9\eta}$$

ω -угловая скорость вращения ротора;
 x -расстояние от частицы до оси вращения.

Ультрацентрифуги используются для изучения коллоидных систем: определяют размеры, формы частиц, а также препаративного разделения и выделения фракций с различными свойствами.



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

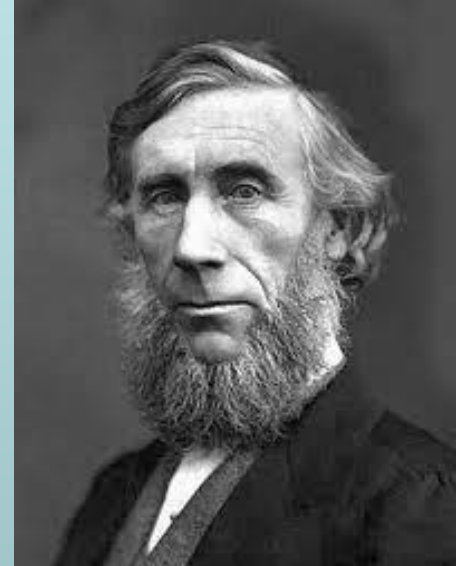
Оптические свойства дисперсных систем

Рассеяние света

Фарадей



Тиндаль



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

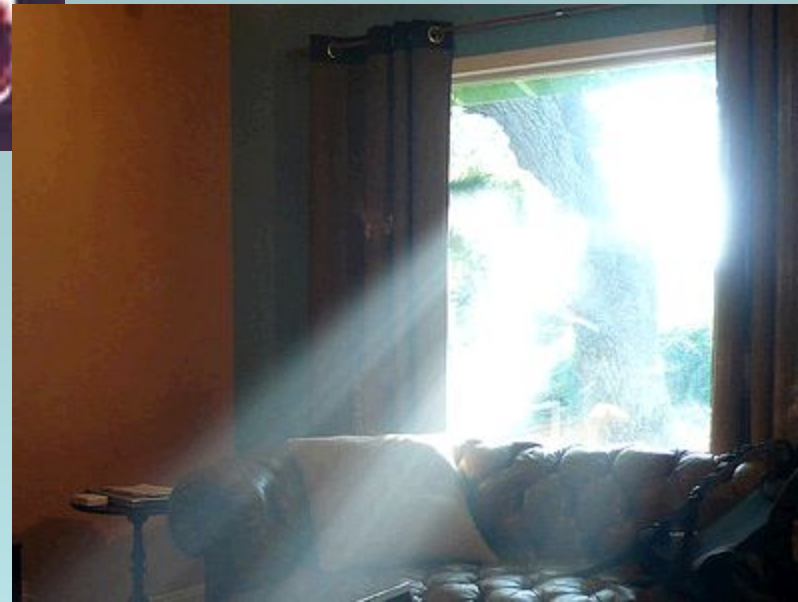
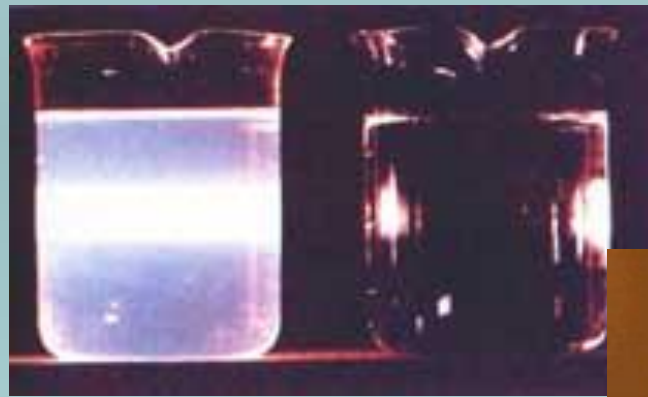
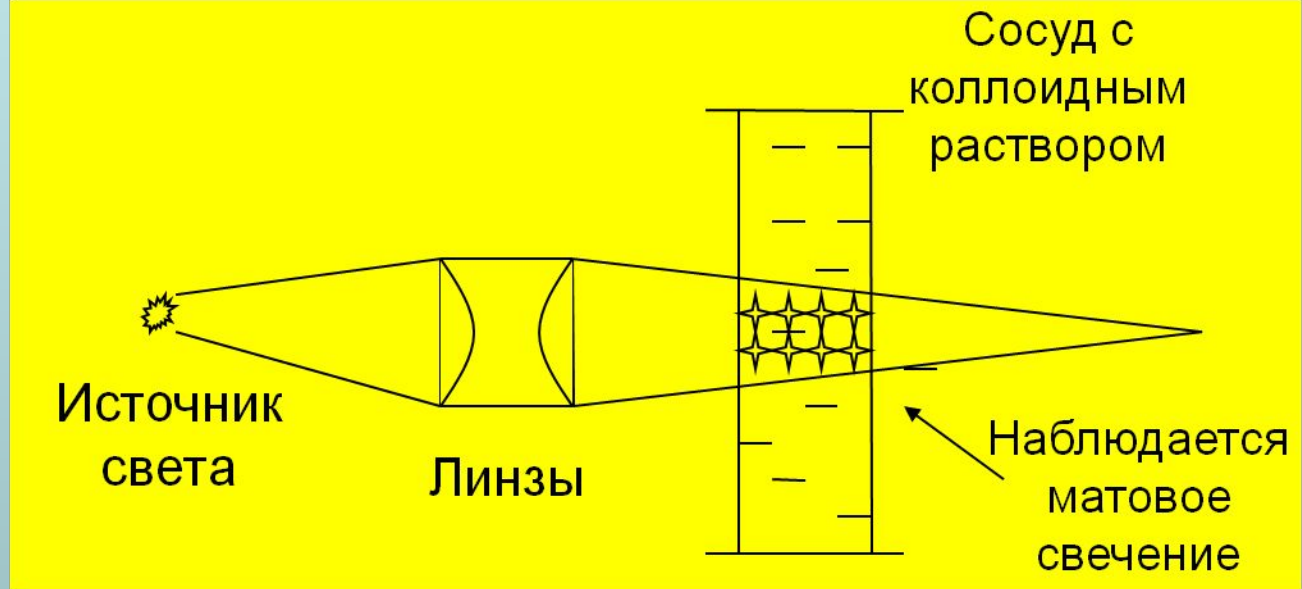
Это явление наблюдал Фарадей (1857) при исследовании золя золота. Описано явление Тиндалем в 1868 году.

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).

Чем меньше длина волны луча света, тем больше угол отклонения.

Рассеяние света

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



Особенности коллоидных растворов

1. **Опалесценция (светорассеяние)** наблюдается когда $\lambda > d$.

$$I_p \approx \frac{1}{\lambda^4}$$

Чем короче длина волны падающего света, тем больше рассеяние.

400 нм - синий, 780 нм - красный

При боковом свечении дисперсные системы имеют голубоватую окраску (атмосфера Земли), а в проходящем свете – красноватую (восход и закат Солнца).

Светомаскировка - синий свет.

Сигнализация – красный, оранжевый свет.

Окраска драгоценных камней и самоцветов

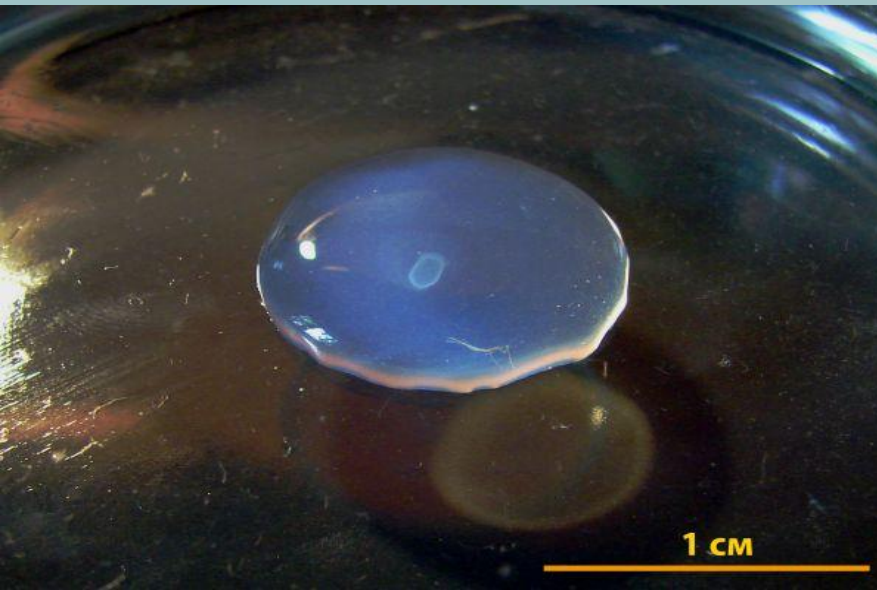
Рубин – коллоидный раствор *Cr* или *Au* в Al_2O_3 ,

Сапфир - коллоидный раствор *Ti* в Al_2O_3 ,

Аметист – коллоидный раствор *Mn* в SiO_2 .

Рассеяние света

Опалесценцию следует отличать от **флуоресценции** – свечения истинных молекулярных растворов некоторых красителей в проходящем свете. Причиной флуоресценции является внутримолекулярное возбуждение.



Уравнение Рэллея

Теория светорассеяния была разработана Рэллеем (1871г) для сферических, не проводящих электрического тока частиц (разбавленных систем).

Уравнение Рэллея имеет вид:

$$I_p = 24 \cdot I_0 \cdot \pi^3 \cdot \frac{\nu \cdot V^2}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2$$

I_p - интенсивность рассеянного света;

I_0 - интенсивность падающего света;

n_1 и n_2 - показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды;

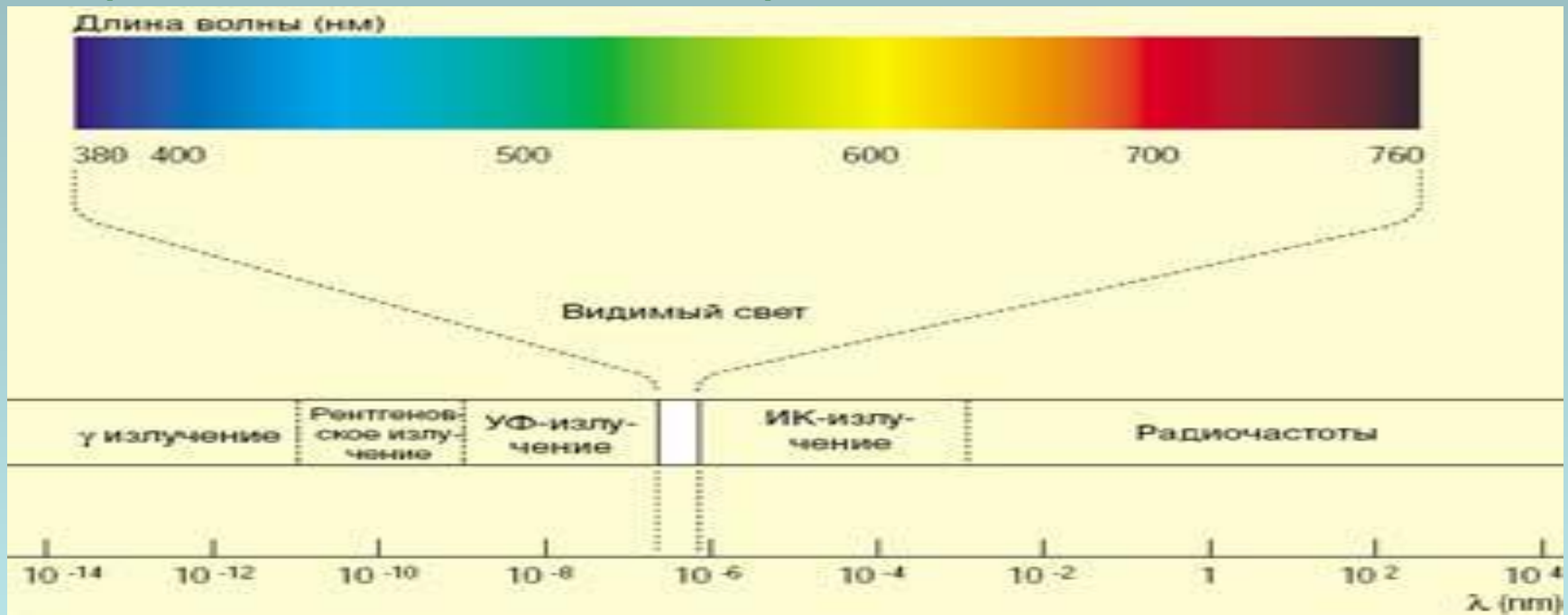
ν - концентрация в частицах (число частиц в единице объема);

V - объем отдельной частицы;

λ - длина волны падающего света.

