

Лекция

КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.

Дисперсными системами называются системы, в которых вещество находится в раздробленном состоянии и равномерно распределено в массе другого вещества.

Раздробленное вещество называется **дисперсной фазой**.

Дисперсионной средой называется среда, в которой распределена дисперсная фаза.

Дисперсность характеризует степень раздробленности частиц дисперсной фазы.

Мерой раздробленности дисперсной фазы служат два показателя.

1. Степень дисперсности - D

$$D = \frac{1}{d}$$

где d это диаметр сферической частицы в [м⁻¹].

2. Удельная поверхность - S_{уд}

$$S = \frac{S_{\text{дисп. фазы}}}{V_{\text{дисп. фазы}}}$$

где S_{дисп. фазы} – площадь дисперсной фазы в [м⁻¹]

V_{дисп. фазы} – объем дисперсной фазы.

1.1. Дисперсные системы классифицируют:

1. по степени раздробленности частиц дисперсной фазы.

1. **ГРУБОДИСПЕРСНЫЕ** (микрорегетерогенные) – размер частиц дисперсной фазы 10⁻⁴ – 10⁻⁶ м – ГДС

ГДС: суспензии и эмульсии

Суспензии – это ГДС, в которых твердая дисперсная фаза находится в жидкой дисперсионной среде. Взвесь глины в воде, например.

Эмульсии – ГДС, состоящая из двух несмешивающихся жидкостей. Молоко, например, это суспензия представляющая из себя взвесь жира в воде.

2. **КОЛОИДНОДИСПЕРСНЫЕ** (ультрамикрорегетерогенные) – размер частиц дисперсной фазы 10⁻⁷ – 10⁻⁹ м - КДС

Например: коллоидные растворы Ag, Au и т.д. или водный раствор альбумина, или желатина, или агар-агар.

3. **МОЛЕКУЛЯРНОДИСПЕРСНЫЕ** – размер частиц дисперсной фазы 10⁻¹⁰ – 10⁻¹¹ м

Например: сахар в воде, или этанол в воде

4. ИОННОДИСПЕРСНЫЕ – размер частиц дисперсной фазы 10^{-12} м

Истинные растворы.

Истинные растворы – это гомогенные ДС.

ГДС и КДС – гетерогенные ДС.

II. по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

дисперсная фаза дисперсионная среда	ГАЗ	ЖИДКОСТЬ	ТВЕРДОЕ ВЕЩЕСТВО
ГАЗ Тип системы: аэрозоль		Ж/Г туман	Т/Г пыль, дым
ЖИДКОСТЬ Тип системы: лиоэль	Г/Ж пена	Ж/Ж эмульсии, истинные растворы	Т/Ж суспензии, КДС, истинные растворы
ТВЕРДОЕ ВЕЩЕСТВО Тип системы: солидозель	Г/Т тв. пена: пенопласт	Ж/Т цветные минералы	Т/Т сплавы

1 буква – состояние ДФ

2 буква – состояние ДС

III. по силе взаимодействия между частицами дисперсной фазы и молекулами дисперсионной среды

1. Лиофобные – ДС характеризуется слабым взаимодействием. Вокруг частиц ДФ образуется тонкая оболочка из молекул растворителя (сольватная оболочка или гидратная, если растворителем является вода). Термодинамически неустойчивы.

2. Лиофильные – сильное взаимодействие между частицами ДФ и молекулами ДС. Сольватная оболочка больше, такие системы образуются самопроизвольно и термодинамически устойчивы.

Лиофильные системы более устойчивы, чем лиофобные.

Лиофильные системы – золи. Лиофильные КДС являются настоящими коллоидами.

Лиофобные КДС – раствор белка, растворы ВМС.

1.2. Природа коллоидного состояния

Изучением коллоидных систем впервые занимались в начале 19 в. 2 ученых: итальянец Ф. Сельми и англичанин Т.Грем.

Они установили, что одни вещества быстро проходят через животные и растительные мембраны и образуют кристаллические осадки. Такие вещества были названы кристаллоидами. Другие вещества не проходят через эти мембраны и образуют аморфные осадки. Их назвали коллоидами.

Таким образом, все вещества разделили на 2 класса (кристаллоиды и коллоиды).

В начале 20 в. профессор С-П горного института Вернарн доказал, что вещество может проявлять свойства коллоидов и кристаллоидов, все зависит от способа получения.

Например, NaCl в бензоле проявляет свойства коллоидов, а в воде – это кристаллоид, или раствор мыла в воде – это коллоидный раствор, а раствор мыла в спирте – истинный раствор.

Таким образом, ученые пришли к заключению, что коллоиды – это не класс веществ, а особое состояние вещества.

Коллоидно-дисперсные системы (КДС) – это гетерогенные, термодинамически устойчивые системы с размером частиц ДФ $10^{-7} - 10^{-9}$.

Все общие свойства КДС являются следствием 2-х основных признаков этих систем:

1. Гетерогенность
2. Дисперсность

Гетерогенность предусматривает наличие межфазной поверхности, а следовательно, наличие свободной энергии Гиббса. (G_s). КДС стремятся уменьшить G_s за счет адсорбции веществ, или за счет укрупнения частиц ДФ. Следовательно, для КДС характерны адсорбционные процессы.

Дисперсность означает наличие частиц ДФ определенных размеров. Частицы равномерно распределены по всему объему коллоидной системы.

2. Коллоидные растворы.

Свойства КР (коллоидных растворов) и их отличие от других дисперсных систем.

	Коллоидные растворы	ГДС	Истинные растворы
1. Прозрачность	+	---	+
2. Наличие поверхности раздела фаз - гетерогенность	+	+	---
3. Способность проходить ч/з бумажный фильтр	+	---	+
4. Способность проходить ч/з пергаментную бумагу, целлофан, коллодий и другие мембраны (растительных и животных клеток)	+	---	+
5. Оптические свойства	дают конус Фарадея-Тиндаля	рассеивают свет	оптически пусты
6. Кинетическая устойчивость	временно устойчивы	не устойчивы	устойчивы во времени
7. Способность оценить визуальные «размеры» КС	видимы в электронный микроскоп	видимы как в электронный микроскоп, так и в оптический микроскоп	не видимы

Кроме того, для коллоидных растворов характерным является невысокое осмотическое давление и слабая диффузия. Коллоидные растворы со временем «стареют».

3. Условия образования и факторы устойчивости коллоидных растворов.

Для получения настоящих КР необходимо соблюдение следующих условий:

1. Достижение определенной степени дисперсности $d=10^{-7} - 10^{-9}$ м.

2. Наличие стабилизаторов (как правило это ионы электролитов), которые образуют на поверхности частиц ДФ одноименно-заряженный слой. Это способствует возникновению гидратной оболочки.

3. Отсутствие сильного взаимодействия между коллоидными частицами и молекулами растворителя (т.е. плохая растворимость ДФ в ДС).

Факторы устойчивости коллоидных растворов препятствуют объединению коллоидных частиц, а, следовательно, выпадению их в осадок:

1. Определенный размер коллоидных частиц.
2. Одноименный заряд.
3. Наличие гидратной оболочки.

4. Получение коллоидных растворов.

Дисперсионные методы: механический, ультразвуковой, пептизация, растворения или самопроизвольного диспергирования.

Конденсационные методы: замены растворителя, электродуговой, окисления, восстановления, гидролиза, двойного обмена.

Методы получения КР:

1. **Дисперсионные методы** – основаны на измельчении (диспергировании) более крупных частиц до частиц необходимых размеров.

