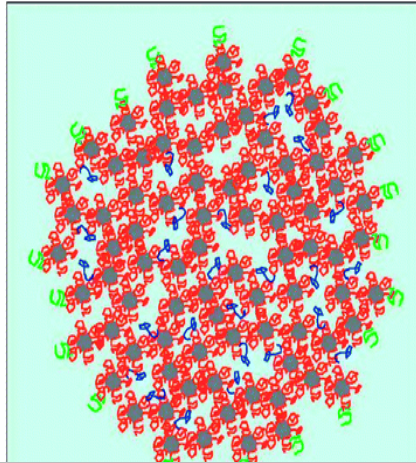
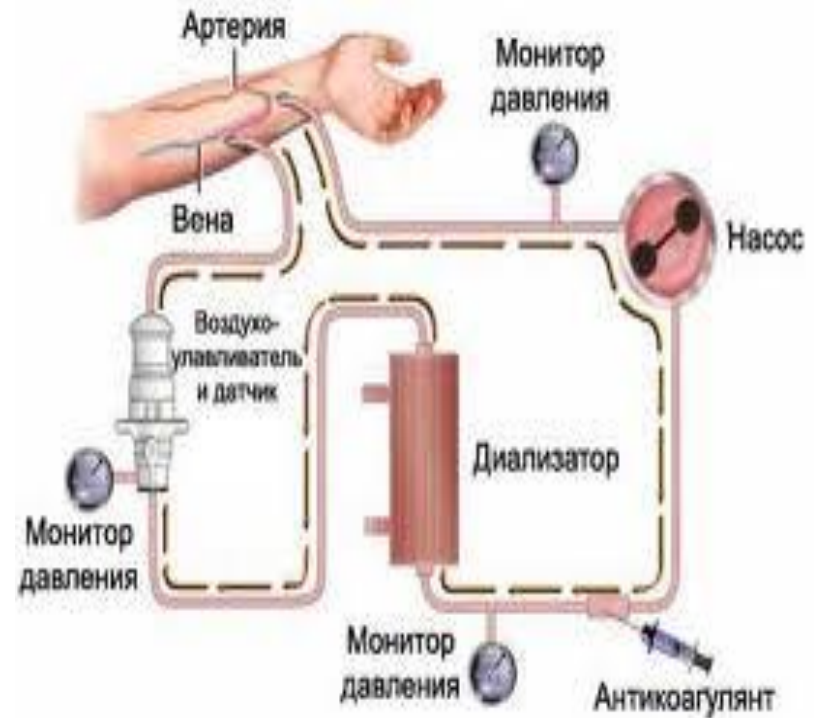
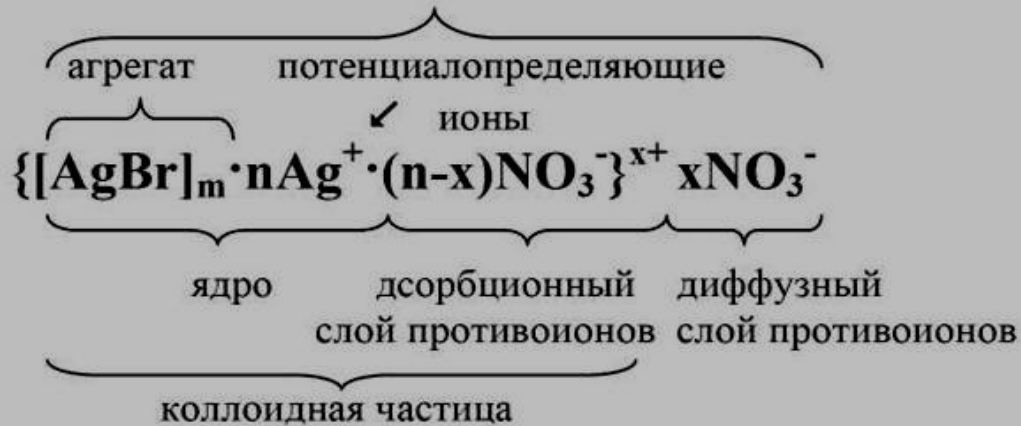


ОБЗОР СВОЙСТВ коллоидных растворов



мицелла



КУЛИЕВ С.И. 25.11.2019

ПЛАН ЛЕКЦИИ

1. Дисперсные системы. Классификация.
2. Классификация коллоидных систем.
3. Строение коллоидных частиц.
4. Методы очистки коллоидных растворов.
5. Эффект Тиндаля.
6. Электрофорез и электроосмос. Потенциал протекания и оседания.
7. Коллоидная защита.

Коллоиды в нашей жизни



Пена



Молоко



Смог



**Моющие
средства**



Аэрогель



Кровь



Краски



Косметика

Коллоидная химия – ...

... наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

... наука о коллоидном состоянии вещества.

... физика и химия реальных тел.

Коллоидная химия – междисциплинарная наука

❑ Отчасти это **физическая химия**, потому что:

-химический состав это не самое важное в коллоидных системах

-фазовое состояние и структура (почти) не зависят от состава

❑ Отчасти это **физика**, потому что

-физические свойства материала имеют большое значение

-основные законы физики широко используются

❑ Отчасти это **биология**, потому что

-Почти все биоматериалы это коллоиды

-механизмы, поддерживающие жизнь, связаны с коллоидной химией и

химией поверхности

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

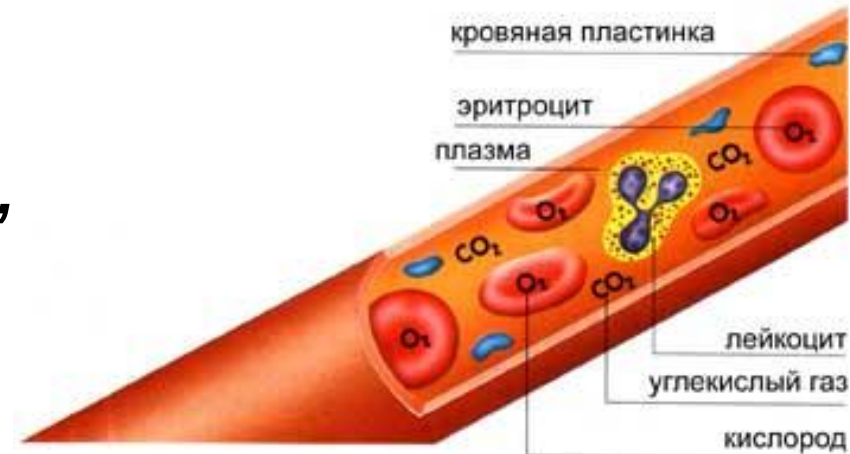
Вся природа — организмы животных и растений, гидросфера и атмосфера, земная кора и недра — представляет собой сложную совокупность множества разнообразных и разнотипных грубодисперсных и коллоидно-дисперсных систем.

Дисперсное состояние вполне **универсально** и при соответствующих условиях в него может перейти любое тело.

С химической точки зрения организм в целом – совокупность различных дисперсных систем (протоплазма клетки, кровь, плазма, лимфа, спинномозговая жидкость и т.д.).

Дисперсная система (*dispersus* – рассеянный (лат.)) – гетерогенная система, состоящая из двух или более фаз с сильно развитой поверхностью раздела.

Растворенное вещество называется **дисперсной фазой**, а **растворитель** – **дисперсионной средой**.



По **степени дисперсности** (размеру частиц) все смеси условно делятся на три группы:

10^{-9} м	$10^{-9} - 10^{-7}$ м	10^{-7} м
истинные	коллоидные	грубодисперсные
растворы	растворы	растворы
<	<	

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Древний Египет - коллоидные процессы - крашение и склеивание

1862 Т.Грэм - «коллоид» (от греческого «клей»).

1857 М.Фарадей получил коллоидный раствор золя золота - луч света рассеивается, проходя через эту дисперсию - эффектом Тиндаля (в честь Дж.Тиндаля, который изучал его в 1869).

1871 Дж.Рэлей - теория рассеяния света – продолжили Г.Май (1908) и П.Дебай (1909)

Эксперименты по рассеянию света являются одним из наиболее эффективных средств для изучения коллоидных частиц и макромолекул; компьютерное обеспечение позволило достичь значительного успеха в этих исследованиях.

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

1827 Р.Броун – движение частиц цветочной пыльцы - броуновское движение

1902–1912 Р.Зигмонди - ультрамикроскоп, который сделал возможной идентификацию коллоидных частиц по отраженному ими свету.

Ультрамикроскоп позволяет считать количество коллоидных частиц и изучать их движение

1905 А.Эйнштейн - основные положения теории броуновского движения и диффузии

1908 Ж.Перрен экспериментально подтвердил ТБД

1923 Т.Сведберг - ультрацентрифуга - разделение коллоидных частиц и определение их массы.

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

1916 И.Ленгмюр - мономолекулярная адсорбция на границе раздела фаз в коллоидных системах

1809 Ф.Ройс - электрофорез (движение заряженных частиц в электрическом поле)

1937 А.Тизелиус - применил электрофорез для анализа биополимеров

1910 Л.Гуи и Д.Чапмен - электростатическая теория двойного электрического слоя - усовершенствовали О.Штерн (1924) и Д.Грэм (1947)

1931 Г.Шульце и В.Харди - процесс коагуляции простых лиофобных золь при добавлении электролита

1937 Х.Хамейкер - рассчитал вандерваальсово притяжение между коллоидными частицами

1937 Б.В.Дерягин и Л.Д.Ландау и независимо от них Э.Фервей и Я.Овербек - теория устойчивости коллоидных систем.

Современные экспериментальные методы позволяют измерить вандерваальсовы и электростатические взаимодействия двойных слоев.

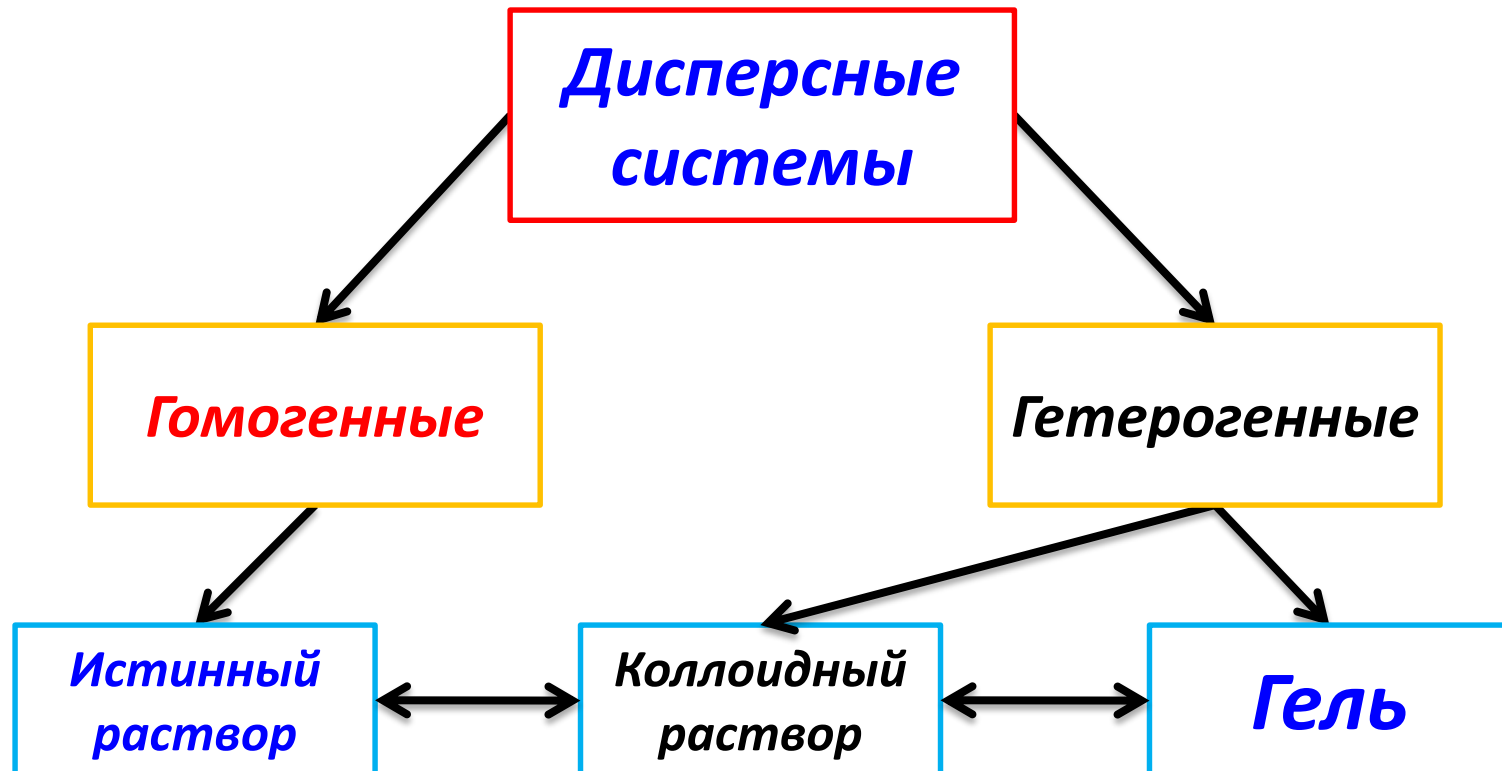
Основные понятия:

1. Дисперсность – мерой её служит удельная поверхность ($S_{уд}$). $S_{уд}$ – площадь раздела фаз, приходящаяся на единицу массы или объёма дисперсной фазы.

$$S_{уд} = 6 \cdot a^{-1}$$

2. Гетерогенность – мерой её служит поверхностное натяжение (σ – величина энергии единицы поверхности).

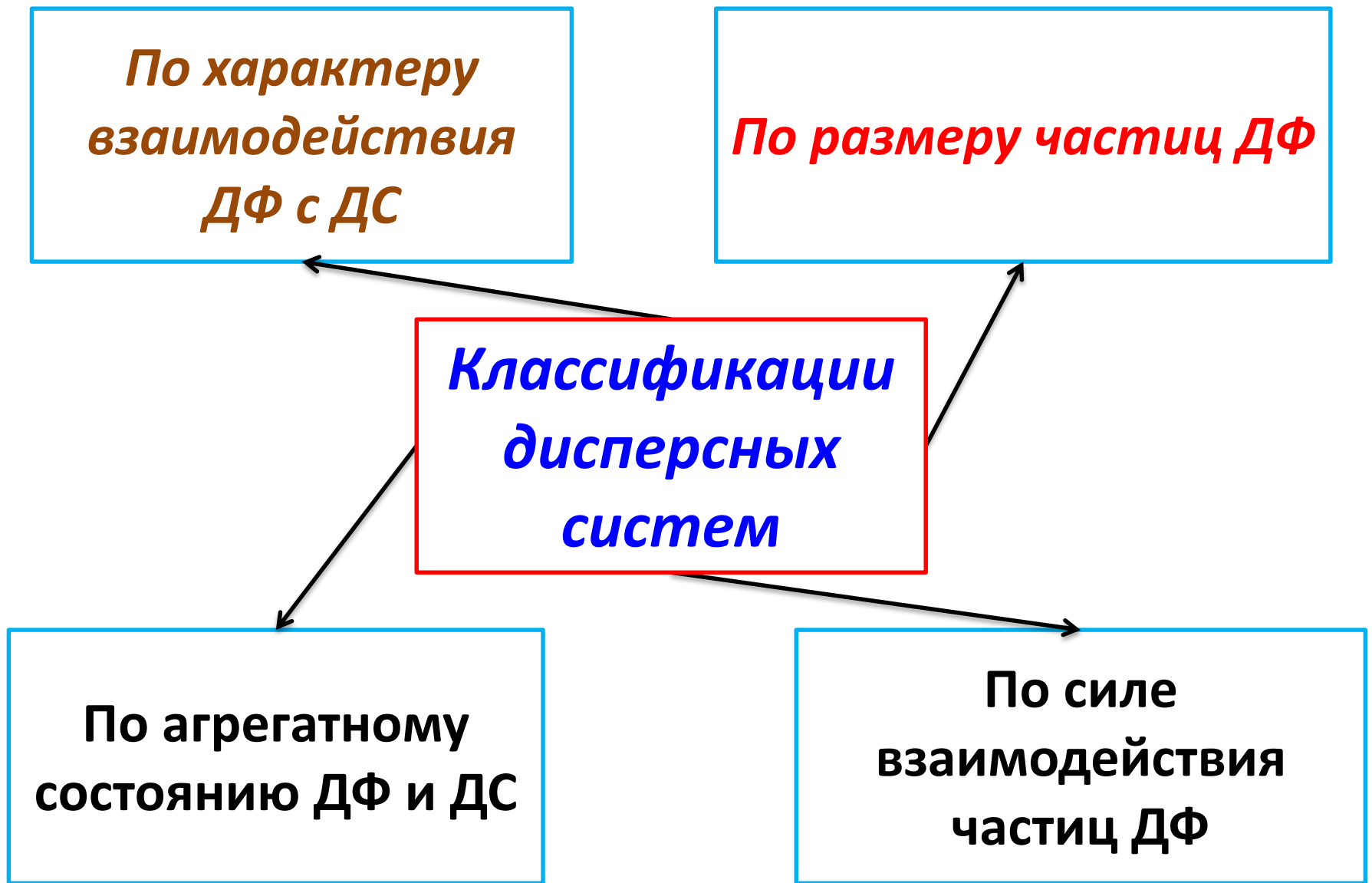
3. Дисперсная система – совокупность диспергированных частиц вместе со средой, в которой они распределены.



4. Дисперсная фаза (ДФ) – совокупность диспергированных частиц, размеры которых больше молекулярных.

5. Дисперсионная среда (ДС) – однородная непрерывная фаза, в которой возможен переход из одной точки в другую без выхода за пределы этой фазы.

Дисперсность и гетерогенность связаны друг с другом $G_s = \sigma \cdot S$. Для объекта коллоидной химии, дисперсной системы, G_s велика, что делает его термодинамически неустойчивым.