Из уравнения Рэллея следуют выводы:

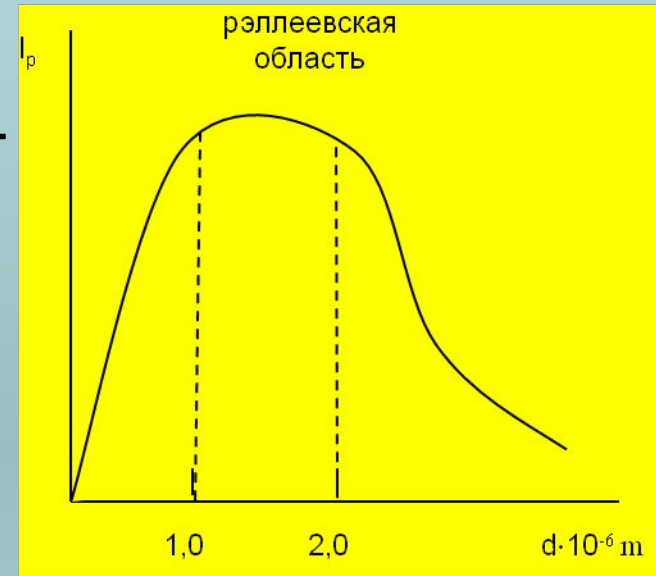
1. При равенстве показателей преломления среды и частицы ($n_1=n_2$) $I_p=0$ – рассеяние света отсутствует.
2. Чем меньше длина волны падающего света (λ) тем больше будет рассеяние. *Если на частицу падает белый свет, то наиболее рассеиваются синие и фиолетовые компоненты (в проходящем свете раствор окрашен в красноватый цвет, в боковом отражении – в голубой). Дисперсные системы прозрачны по отношению к длинноволновой области спектра (красная, оранжевая, желтая). По отношению к коротковолновой части спектра (фиолетовой, зеленой, синей) –*



Из уравнения Рэллея следуют выводы:

3. Максимальное светорассеяние происходит в системах с размером частиц $r < (2-4) \cdot 10^{-8}$ м, что соответствует коллоидной дисперсности.

Та область размеров частиц, где интенсивность рассеянного света максимальна называется рэлеевской областью.



4. Уравнение Рэллея позволяет:

- если известен радиус (r) и объем (V) частицы, определить концентрацию ν ;
- если известна концентрация (ν), определить радиус (r) и объем (V) частицы.

Оптические методы исследования дисперсных систем.

Ультрамикроскопия

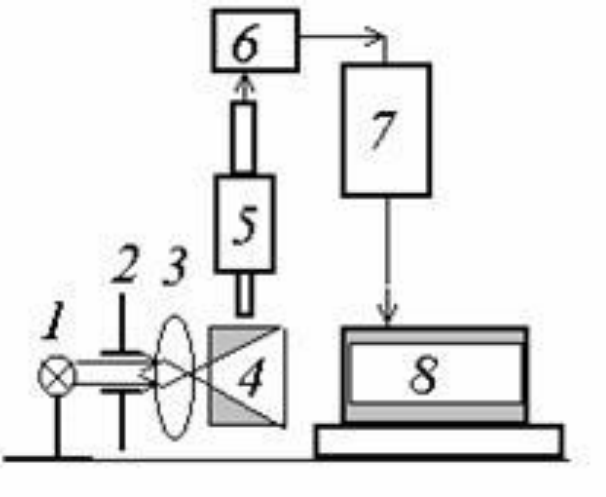
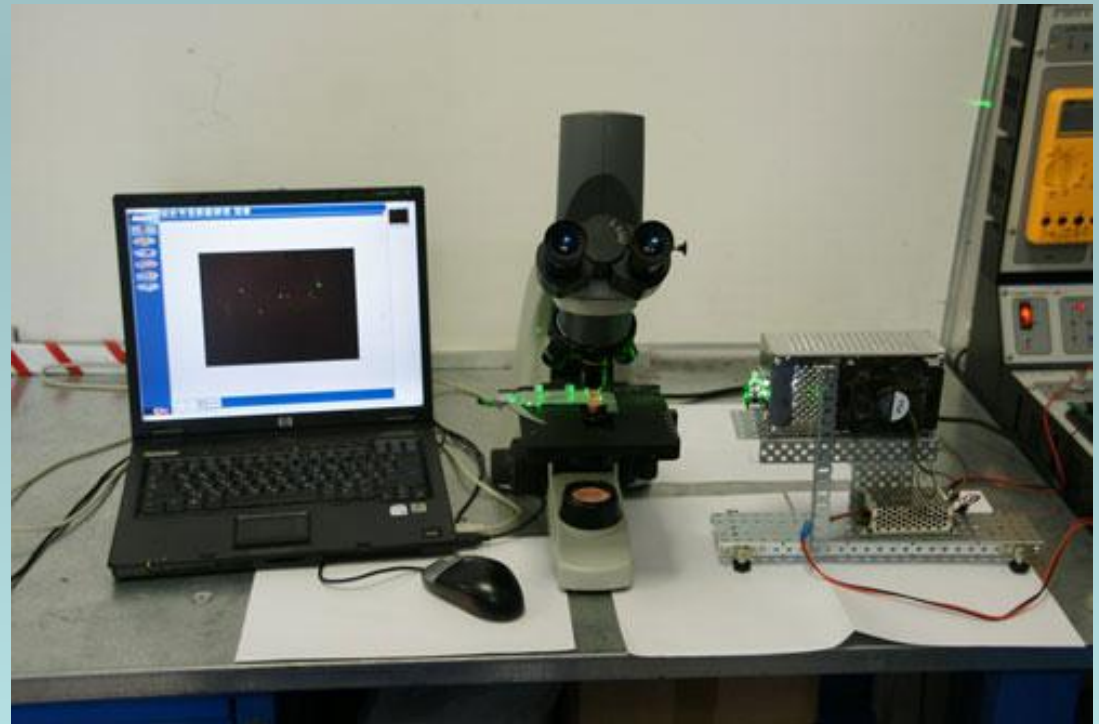


Схема ультрамикроскопа: 1- лампа, 2- конденсор, 3- линза, 4- кювета с золев, 5- оптический микроскоп, 6- фотоприемник, 7- фотоумножитель, 8 -ЭВМ

Ультрамикроскопия отличается от обычной микроскопии тем, что дисперсная система, освещается сбоку мощным пучком света. Наблюдают рассеянный свет. Так как интенсивность падающего света значительно выше интенсивности рассеянных лучей, то главным условием возможности наблюдения в микроскопе частиц является отсутствие распространения падающего света.

Оптические методы исследования дисперсных систем. Ультрамикроскопия

С помощью ультрамикроскопа нельзя увидеть коллоидные частицы, можно только констатировать их присутствие по рассеянному свету.



Оптические методы исследования дисперсных систем. Ультрамикроскопия

Наблюдение ведется в рассеянном свете, перпендикулярно падающему лучу. Подсчитывается число частиц в поле зрения микроскопа, объем которого заранее известен. C – весовая концентрация. Масса одной частицы:

$$m_{\text{ч-цы}} = \frac{4}{3} \pi r^3 d_{\text{ч}}$$

$$m_{\text{ч-цы}} = \frac{C \cdot V}{n}$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3CV}{4\pi n d}}$$

Нефелометрия

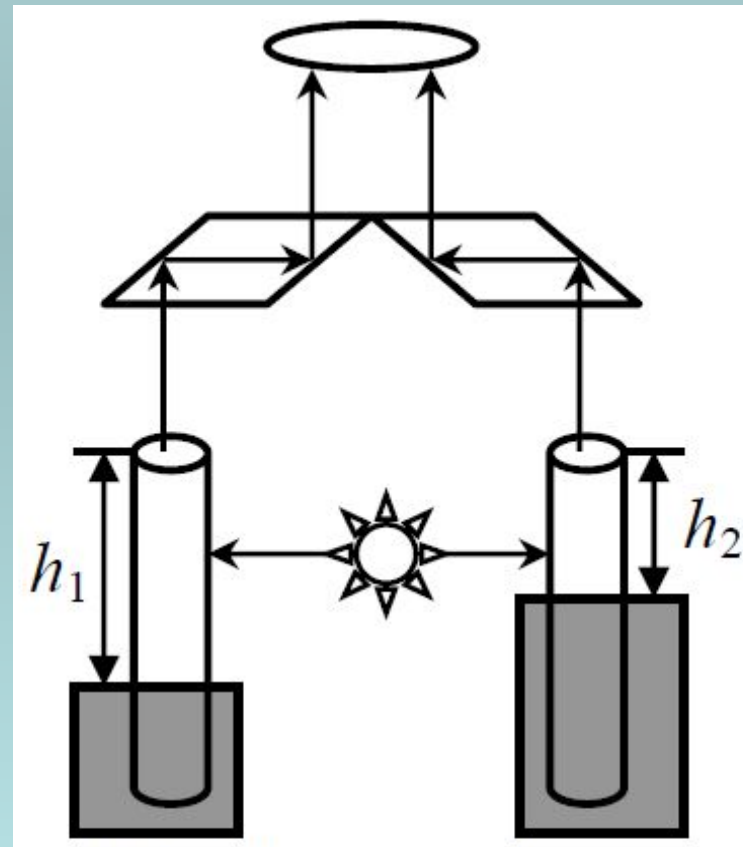
Нефелометрия (от др.-греч. νεφέλη — «облако» и μετρέω — «измеряю») — метод исследования и анализа вещества по интенсивности светового потока, рассеиваемого взвешенными частицами.

Действие нефелометра основано на уравнивании двух световых потоков: одного от рассеивающей искомой взвеси, другого со стандартом. Радиус частиц вычисляют исходя из уравнения Релея по пропорции:

$$\frac{J_{cm}}{J_x} = \frac{r_{cm}^3}{r_x^3}$$

$$\frac{J_{cm}}{J_x} = \frac{C_{cm}}{C_x}$$

$J(I)$ -интенсивность света, r -радиус, C -концентрация частиц (моль/л)



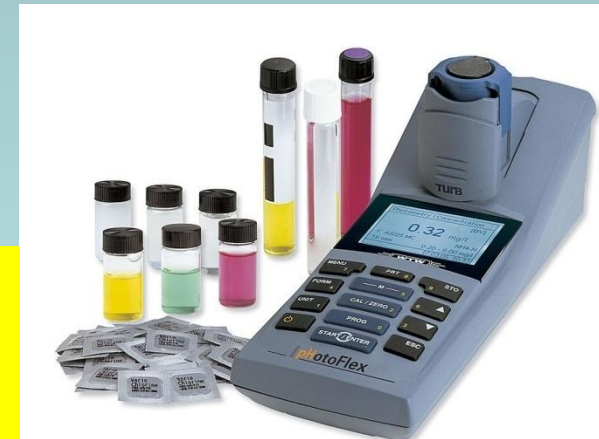
Турбидиметрия

Принцип метода основан на измерении интенсивности света определённой длины волны, **ПРОШЕДШЕГО** через кювету содержащую коллоидный раствор, чаще всего через суспензию, образованную частицами определяемого вещества.

$$\ln \left(\frac{J_0}{J_{\text{прош}}} \right) = \tau \cdot l$$



$J_0(I_0)$ -интенсивность падающего света, $J_n(I_n)$ -интенсивность прошедшего света через слой с толщиной l , τ -мутность системы



Световая и электронная микроскопия

Световой микроскоп использует источник света, электронный микроскоп имеет пучки электронов фокусируется магнитными линзами. Разрешающая способность электронного микроскопа в 10 000 раз выше и поэтому гораздо более четко видны, например внутриклеточные структуры.