2. **Конденсационные методы** – основаны на укрупнении частиц путем соединения молекул, атомов или ионов в агрегаты коллоидной степени дисперсности.

Дисперсионные методы делятся на:

1. Механический метод – основан на применении шаровых и коллоидных мельниц, работающих по принципу измельчения и растирания. Таким способом получают тонко-дисперсные препараты.

2. Физический или ультразвуковой метод – дробление частиц вызывается под действием ультразвука.

3. Физико-химический метод или метод пептизации – основан на процессе перехода свежееобразовавшегося осадка в золь под действием пептизатора.

Например: свежееобразовавшийся осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ после прибавления FeCl_3 переходит в золь.

Механизм работы пептизатора сводится к следующему: катионы Fe^{+3} адсорбируются на поверхности осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, что способствует его дезагрегации. Образуется двойной электронный слой, возникает гидратная оболочка. Ионы пептизатора выполняют роль стабилизатора коллоидной

частицы. Вследствие появления одноименного заряда коллоидные частицы разобщаются между собой и в следствие теплового движения распределяются по всему объему ДС.

4. Растворение или самопроизвольное диспергирование.

Конденсационные методы включают:

1. Физические методы. К ним относятся:

А) конденсация паров жидких или ТВ веществ (образование тумана)

Б) метод замены растворителя. Основан на том, что из раствора постепенно удаляют растворитель или заменяют его другим, в котором хорошо растворяется исходный растворитель и плохо растворяется ДФ.

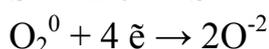
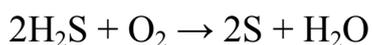
Например: если к небольшому количеству раствора канифоли в спирте (истинный раствор) добавить значительно больший объем воды, образуется коллоидный раствор канифоли.

В) электродуговой (электрический) метод. В вольтовой дуге получают пары металлов с последующей их конденсацией в охлажденном растворителе.

2. Химические методы. Основаны на реакциях, в результате которых получают труднорастворимые вещества.

А) Окислительно-восстановительные реакции:

ОКИСЛЕНИЕ:



При диссоциации H_2S образуются ионы HS^- это стабилизаторы:



Образующиеся в процессе ОВР атомы S объединяются в АГРЕГАТЫ, являясь основой для построения сложных частиц:

Процесс образования коллоидной частицы схематично можно представить следующим образом:



ЯДРО : образуется путем избирательной адсорбции на агрегате S ионов HS^- . Отрицательный заряд ядра в итоге способствует притяжению ионов H^+ , часть которых, адсорбируясь на мембране, образуют ГРАНУЛУ.

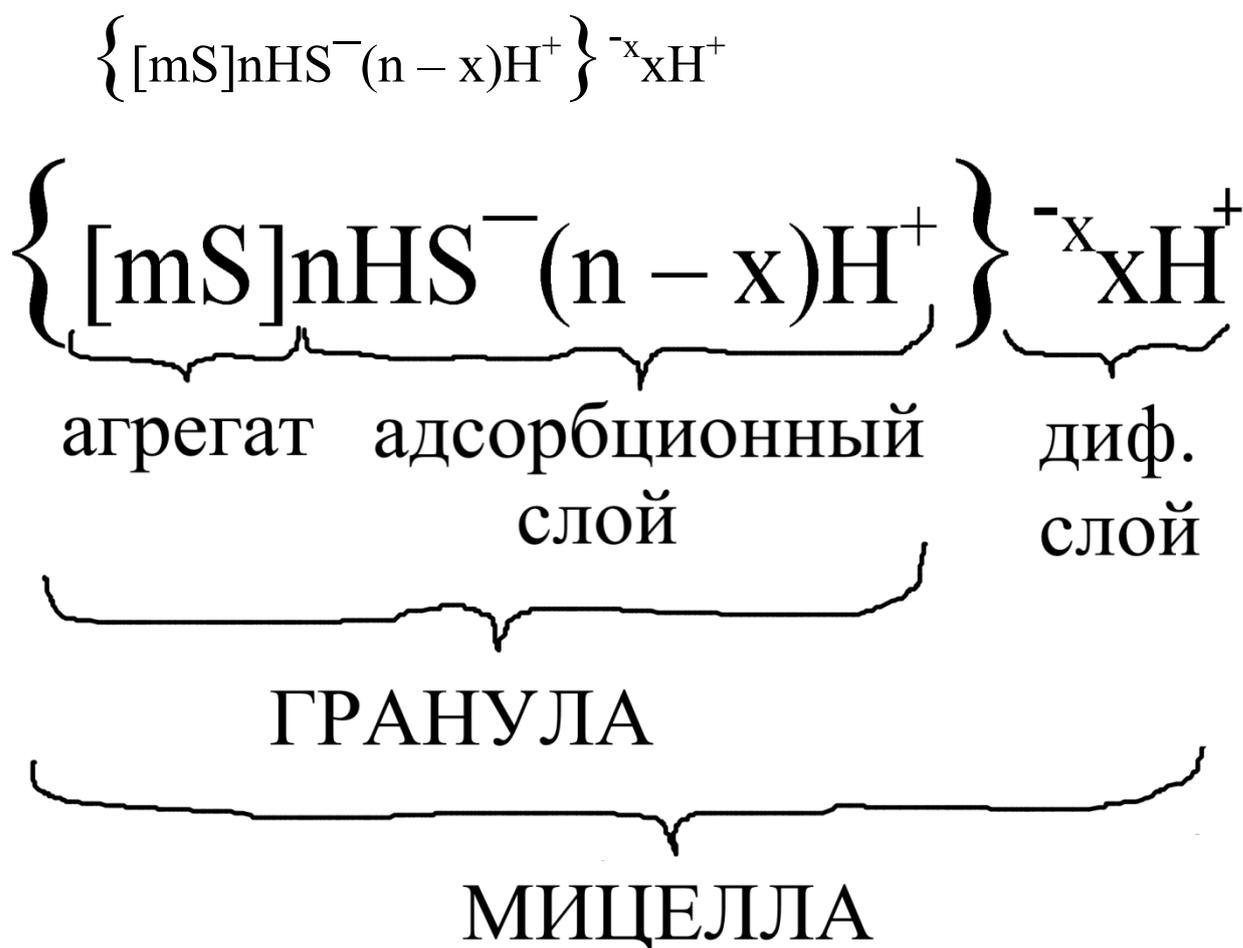
Около ГРАНУЛЫ, имеющей одноименный заряд с ядром, удерживаются остальные ионы H^+ , образуя нейтральную МИЦЕЛЛУ.

HS^- ионы, придающие заряд ядру (в данном примере ядро заряжено отрицательно), называются **потенциал определяющие ионы ПОИ**.

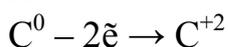
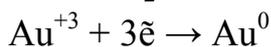
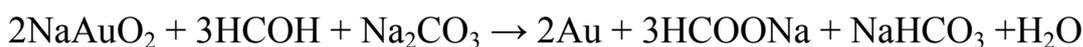
Противоположные по знаку заряда ПОИ ионы (ионы H^+ в нашем примере) называются **противоионами ПИ**.

ПОИ вместе с ионами ПИ, входящие в гранулу, образуют **адсорбционный слой**, остальные ионы ПИ – образуют **диффузный слой**.