Грубодисперсные системы ($d > 10^{-7}$ м)	Коллоиды ($d = 10^{-9}$-10^{-7} м)	Истинные растворы ($d < 10^{-9}$ м)
Микрогетерогенные	Ультрамикрогетерогенные	Гомогенные
Образованные из нерастворимых веществ	Образованные из нерастворимых веществ	Образованные из растворимых веществ
Непрозрачные	Прозрачные	Прозрачные
Кинетически не стойкие	Кинетически стойкие, агрегативно малостойкие	Кинетически стойкие
Не диффундируют	Медленно диффундируют	Быстро диффундируют
Не проходят через бумажный фильтр	Проходят через бумажный фильтр, не проходят через ультрафильтр	Проходят через бумажный фильтр и ультрафильтр
Не проходят через полупроницаемые мембраны	Не проходят через полупроницаемые мембраны	Проходят через полупроницаемые мембраны
Видимые в оптический микроскоп	Не видимые в оптический микроскоп, видимые в ультрамикроскоп	Не видимые ни в оптический, ни в ультрамикроскоп
Отражают, преломляют свет	Рассеивают свет	Оптически чистые

По размеру частиц ДФ

Размер частиц, м	Название дисперсной системы	Основные признаки	
		Прозрачность	Прохождение через фильтр
$> 10^{-3}$	Грубодисперсная	Мутные, частицы ad oculus	Не проходят
$10^{-3} - 10^{-5}$	Микрогетерогенная	Мутные, частицы видны в микроскоп	Не проходят
$10^{-7} - 10^{-9}$	Ультрамикрогетерогенная / коллоидная	Прозрачные, при боковом освещении опалесцируют	Проходят через фильтр, но не через мембрану
$10^{-8} - 10^{-9}$	Молекулярно-дисперсная	Прозрачные	Не проходят через мембрану
$>10^{-10}$	Истинный раствор НМС	Прозрачны	Проходят через мембрану 16

По агрегатному состоянию ДФ и ДС

ДФ	ДС	Обозначение Д системы	Название	Примеры
Твёрдая	Газ	Т / Г	Дымы, пыли (аэрозоли)	Табачный дым
Жидкая	Газ	Ж / Г	Туманы (аэрозоли)	Туман, гексорал, биопарокс
Твёрдая	Жидкая	Т / Ж	Суспензии, коллоидные растворы	Прокариот, коллоиды металлов в воде
Жидкая	Жидкая	Ж / Ж	Эмульсии	Майонез, молоко
Газ	Жидкость	Г / Ж	Пена	Кислородный коктейль

По характеру взаимодействия ДФ с ДС

**Лиофобные системы
(золи, суспензии,
эмульсии, пены,
аэрозоли)**

Слабое взаимодействие между ДФ и ДС. Эндэргонический процесс. Термодинамически неустойчивы и необратимы. Необходим стабилизатор при получении.

**Лиофильные системы
(молекулярно-
дисперсные системы)**

Сильное взаимодействие между ДФ и ДС. Экзэргонический процесс. Термодинамически устойчивы и обратимы. Образуются самопроизвольно.

По силе взаимодействия частиц ДФ

**Свободнодисперсные
системы
(золи, суспензии,
эмульсии, аэрозоли,
кровь)**

Частицы ДФ обособлены и
свободно перемещаются
друг относительно друга.

**Связнодисперсные
системы
(гели, студни, костная
ткань, биомембраны)**

Частицы ДФ связаны друг с
другом достаточно сильно,
образуя пространственную
сетку. ДС заполняет
внутренность этой сетки.

Классификация коллоидных систем

В зависимости **от агрегатного состояния** дисперсионной среды и дисперсной фазы коллоидные системы классифицируются на:

аэрозоли (**аër** – воздух (греч.)) – системы с газообразной дисперсионной средой: **т/г** – дымы; **ж/г** – туманы.

лионолы (**lio** – растворять (греч.)) – системы с жидкой дисперсионной средой: **т/ж** – коллоидные растворы, суспензии; **ж/ж** – молоко, эмульсии; **г/ж** – пены.

солионолы(**solidus** – твердый (лат.)) – системы с твердой дисперсной средой: **т/т** – сплавы; драгоценные камни; **ж/т** – капиллярные системы, почвы; **г/т** – пенопласты.



Классификация коллоидных систем

В зависимости от величины межфазного взаимодействия коллоидные системы делятся на:

- **лиофильные** (в частности, гидрофильные).

В них межмолекулярное взаимодействие достаточно велико, а поверхностное натяжение мало. Такие системы термодинамически достаточно устойчивы (CaCO_3 и H_2O – гидрофильные в-ва).

- **лиофобные** (гидрофобные). Здесь межмолекулярное взаимодействие мало, а поверхностное натяжение велико, вследствие чего система имеет тенденцию к самоупорядочению частиц, т.е. термодинамически неустойчива (S – гидрофобное в-во, H_2O – гидрофильное).

КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ПО АГРЕГАТНОМУ СОСТОЯНИЮ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ И ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Обозначение системы	Дисперсные системы	Примеры
Г	Г	Г/Г	-	Атмосфера Земли
Ж	Г	Ж/Г	Аэрозоль жидкий	Туман, облака
Т	Г	Т/Г	Аэрозоль твёрдый	Дым, пыль, порошки
Г	Ж	Г/Ж	Пены, газовые эмульсии	Мыльная пена, пена на пиве
Ж	Ж	Ж/Ж	Эмульсии	Молоко, майонез, кремы нефть
Т	Ж	Т/Ж	Суспензии, коллоидные растворы (лиозоли), растворы ВМС	Суспензии в природных воды; золи металлов, гидроксидов металлов, солей, растворы белков
Г	Т	Г/Т	Твердые пены	Пенопласты, силикагель
Ж	Т	Ж/Т	Твердые эмульсии	Вода в парафине, опал, капил. сист. почвы
Т	Т	Т/Т	Твёрдые золи (солидозоли)	Цветное стекло, минералы, драгоценные камни

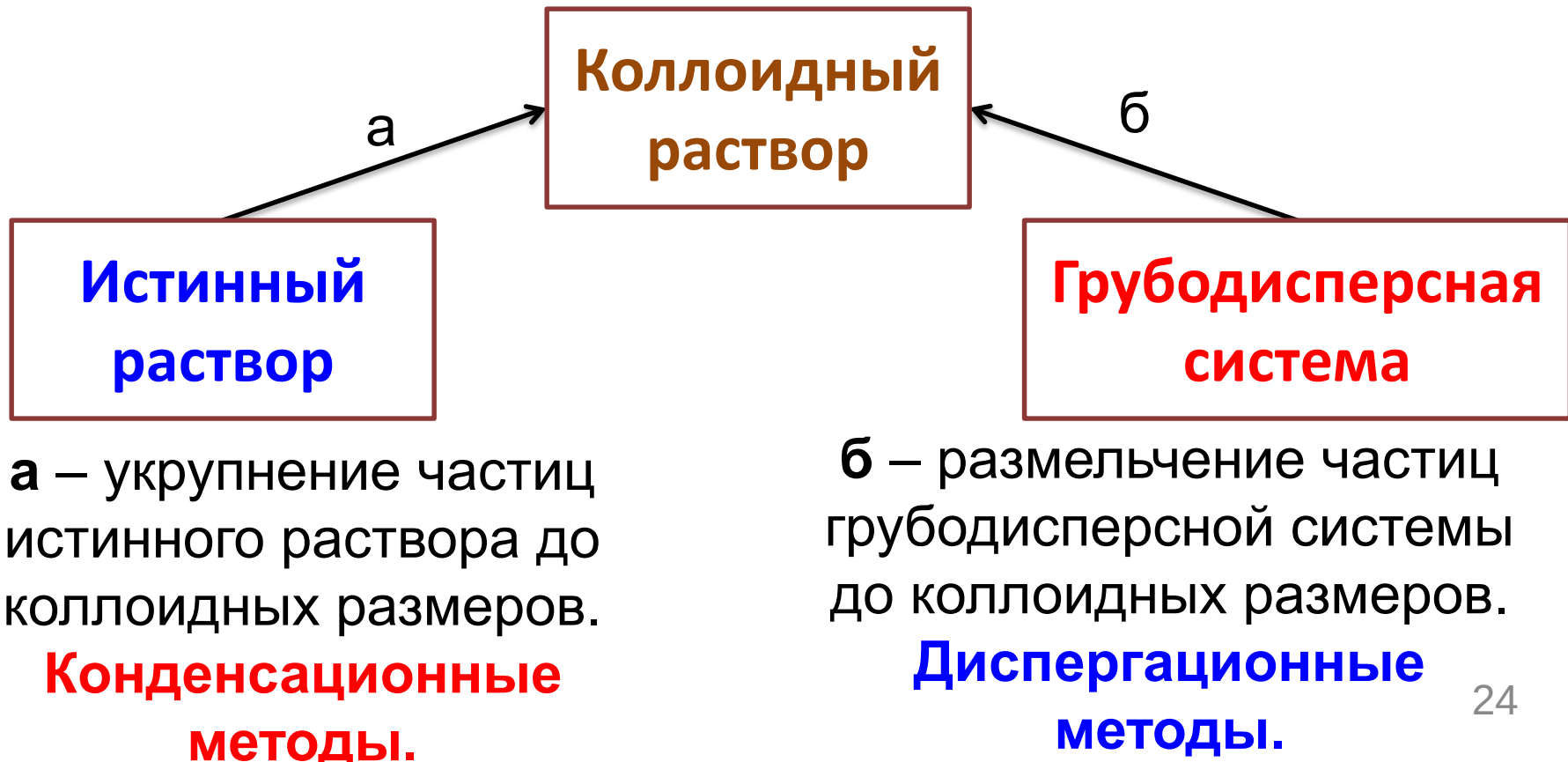
II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Методы получения коллоидов



Методы получения коллоидных растворов

Речь идёт только о золях (лиофобных коллоидах).



ЛИОФОБНЫЕ ЗОЛИ

- **Золи (коллоидные растворы)** – высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой.
Размер частиц дисперсной фазы – 10^{-7} - 10^{-5} см.
- **Лиофобные** золи – это золи в которых дисперсная фаза **не** способна взаимодействовать с дисперсионной средой, т.е. растворяться в ней.

Мицеллярная теория строения КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ

МИЦЕЛЛА (Лат. Misa -крошка) -
это отдельная частица дисперсной фазы коллоидного
раствора с жидкой дисперсионной средой.

Физическая и химическая конденсация

Физическая конденсация происходит под действием физических факторов (воздействий на систему):

➤ **конденсация из паровой фазы** (образование облаков, тумана и пр.)

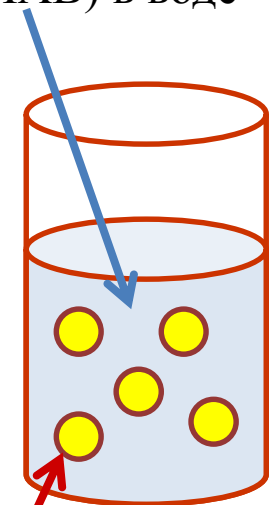
➤ **замена растворителя**

➤ и др. (изотермическая перегонка)

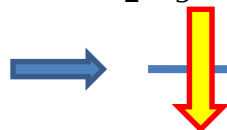
Гомогенная конденсация происходит в объеме истинного раствора, гетерогенная – на границе раздела фаз (раствор/сосуд, раствор/воздух и т.д.)

Образование водной эмульсии скипидара

р-р стабилизатора (ПАВ) в воде



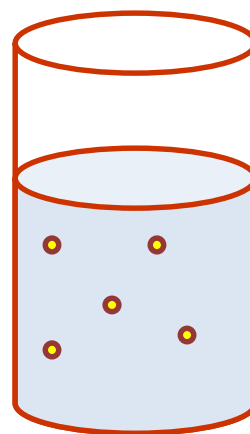
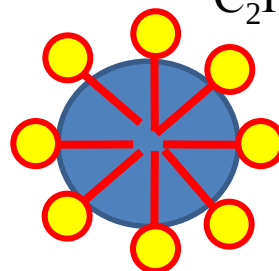
C_2H_5OH + скипидар



вода

нас. р-р скипидара в C_2H_5OH

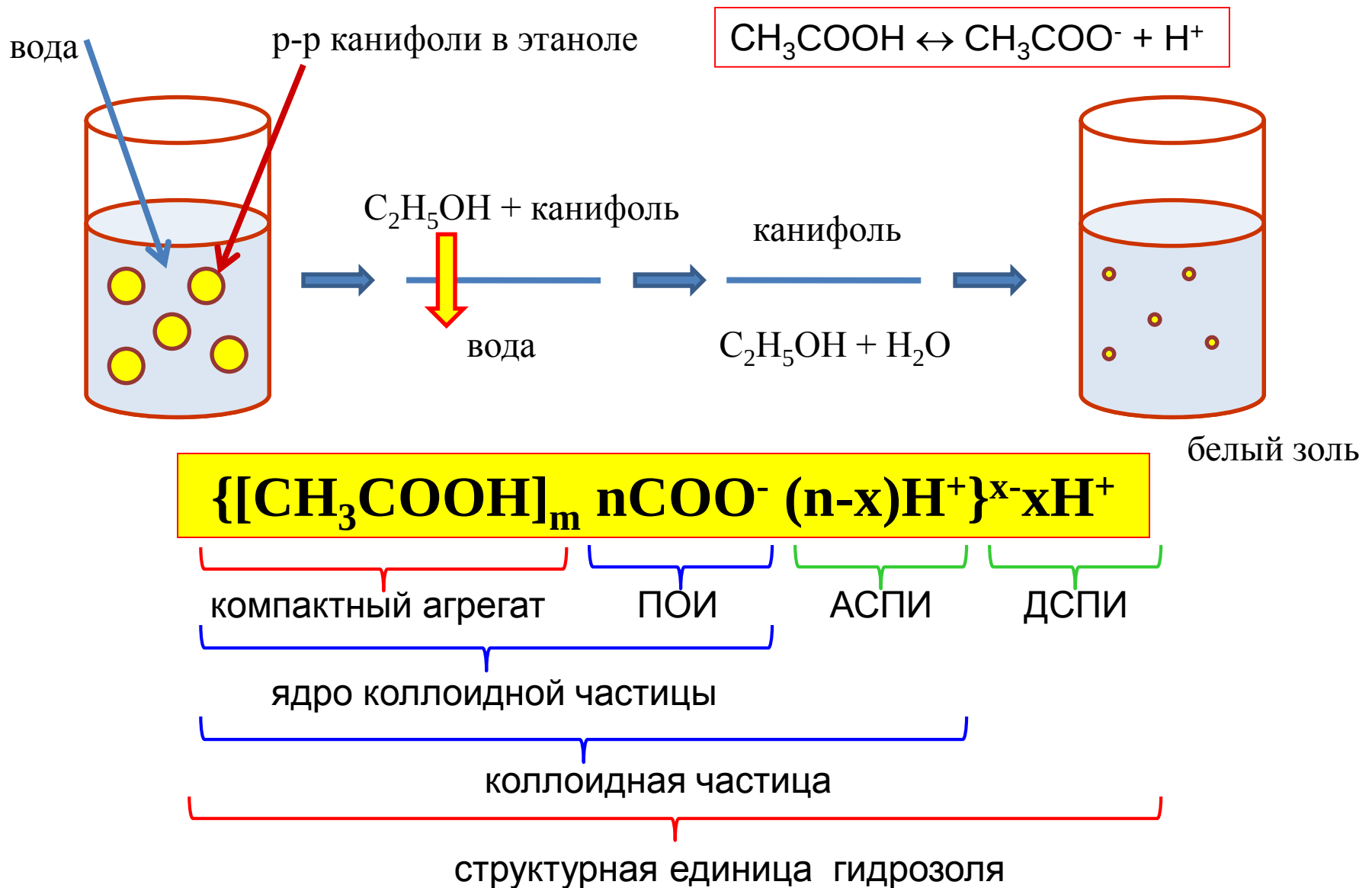
$C_2H_5OH + H_2O$



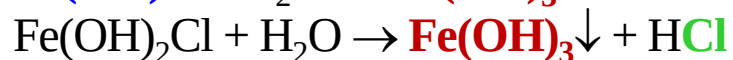
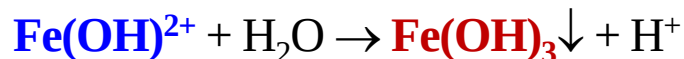
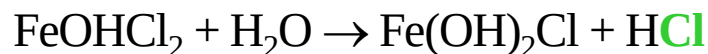
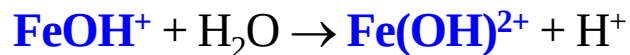
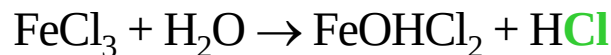
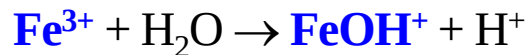
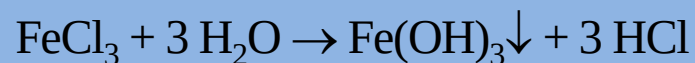
эмульсия

р-р скипидара в этаноле

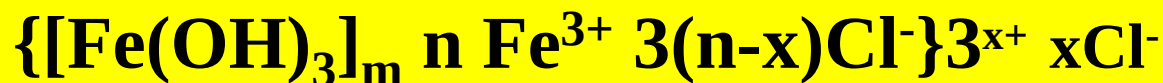
Образование белого золя канифоли (золя мастики - применяется при пропитке дерева, бумаги и др. материалов)



Получение гидрозоля по реакции гидролиза



В данном случае заряд коллоидных частиц гидрозоля определяется природой реагирующих веществ



компактный агрегат

ПОИ

АСПИ

ДСПИ

ядро коллоидной частицы

коллоидная частица

структурная единица гидрозоля

Условия получения коллоидного раствора конденсационными методами

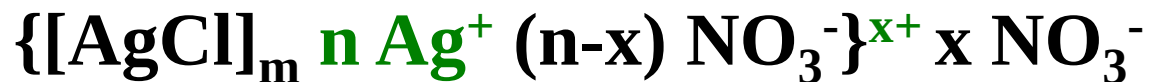
1. Золи получают в результате **химической реакции**;
2. В реакции должны участвовать **2 электролита**;
3. Один из электролитов должен быть взят в избытке. Это электролит называют **стабилизатором**;
4. В результате реакции должен быть получен **осадок - золь (мелкие твердые частицы – кристаллы)**.