Запорожский государственный
медицинский университет
Кафедра физической и
коллоидной химии

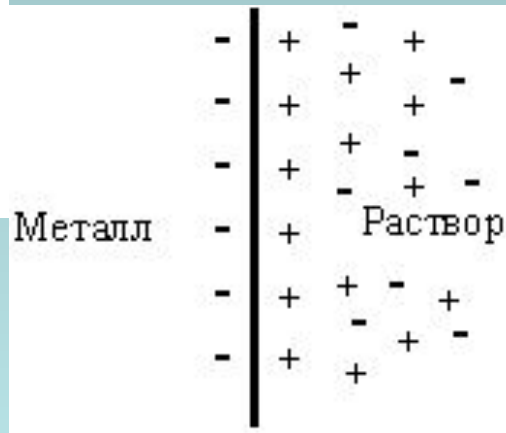
Электрические свойства дисперсных систем

ДЭС. Образование двойного электрического слоя

Существование ДЭС ионов 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.

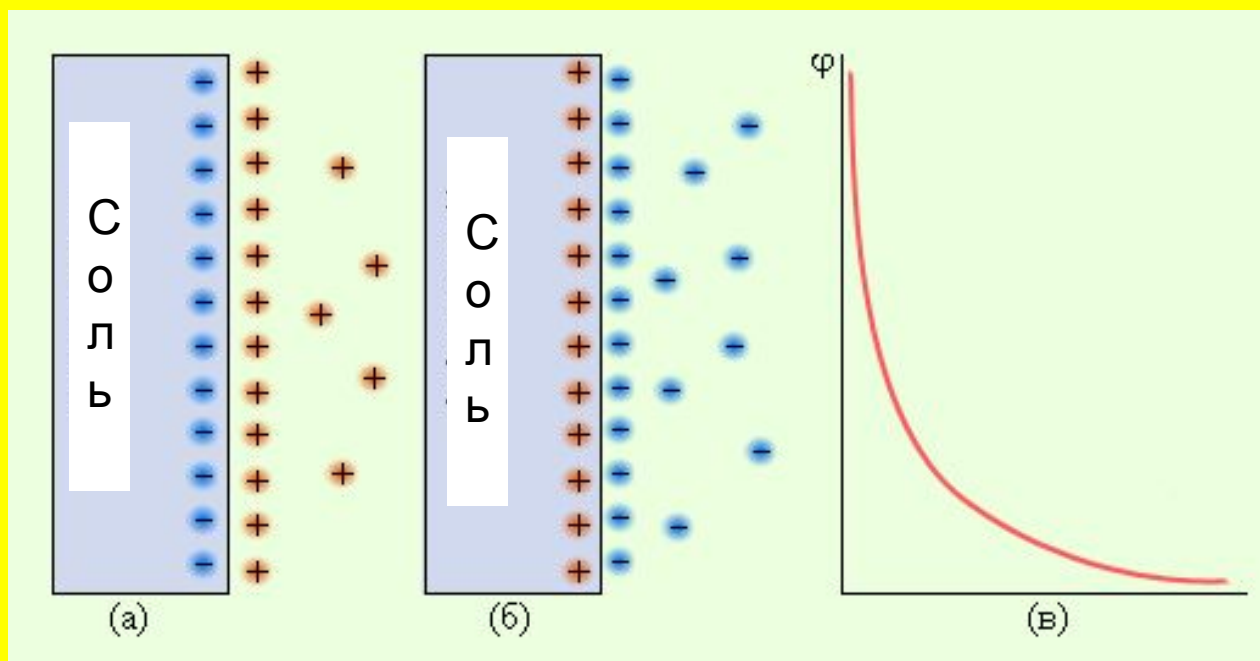
Различают три возможных механизма образования ДЭС:

- в результате перехода ионов или электронов из одной фазы в другую (поверхностная ионизация) (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).



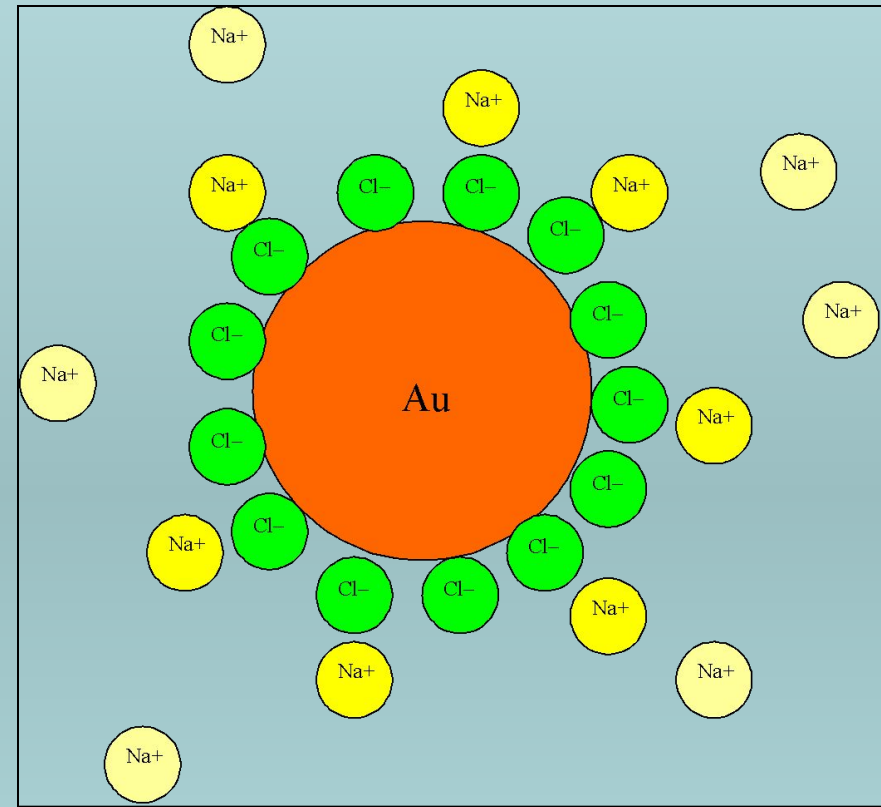
Двойной электрический слой 2-й вариант.

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^+



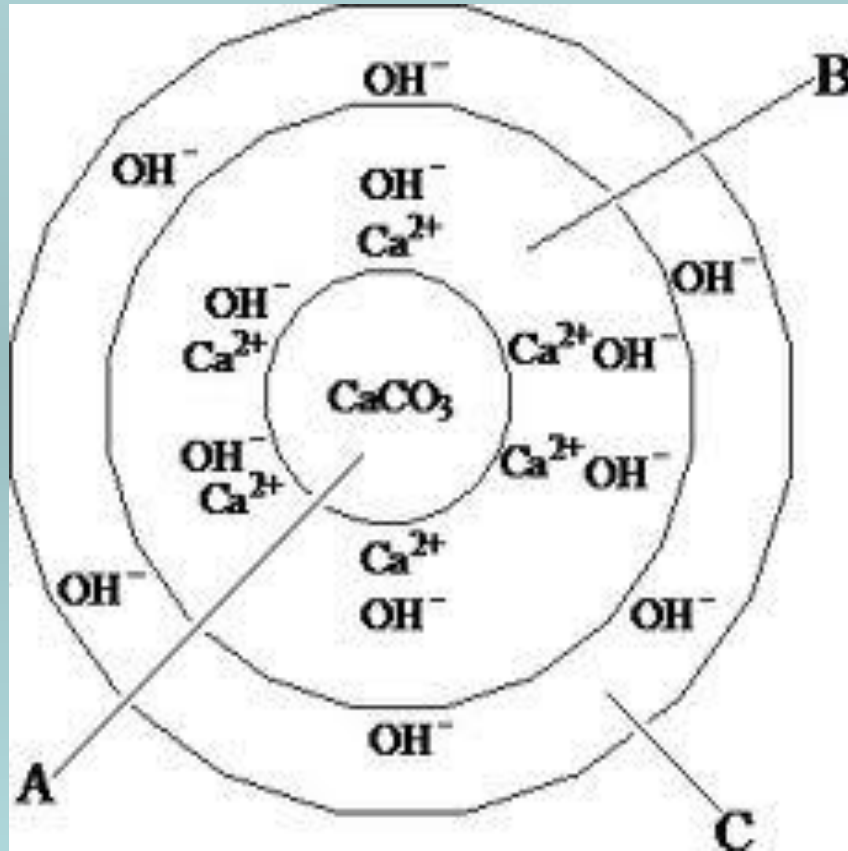
Образование двойного электрического слоя

Поверхность твердого тела приобретает ионы определенного знака. Эти ионы называют потенциалопределяющими. К твердой поверхности из жидкой среды притягиваются ионы противоположного знака, их называют противоионами. Возникает ДЭС.



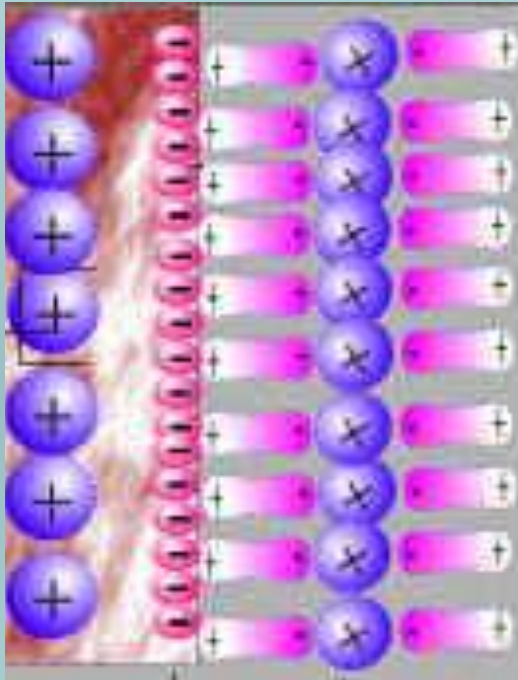
Строение ДЭС на частицах золота в растворе хлорида натрия

Двойной электрический слой 2-й вариант.



- Вследствие поверхностной реакции гидролиза и диссоциации ионы CaOH^+ адсорбируются на карбонате кальция, а ионы гидроксила остаются в растворе

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

Ио
ны
ме
тал
ла

жирная
кислота

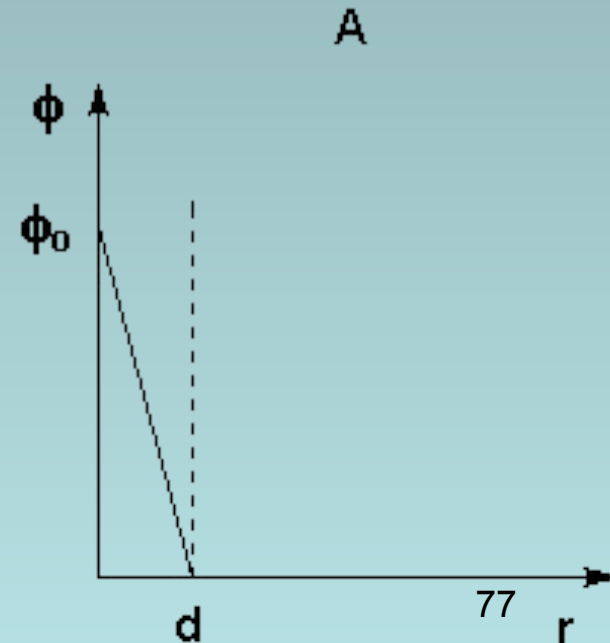
Твердая поверхность

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.