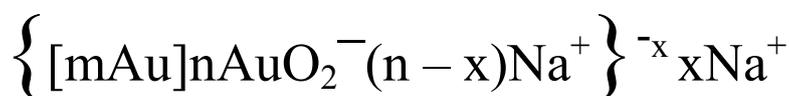
Формула мицеллы:



ВОССТАНОВЛЕНИЕ:

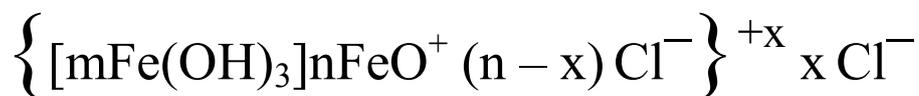
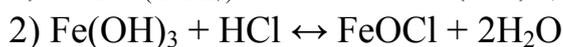


Образование стабилизатора: $NaAuO_2 \rightarrow Na^+ + AuO_2^-$ (ПОИ)

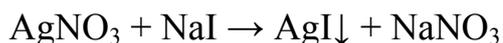


Б) Реакции гидролиза:

Используются тогда, когда продукт реакции – нерастворимое вещество:



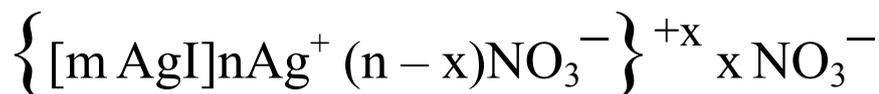
В) Обменные реакции:



Образование стабилизатора зависит от того, какое из веществ AgNO_3 или NaI взято в избытке.

Возможны варианты:

1) В избытке взят раствор AgNO_3 ,



2) В избытке взят раствор NaI ,

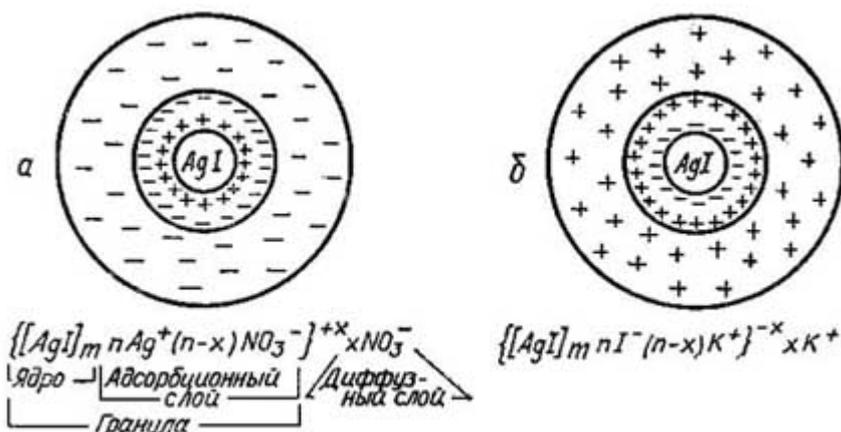
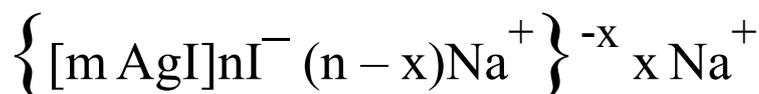


Схема строения мицеллы коллоидного раствора иодида серебра

5. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем: диффузия, броуновское движение, осмотическое давление, седиментационное равновесие.

К молекулярно-кинетическим свойствам относятся броуновское движение частиц, диффузия, седиментация и седиментационное равновесие, осмотическое давление и т.д.

Броуновское движение - хаотичное движение частиц фазы, являющееся результатом суммирования сил ударов молекул среды о коллоидную частицу. Броуновское движение не зависит от природы дисперсной фазы, а зависит только от размеров частиц. Чем меньше размер частиц, тем больше интенсивность движения.

Диффузия - самопроизвольное выравнивание концентрации, происходящее под влиянием теплового движения. Завершается диффузия достижением равенства концентраций в системе.

По сравнению с истинными растворами у коллоидных систем скорость диффузии незначительна. Она не зависит от природы дисперсной фазы, а зависит от размера частиц, температуры и вязкости дисперсионной среды. Формула Эйнштейна связывает все эти величины и дает возможность рассчитать коэффициент диффузии D :

$$D = \frac{R \cdot T}{N \cdot 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}, \text{ где}$$

T - температура, К;

R - универсальная газовая постоянная;

N - число Авогадро;

r - радиус диффундирующей частицы;

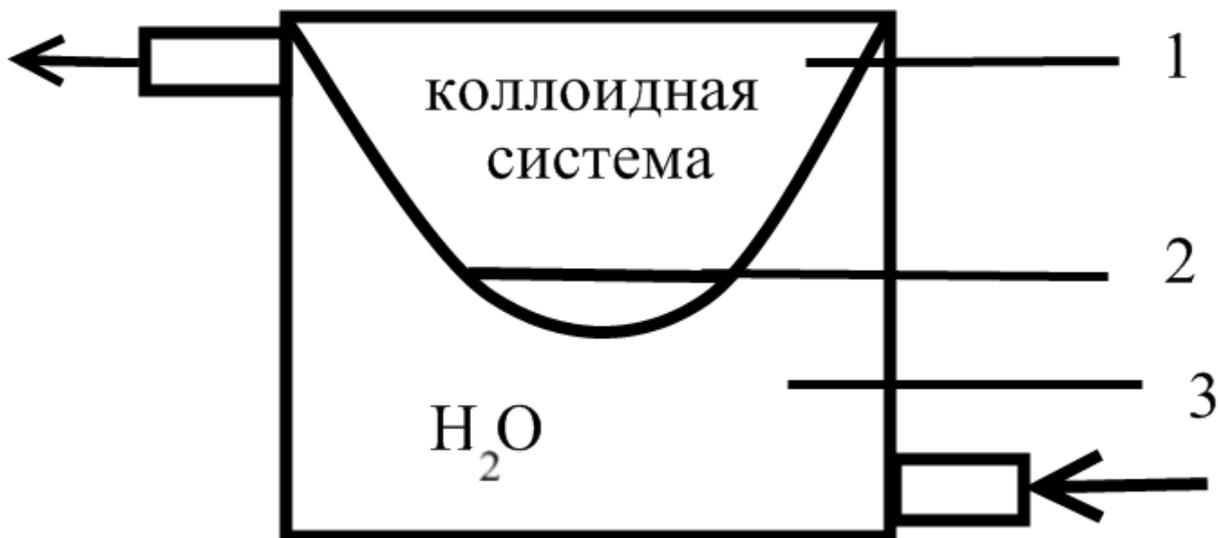
η - вязкость дисперсионной среды.

Коллоидные частицы находятся под воздействием двух сил: земного притяжения и диффузии (т.е. они испытывают действие двух противоположно направленных сил). Под действием силы тяжести дисперсная фаза стремится сконцентрироваться в нижних слоях, диффузия перемещает дисперсную фазу от большей концентрации к меньшей. Когда сила тяжести преобладает над диффузией, происходит оседание частиц. Это оседание называется **седиментацией**. Когда сила тяжести и диффузии оказываются равными, наступает так называемое **седиментационное равновесие**. В таком состоянии концентрация в нижних слоях больше, чем в верхних, и со временем не меняется.

Наличие броуновского движения и диффузия позволяют сделать вывод, что по кинетическим свойствам коллоидные системы принципиально не отличаются от истинных растворов. Для них характерны и такие свойства как осмотическое давление, t_k , t_z . Но проявляются они в очень незначительной степени (т.е. значения их небольшие).

6. Методы очистки коллоидных систем: диализ, электродиализ, ультрафильтрация. Физико-химические основы функционирования искусственной почки.