Получение гидрозольа по реакции ионного обмена

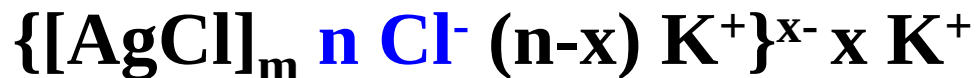
избыток AgNO_3

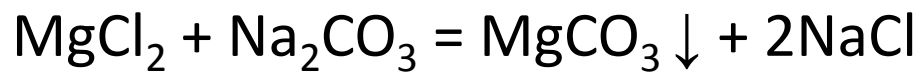


избыток KCl



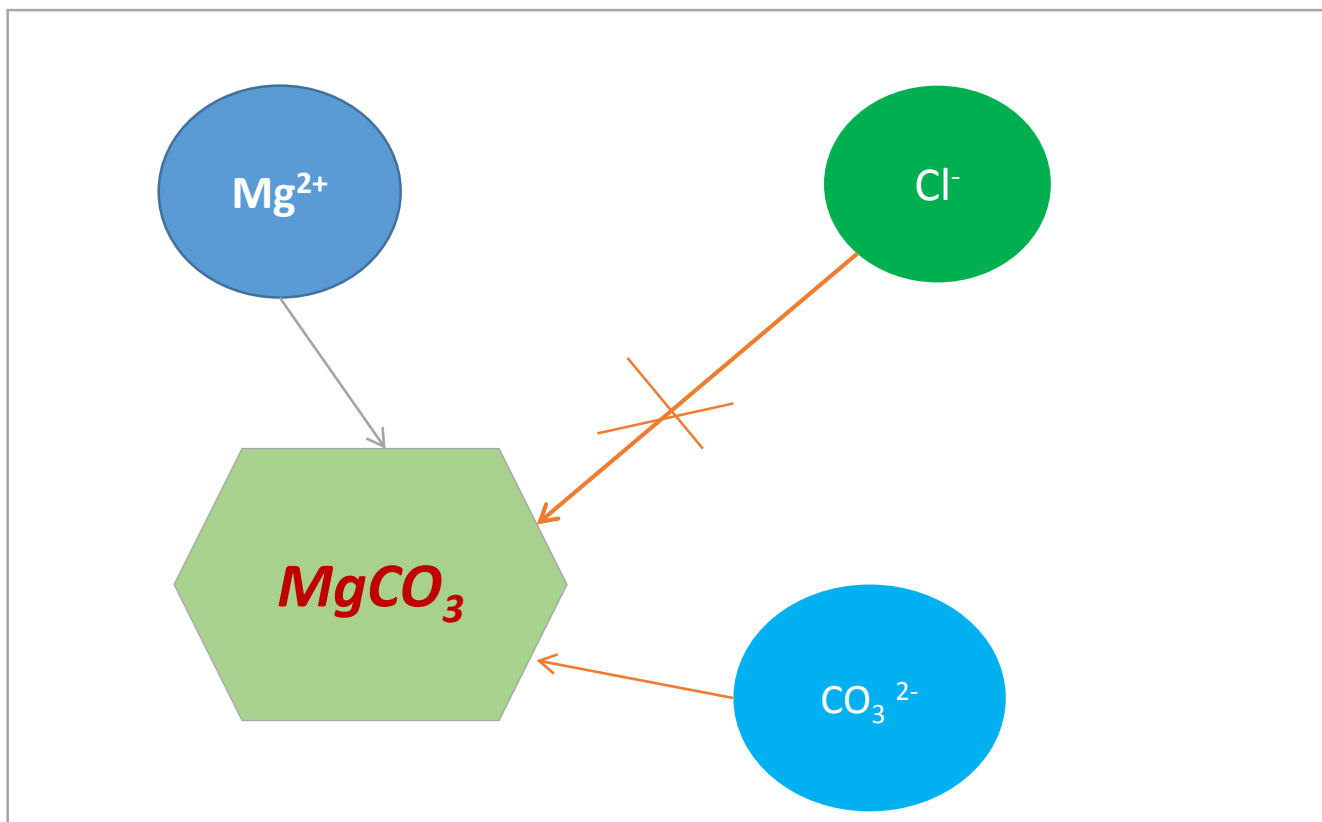
В данном случае заряд коллоидных частиц гидрозольа определяется тем, какой из реагентов взят в избытке



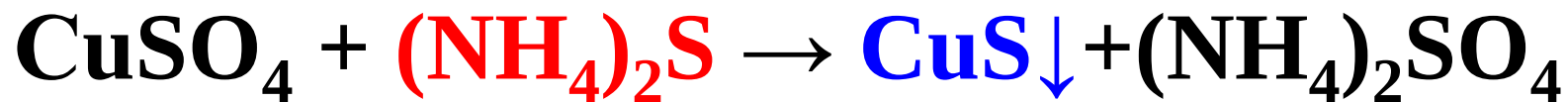


стабилизатор

золь

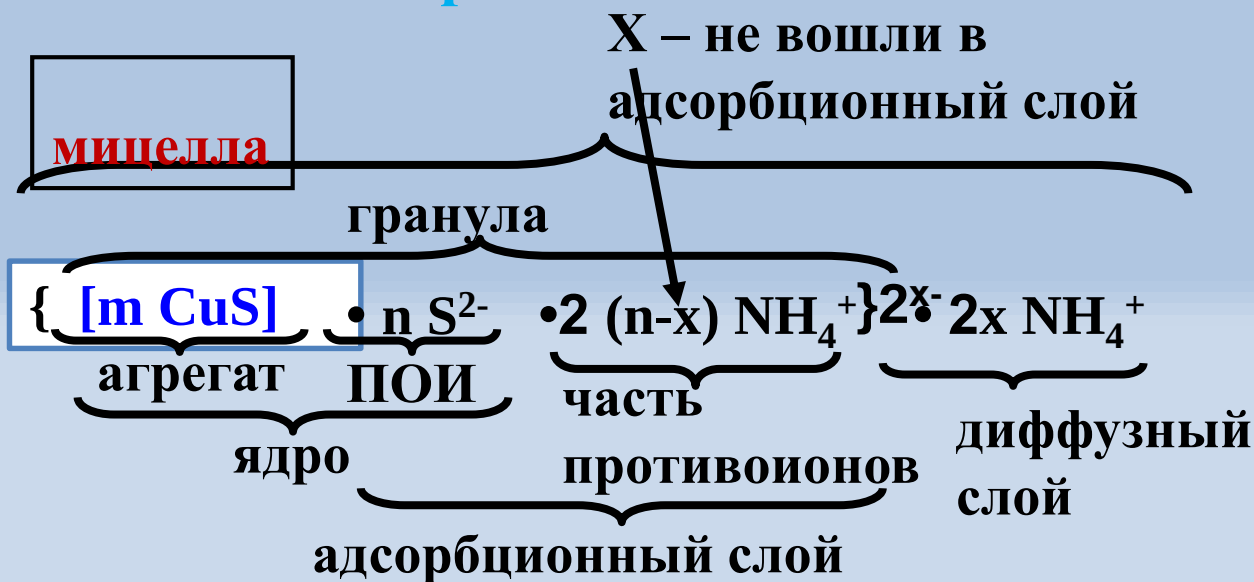


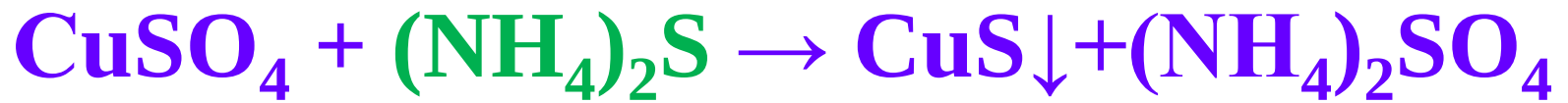
Адсорбируются: 1). Mg^{2+} , т.к. входит в состав кристалла
2). CO_3^{2+} , т.к. входит в состав кристалла



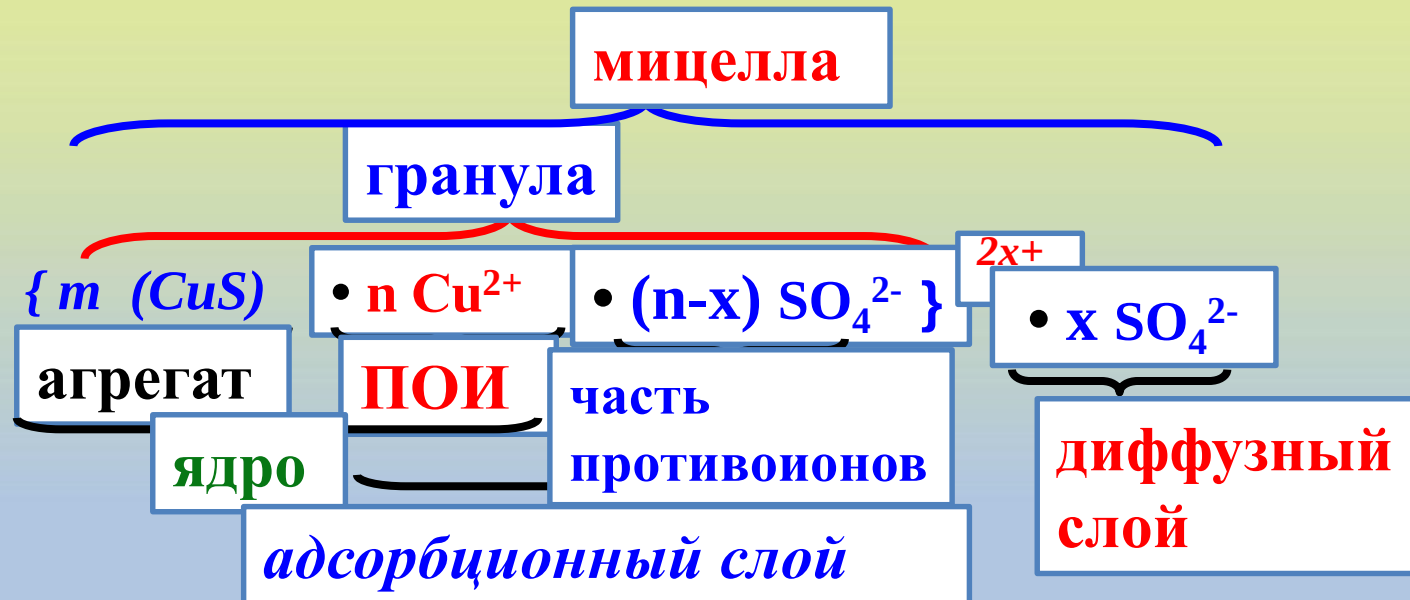
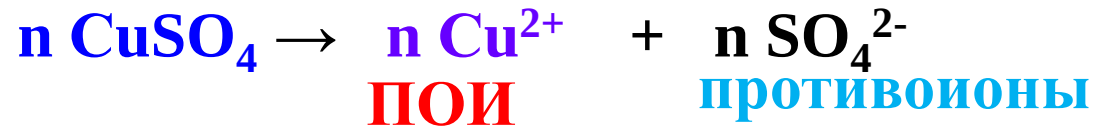
агрегат
n моль

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ВЗЯТ В *избытке n моль*:

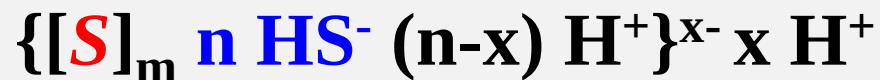
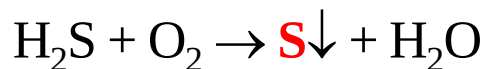




CuSO_4 ВЗЯТ В *избытке n моль*;



Получение гидрозоля по окислительно-восстановительной реакции



Пептизация

Свободнодисперсные ультрамикроретерогенные системы (золи) при определенных условиях могут коагулировать. Коагуляция представляет собой процесс укрупнения частиц дисперсной фазы (происходящий в результате их слипания), в конечном итоге приводящий к седиментации частиц ДФ (прямая – оседание, обратная - всплывание).

Свежие осадки зольей могут переведены обратно во взвешенное состояние путем пептизации

Пептизацией называют процесс, обратный коагуляции, т.е., процесс перехода осадка во взвешенное состояние с одновременным дроблением агрегатов на отдельные частицы.

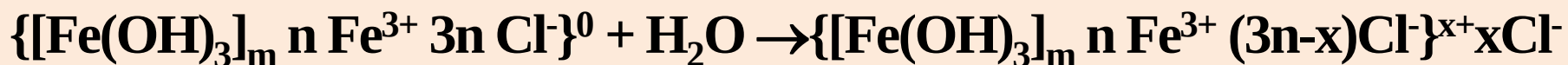
Различают **адсорбционную**, **диссолюционную** и **химическую** пептизацию.

Адсорбционная пептизация (добавление электролита-стабилизатора)



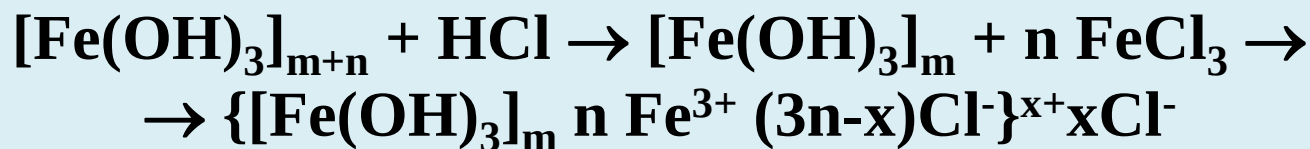
Таким образом могут быть переведены во взвешенное состояние осадки, образовавшиеся в результате нейтрализационной коагуляции гидрозоля (частицы осадка не имеют ДЭС)

Диссолюционная пептизация (промывание осадка водой)



Таким образом могут быть переведены во взвешенное состояние осадки, образовавшиеся в результате концентрационной коагуляции гидрозоля (частицы осадка имеют ДЭС)

Химическая пептизация (электролит-стабилизатор образуется в результате химической реакции – растворение поверхностного слоя частиц осадка)



Таким образом могут быть переведены во взвешенное состояние осадки, образовавшиеся в результате нейтрализационной коагуляции гидрозоля (частицы осадка не имеют ДЭС)

Строение коллоидных частиц

Мицелла – структурная единица коллоидного раствора (для истинных растворов таковой является **молекула**). Мицеллы – лиофобные частицы, составляющие дисперсную фазу золя.

Она состоит из ядра, окруженного двойным электрическим слоем. Ядро имеет кристаллическое строение.

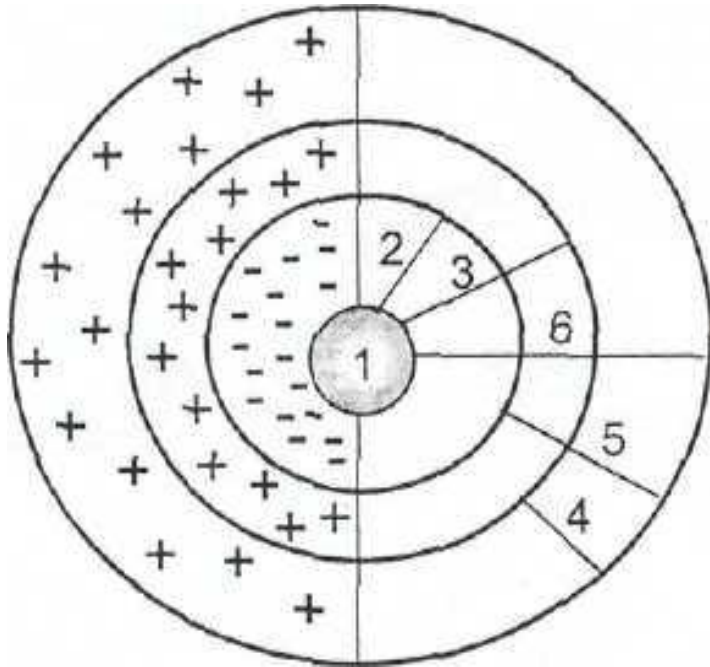
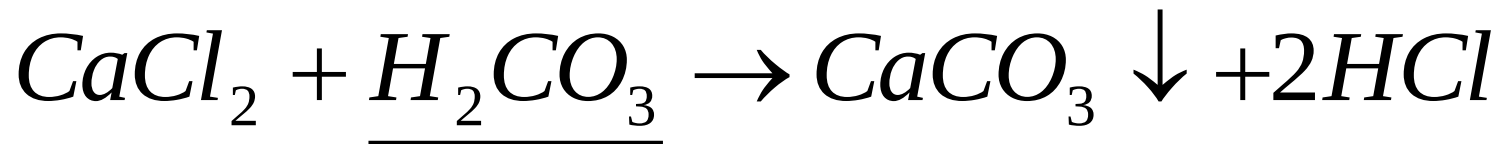


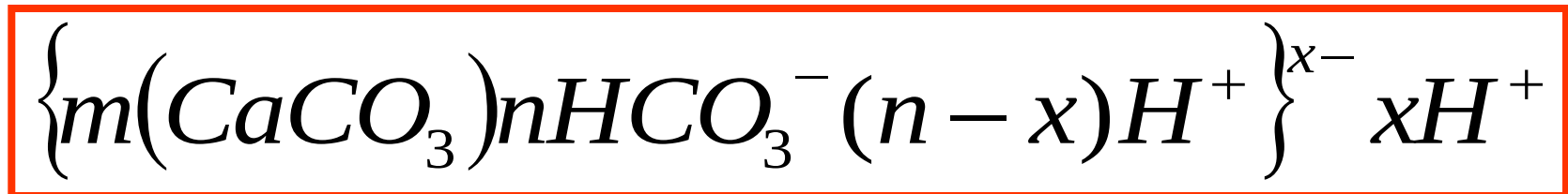
Схема мицеллы: **1** — **ядро**, **2** — **слой потенциал-определяющих ионов**, **3** — **адсорбционный слой**, **4** — **диффузный слой**, **5** — **слой противоионов**, **6** — **двойной электрический слой**

В мицелле на границе раздела фаз формируется **двойной электрический слой (ДЭС)**, который состоит из **адсорбционного и диффузного** слоев. Образуется он двумя способами: адсорбционным путем и путем поверхностной диссоциации.

Для плазмы крови и других биологических жидкостей можно записать строение *мицеллы* раствора карбоната Ca^{2+} исходя из реакции:



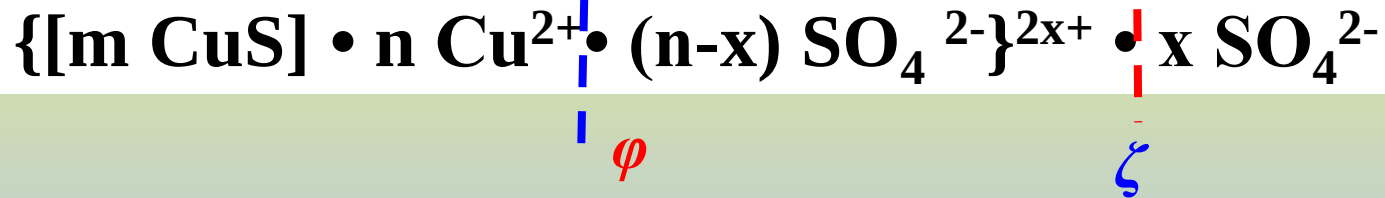
Угольная кислота в плазме крови существует в виде ионов: H^+ и HCO_3^- , тогда *мицелла* будет иметь вид:



В мицелле существует 2 скачка потенциала:

1) φ - электротермодинамический –
 $\varphi \sim 1 \text{ В.}$

2) ζ (*дзетта*) - электрокинетический –
 $\zeta = 0,1 \text{ В}$



Состояние гранулы, когда все ионы диффузного слоя переходят в адсорбционный и $\zeta = 0$ - называется **изоэлектрическим.**

Устойчивость коллоидных растворов:

I. Седиментационная (кинетическая) устойчивость -

Критерии:

- 1. броуновское движение;*
- 2. степень дисперсности;*
- 3. вязкость дисперсионной среды* (чем , тем  уст-сть);
- 4. температура* (чем , тем  уст-сть).

II. Агрегативная устойчивость –

способность системы противостоять слипанию частиц дисперсной фазы.

Критерии:

- 1. ионная оболочка*, т.е. наличие двойного электрического слоя; *ДЭС* = адсорбционный + диффузный слой
- 2. сольватная (гидратная) оболочка* растворителя (чем $\uparrow$, тем $\uparrow$ уст-сть);
- 3. величина ζ – потенциала гранулы* (чем $> \zeta$, тем $<$ вероятность слипания и тем $>$ уст-сть)
- 4. температура.*

Основные факторы устойчивости коллоидных растворов

1. Величина ζ -потенциала

*2. Величина электродинамического
потенциала (φ)*

3. Толщина диффузного слоя

4. Величина заряда гранулы

Строение ДЭС

1. ДЭС образован **потенциалопределяющими** ионами **(ПОИ)**, находящимися **на поверхности кристалла** и эквивалентным количеством **противоионов (ПИ), находящихся в дисперсионной среде.**
2. **ПОИ** прочно связаны с кристаллом **хемосорбционными** силами и **равномерно** распределены по ее поверхности, **придавая ей свой заряд.**
3. Слой ПИ имеет сложное строение и состоит из двух частей: **адсорбционного** слоя (АС) и **диффузного** слоя (ДС).