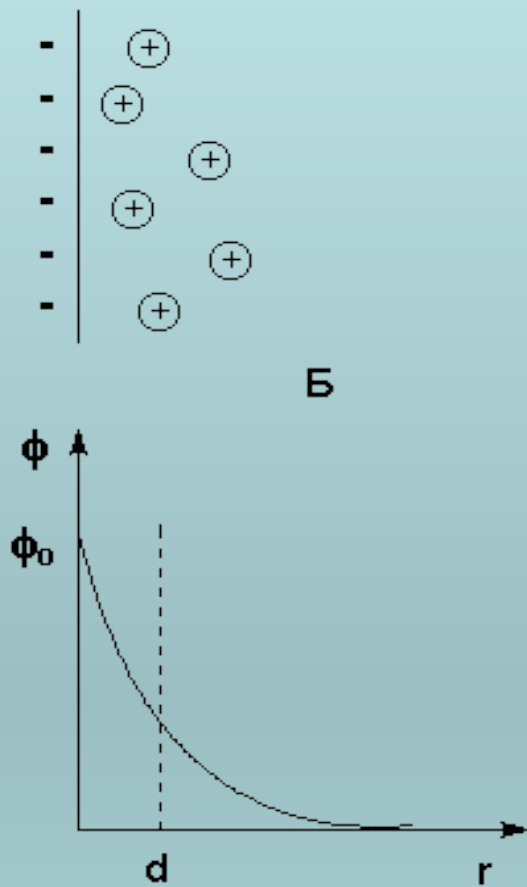
Строение ДЭС

**Модель
предполагала
расположение**

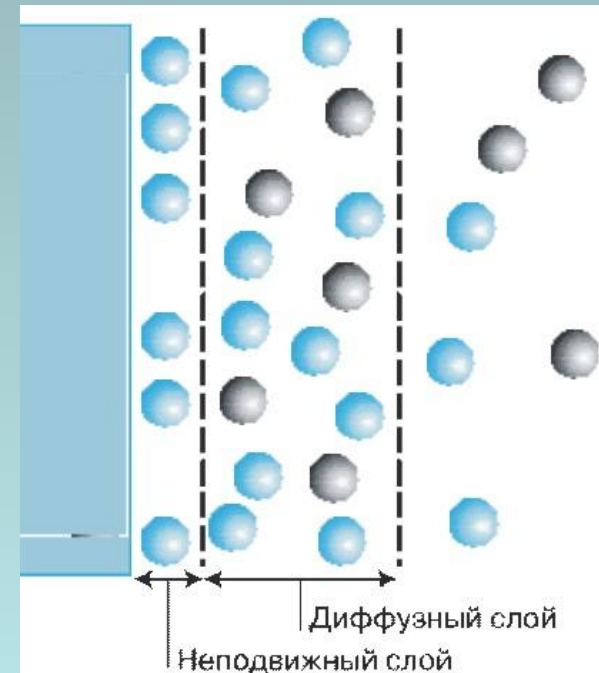
находящихся под воздействием сил, действующих в противоположных направлениях: электростатических сил притяжения к поверхности и сил теплового движения ионов.

**Гуи-Чепмена
диффузионное
противоионов,**

Б



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.

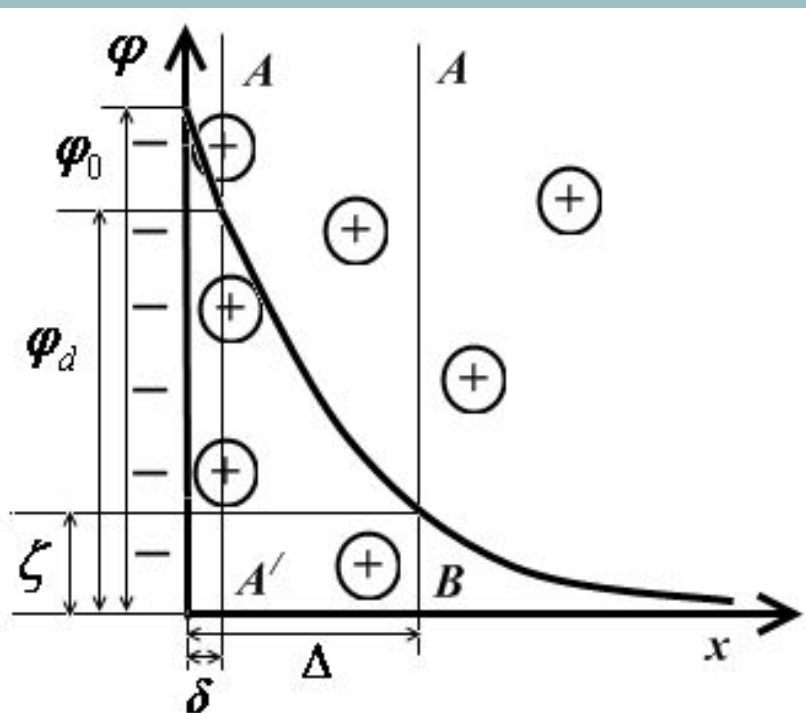
Система в целом всегда является электронейтральной, то есть число зарядов внутренней обкладки должно быть равно числу зарядов противоионов.

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.

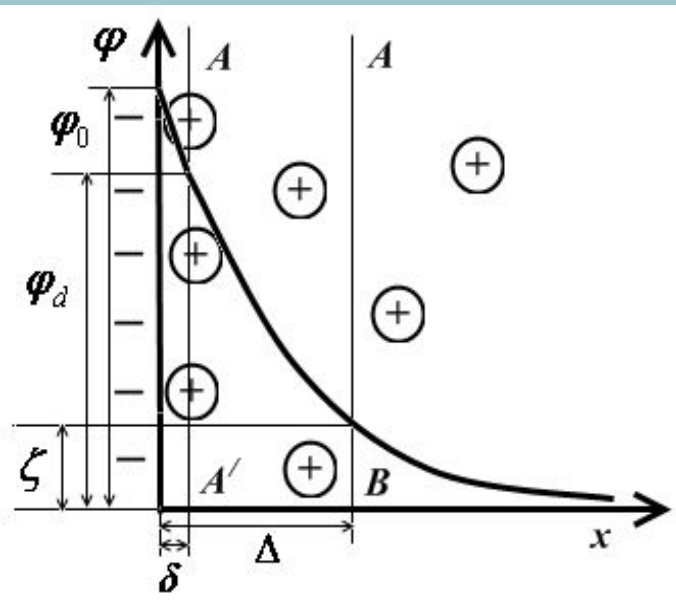
На твердой поверхности возникает заряд, называемый **ϕ -потенциал**.

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.

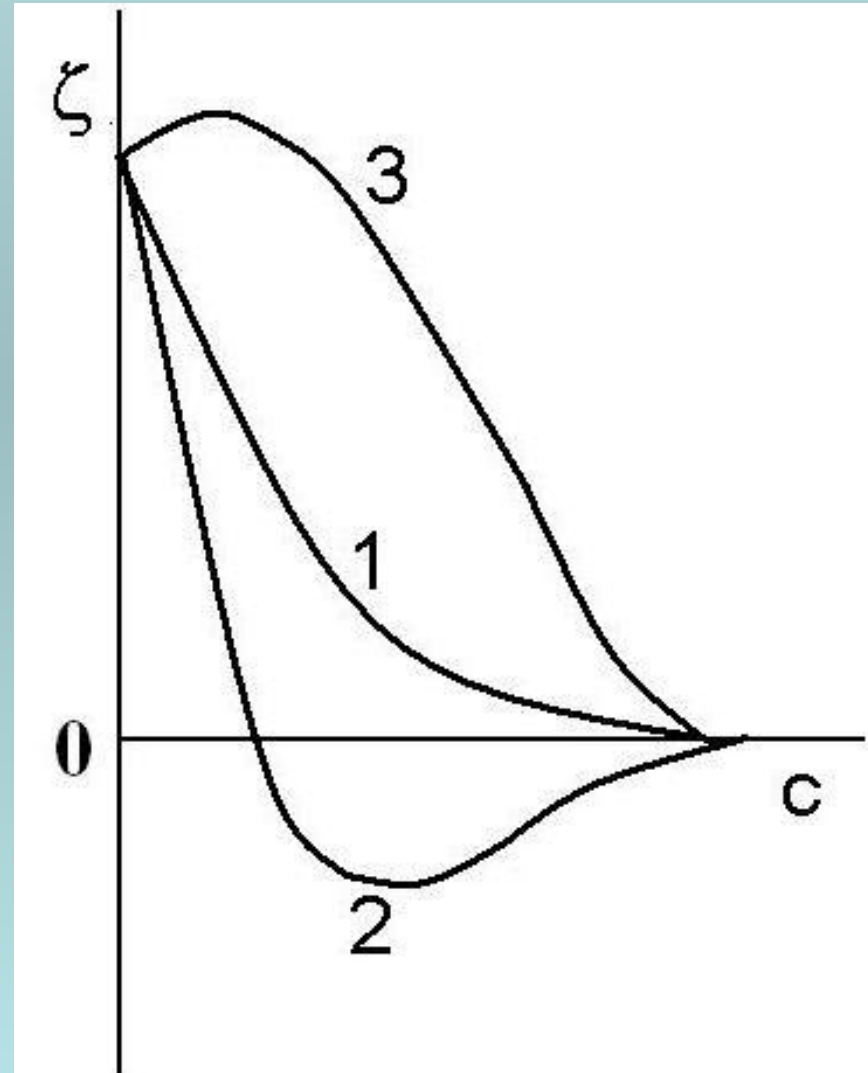
$$\xi = \eta * U_0 / \varepsilon_0 * \varepsilon * E$$

Влияние различных факторов на электрокинетический потенциал

Электрокинетический потенциал, зависит от природы поверхности контактирующих фаз. В этом отношении можно выделить два крайних положения: активные и инертные поверхности. Активную поверхность имеют полиэлектролиты — полимеры. К веществам, имеющим поверхности с ионогенными группами, можно отнести и многие неорганические оксиды. На таких поверхностях - потенциал может достигать высоких значений. Инертные поверхности лишены ионогенных групп, заряд на них возникает в результате специфической адсорбции ионов.

Влияние различных факторов на электрокинетический потенциал

Специфическая адсорбция может вызвать уменьшение потенциала, если адсорбируются противоионы, т.к. они имеют заряд, противоположный заряду поверхности. Такая адсорбция может привести к перезарядке поверхности.



Влияние различных факторов на электрокинетический потенциал

Значительное влияние на ζ -потенциал оказывает pH среды.

Можно предполагать, что **при разбавлении** всякой коллоидной системы - **потенциал должен возрасти**, т.к. толщина двойного электрического слоя увеличивается в результате уменьшения концентрации противоионов в растворе. При **разбавлении может наблюдаться десорбция** потенциалоопределяющего иона с поверхности дисперсной фазы, **что должно приводить к падению ζ -потенциала**.

Потенциал дисперсной фазы тем больше, чем больше полярность растворителя, которая характеризуется его диэлектрической проницаемостью дипольным моментом.

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

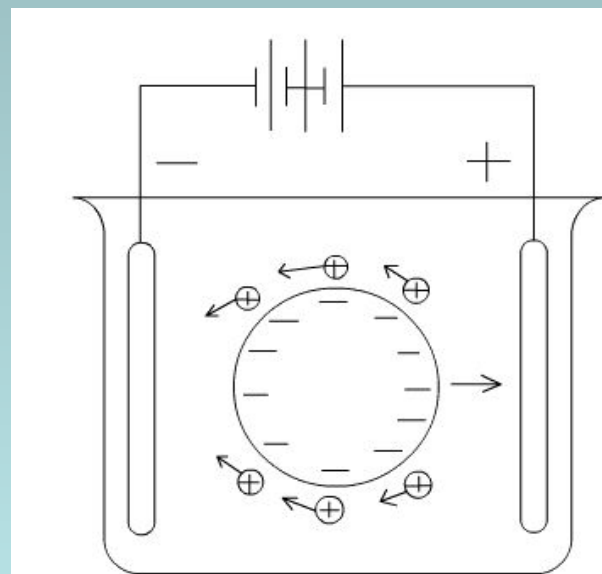
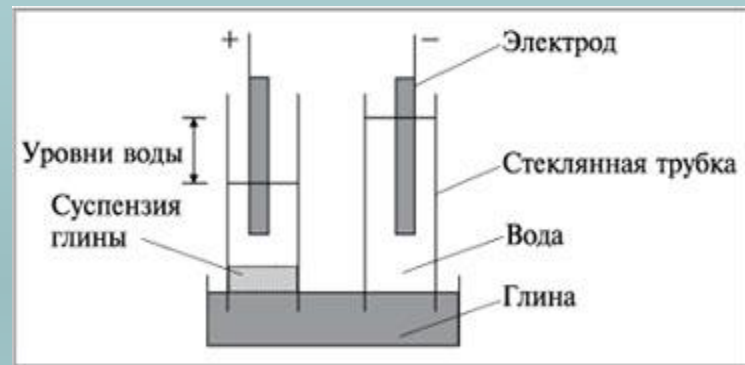
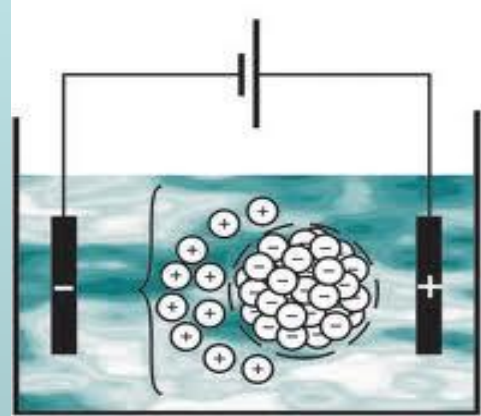
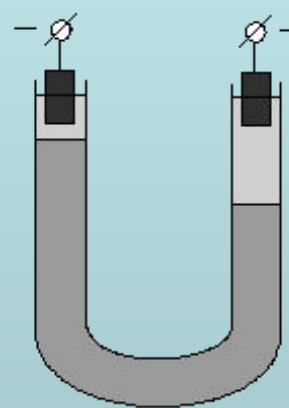
Потенциал седиментации – возникновение разности потенциалов при движении частиц в неподвижной жидкости

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.