1. Диализ – это очистка коллоидных систем от частиц низкомолекулярных соединений (молекул или ионов). Основан на различной способности коллоидных частиц и частиц НМС к диффузии и к способности проходить через полупроницаемые мембраны. Проводят диализ в диализаторах.



1. внутренний сосуд с коллоидной системой

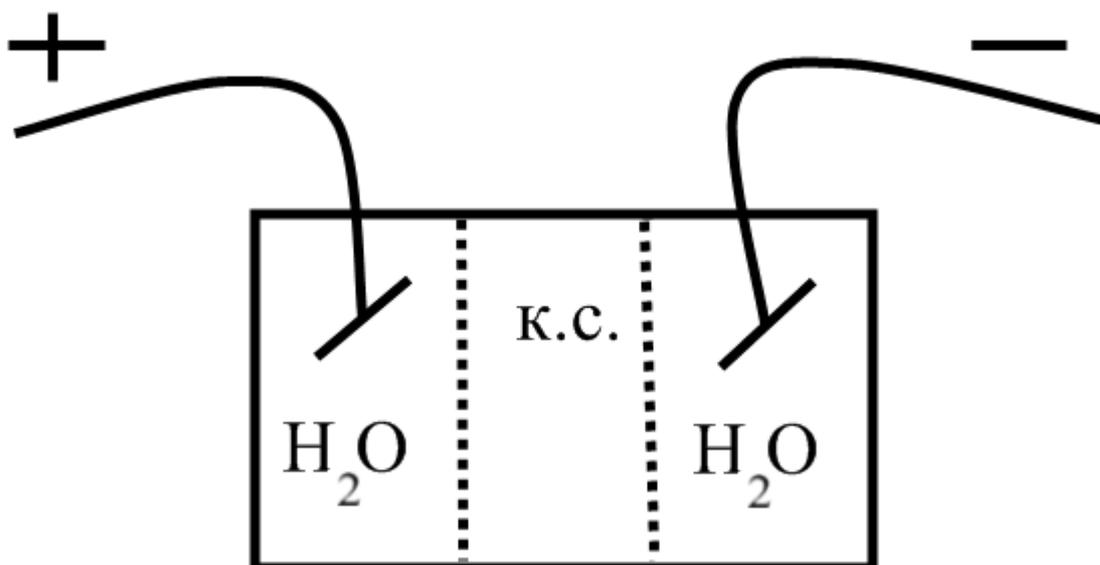
2. мембрана

3. внешний сосуд с растворителем

НМчастицы проходят через мембрану в воду, коллоидные частицы не проходят.

Недостаток метода – большая длительность процесса.

Для ускорения диализа применяют электродиализ.



В средней камере находятся коллоидная система, две боковые камеры отделены от средней мембраной. В боковых камерах находятся электроды.

Под действием постоянного электрического тока движение ионов через мембраны ускоряется.

Применяется для очистки биологических жидкостей от ионов.

2. Ультрафильтрация – фильтрация через полупроницаемые мембраны коллоидных систем с применением давления или разряжения.

Меняя мембраны различной пористости можно определить размеры коллоидных частиц. Метод применяется для очистки ферментов и витаминов от низкомолекулярных соединений и для определения размеров различных вирусов.

3. От ГДС коллоидные системы можно очистить фильтрованием ч/з бумажный фильтр. ГД частицы остаются на фильтре, коллоидные – проходят.

Физико-химические основы аппарата «Искусственная почка» АИП

Применяется при острой и хронической почечной недостаточности, при сильных отравлениях, токсикозах, при сильных ожогах и отеках, угрожающих жизни.

Предназначен для очистки крови от токсических веществ и продуктов их распада (мочевина, мочевая кислота, излишки ионов).

АИП работает по принципу компенсационного диализа. Кровь «отмывается» не чистым растворителем, а диализирующей жидкостью, содержащей различные вещества (NaCl , KCl , MgCl_2 , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).

Суть работы: кровь с токсическими веществами пропускают серию трубок или трубочек, которые омываются диализирующей жидкостью. Стенки трубочек выполняют роль биологической мембраны. Токсические НМВ проходят через стенки в омывающую жидкость. Коллоидные частицы – (белки) остаются в крови. Для ускорения гемодиализа создают максимальную разность концентраций токсических веществ в крови и отмывающей жидкости. Кровь и диализирующая жидкость движутся противотоком.

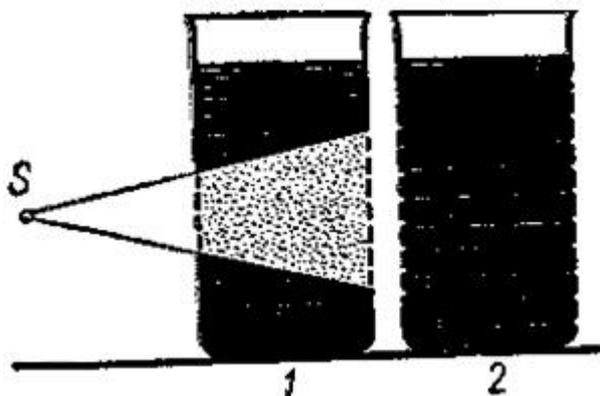
Очистка крови – гемодиализ – может длиться от 2 до 6 часов.

Контроль за очисткой ведут по изменению концентраций токсических веществ в диализирующей жидкости.

7. Оптические свойства коллоидных систем: рассеяние света, закон Релея, опалесценция, дихроизм.

Рассматривая сосуд, наполненный золем, с разных положений по отношению освещения, можно заметить изменение окраски бесцветного золя. В отраженном свете будет одна окраска, в проходящем - другая. Это явление называется **опалесценцией**. Сине-голубой цвет наблюдается в отраженном свете, желто-красный - в проходящем. Гидрозоли серы, канифоли, хлорида серебра, разбавленное водой молоко в отраженном свете имеют голубую окраску.

Для всех золей характерно еще одно оптическое свойство - **эффект Тиндаля**. В затемненном помещении, если пропустить луч света через золь перпендикулярно наблюдателю, то в золе будет виден более или менее четко очерченный пучок света.



Конус Тиндаля: S - источник света; 1 - коллоидный раствор; 2 - истинный раствор

Луч становится видимым в результате рассеивания света коллоидными частицами. Рассеивая свет, каждая частица как бы сама становится маленьким источником света. Видимый пучок света от кинопроектора в темном кинозале, луч прожектора - все это примеры явления Тиндаля. При пропускании света через истинные растворы или чистые жидкости конус Тиндаля не наблюдается. Таким образом, это явление характерно только для коллоидных систем и поэтому может быть использовано как индикатор.

8. Электрокинетические свойства коллоидных систем: электрофорез и электроосмос; потенциалы течения и седиментации.

Электрокинетическими свойствами называются явления, связанные с электричеством, когда под действием разности потенциалов перемещаются твердая и жидкая фаза или при движении одной фазы относительно другой возникает разность потенциалов.

Если в коллоидный раствор хотя бы с минимальным значением ζ - потенциала опустить электроды и подать напряжение, гранулы примут направленное движение к электроду противоположного знака. Такое

движение коллоидных частиц относительно неподвижной жидкой дисперсионной среды под действием внешнего электрического тока называется **электрофорезом**. Впервые электрофорез обнаружил Ф. Рейсс в 1807 году в опыте с взвесью глины.

Противоположный процесс - направленное движение дисперсионной среды относительно неподвижных коллоидных частиц при наложении электрического тока называется **электроосмосом**. Эти явления имеют большое практическое применение. Электроосмосом могут быть очищены от примесей лечебные сыворотки, вода, желатин. Электрофорезом в промышленности обезвоживают нефть, получают некоторые изделия из резины.