4. **Адсорбционный слой** примыкает к заряженной поверхности твердой частицы и имеет толщину **d** . **ПИ**, находящиеся в адсорбционном слое, называются **ПИ адсорбционного слоя**. Они **прочно** связаны с **твердой частицей**, перемещаясь вместе с ней и образуя **коллоидную частицу**. **ПИ** распределены в слое равномерно, поэтому падение потенциала происходит линейно и равно **Φ_d** .
5. Диффузный слой имеет толщину **δ** , его образуют те **ПИ**, которые находятся от поверхности кристалла на расстоянии больше **d** , но меньше **δ** . Эти **ПИ** связаны с кристаллом менее прочно, поэтому при его движении они отрываются. **ПИ** распределены в диффузном слое неравномерно, поэтому падение потенциала происходит нелинейно и равно **Φ_δ** .

6. Полное падение потенциала в ДЭС называется **термодинамическим потенциалом φ^0** :

$$\varphi^0 = \varphi_d + \varphi_\delta$$

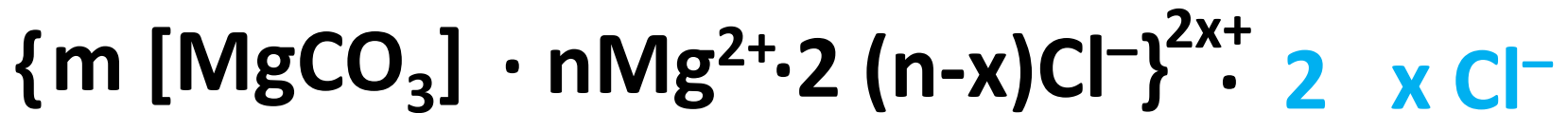
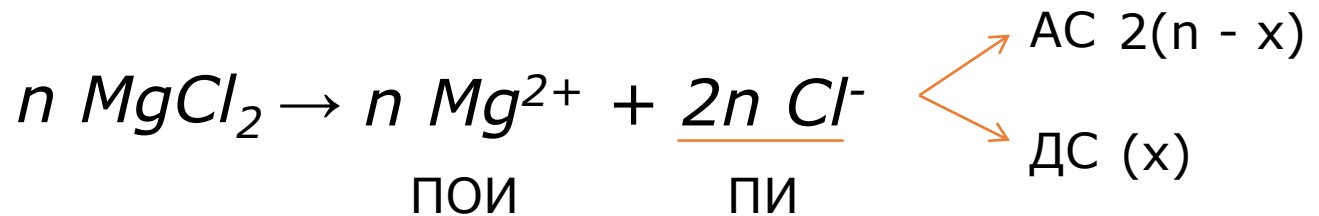
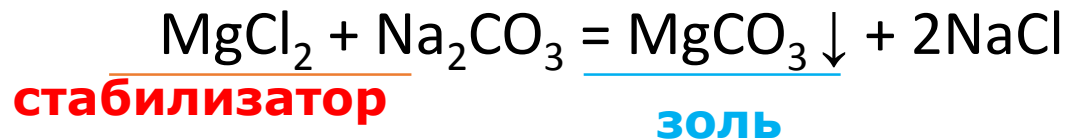
Таким образом, в ДЭС происходит полная компенсация зарядов твердой поверхности и противоионов и на **границе ДЭС потенциал** равен **0**.

7. **При движении** коллоидной частицы **ДЭС разрывается**. Место разрыва называется **границей скольжения**.

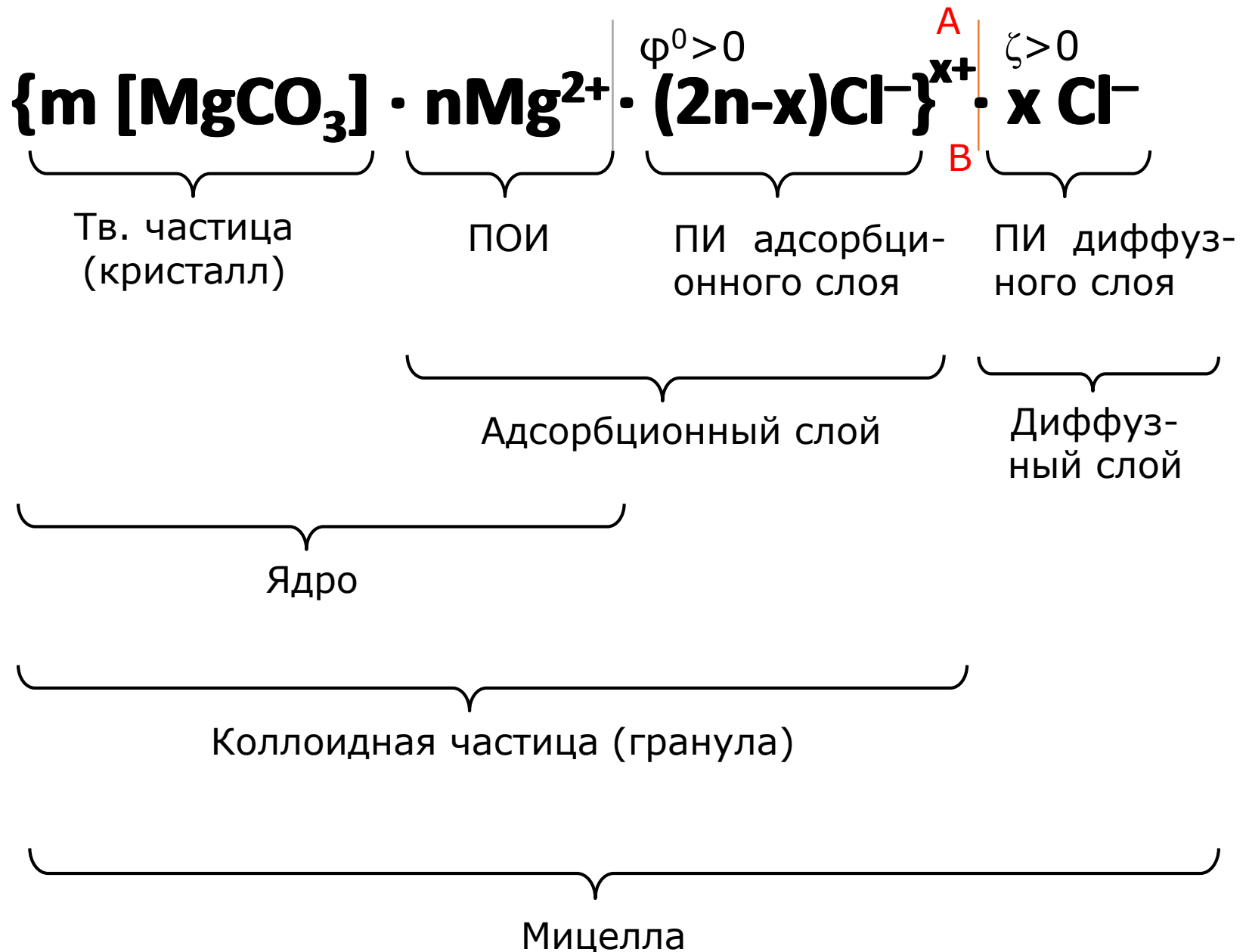
8. На границе скольжения возникает потенциал, который называют **электрокинетическим потенциалом** или **дзета-потенциалом ζ** .

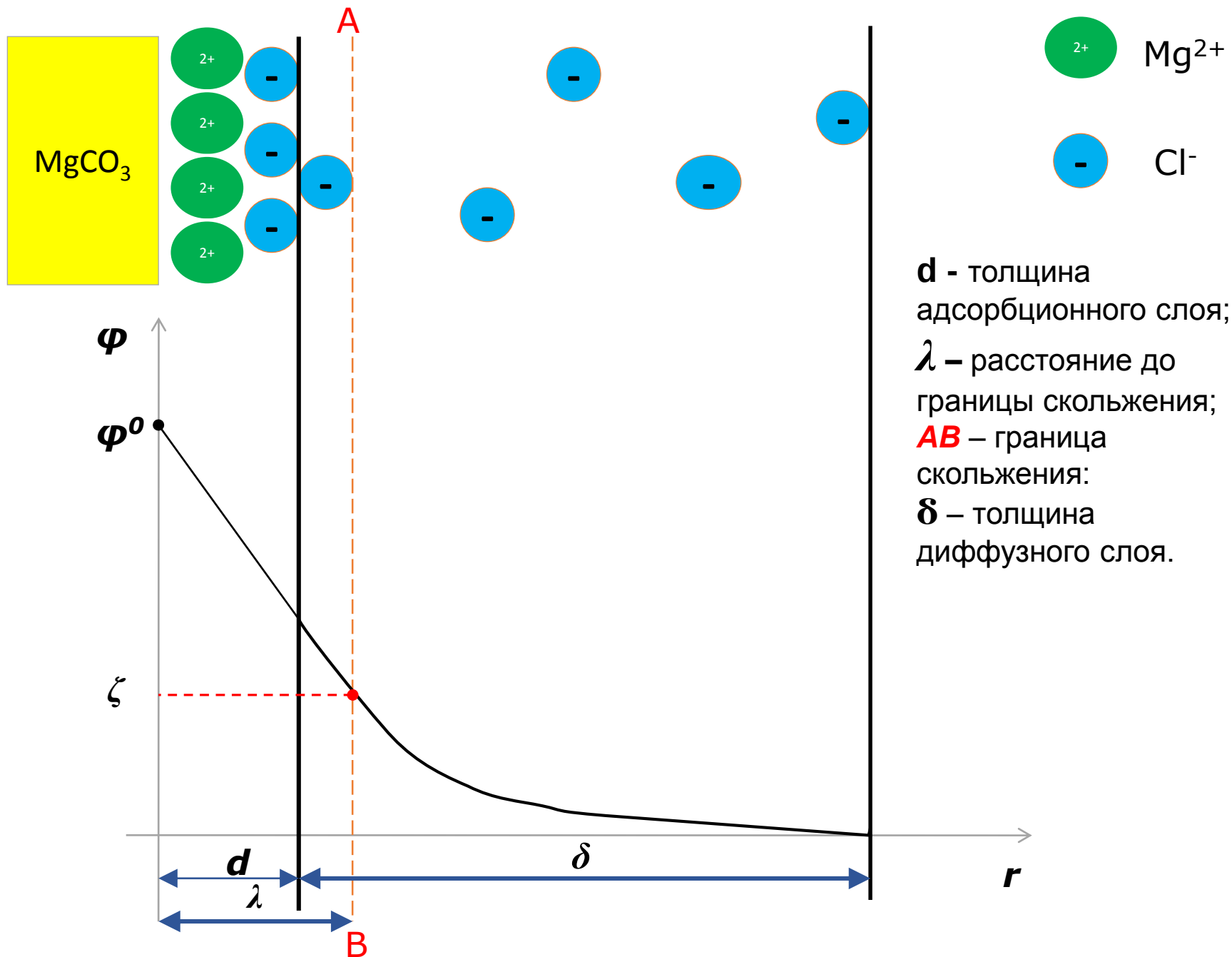
Строение мицеллы лиофобного золя

Написать формулу мицеллы золя карбоната бария, стабилизированного хлоридом магния:



$$n \cdot (2+) + 2n \cdot (-) + (-x) \cdot (-) = +2n - 2n + x$$





Виды электролитов

По отношению к кристаллу мицеллы электролиты могут быть:

✓ индифферентными

✓ неиндифферентными

Индифферентные электролиты («безразличные»)

- это электролиты, ионы которых:

❑ **не могут достроить** кристаллическую решетку твердой частицы (т.е. не содержат ионы, образующие кристалл)

По этой причине ионы этих электролитов:

- **не могут быть потенциалопределяющими,**
- а значит **не могут поменять** термодинамический потенциал поверхности φ^0 .

Неиндифферентные электролиты («небезразличные»)

- это электролиты, ионы которых:

- **могут достроить** кристаллическую решетку твердой частицы (т.е. содержат ионы, образующие кристалл);

Поэтому ионы этих электролитов:

- **могут быть потенциалопределяющими,**
- а значит **могут изменить** термодинамический потенциал поверхности φ^0 .

ЗАДАЧА Определить вид следующих электролитов по отношению к мицелле:



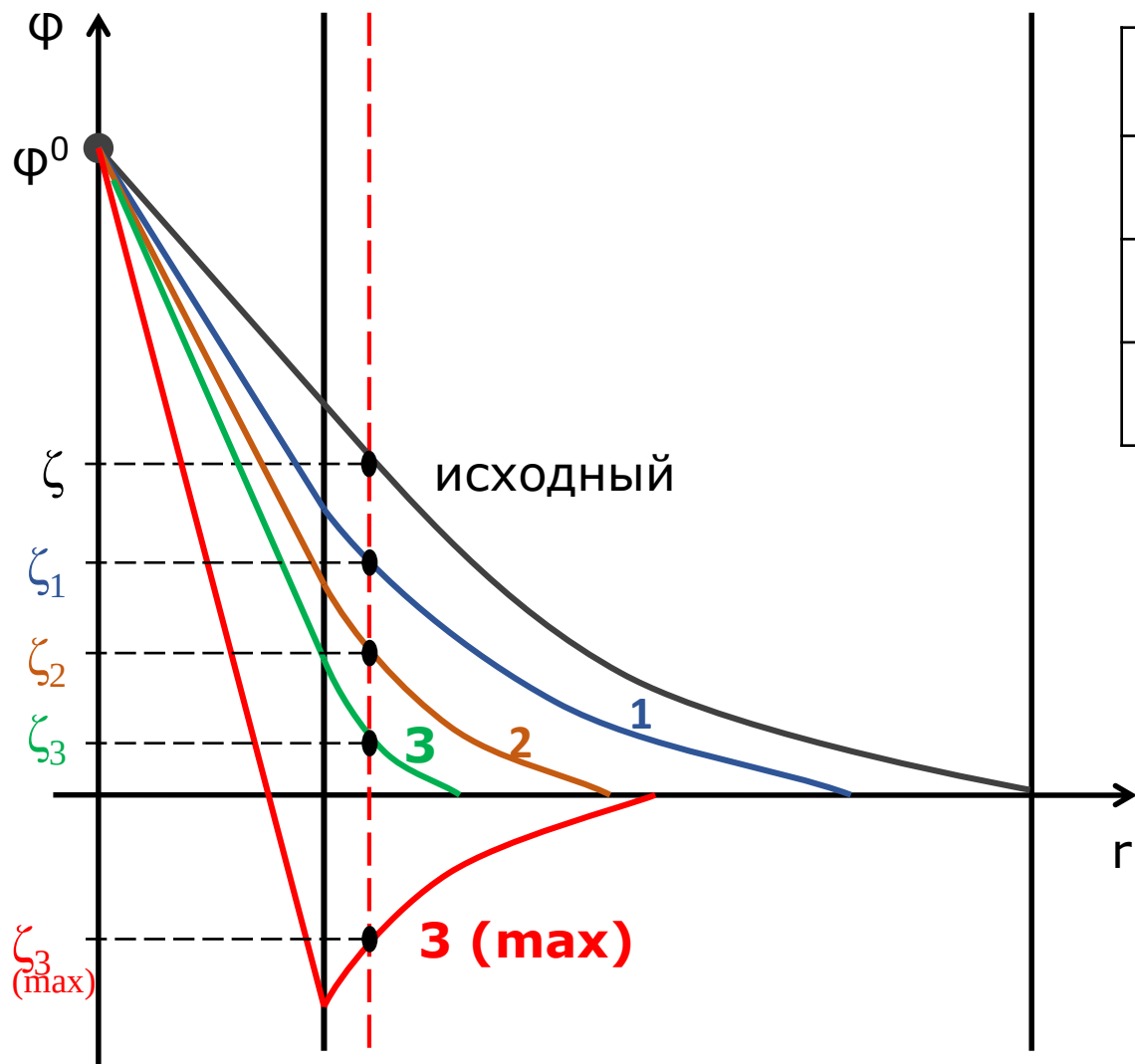
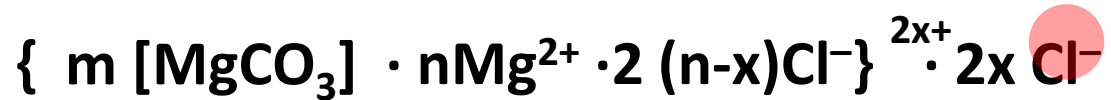
Электролит	Тип электролита	Объяснение
MgCl_2	Н	Содержит Mg^{2+}
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Н	Содержит Mg^{2+}
Na_2CO_3	Н	Содержит CO_3^{2-}
K_2CO_3	Н	Содержит CO_3^{2-}
AgF	И	Не содержит Mg^{2+} и CO_3^{2-}
CuCl_2	И	Не содержит Mg^{2+} и CO_3^{2-}
K_2SO_4	И	Не содержит Mg^{2+} и CO_3^{2-}
Na_3PO_4	И	Не содержит Mg^{2+} и CO_3^{2-}

Влияние электролитов на ζ - потенциал

1. Влияние индифферентных электролитов

- добавление индифферентного электролита **не изменяет ϕ^0**
- добавление индифферентного электролита приводит к сжатию ДЭС, т.е. **уменьшению ζ -потенциала;**

- сжимает ДЭС тот ион электролита, у которого знак такой же как у **противоиона** мицеллы. Этот ион называется **ионом-конкурентом**;
- чем **больше** заряд иона-конкурента, тем **сильнее** он сжимает ДЭС;
- ион-конкурент **с зарядом 3 и более** и добавленный в **большом** количестве, **вызывает перезарядку** коллоидной **частицы** (адсорбционную перезарядку):
изменяет ζ – потенциал, при неизменном φ^0



№	Эл-т	Ион-конкурент
1	CuCl_2	Cl^-
2	K_2SO_4	SO_4^{2-}
3	Na_3PO_4	PO_4^{3-}

В случае 3 (max) изменился знак ζ -потенциала (произошла перезарядка коллоидной частицы).