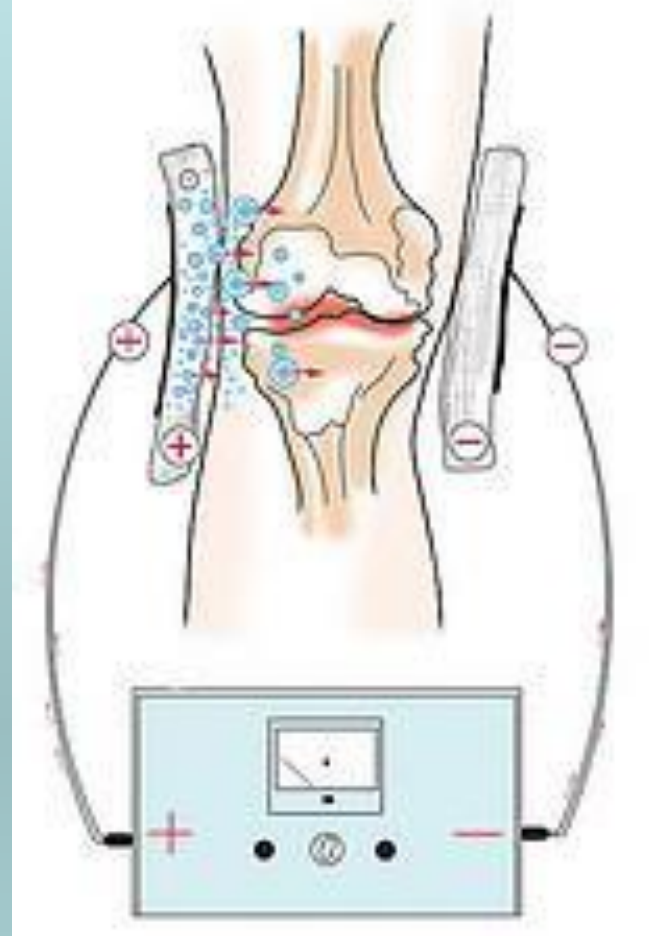
Рейсс поставил два эксперимента. В одном он использовал U-образную трубку, в другом погрузил в глину 2 стеклянные трубки. При пропускании постоянного тока частички глины двигались к положительному электроду. **Механизм электрофореза состоит в том, что под действием электрического поля двойной слой ионов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



Электрофорез

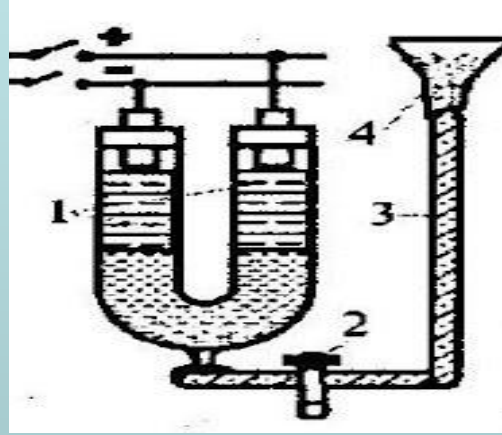
Скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе, а также скорость движения дисперсной среды при электроосмосе прямо пропорциональны напряженности электрического поля E и диэлектрической проницаемости дисперсионной среды ϵ и обратно пропорциональны вязкости среды η . Скорость движения частиц 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.

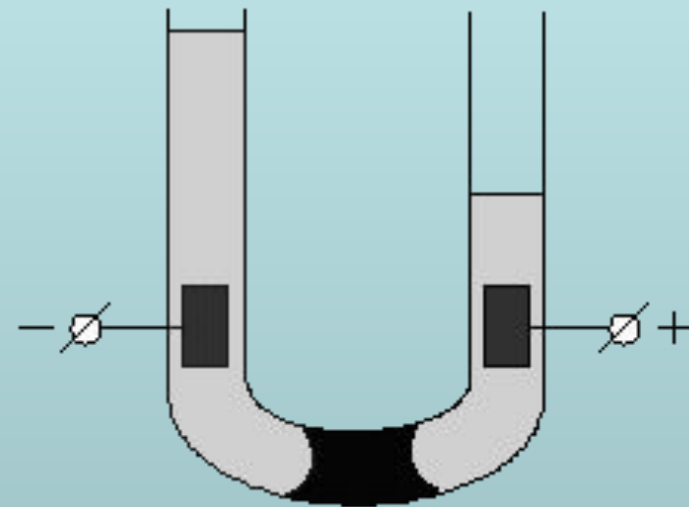
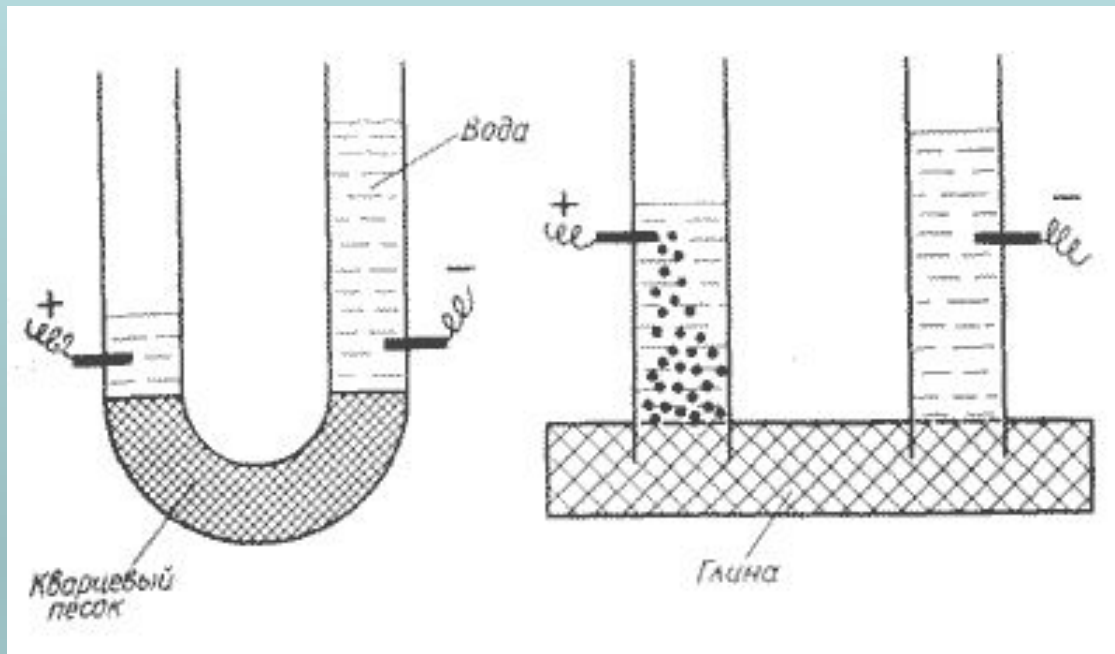
Электрофорез



Экспериментально электрофорез исследуют путем наблюдения за перемещением отдельных частиц в электрическом поле при помощи микроскопа (микроэлектрофорез), или по перемещению границы раздела коллоидная система—дисперсионная среда к одному из электродов (макроэлектрофорез). Последний метод называется **методом подвижной границы**.

По этому методу электрофорез проводят в U-образной градуированной стеклянной трубке 1, имеющей внизу кран 2, соединенный резиновым шлангом 3 со стеклянной воронкой 4, в которую наливают исследуемый золь. В U-образную трубку наливают необходимое количество ($\sim 1/3$ трубки) боковой жидкости (ультрафильтрат золя, или раствор электролита с электрической проводимостью, равной проводимости золя), вставляют электроды и, осторожно открывая кран, добиваются четкой границы золь—боковая жидкость. После погружения электродов в жидкость кран закрывают и измеряют время t , за которое граница под действием электрического поля поднимется на определенное расстояние H .

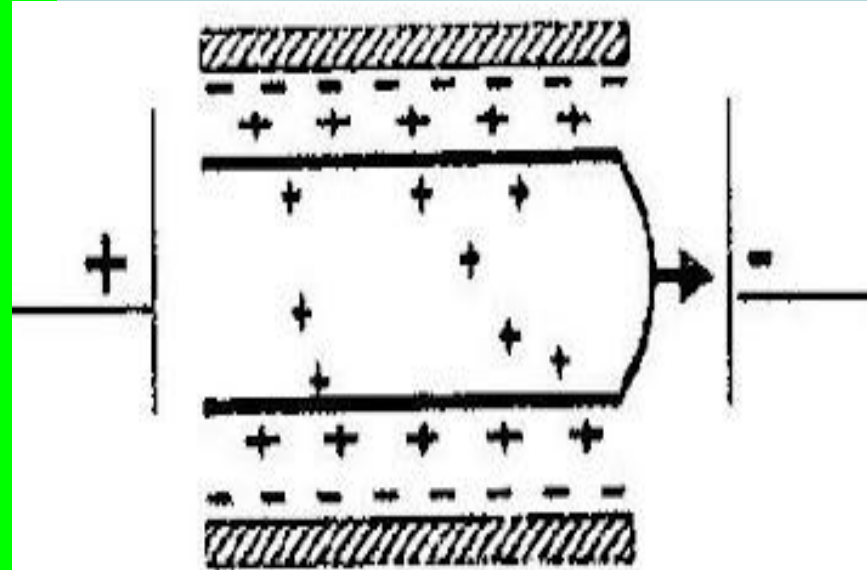
Электроосмос



Во втором опыте Рейсс заполнил среднюю часть U-образной стеклянной трубки толченым кварцем, налил воды, 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.

Механизм электроосмоса

На внутренней поверхности капилляров мембраны вследствие поверхностной диссоциации образуется двойной электрический слой.



При наложении электрического поля диффузный слой противоионов по границе скольжения движется параллельно неподвижному адсорбционному слою.

Электроосмос

Скорость движения дисперсионной среды отнесенная к напряженности электрического поля, называется электроосмотической подвижностью и определяется:

$$u_{\text{зоп}} = \frac{u_0}{E} = \frac{v}{SE} = \frac{vl}{SV} = \frac{vl}{SIR} = \frac{vl\kappa S}{SII} = \frac{v\kappa}{I} = \frac{\epsilon_0 \epsilon \zeta}{\eta}$$

где v — объемная скорость движения среды ($v = u_0 S$);
 S — площадь поперечного сечения капилляров; I — сила тока;
 R — электрическое сопротивление; κ — удельная электрическая проводимость среды.