Обратные электрофорезу и электроосмосу электрокинетические явления (т.н. электрокинетические явления второго рода) называются соответственно потенциал седиментации и потенциал протекания.

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

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

9. Строение двойного электрического слоя.

Электростатический и электрокинетический потенциалы: возникновение, свойства, зависимость от различных факторов.

На твердых частицах дисперсной фазы заряд возникает вследствие избирательной адсорбции одного из ионов из раствора электролита ПОИ. Эти ионы сообщают частице свой заряд, в результате уже к заряженной частице присоединяются ионы противоположного знака заряда – противоионы ПИ.

Первый слой ПИ находится на межмолекулярном расстоянии от заряженной частицы и плотно примыкает к ней под действием электростатических и межмолекулярных сил.

Второй слой противоионов ПИ удален от поверхности заряженной частицы. ПИ второго слоя также испытывают на себе воздействие электростатических сил: разноименно заряженные частицы притягиваются.

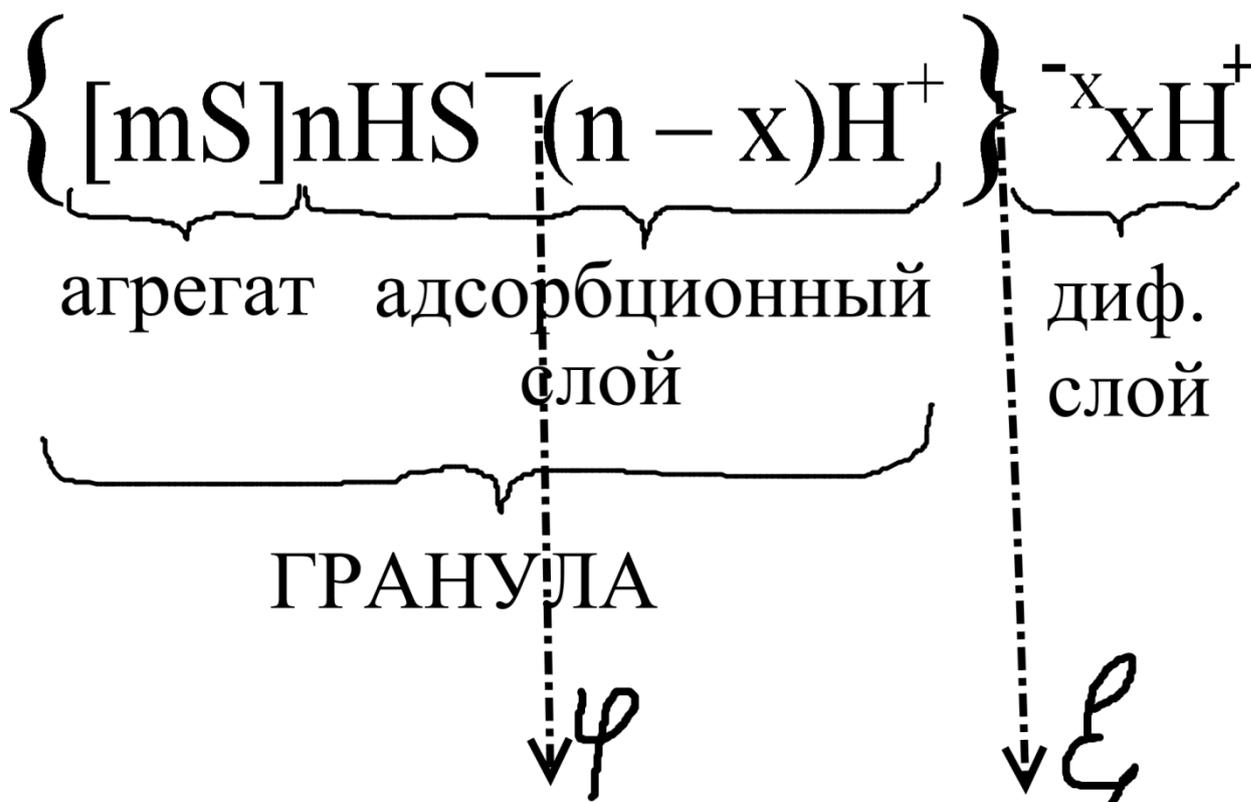
Таким образом, образуется двойная система ионов: слой ионов непосредственно на ТВ частице и слой ионов на некотором (оч. небольшом)

расстоянии от неё в растворе. Такая система ионов называется двойным электрическим слоем ДЭС.

Ионы, адсорбирующиеся на поверхности ТВ частицы - это ПОИ. Они сообщают частице заряд, необходимый для сообщения системе устойчивости.

На границе ТВ частицы и раствора возникает термодинамический или ионный потенциал (ϕ). При движении частицы в электрическом поле вместе с ней движется неподвижно связанный с ней адсорбционный слой ионов. При движении возникает электрокинетический потенциал (ξ_ϕ). Таким образом, электрокинетический потенциал (ξ_ϕ) это разность между суммой зарядов ПОИ и суммой зарядов ПИ в адсорбционном слое.

(ξ_ϕ) это часть ϕ .



ξ_ϕ зависит от:

1. толщины диффузного слоя, чем меньше толщина диффузного слоя, тем меньше ξ_ϕ .

В свою очередь, толщина дифф. Слой зависит:

А) от концентрации ПИ: с увеличением концентрации ПИ больше их переходит в адсорбционный слой, это приводит к уменьшению диффузного слоя и к уменьшению ξ_ϕ .

Б) от заряда противоионов: чем больше, тем больше электростатическое притяжение к заряженной поверхности, тем тоньше диффузный слой и меньше ξ_ϕ .

В) от гидратирующей способности противоионов: чем меньше гидратирован ион, тем сильнее он притягивается к заряженной поверхности, тем меньше диффузный слой и меньше ξ_{φ} .

Г) от поляризуемости противоионов: чем больше поляризуемость, тем больше силы притяжения, тем тоньше диффузный слой и меньше ξ_{φ} .

Поляризуемость тесно связана с радиусом иона, т.к. чем больше радиус, тем больше поляризуемость.

2. температуры.

Чем больше температура, тем больше десорбция ПОИ, тем ξ_{φ} .

3. концентрации ПОИ.

С увеличением концентрации ПОИ увеличивается адсорбция этих ионов и больше ξ_{φ} .

Лекция

УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

1. Устойчивость ДС. Виды устойчивости коллоидных растворов: кинетическая (седиментационная), агрегативная и конденсационная.

Факторы устойчивости.

Коллоидные растворы – это ТД неустойчивые системы.

Причиной неустойчивости служит большая межфазная поверхность. Вследствие этого коллоидно-дисперсные системы обладают избыточным запасом поверхностной энергии Гиббса. Поэтому в коллоидных растворах самопроизвольно протекают процессы агрегации, приводящие к уменьшению поверхности, а, следовательно – к уменьшению поверхностной энергии Гиббса.

Устойчивость дисперсных систем – это способность сохранять свое состояние и свойства неизменными с течением времени.

Виды устойчивости.

I. КИНЕТИЧЕСКАЯ – седиментационная – способность ДФ (дисперсной фазы) находиться во взвешенном состоянии и не оседать под действием силы тяжести.

При нарушении кинетической устойчивости происходит отделение ДФ от ДС.

Факторы кинетической устойчивости:

1. Высокая степень дисперсности.

Если размер частиц ДФ менее 1 мкм, то такая дисперсная система обладает высокой кинетической устойчивостью.