2. Влияние неиндифферентных электролитов

- добавление неиндифферентного электролита **изменяет φ^0** ;
- Добавление неиндифферентного электролита приводит к сжатию ДЭС, т.е. **уменьшению ζ -потенциала**;

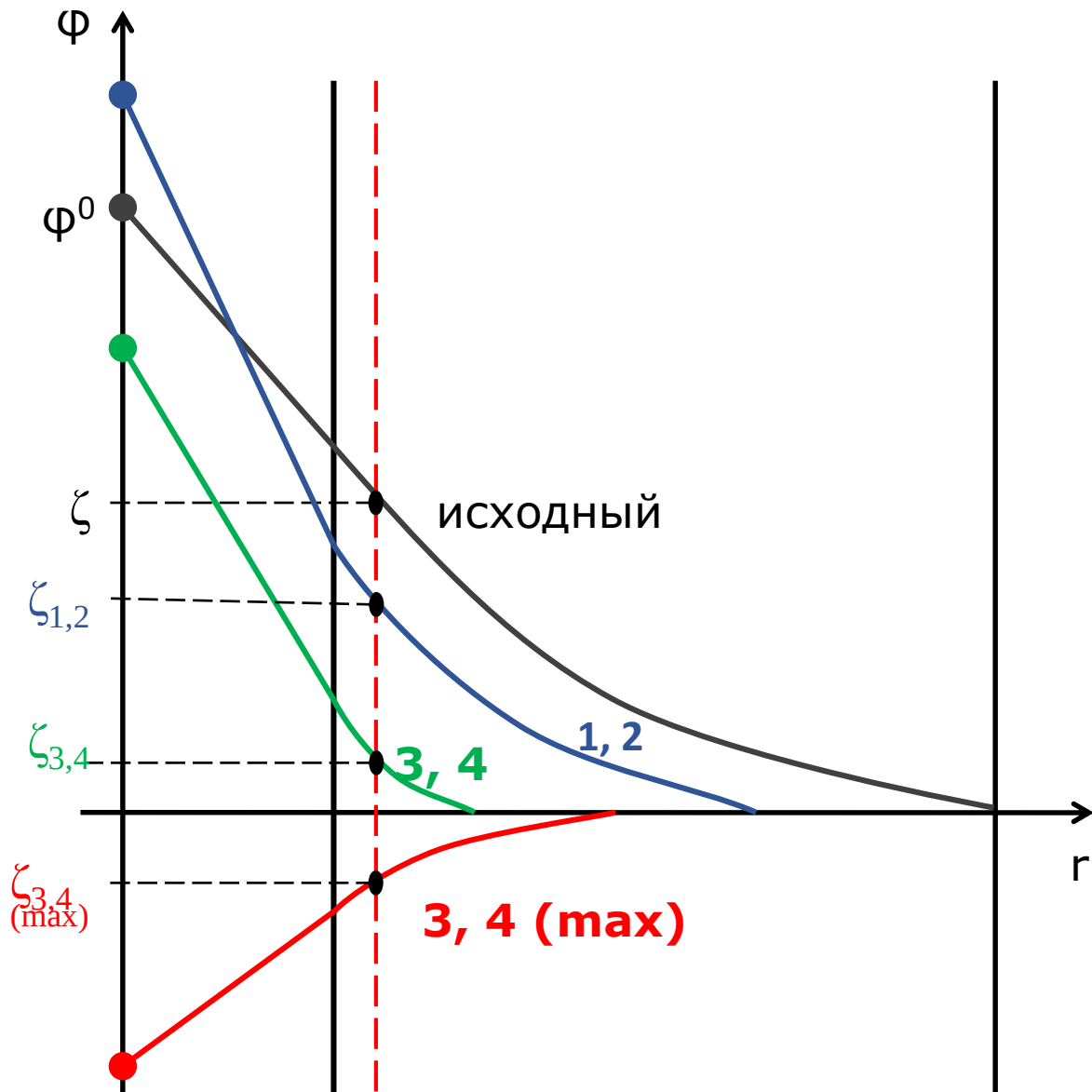
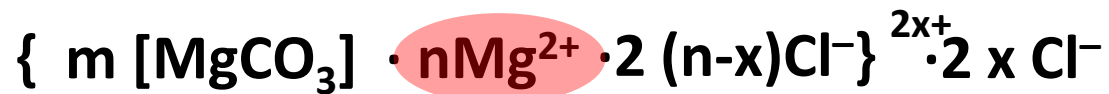
Неиндифферентный электролит

тот, который образовал ДЭС
(стабилизатор)

- ✓ повышает φ^0
- ✓ при добавлении в большом количестве снижает ζ -потенциал вплоть до 0

тот, который был **в недостатке** или имеет ПОИ противоположного знака

- ✓ понижает φ^0
- ✓ при добавлении в **большом** количестве вызывает **перезарядку поверхности частицы – химическую перезарядку** (меняется знак φ^0 и ζ -потенциал на противоположный)



№	Эл-т
1	MgCl_2
2	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
3	Na_2CO_3
4	K_2CO_3

В случае 3, 4 (max) изменились знаки потенциалов φ^0 и ζ (произошла перезарядка поверхности частицы).

Коллоидный раствор получен в результате реакции обмена при смешении равных объемов растворов А и В разных концентраций.

1. Напишите и объясните формулу мицеллы золя и схему ее строения.
2. Определите, какой из двух электролитов будет иметь меньший порог коагуляции.
3. К какому электроду будут передвигаться гранула в электрическом поле

№ п/п	<i>Раствор А</i>	<i>Раствор В</i>	<i>Электролиты</i>
1	0,003M AgNO ₃	0,002H HI	AlCl ₃ , K ₃ PO ₄
2	0,01H AgNO ₃	0,002M HI	MgCl ₂ , K ₂ SO ₄
3	0,003M AgNO ₃	0,01H H ₂ S	Ca(NO ₃) ₂ , Na ₂ SO ₄
4	0,005H AgNO ₃	0,001H KI	Ba(NO ₃) ₂ , K ₂ SO ₄
5	0,008H AgNO ₃	0,004H HBr	, Na ₂ SO ₄ , AlCl ₃
6	0,004H AgNO ₃	0,008H HBr	Ba(NO ₃) ₂ , K ₂ SO ₄
7	0,0007H AgNO ₃	0,0001H KBr	Ca(NO ₃) ₂ , K ₂ SO ₄
8	0,0001H AgNO ₃	0,0008H KI	AlCl ₃ , K ₂ SO ₄
9	0,001H AuOH	0,003H HBr	MgCl ₂ , K ₂ SO ₄
10	0,09H Ba(OH) ₂	0,03M H ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄ , BaCl ₂
11	0,002M H ₂ S	0,0001H Bi(OH) ₃	Ba(NO ₃) ₂ , K ₂ SO ₄
12	0,001H H ₃ PO ₄	0,002H Bi(OH) ₃	K ₂ SO ₄ , BaCl ₂
13	0,005H H ₂ SO ₄	0,003H Ba(OH) ₂	AlCl ₃ , KCl
14	0,005H H ₃ AsO ₃	0,003H H ₂ S	BaCl ₂ , K ₂ SO ₄
15	0,003H H ₃ AsO ₃	0,0025M H ₂ S	BaCl ₂ , K ₂ SO ₄

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

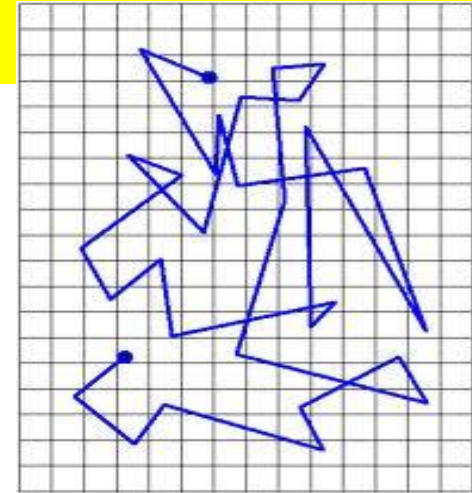
Броуновское движение

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



Броуновское движение

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

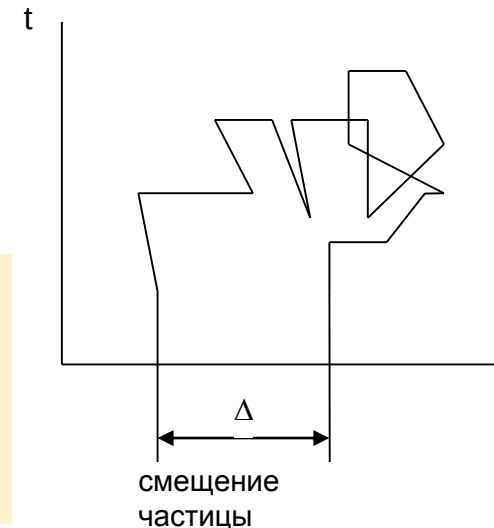


Средняя квадратичная величина всех смещений без учета направления движения равна:

n - число смещений (число отрезков ломаной линии);

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

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(D)
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:

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

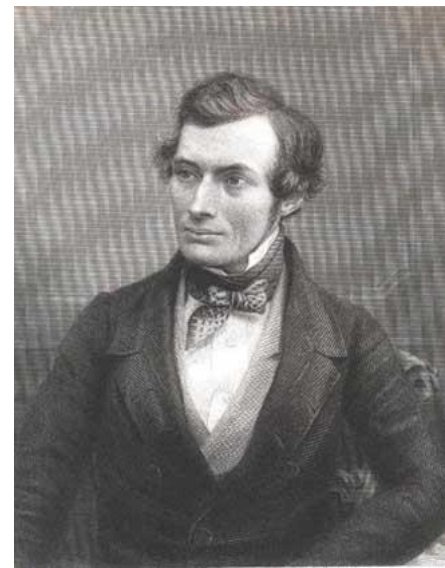
Оседают сначала более крупные частицы, затем – мельче, при этом частицы укладываются слоями. Оседанию препятствует броуновское движение и диффузия. **Установившееся состояние называют седиментационно-диффузионным равновесием.**

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

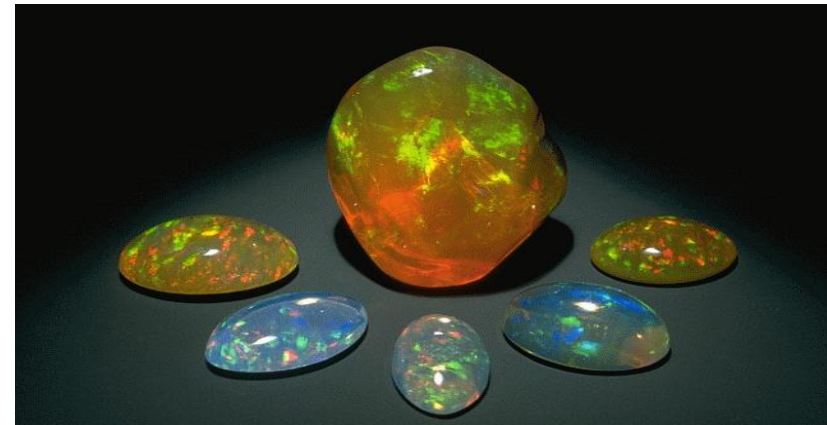
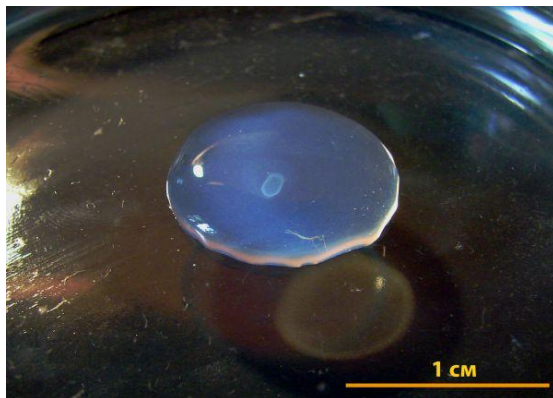
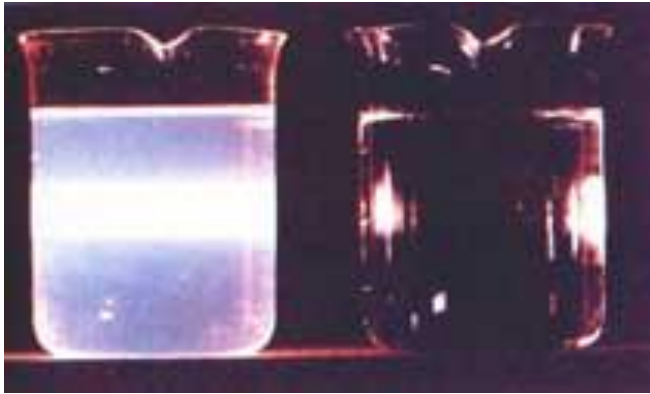
Скорость седиментации частиц в ультрацентрифуге рассчитывают по уравнению Стокса заменяя в нем g на $\omega^2 x$:

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

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

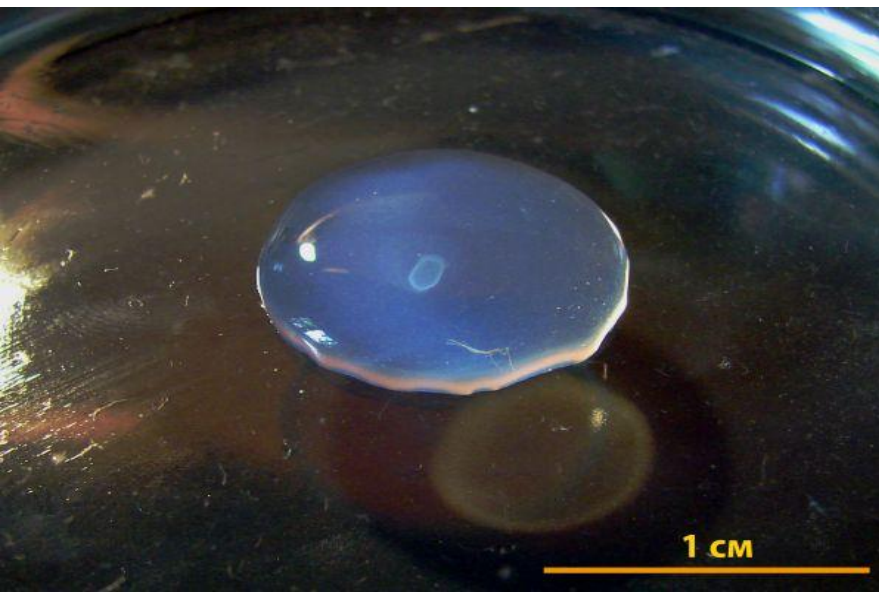
Ультрацентрифуги используются для изучения коллоидных систем: определяют размеры, формы частиц, а также препаративного разделения и выделения фракций с различными свойствами.

Оптические свойства дисперсных систем



Рассеяние света

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

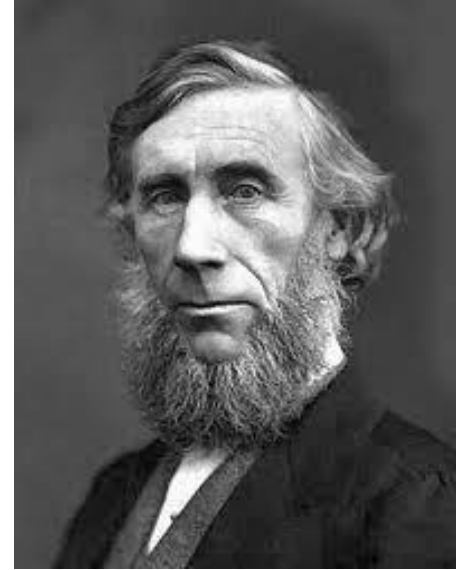


Рассеяние света

Фарадей



Тиндаль



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

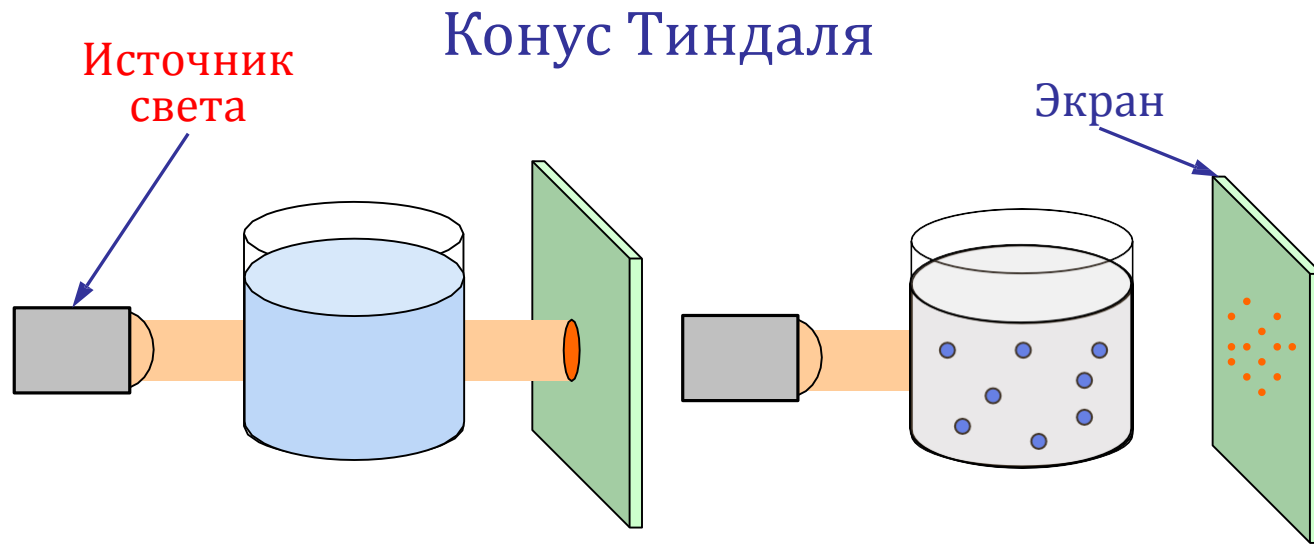
Это явление наблюдал Фарадей (1857) при исследовании золя золота. Описано явление Тиндалем в 1868 году.

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.

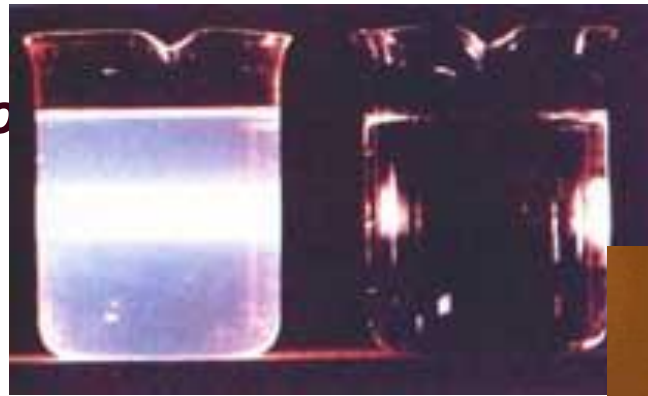
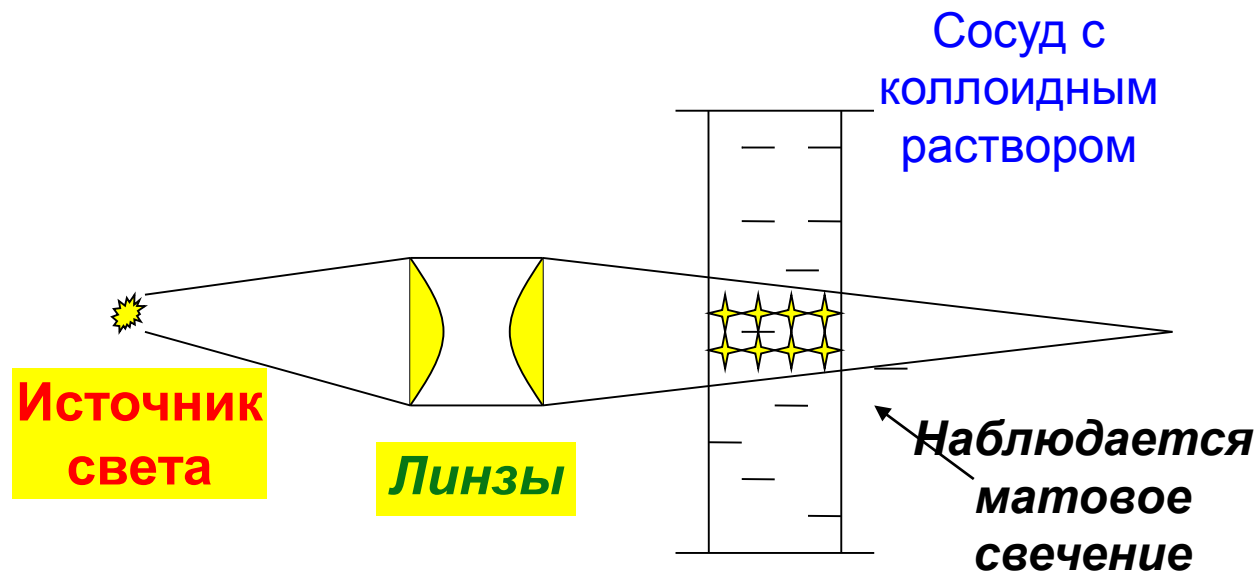
Истинный раствор

Коллоидный раствор



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 .