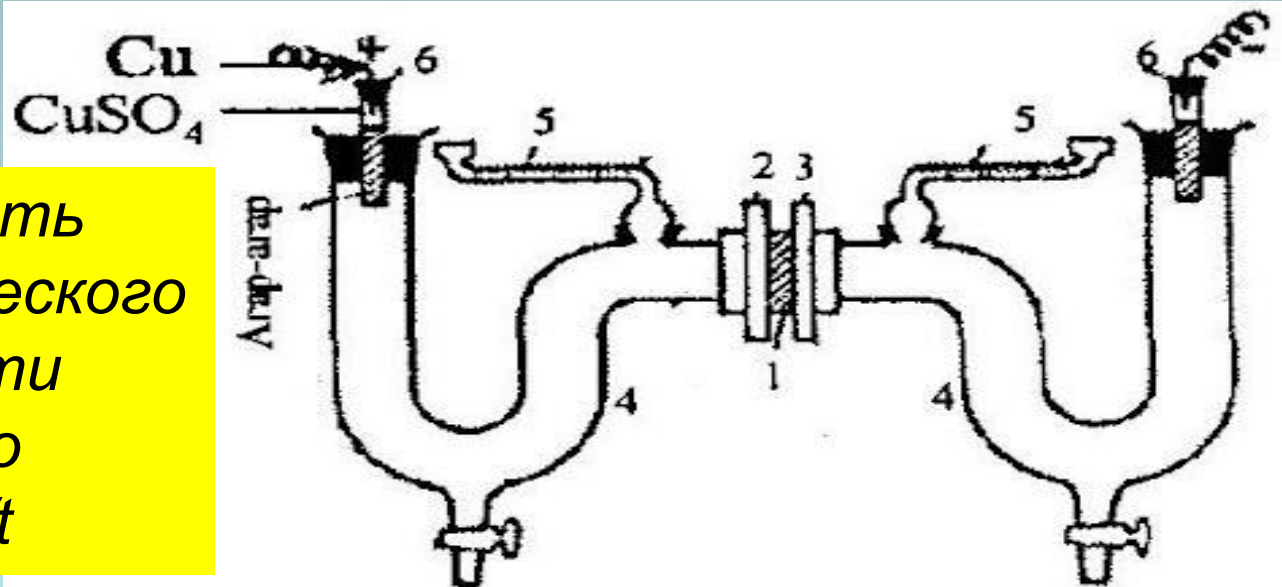
Дзета-потенциал определяют по уравнению:

$$\zeta = \frac{\eta u_0}{\epsilon_0 \epsilon E} = \frac{\eta u_{\text{зоп}}}{\epsilon_0 \epsilon} = \frac{\eta \kappa v}{\epsilon \epsilon_0 I}$$

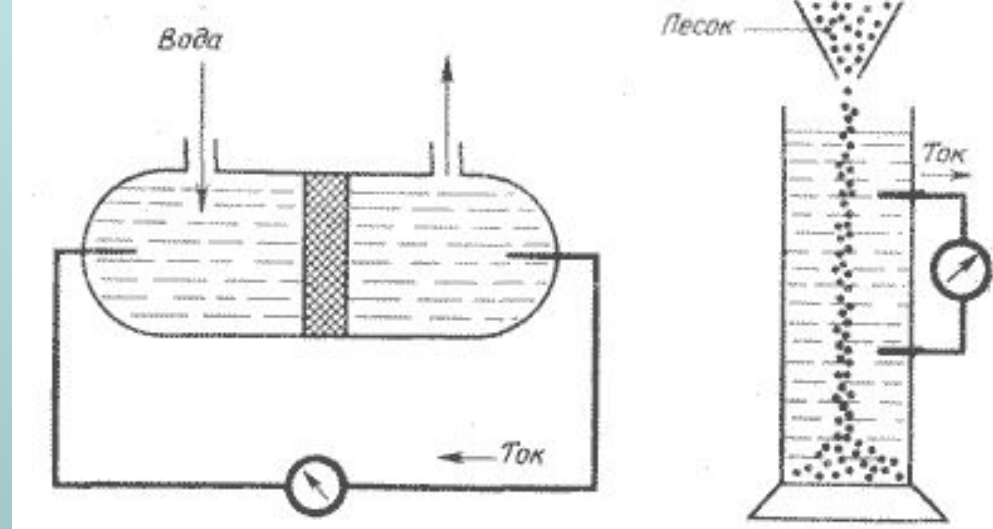
Измерение электроосмоса

Для проведения измерений используют различного типа установки. Пористая диафрагма 1, зажатая между фланцами 2 и 3, разделяет два симметричных сосуда 4 с отсчетными капиллярными трубками 5 и неполяризуемыми электродами 6. Ячейку заполняют раствором электролита так, чтобы мениск жидкости находился в средней части градуированных трубок. Соединив электроды с внешним источником тока, измеряют объем перемещенной жидкости (V) за некоторое время (t) в капиллярных трубках вследствие электроосмоса в диафрагме 1.

Объемную скорость электроосмотического переноса жидкости рассчитывают по отношению: $v = V/t$



Потенциал протекания и седиментации



Потенциал протекания (эффект Квинке) есть явление возникновения разности потенциалов при движении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы (например, при продавливании электролита через пористое тело).

$$U_{\pi} = \frac{\epsilon_0 \epsilon \zeta p}{\eta \kappa}$$

p – давление, вызывающее течение жидкости

Потенциал седиментации (эффект Дорна) – возникновение разности потенциалов при вынужденном движении дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды (например, под действием силы тяжести).

$$U_c = \frac{\zeta \epsilon_0 \epsilon \phi (\rho - \rho_0) g}{\eta \kappa}$$

ρ и ρ_0 – плотности частиц дисперсионной фазы и дисперсионной среды, g – ускорение свободного падения, ϕ – объемная доля дисперсионной фазы



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.

Устойчивость дисперсных систем

Дисперсные системы по устойчивости делят на два класса:

- термодинамически устойчивые;
- термодинамически неустойчивые.

Первые самопроизвольно диспергируются и существуют без стабилизатора. К ним относятся растворы ПАВ, растворы ВМС.

Свободная энергия Гиббса термодинамически устойчивой системы уменьшается ($\Delta G < 0$).

К термодинамически неустойчивым системам относятся золи, суспензии, эмульсии ($\Delta G > 0$).

В последнее время различают также конденсационную устойчивость: система образует непрочные агрегаты или рыхлые осадки.

Коагуляция

Лиофобные коллоиды являются термодинамически неустойчивыми системами, существующими благодаря стабилизации за счет возникновения защитных ионных или молекулярных слоев.

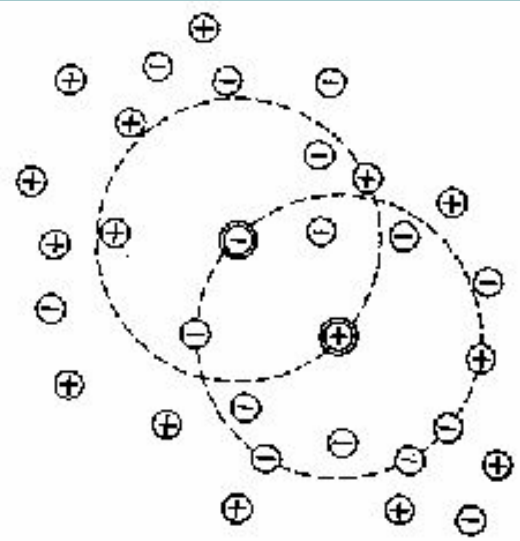
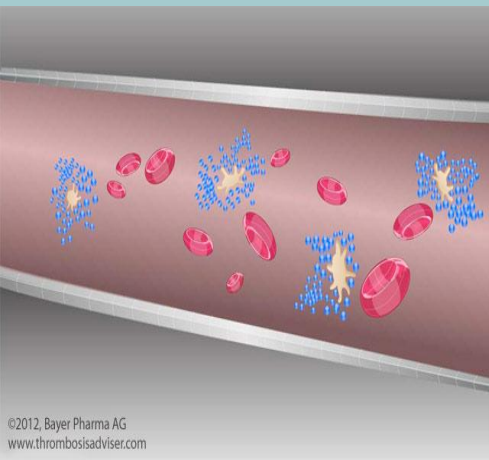
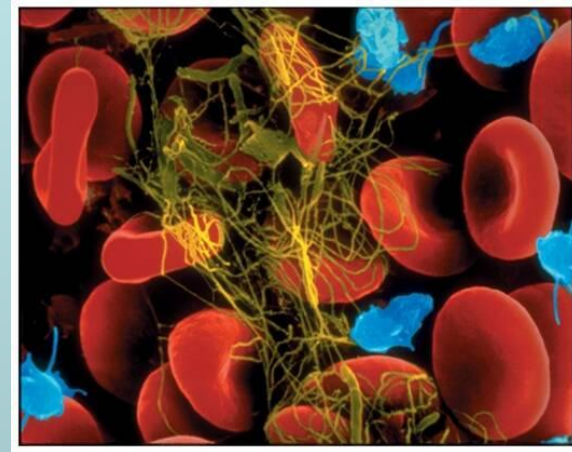
Коагуляция - процесс слипания коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов с последующей потерей кинетической устойчивости.

Скрытая стадия коагуляции – очень быстрая – размер частиц увеличивается, но осадок не выпадает – изменение окраски, помутнение.

Явная стадия – выпадение осадка, выделение двух фаз в растворе. Осадок называется коагулятом.⁹⁷

Коагуляция может быть вызвана разными факторами:

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

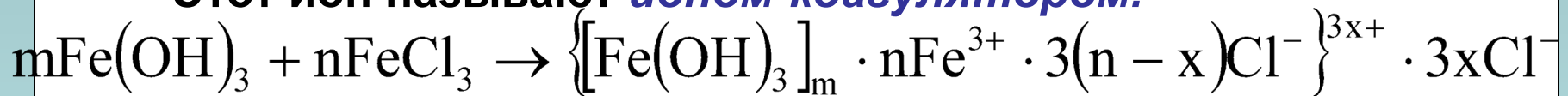


Коагуляция золей электролитами

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.

Порог коагуляции (γ , $C_{кр}$) – наименьшая концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать коагуляцию золя

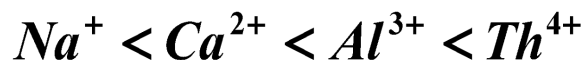
$$\gamma(C_{кр}) = \frac{V \cdot C}{W}$$

Коагулирующая способность (P) – величина, обратная порогу коагуляции

$$P = \frac{1}{\gamma}$$

● **Влияние заряда иона-коагулятора:** коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением заряда иона – коагулятора

$$\gamma = \frac{const}{z^n} \quad n = 2 \div 6$$

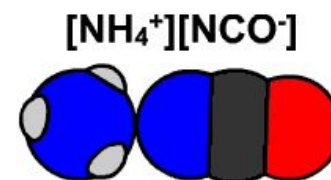
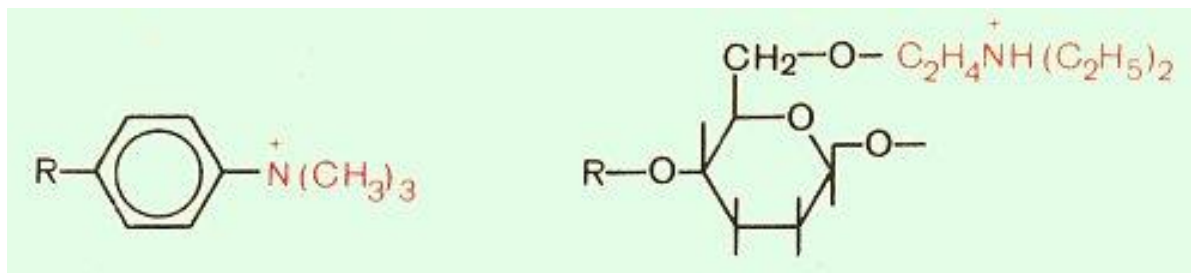


→ возрастание коагулирующей способности →

Коагуляция золь электролитами

Правила электролитной коагуляции

- В ряду органических ионов коагулирующее действие возрастает с повышением адсорбционной способности.