2. Участие частиц ДФ в броуновском движении, в результате чего устанавливается седиментационно-диффузное равновесие.

Из-за их малого размера сила тяжести соизмерима с энергией теплового движения.

Коллоидно-дисперсные системы кинетически устойчивы. ГДС – кинетически не устойчивы. В них быстро происходит разделение фазы и среды.

II. АГРЕГАТИВНАЯ – способность частиц дисперсной фазы сохранять определенную степень дисперсности, не объединяясь в более крупные агрегаты.

При нарушении этого вида устойчивости частицы ДФ объединяются в агрегаты, состоящие из первичных частиц, отделенных друг от друга ионными и сольватными оболочками. Это уменьшает степень дисперсности:

$$D = \frac{1}{d}$$

$$S = \frac{S_{\text{дисп. фазы}}}{V_{\text{дисп. фазы}}}$$

Удельная поверхность при этом остается практически неизменной.

Коллоидные системы обладают временной агрегативной устойчивостью. Являясь гетерогенными системами, они стремятся снизить запас свободной энергии Гиббса за счет объединения частиц в более крупные агрегаты.

Наибольшей агрегативной устойчивостью обладают лиофильные КС.

Факторы кинетической устойчивости:

1. Электростатический: обусловлен силами отталкивания между одноименно заряженными коллоидными частицами.

2. Адсорбционно-сольватный: обусловлен наличием сольватных слоев вокруг коллоидной частицы, которые препятствуют сближению частиц.

Чем больше гидратированы противоионы в диффузном слое, тем толще гидратная оболочка вокруг гранулы, тем выше стабильность системы.

Чем больше электрокинетический потенциал (ϵ_0), тем больше электростатический и адсорбционно-сольватный факторы.

В 1968 г. советский ф-х Мишин предложил вид устойчивости:

III. КОНДЕНСАЦИОННАЯ – способность частиц ДФ сохранять неизменной удельную поверхность с течением времени.

Леофильные системы агрегативно и конденсационно устойчивы, леофобные – нет.

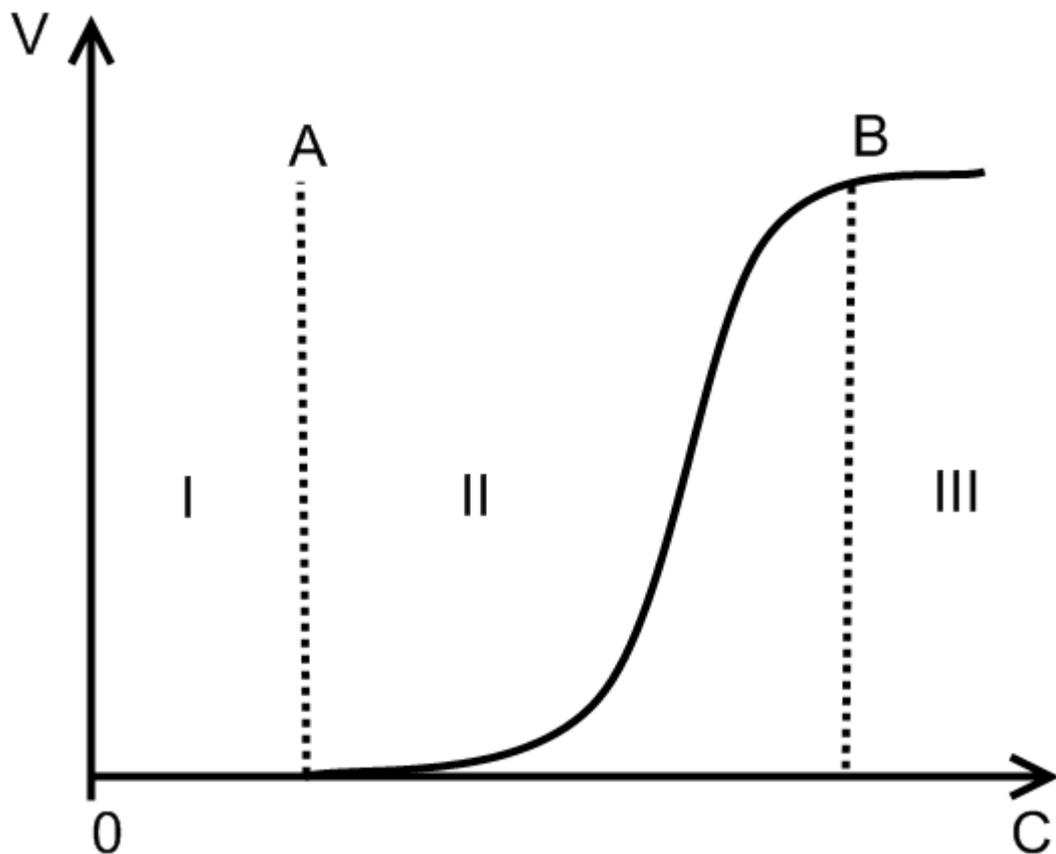
2. Коагуляция. Биологическое значение коагуляции. Кинетика коагуляции. Виды коагуляции: скрытая и явная, медленная и быстрая.

Коагуляция - процесс слипания коллоидных частиц при потере системной агрегативной устойчивости.

Движущей силой коагуляции служит избыточная поверхностная энергия коллоидных систем. Коагуляция происходит под влиянием внешних факторов: температуры, света, электрического тока, механического воздействия, действия электролитов. При коагуляции изменяются физико-химические свойства коллоидов: изменяется электрическая проводимость, появляется муть, увеличивается осмотическое давление и т.п.

Важное влияние на коагуляцию оказывают электролиты. Ход коагуляции в зависимости от концентрации электролита можно разделить на 3 типа коагуляции:

- 1) Скрытая - СК
- 2) Медленная - МК
- 3) Быстрая – БК



I. Скрытая – СК – невидимая глазом, агрегация частиц идет в пределах размеров коллоидных частиц. Скорость коагуляции практически равна нулю.

II. Медленная – МК – в т.А концентрация электролита достигает минимальной величины, при которой начинается **явная коагуляция**. При МК скорость с увеличением концентрации электролита заметно растет.

При МК не все столкновения между частицами приводят к их агрегации, а только самые эффективные.

т.В отвечает концентрации электролита, когда медленная коагуляция переходит в быструю.

III. Быстрая – БК – скорость БК не зависит от концентрации электролита. При БК все столкновения между частицами приводят к их агрегации.

Вывод:

При МК (часы, сутки) столкновения и сближения частиц приводят к агрегации. МК зависит от концентрации электролита.

При БК все столкновения между частицами приводят к их укрупнению и выпадению в осадок. БК не зависит от концентрации электролита.

Теория БК (Смолуховский).

На БК коллоидной системы влияют:

1. Интенсивность Броуновского движения
 2. Расстояние, на которое должна приблизиться частица, чтобы произошло объединение
 3. Начальная концентрация частиц в объеме
- Чем больше начальная концентрация, тем больше вероятность коагулирующего действия.

Кинетика КОАГУЛЯЦИИ

Первичные частицы, сталкиваясь, образуют двойные, которые соприкасаясь друг с другом или с одиночными частицами, образуют тройные и т.д.

V (скорость) БК описывается уравнением II-го порядка:

$$V = k \cdot C^2$$

k – коэффициент пропорциональности;

C^2 – концентрация частиц (т.к. каждое столкновение приводит к объединению, концентрация в квадрате).

3. Порог коагуляции, пороговая концентрация.

Действие электролита на коллоидную систему подчиняется следующим правилам:

1. Практически все электролиты могут вызывать коагуляцию лиофобного золя.
2. Коагуляция начинается тогда, когда концентрация электролита достигает определенной величины.