Уравнение Рэллея

Теория светорассеяния была разработана **Рэлеем (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;

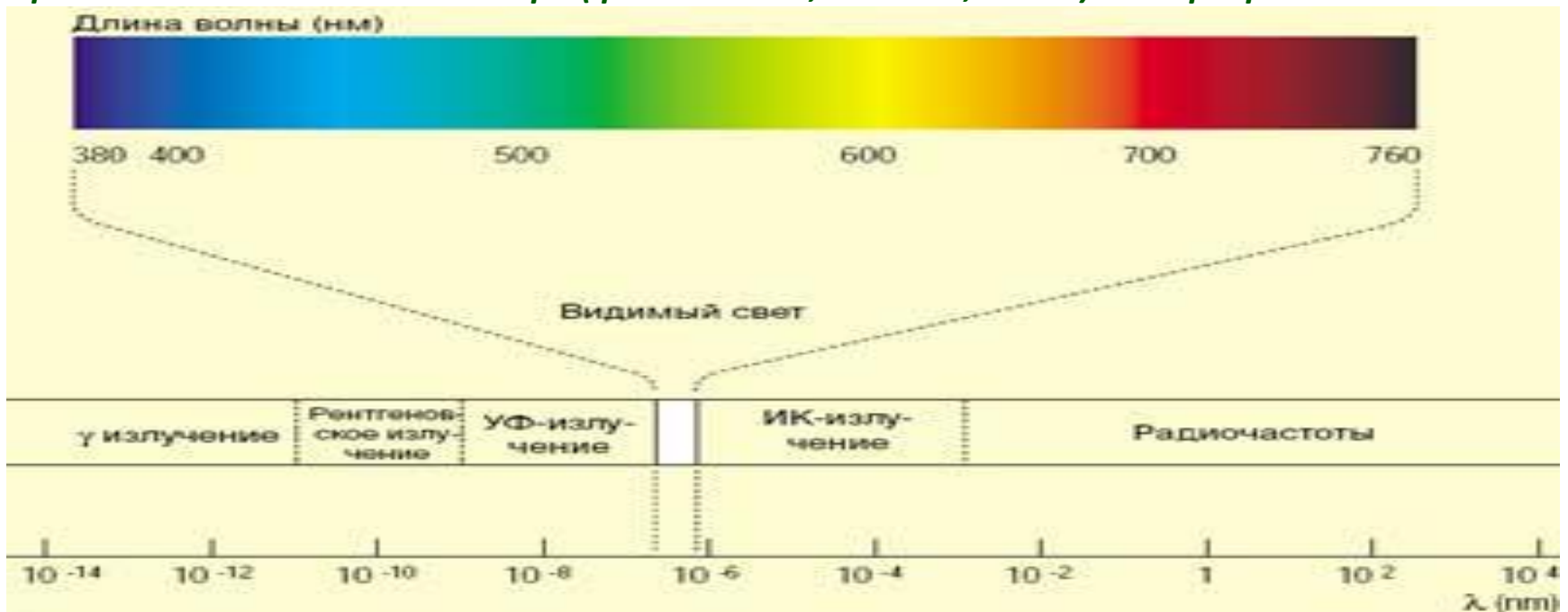
ν - концентрация в частицах (число частиц в единице объема);

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) – непрозрачны.

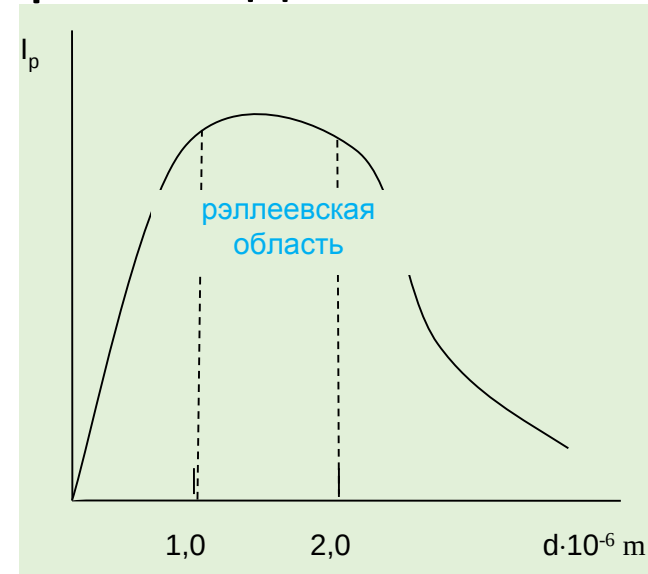


Из уравнения Рэллея следуют выводы:

3. Максимальное светорассеяние происходит в системах с размером частиц

$r < (2-4) \cdot 10^{-8} \text{ м}$, 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 v ;
- если известна концентрация (v), определить радиус (r) и объем (V) частицы.

Оптические методы исследования дисперсных систем. Ультрамикроскопия

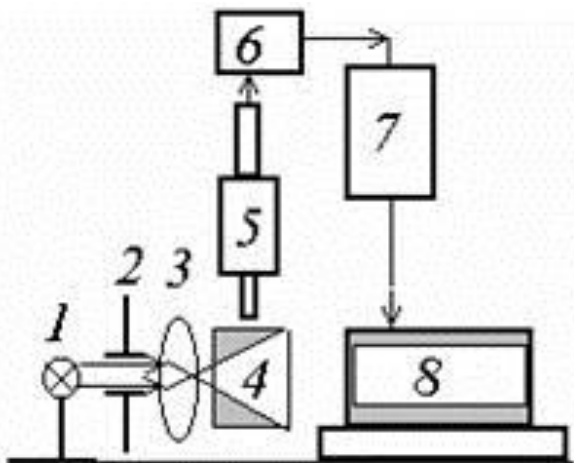
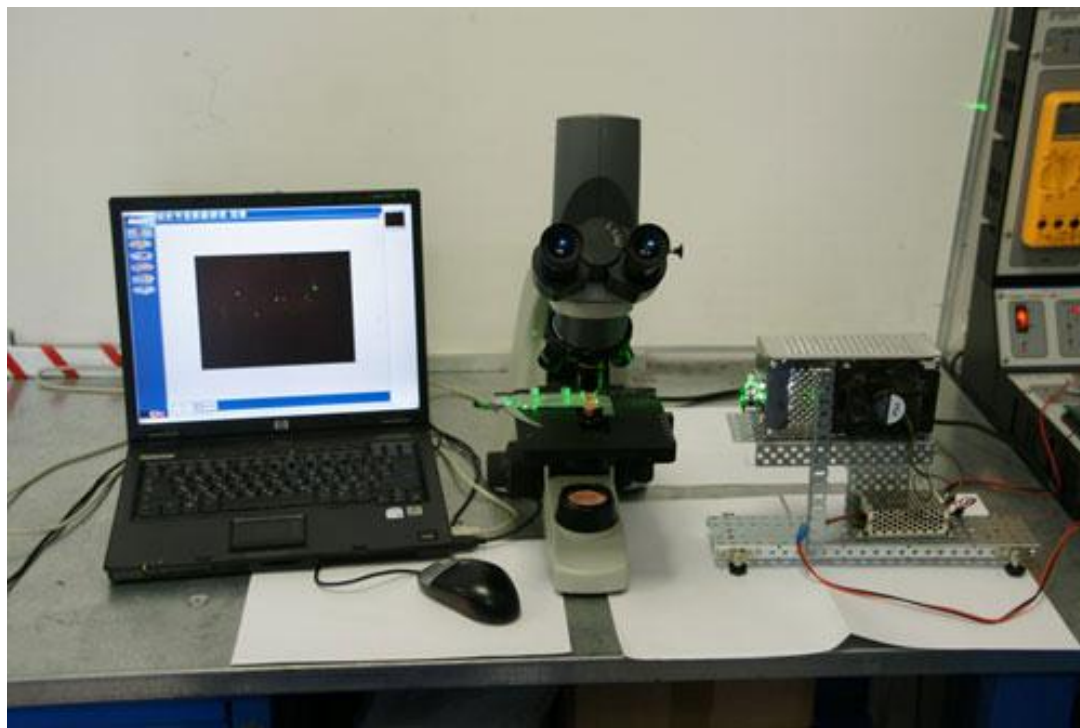


Схема ультрамикроскопа: 1- лампа, 2- конденсор, 3- линза, 4- кювета с золев, 5- оптический микроскоп, 6- фотоприемник, 7- фотоумножитель, 8 -ЭВМ

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:

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

$$m_{\text{ч-цы}} = \frac{C \cdot V}{n} \qquad r = \sqrt[3]{\frac{3CV}{4\pi n d}}$$

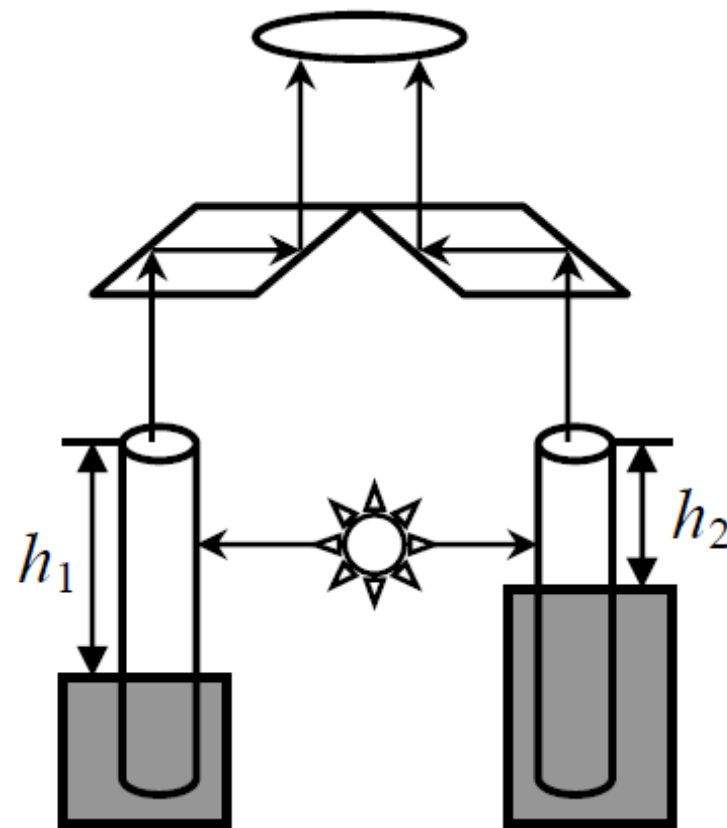
Нефелометрия

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:

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

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



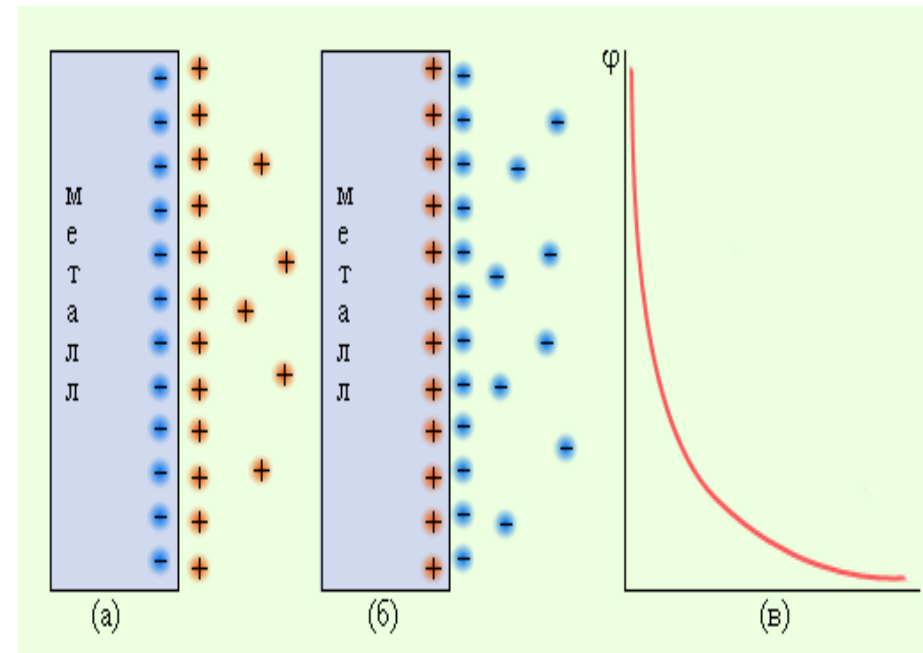
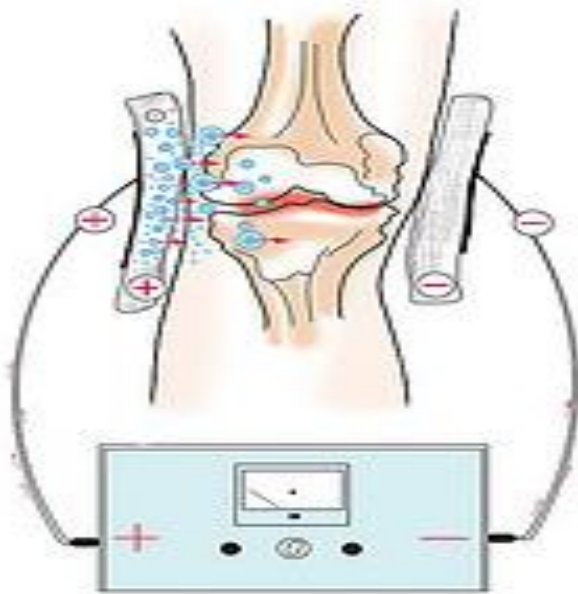
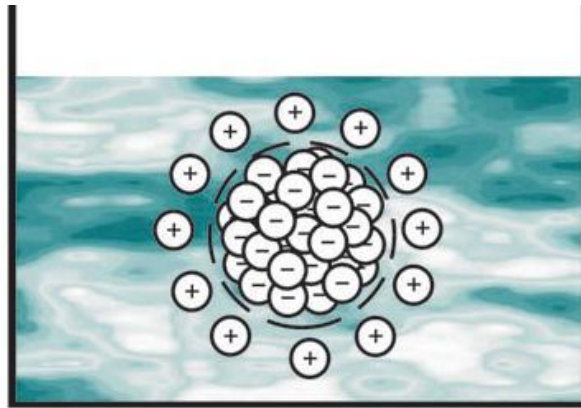
Световая и электронная микроскопия

Световой микроскоп использует источник света, электронный микроскоп имеет пучки электронов фокусируются магнитными линзами.

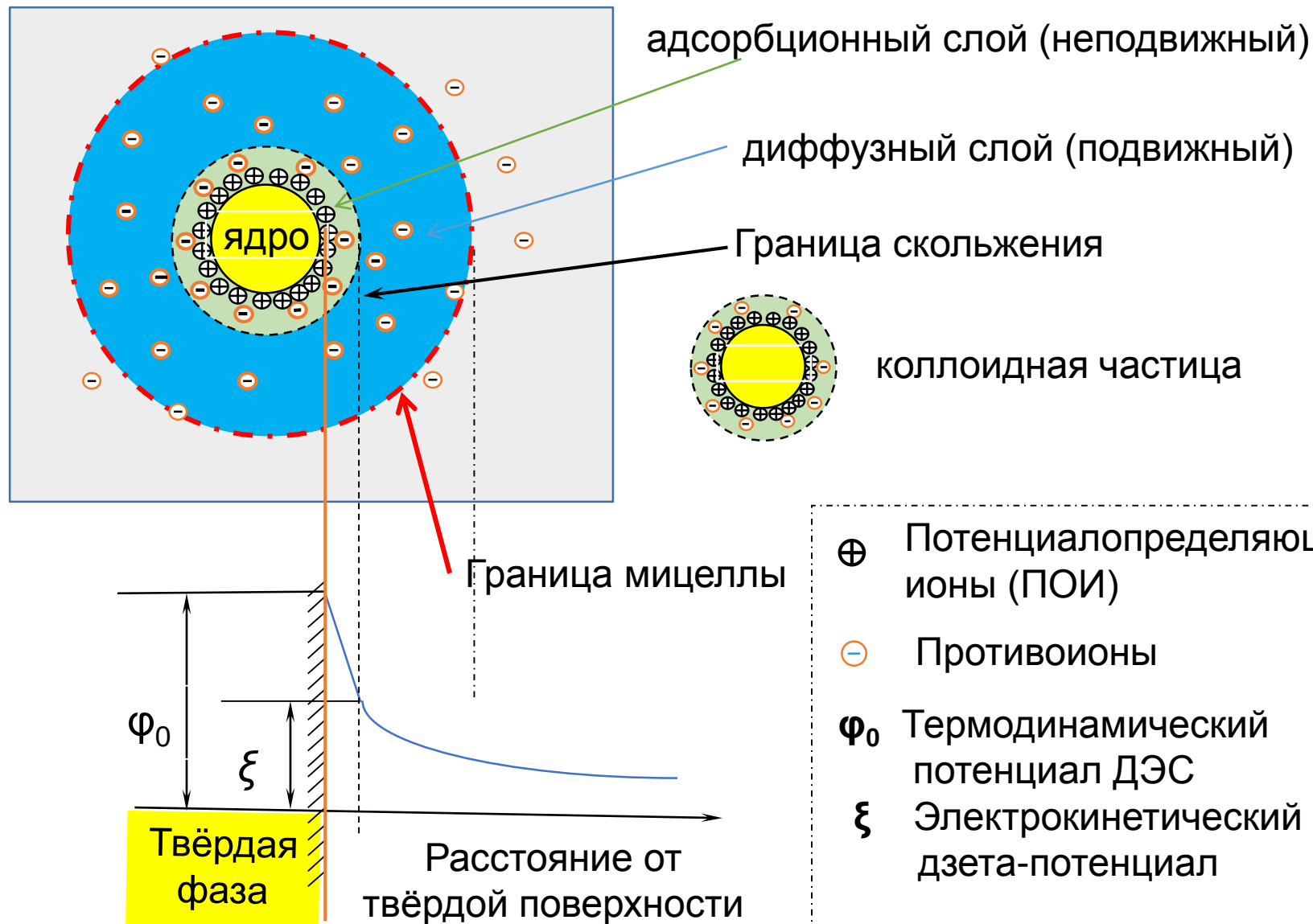
Разрешающая способность электронного микроскопа в 10 000 раз выше и поэтому гораздо более четко видны, например внутриклеточные структуры.