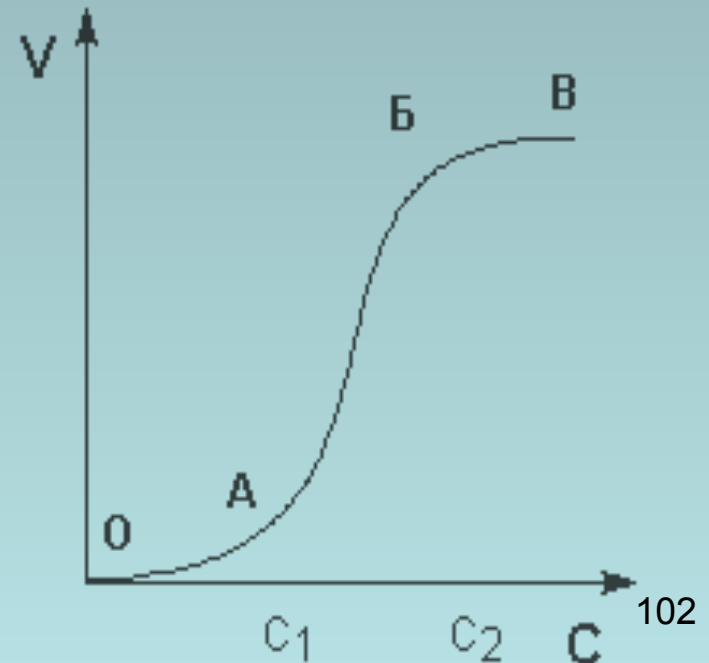
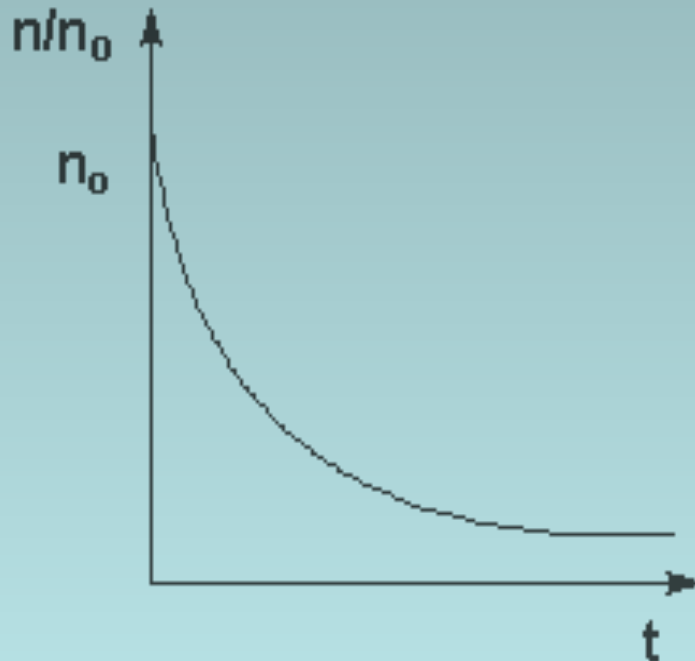


- Очень часто началу коагуляции соответствует снижение дзета-потенциала до критического значения.

Кинетика коагуляции

Процесс коагуляции золя характеризуется определенной величиной *скорости коагуляции*, которую можно определить как изменение числа коллоидных частиц в единице объема за единицу времени. **Скорость коагуляции** золя электролитами **зависит как от концентрации самого золя, так и от концентрации электролитов.**

На кривой ОАБВ отрезок ОА отвечает периоду *скрытой коагуляции*, при которой золь сохраняет свою устойчивость. В точке А при концентрации электролита C_1 начинается *явная коагуляция*;



Кинетика коагуляции определяется уравнением Смолуховского:

$$V_{\Sigma} = \frac{V_0}{1 + K V_0 \tau} \quad \text{или} \quad V_{\Sigma} = \frac{V_0}{1 + \tau / \Theta}$$

где V_{Σ} - суммарное число частиц дисперсной фазы ко времени τ ; V_0 - первоначальное число частиц; $\Theta = 1/K V_0$ - время половинной коагуляции; K - константа скорости коагуляции.

$$K = K_0 P \exp\left(-\frac{\Delta E}{\kappa T}\right) \quad \text{или} \quad K = \frac{4\kappa T}{3\eta} P \exp\left(-\frac{\Delta E}{\kappa T}\right)$$

где K_0 - константа скорости быстрой коагуляции; P - стерический множитель, учитывающий благоприятные пространственные расположения частиц при столкновении; ΔE - энергия взаимодействия частиц, или потенциальный барьер; κ - константа Больцмана; η - вязкость дисперсионной среды.

Теория устойчивости гидрофобных дисперсных систем ДЛФО

Современная физическая теория коагуляции электролитами основана на общих принципах статистической физики, теории молекулярных сил и теории растворов. Ее авторами являются: Б.В. Дерягин, Л.Д. Ландау (1937-1941), Э. Фервей, Я. Овербек.

Суть теории: между любыми частицами при их сближении возникает расклинивающее давление разделяющей жидкой прослойки в результате действия сил притяжения и отталкивания. Расклинивающее давление является суммарным параметром, учитывающим действие как сил притяжения, так и сил отталкивания.

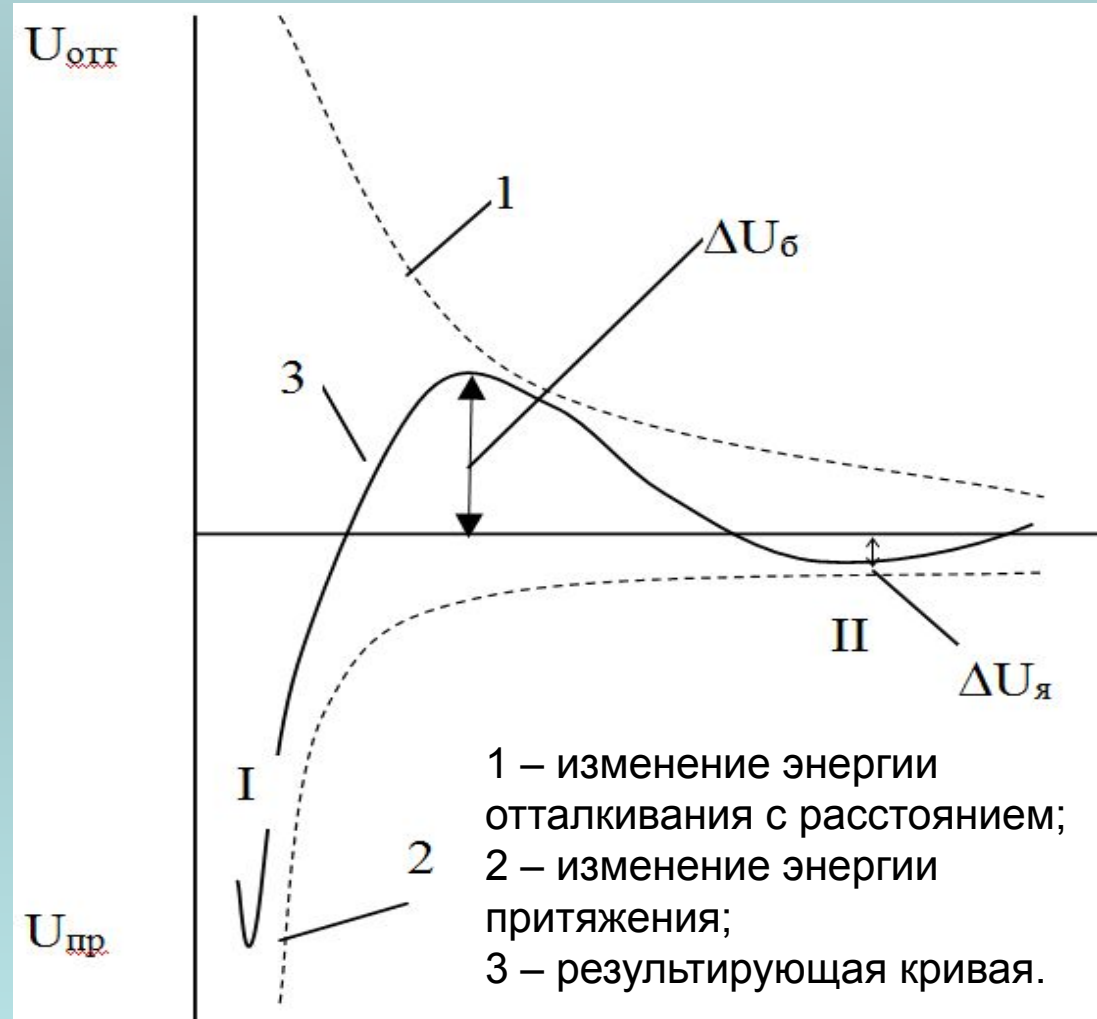
Состояние системы зависит от баланса энергии притяжения ($U_{пр}$) и энергии отталкивания ($U_{отт}$). Преобладает $U_{отт}$ – устойчивая система. Преобладает $U_{пр}$ – нарушение агрегативной устойчивости – коагуляция. Изменение энергии взаимодействия между частицами при их сближении изображают графически

Рассмотрим результирующую кривую 3. На ней имеются характерные участки:

В области малых расстояний имеется глубокий первичный минимум (потенциальная яма) – значительно преобладает $U_{пр}$. Первичный минимум отвечает непосредственному слипанию частиц (I).

В области больших расстояний – вторичный неглубокий минимум (вторая потенциальная яма, отвечает притяжению через прослойку среды). На схеме II.

В области средних расстояний на кривой имеется максимум и, если он расположен над осью абсцисс, то появляется энергетический барьер сил отталкивания ($\Delta U_б$).



Суммарную энергию системы из двух частиц (кривая 3) получают сложением $U_{\text{отт}}$ и $U_{\text{пр}}$:

$$U = U_{\text{отт}} + U_{\text{пр}} = B \cdot e^{-\chi \cdot h} - \frac{A}{h}$$

где: B – множитель, зависящий от значений электрических потенциалов ДЭС, свойств среды, температуры;
 e – основание натурального логарифма;
 χ – величина, обратная толщине диффузного слоя;

h – расстояние между частицами;
 A – константа молекулярных сил притяжения.

Различают 2 типа коагуляции:

- Нейтрализационная электролитическая коагуляция характерна для коллоидных систем, содержащих слабо заряженные частицы.
- Концентрационная коагуляция обычно наблюдается в сильно заряженных дисперсных системах

Причиной **концентрационной** коагуляции является увеличение концентрации противоионов

Порог коагуляции вычисляют по формуле (Б. В. Дерягина и Л. Д. Ландау):

$$\gamma = C \frac{\varepsilon (KT)^5}{A^2 e^6 Z^6}$$

где γ - порог коагуляции;

C – константа;

A – константа;

e – заряд электрона;

ε - диэлектрическая проницаемость;

Z – заряд коагулирующего иона;

T – температура.

Причиной *нейтрализационной* коагуляции является *нейтрализация* потенциалопределяющих ионов.

Для полной нейтрализационной коагуляции неиндифферентный электролит должен быть добавлен в строго эквивалентном количестве.

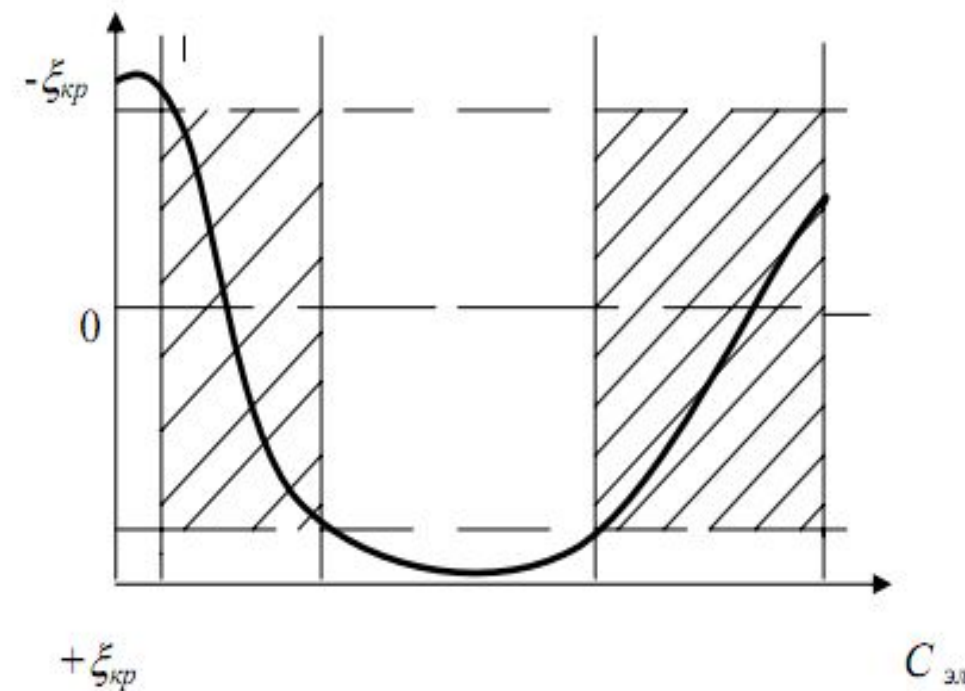
При электролитной коагуляции по концентрационному механизму порог коагуляции c_k в соответствии с правилом Дерягина-Ландау обратно пропорционален заряду z противоионов в шестой степени:

$$c_k = \frac{const}{z^6}$$

Особые случаи коагуляции.