Минимальная молярная концентрация электролита, при которой начинается коагуляция золя объемом 1 м^3 , называется **порогом коагуляции**:

$$\gamma = \frac{Z \cdot c_{\text{эл.}} \cdot V_{\text{эл.}}}{V_{\text{золя}}}, \text{ где}$$

γ - порог коагуляции, моль/ м^3 ,

Z - количество валентных электронов иона,

$c_{\text{эл}}$ - концентрация электролита, моль/ м^3 ,

$V_{эл}$ - объем прилитого электролита, м³,

$V_{золя}$ - объем золя, м³.

$$C_{порог} = \frac{C_{эл-та} \cdot V_{золя} \cdot 1000}{V_{общ}}$$

$$V_{общ} = V_{золя} + V_{эл-та}$$

C =[моль/л]

Величина, обратная порогу коагуляции, называется **коагулирующей способностью электролита**.

$K.C. = 1/C_{порог}$.

4. Правило Шульца-Гарди.

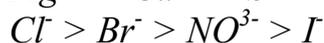
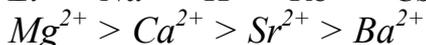
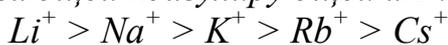
Привыкание зелей.

Правило Шульца-Гарди:

- Коагулирующим действием обладает ион, заряженный противоположно грануле;

- С повышением заряда коагулирующего иона его коагулирующая способность повышается, т.е. понижается порог коагуляции.

Коагулирующая способность ионов одного и того же заряда может быть выражена лиотропными рядами, в которых ионы расположены по убывающей коагулирующей активности:



- При одинаковом заряде ионов коагулирующая способность тем выше, чем больше радиус иона. Т.к. с увеличением радиуса иона уменьшается его гидратация.

Чем меньше радиус атома, тем сильнее гидратирован ион, тем слабее его притяжение к противоположно заряженной поверхности, тем слабее его коагулирующая способность.

- Для органических электролитов коагулирующая способность возрастает увеличением углеводородного радикала на одну метиленовую группу (-CH₂-).

С процессом коагуляции связано несколько явлений:

1) *Перезарядка зелей* - изменение заряда гранулы при добавлении к золю электролита, содержащего многозарядные ионы.

2) При коагуляции смесью электролитов может наблюдаться:

а) *явление аддитивности* - коагулирующее действие ионов суммируется.

Например, NaCl и KCl.

б) *явление антагонизма* - снижение коагулирующего действия одного иона в присутствии другого.

в) *синергизм (явление сенсibilизации)* - усиление коагулирующего действия смеси электролитов. Один ион как бы повышает (сенсibilизирует) чувствительность фазы к коагулирующему действию другого иона.

3) ***Явление привыкания:*** при добавлении электролита малыми порциями и через большие промежутки времени происходит задержка коагуляции или она может не наступить совсем.

4) *Взаимная коагуляция зелей* происходит между двумя зелями, гранулы которых противоположно заряжены, без участия электролита.

5) *Явление пептизации:* осадок, который получается вследствие коагуляции, можно привести во взвешенное состояние под действием электролита - пептизатора (FeCl_3 , AlCl_3 , HCl).

5. Понятие о современных теориях коагуляции (адсорбционная и физическая). Механизм коагулирующего действия электролитов.

1. Адсорбционная теория.

Согласно ей ионы коагулянты адсорбируются на поверхности коллоидной частицы согласно уравнению:

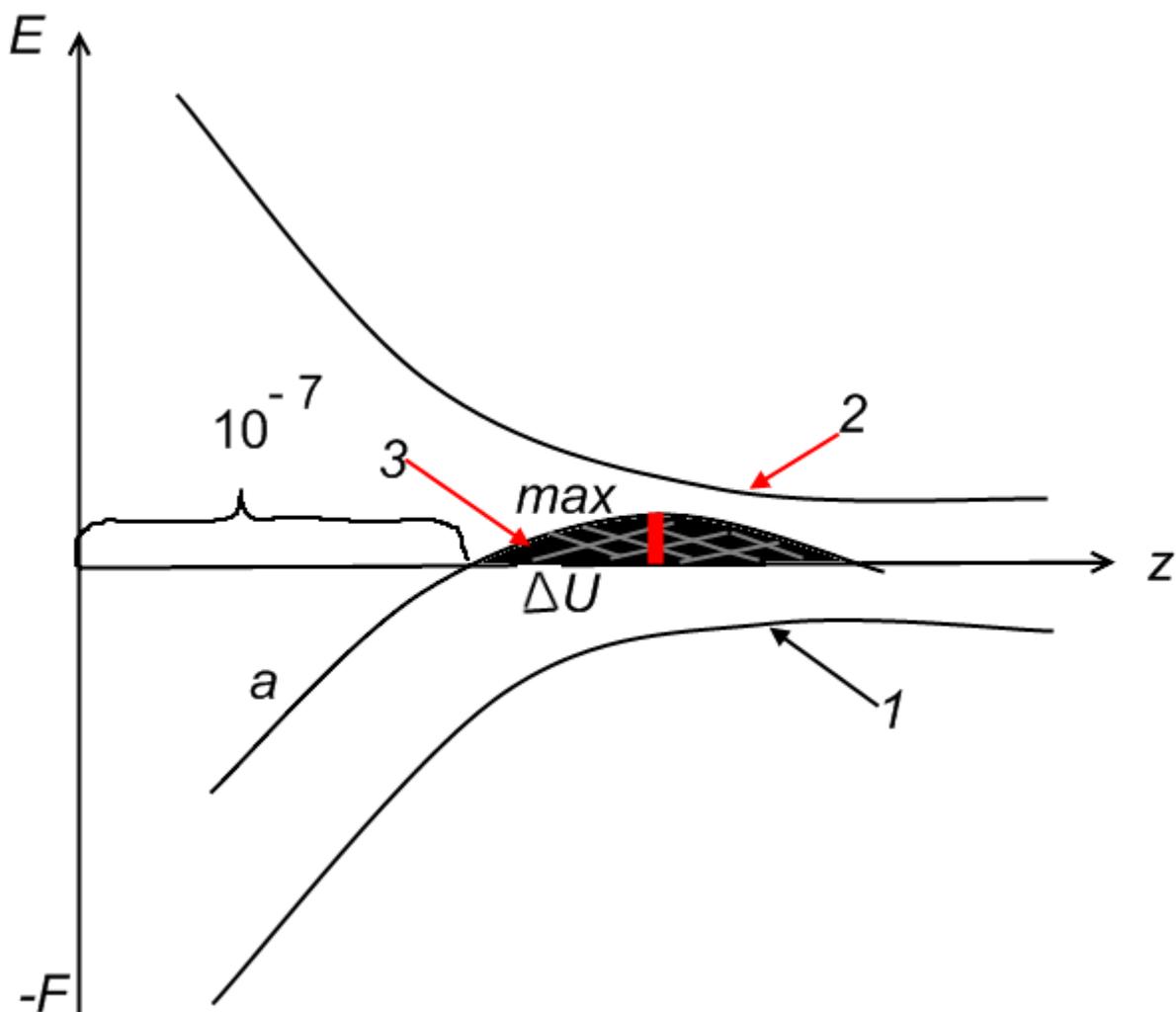
$$\Gamma = KC^{1/n}$$

Это приводит к тому, что ε снижается до критической величины, при которой начинается процесс коагуляции. Недостаток теории – она не учитывает других сил взаимодействия возникающих при сближении частиц в дисперсной фазе.