Электрические свойства дисперсных систем



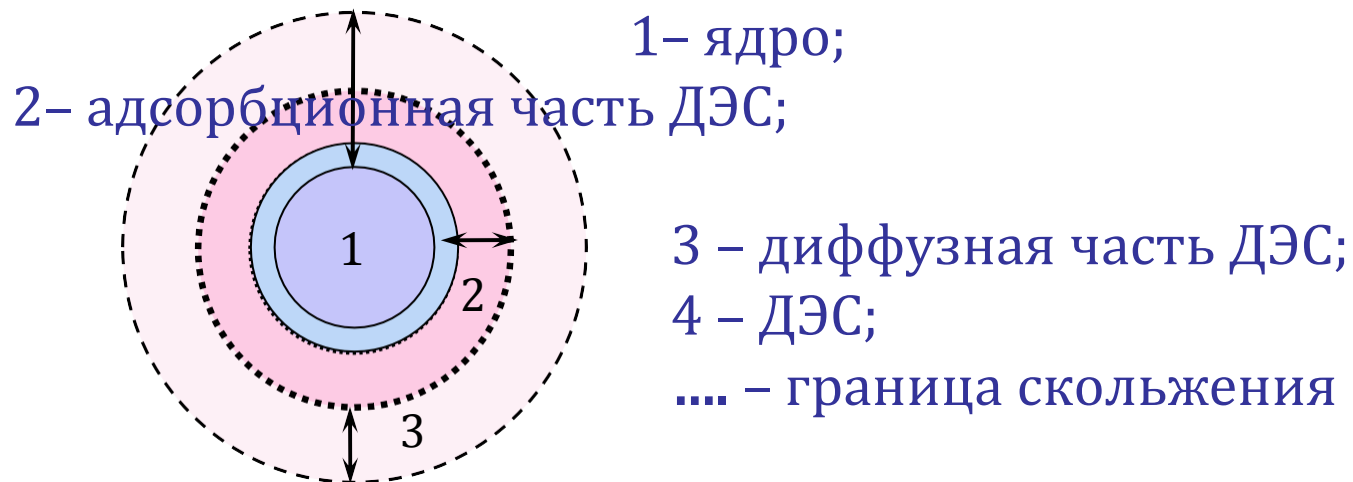
Строение мицеллы и ДЭС коллоидной частицы



ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Электрокинетическими явлениями называют перемещение одной фазы относительно другой в электрическом поле и возникновение разности потенциалов на межфазной границе.

4



Строение коллоидной мицеллы



Эмпирическое правило Пескова и Фаянса: на поверхности кристаллического твердого тела из раствора электролита специфически адсорбируется ион, который способен достраивать его кристаллическую решетку или может образовывать с одним из ионов, входящим в состав кристалла, малорастворимое соединение.

Если реакция проводится в избытке **иодида калия**

*ядро будет адсорбировать **ионы йода**
при избытке **нитрата серебра**
ядро адсорбирует **ионы серебра***

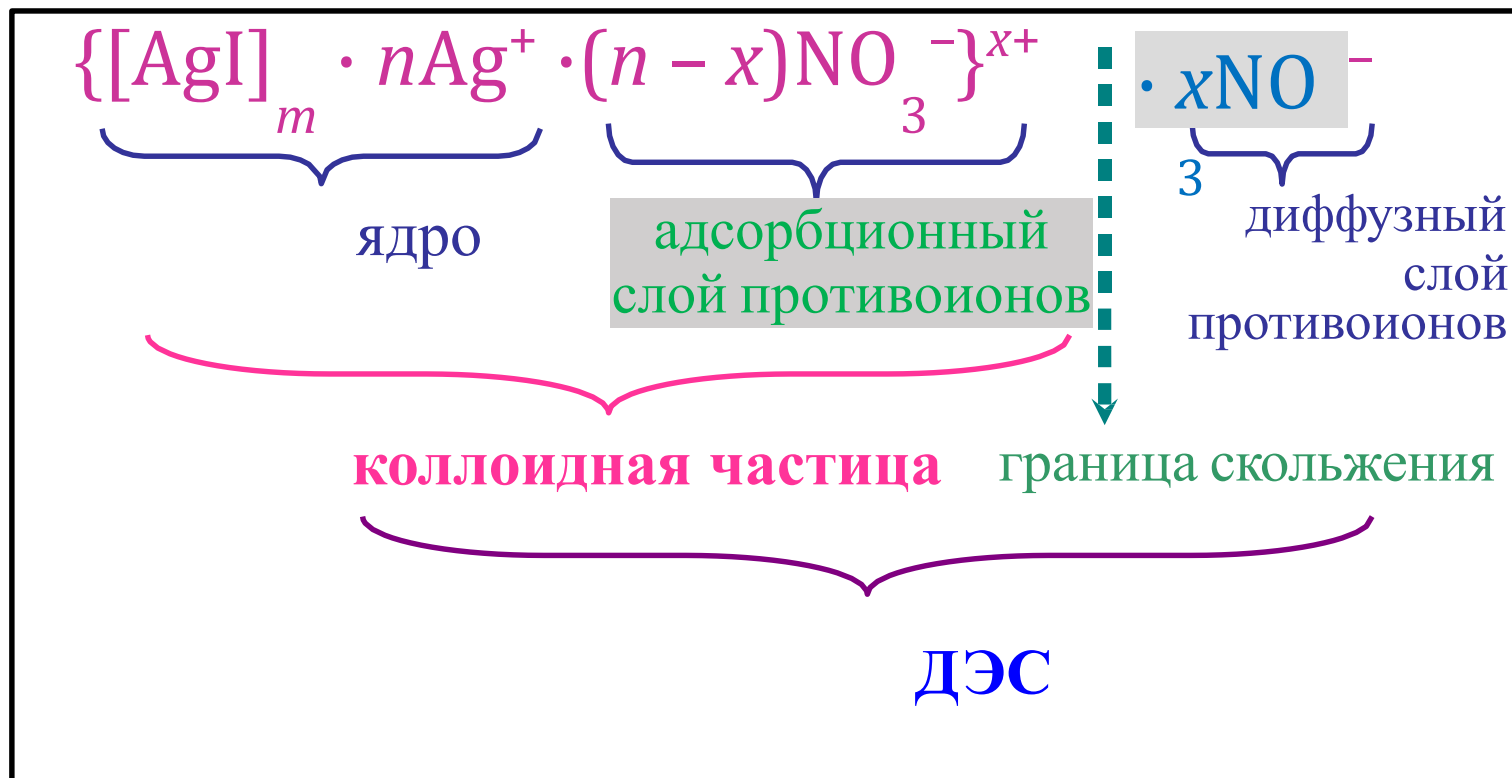
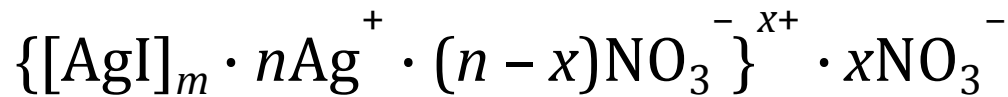
В результате этого микрокристалл приобретает **отрицательный** либо **положительный** заряд:

- ✓ ионы, сообщаящие ему этот заряд, называются **потенциалопределяющими**,
- ✓ Заряженный кристалл – **ядро мицеллы**.
- ✓ Заряженное ядро притягивает из раствора ионы с противоположным зарядом – **противоионы**.
- ✓ Часть противоионов адсорбируется на поверхности ядра, образуя *адсорбционный слой противоионов*.
- ✓ Ядро вместе с адсорбированными на нем противоионами называют *коллоидной частицей*.
- ✓ Остальные противоионы, число которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют *диффузный слой противоионов*.

Мицелла золя иодида серебра, полученного в избытке нитрата серебра:

потенциалопределяющие ионы – ионы Ag^+

противоионы – анионы NO_3^- :

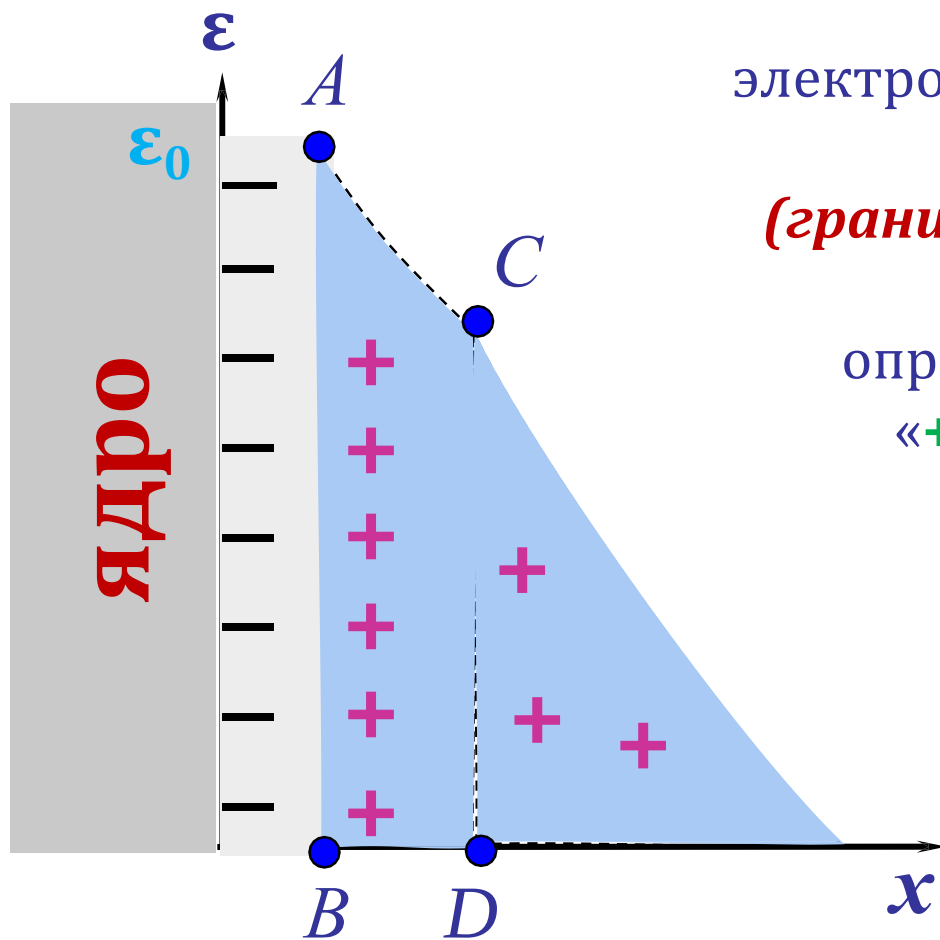


Образование двойного электрического слоя

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).



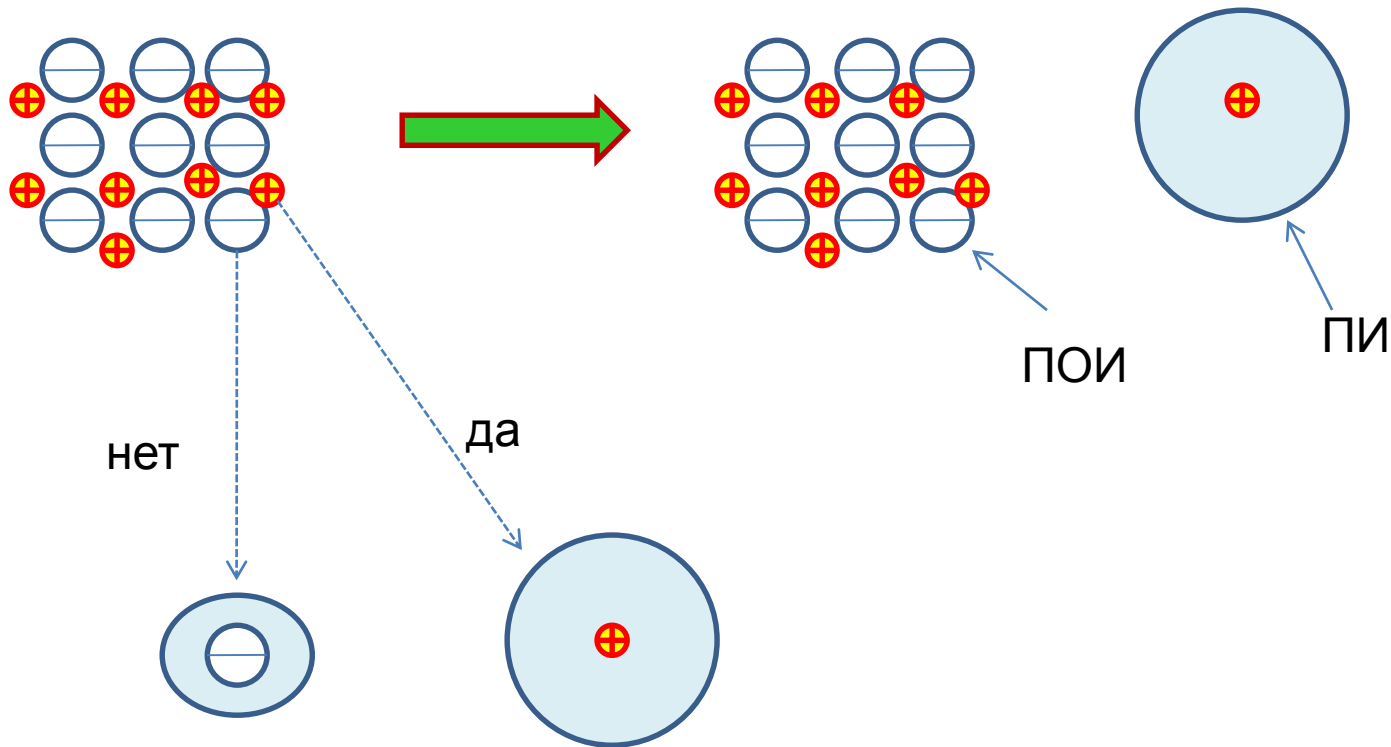
AB – межфазный ε -потенциал; CD – электрокинетический ζ -дзета-потенциал
(граница скольжения);
 «-» – потенциал-определяющие ионы;
 «+» – противоионы.

Изменение потенциала в двойном электрическом слое коллоидной мицеллы

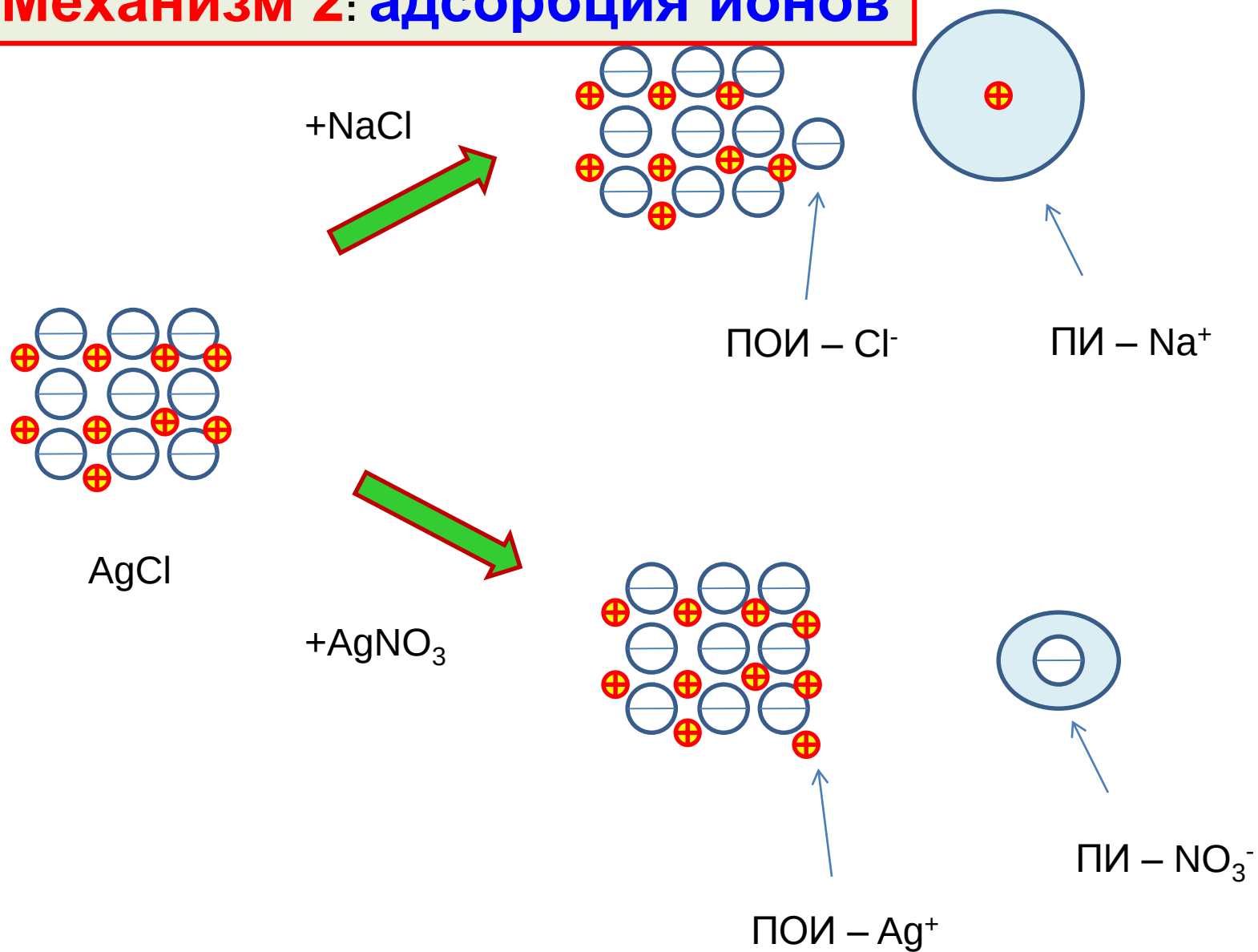
Электрические свойства дисперсных систем. Электрокинетические явления

Двойной электрический слой (ДЭС), его формирование

Механизм 1: поверхностная диссоциация (ионизация)



Механизм 2: адсорбция ионов



Механизм 3: ориентация полярных молекул

Если вещества, составляющие фазы системы, не способны обмениваться зарядами, то ДЭС может образоваться благодаря ориентированию полярных молекул соприкасающихся фаз в результате их (фаз) взаимодействия.