1. Чередование зон устойчивости

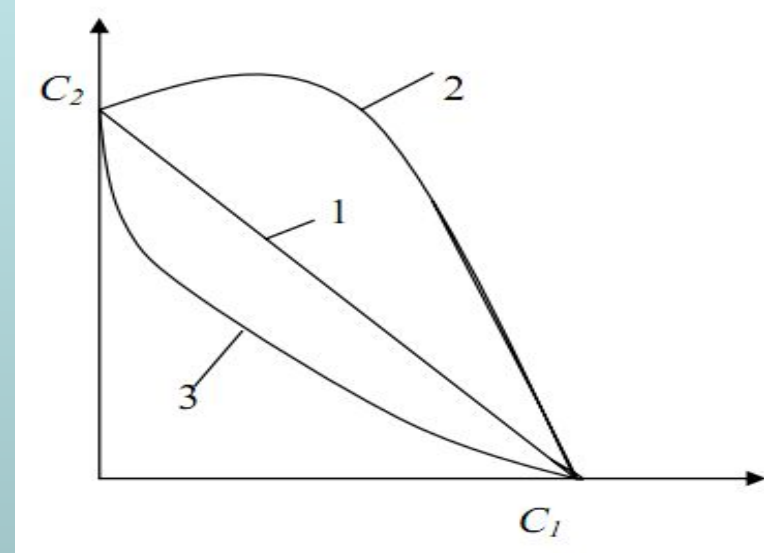
Явление «неправильных рядов» наблюдается при введении в коллоидные растворы ионов Fe^{3+} , Al^{3+} и др. Сначала наблюдается устойчивость, затем в определенном интервале – концентрационная коагуляция, а затем снова устойчивость, которая нарушается при увеличении избытка электролита и наблюдается снова коагуляция



Подобное явление могут вызывать большие органические ионы, красители и алкалоиды.

Особые случаи коагуляции.

2. Коагуляция смесью электролитов



При коагуляции коллоидных растворов смесью электролитов наблюдается аддитивное действие электролитов, которое характеризуется прямой. Электролиты действуют независимо друг от друга и их коагулирующее действие складывается по закону аддитивности.

При коагуляции коллоидных растворов смесью двух электролитов наблюдается эффект антагонизма. Значение порога коагуляции при этом увеличивается.

Эффект синергизма заключается в усилении коагулирующего действия двух электролитов. Значение порога коагуляции при этом уменьшается.

Особые случаи коагуляции.

3. Коллоидная защита

Коллоидная защита лиофобных золей заключается в повышении агрегативной устойчивости при добавлении к ним лиофильных гидрозолей, как более устойчивых к действию электролитов. К веществам способным обеспечить коллоидную защиту лиофобных гидрозолей относят водорастворимые высокомолекулярные соединения (ВМС) — белки, углеводы, пектины, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ).

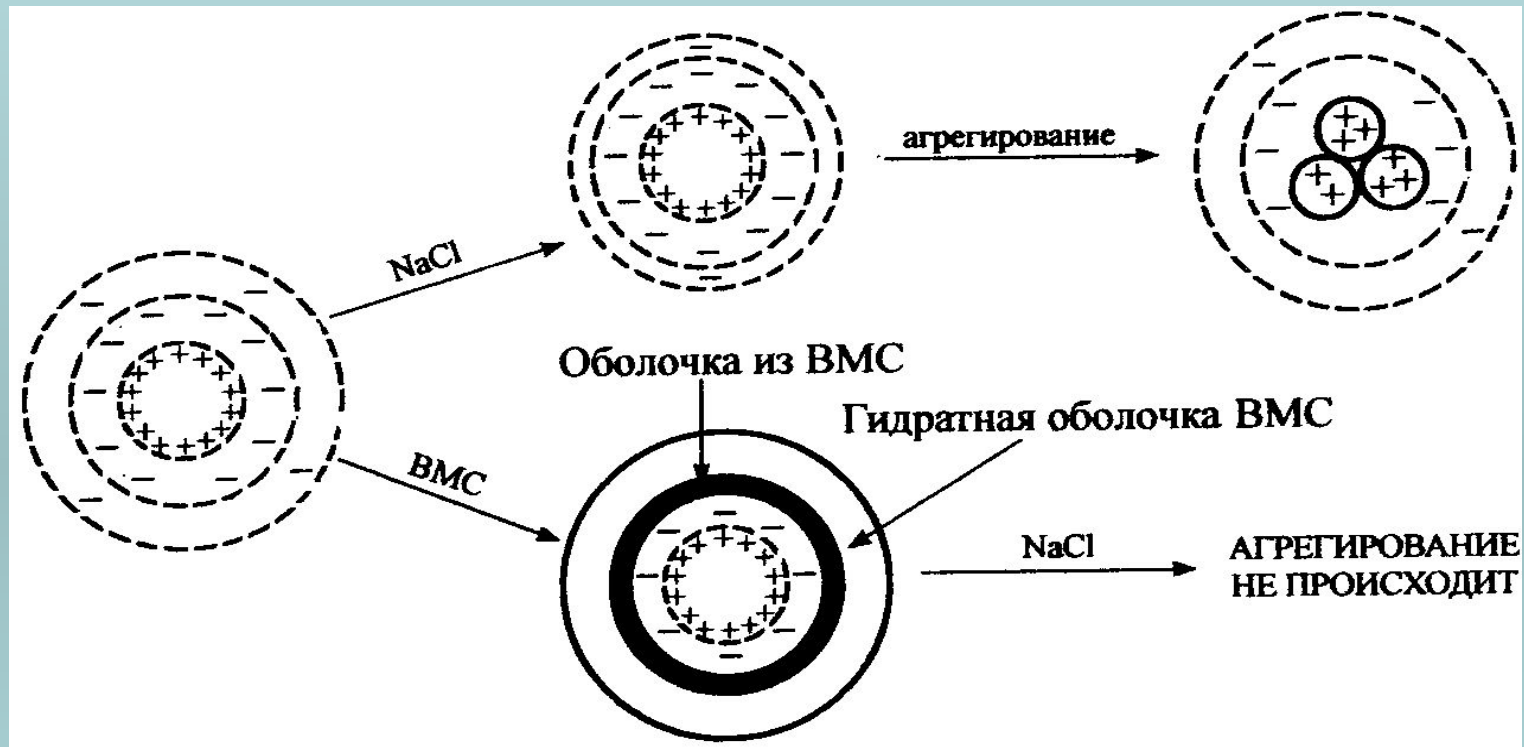
Механизм защитного действия ВМС заключается в образовании вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из макромолекул ВМС.

Основными условиями защитного действия являются:

- хорошая растворимость ВМС в дисперсионной среде коллоидного раствора;
- хорошая адсорбируемость молекул ВМС на коллоидных частицах;
- большая концентрация ВМС, полностью покрывающего всю поверхность мицелл.

Особые случаи коагуляции.

3. Коллоидная защита

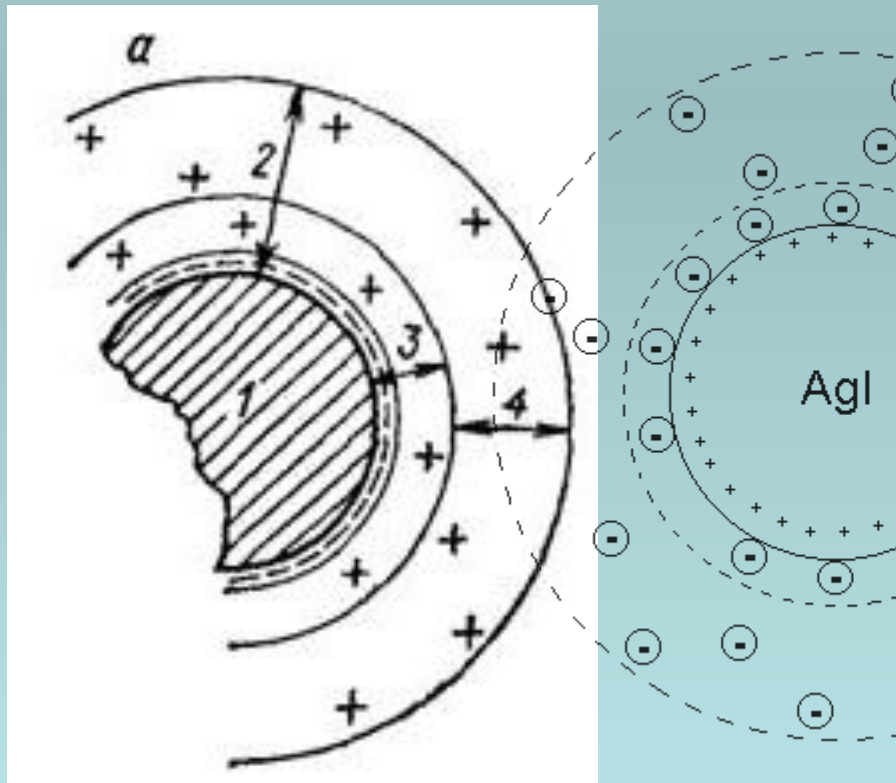


В организме человека в качестве защитных коллоидов выступают белки. При нарушении белкового обмена оболочки утончаются, что приводит к началу их слипания. При дальнейшем развитии болезни белковые оболочки исчезают полностью.

Особые случаи коагуляции.

3. Взаимная коагуляция коллоидов

Взаимная коагуляция происходит при смешении золь с разноименно заряженными частицами. При этом наблюдается взаимное притяжение частиц.



Пример решения задания

Золь гидроксида цинка получен путем сливания растворов $ZnCl_2$ и $NaOH$. Определите знак заряда коллоидной частицы, напишите формулу мицеллы, если пороги коагуляции растворов электролитов следующие:

Электролит	KCl	KNO_3	$BaCl_2$	$Al(NO_3)_3$
γ , моль/л	5,2	5,1	0,08	0,007

Решение: Определим знак заряда частиц золя.

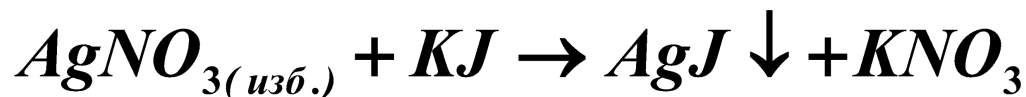
Так как анионы всех электролитов одновалентны, а их пороги коагуляции разные, то коагуляцию золя вызывают катионы электролитов.

В данном случае: чем выше заряд катиона, тем меньше порог коагуляции (справедливо правило Шульце – Гарди). Следовательно, согласно «правилу знака заряда», заряд коллоидной частицы отрицательный.

Следовательно, ПОИ – OH^- , ПИ – Na^+ .



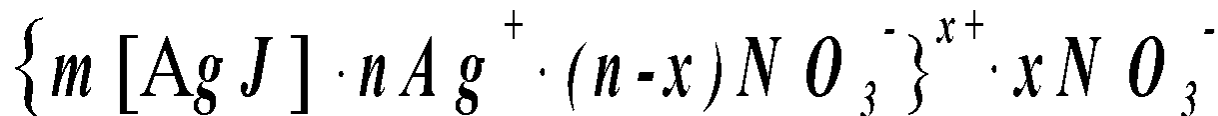
Пример 1:



$AgNO_3$ – электролит-стабилизатор



Ag^+ – ПОИ, NO_3^- – ПИ



à ã ð å ã à ò	ï î ò á í ö è à ë - î ï ð å ä å ë ÿ þ ù è á è î í û	ï ð î ò è â î è í ú	ï ð î ò è â î è í û
---------------	---	---------------------	---------------------

ÿ ä ð î

ä ä ñ î ð á ö è î í í û é ñ ë î é

ä è ô ô ó í û é ñ ë î é

ê î ë ë î è ä í à ÿ ÷ à ñ ò è ö à (ã ð à í ó ë à)

ì è ö å ë è à