2. Физическая теория.

(ДЛФО) Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека

Физическая теория рассматривает процесс коагуляции как результат совместного действия 2-х сил (межмолекулярного притяжения и электростатического отталкивания) при сближении 2-х частиц. Силы межмолекулярного притяжения проявляются на ближних расстояниях между частицами $\approx 10^{-7}$ см. Силы отталкивания – при перекрывании диффузных слоев коллоидных частиц.



- 1 – силы межмолекулярного притяжения
 - 2 – силы электростатического отталкивания
 - 3 – результирующая кривая
- Затемненная область – зона устойчивости

Согласно физической теории коллоидные частицы могут свободно сближаться в результате Броуновского движения до расстояния в 10^{-5} см. Дальнейшему их сближению препятствует расклинивающее давление ΔU .

Это давление обусловлено силами электростатического отталкивания и силами упругости, возникающими в тонких слоях H_2O , прилегающих к коллоидной частице.

1. Если при столкновении частицы обладают достаточной E , чтобы преодолеть расклинивающее давление, то они сближаются до расстояния 10^{-7} см, где преобладают силы притяжения. Идет агрегация частиц, т.е. процесс коагуляции. Это характерно для частиц с низким значением ϵ и малой толщиной диффузного слоя.

2. Если при столкновении частицы не обладают достаточной E , чтобы преодолеть ΔU , то преобладают силы электростатического отталкивания. Система находится в зоне устойчивости.

Агрегация частиц не наблюдается, коагуляция не идет.

Это характерно для частиц с высоким значением ϵ , с большой толщиной диффузного слоя.

Коагуляция с наибольшей скоростью идет, когда ϵ больше 0, т.е. при отсутствии диффузного слоя.

6. Взаимная коагуляция.

Взаимная коагуляция гидрофобных зольей наблюдается при смешивании зольей с разноименно заряженными частицами.

Опытным путем было установлено, что золи оказывают друг на друга максимальное влияние, когда суммарный заряд частиц будет равен нулю. Основной причиной такой взаимной коагуляции является электростатическое притяжение разноименно заряженных коллоидных частиц.

Иногда взаимная коагуляция наблюдается при смешивании одноименно заряженных коллоидных частиц зольей, но отличающихся природой дисперсной фазы и составом ионной атмосферы.

В этом случае считают, что взаимная коагуляция обусловлена адсорбционным и химическим взаимодействием между частицами.

Явление взаимной коагуляции применяется при очистке питьевых и сточных вод. Перед поступлением воды не очистительные фильтры к ней добавляют $Al_2(SO_4)_3$ и $FeCl_3$. В результате гидролиза образуется положительно заряженные золи гидроксидов Al и Fe, которые вызывают быструю коагуляцию отрицательно заряженных микропримесей воды. Полученные хлопья отфильтровывают на фильтрах.

7. Коллоидная защита и пептизация, значения этих явлений в медицине.

Коллоидной защитой называется адсорбция на поверхности гидрофобных частиц небольшого количества гидрофильных макромолекул, которые защищают эти частицы от агрегации. Добавляемые ВМВ вещества называются **защитными**.

К защитным веществам в водных средах относятся:

- 1) белковые: желатин, альбумин и т.д.;
- 2) мыла и мылообразующие вещества;
- 3) высокомолекулярные углеводы - крахмал и др.;
- 4) глюкозиды и дубильные вещества.

Механизм защитного действия:

Макромолекулы ВМС адсорбируясь на поверхности частиц создают адсорбционно-сольватные слои. Они обеспечивают большое ΔU и препятствуют сближению таких частиц. Система становится лиофильной и устойчивой.

Защитное действие количественно характеризуется защитным числом - **золотым числом**. Это минимальное количество сухого защитного вещества (мг), которое может защитить от коагуляции 10 мл стандартного раствора золя золота при добавлении к нему 1 мл 10% раствора NaCl.

Коллоидная защита макромолекулами ВМС зависит:

1. От природы коллоидной системы;
2. От природы ВМС;
3. От степени дисперсности коллоидных частиц;
4. От pH среды.

В организме защитным действием обладают белки, липопротеиды, полисахариды, пектиновые вещества. Они адсорбируются на гидрофобных частицах, содержащихся в крови (CaCO_3 , CaH_2PO_4 и т.д.) и на частицах ХС и переводят их в устойчивое состояние.

При старении организма защитное действие макромолекул ВМС уменьшается, это приводит к образованию осадков малорастворимых солей и к образованию камней в почках, печени и желчных протоках.

Правило Шульце - Гарди к защищенным лиофобным зольм не применимо, так как они резко повышают свою устойчивость.

Пептизация

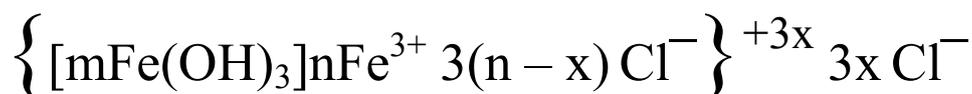
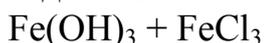
Пептизация – перевод свежееобразовавшегося осадка в золь с помощью пептизатора.

Пептизаторами могут быть электролиты, содержащие ПОИ, ПАВ и ВМС.

ВИДЫ ПЕПТИЗАЦИИ:

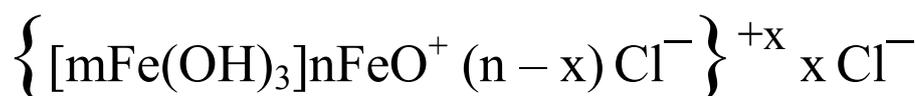
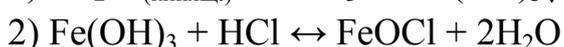
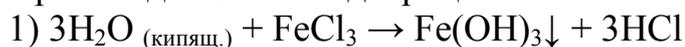
1. Адсорбционная.

Происходит дополнительная адсорбция ПОИ на частицах осадка. В результате появляются электростатические силы отталкивания, которые превысят межмолекулярные силы притяжения. Вследствие этого осадок переходит в золь.



2. Химическая.

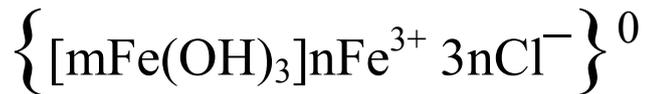
Происходит за счет адсорбции ПОИ



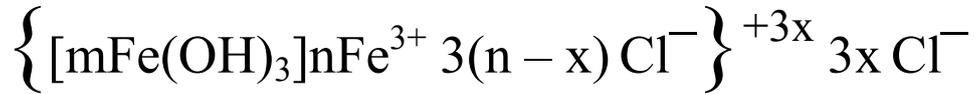
3. Способ промывания осадка растворителем.

Способ применяется, когда осадок получается при большом избытке одного из реагирующих веществ.

В момент коагуляции $\varepsilon = 0$.



При промывании осадка формула мицеллы меняется, гранула приобретает заряд, т.к. часть противоионов переходит в диффузный слой.



Т.обр. при пептизации следует отметить:

1. Заряд коллоидных частиц повышается;
2. Увеличивается гидратация коллоидных частиц
3. Силы отталкивания преобладают над силами межмолекулярного притяжения;
4. Агрегаты частиц распадаются и образуется золь;
5. Восстанавливается Броуновское или тепловое движение коллоидных частиц.

В организме пептизация наблюдается при диспергировании тромбов под действием антикоагулянтов.