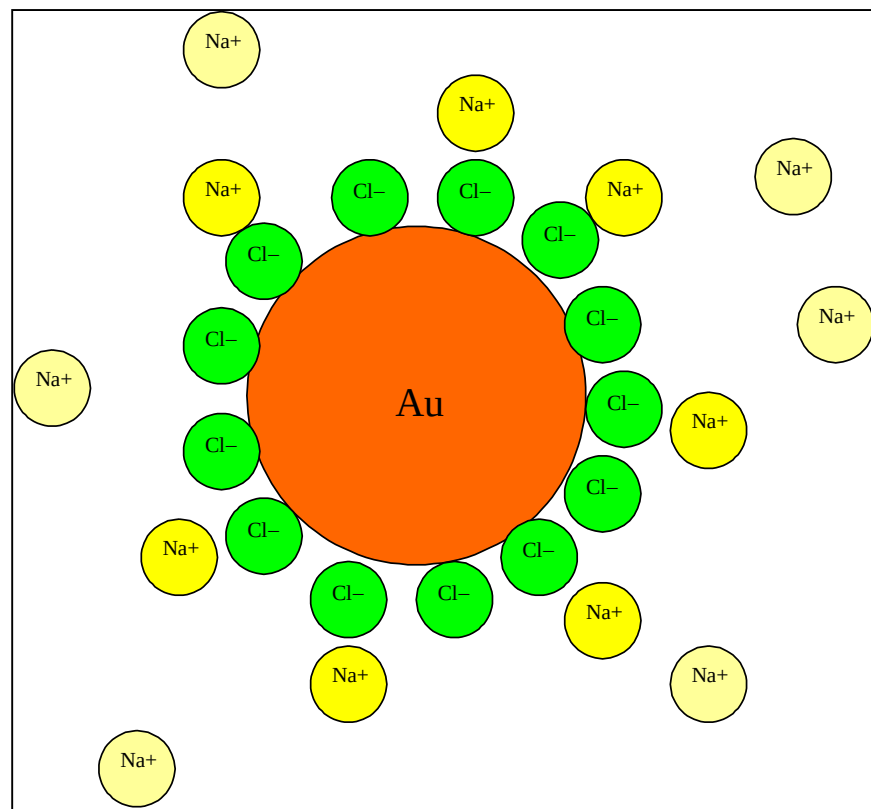
Правило Кёна: *из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость.*

Модели (теории) строения ДЭС

- 1) ***Гельмгольца-Перрена*** (концентрированные растворы)
- 2) ***Гуи-Чэпмена*** (разбавленные растворы)
- 3) ***Штерна*** (растворы средних концентраций)

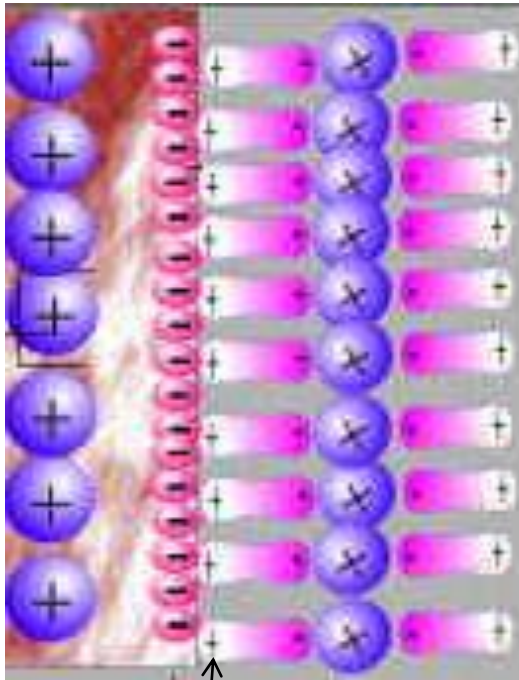
Образование двойного электрического слоя

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 3-й вариант.



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

Ионы
метал
ла

жирная
кислота

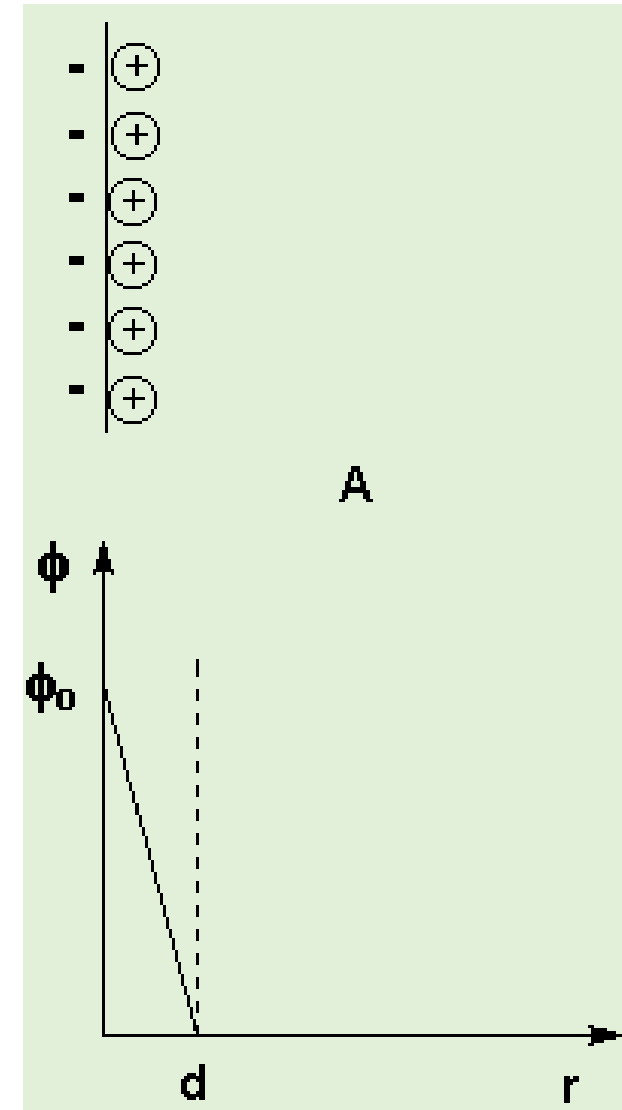
Твердая поверхность

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.

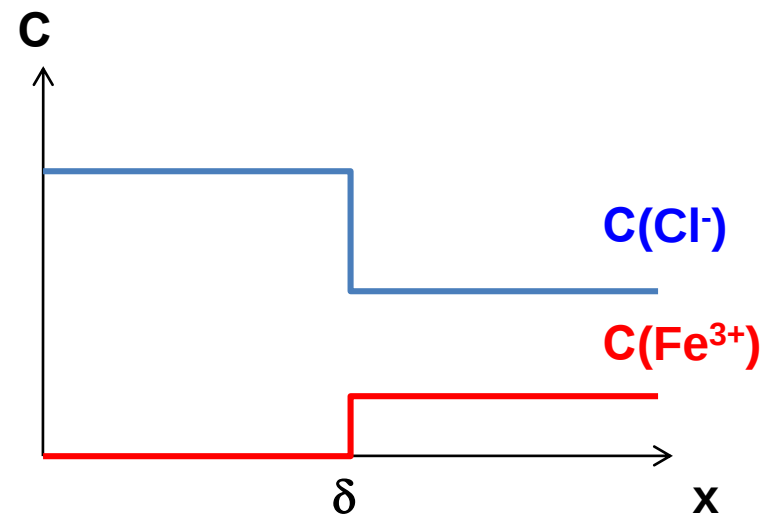
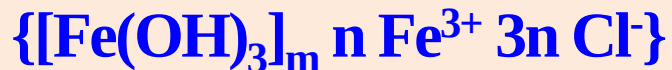
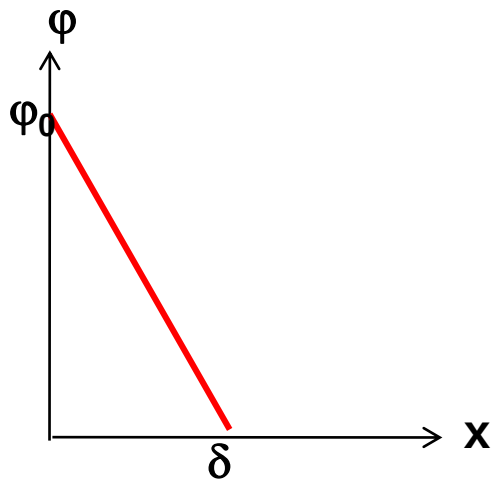
Первой теорией строения ДЭС была теория Гельмгольца: ДЭС состоит из двух плоских зарядов, расположенных на молекулярном расстоянии один от другого и взаимодействующих между собой только за счет электростатических сил притяжения.



Теория Гельмгольца-Перрена

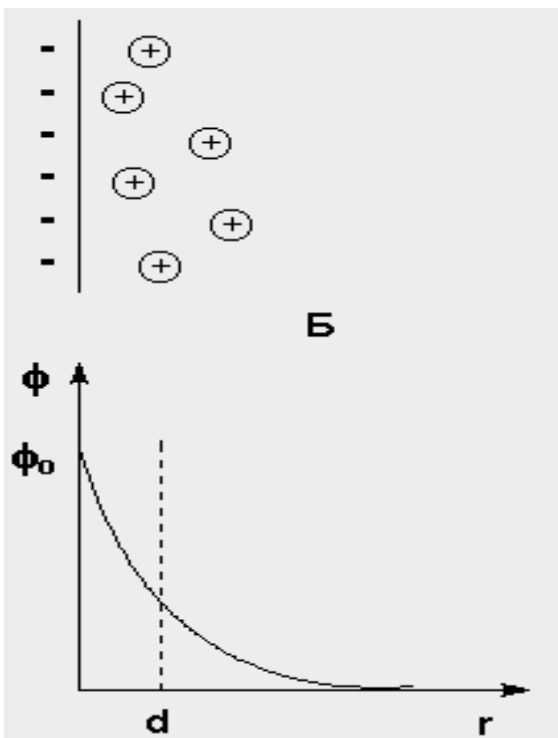
ДЭС – плоский конденсатор;
ДСПИ отсутствует, все ПИ находятся в
АС;

теория применима только (!) для
концентрированных растворов (когда
тепловым движением ионов (иначе
говоря, размыванием диффузного слоя
противоионов) можно пренебречь)



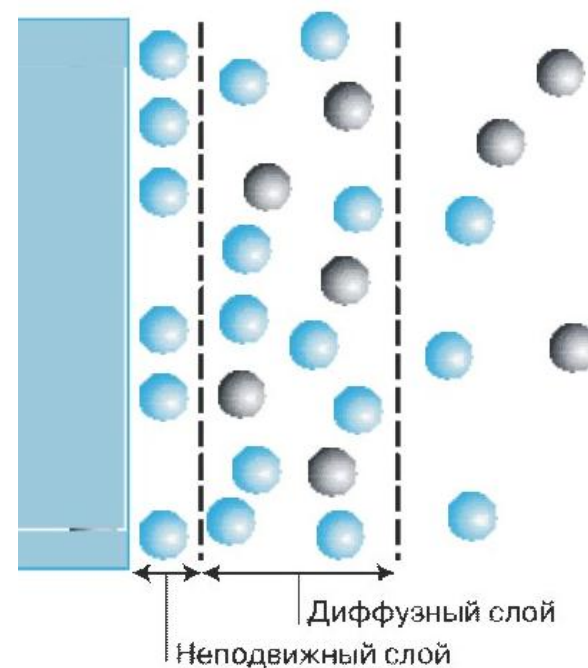
Золь Гельмгольца

Строение ДЭС



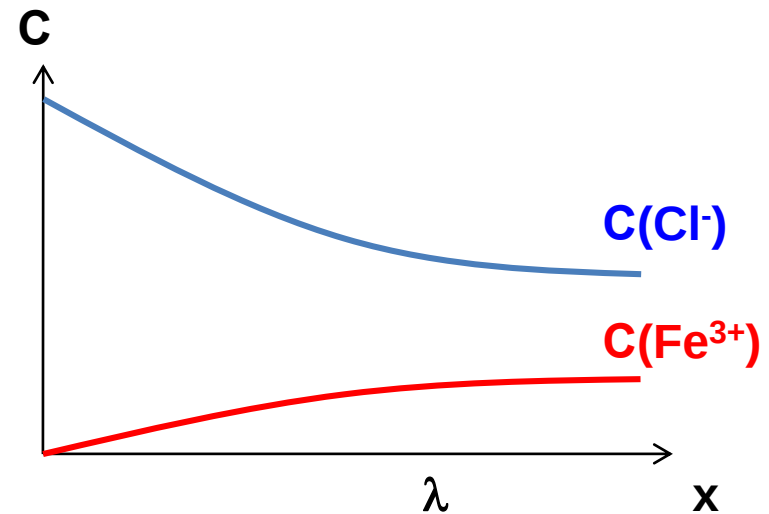
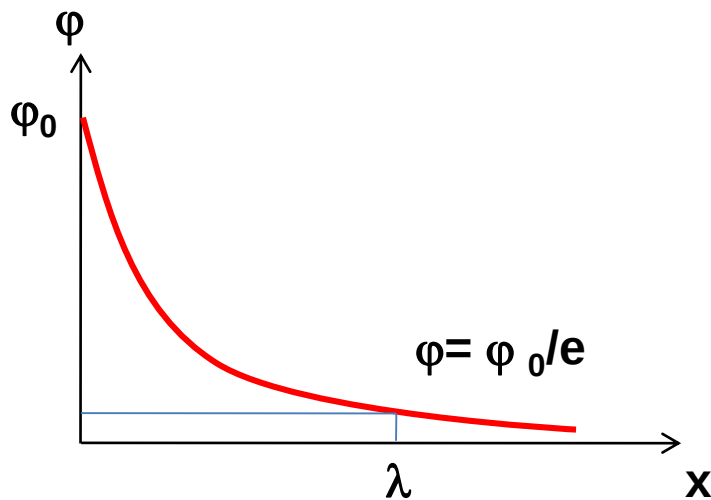
Модель Гуи-Чепмена предполагала диффузионное расположение противоионов, находящихся под воздействием сил, действующих в противоположных направлениях: электростатических сил притяжения к поверхности и сил теплового движения ионов.

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



Теория Гуи-Чэпмена

АСПИ отсутствует, все ПИ находятся в ДС; предполагается, что электростатическое (кулоновское) притяжение противоионов к слою ПОИ уравнивается тепловым движением ионов, размывающим их слой; применима только (!) для очень разбавленных растворов (когда адсорбцией противоионов можно пренебречь)



Золь Гуи

Строение ДЭС

По современным представлениям (теория Штерна) строение ДЭС:

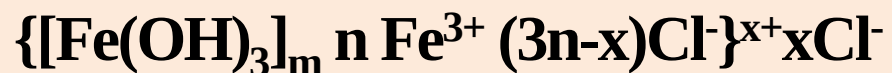
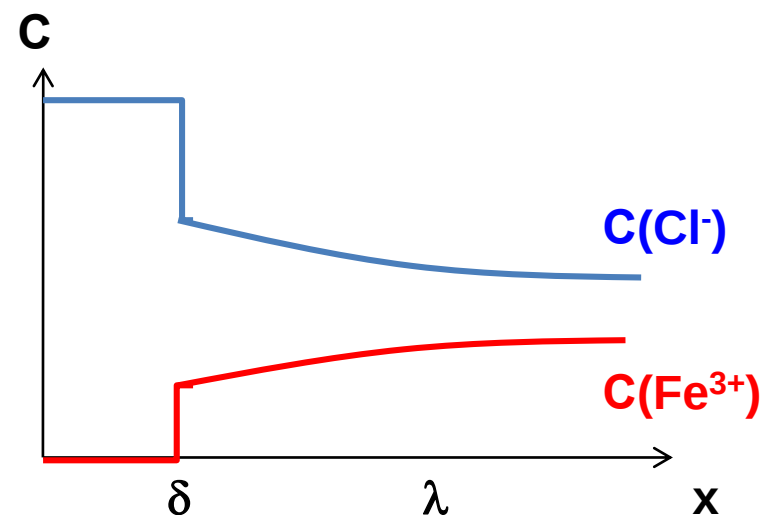
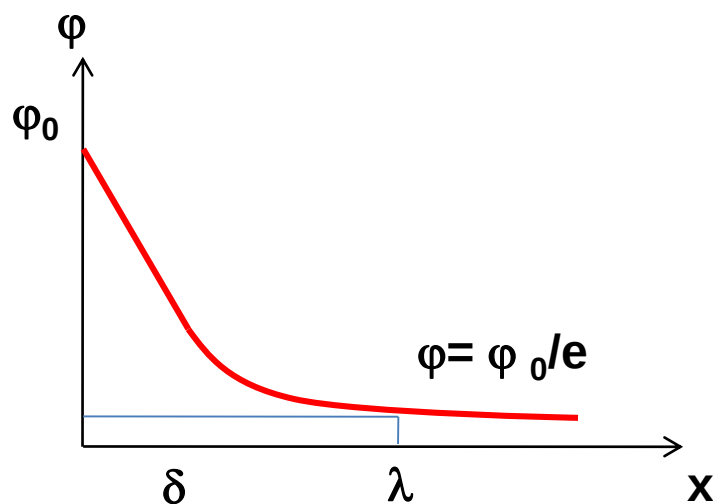
ионы входящие в состав твердой фазы, образуют внутреннюю обкладку двойного слоя;

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**.

Теория Штерна

Говоря по-простому, теория Штерна объединяет теории Гельмгольца-Перрена и Гуи-Чэпмена; эта теория учитывает кулоновское взаимодействие слоя ПОИ со слоем ПИ, тепловое движение ионов, а также специфическую адсорбцию ПИ под действием некулоновских (ван-дер-ваальсовых) сил; теория применима при описании растворов средней концентрации

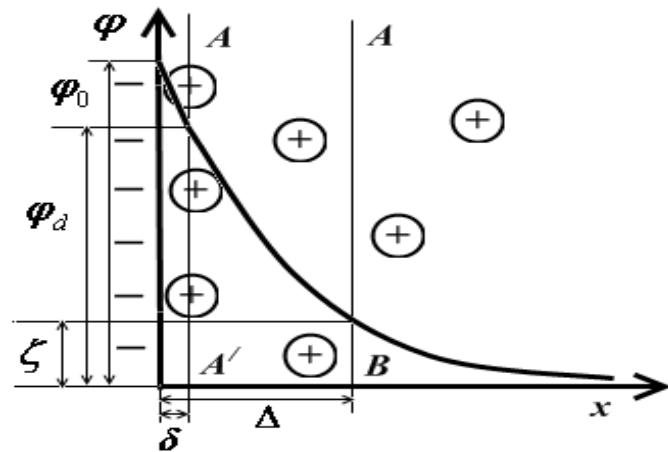


Золь Штерна

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

108

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.

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

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.

1. **Электродинамический (электростатический) потенциал ϕ** - потенциал, соответствующий заряду потенциалопределяющих ионов.

(определяет знак заряда гранулы!!!!)

2. **Электрокинетический или ζ -потенциал** - разность потенциалов между *подвижной (диффузной)* и *неподвижной (адсорбционной)* частью двойного электрического слоя.

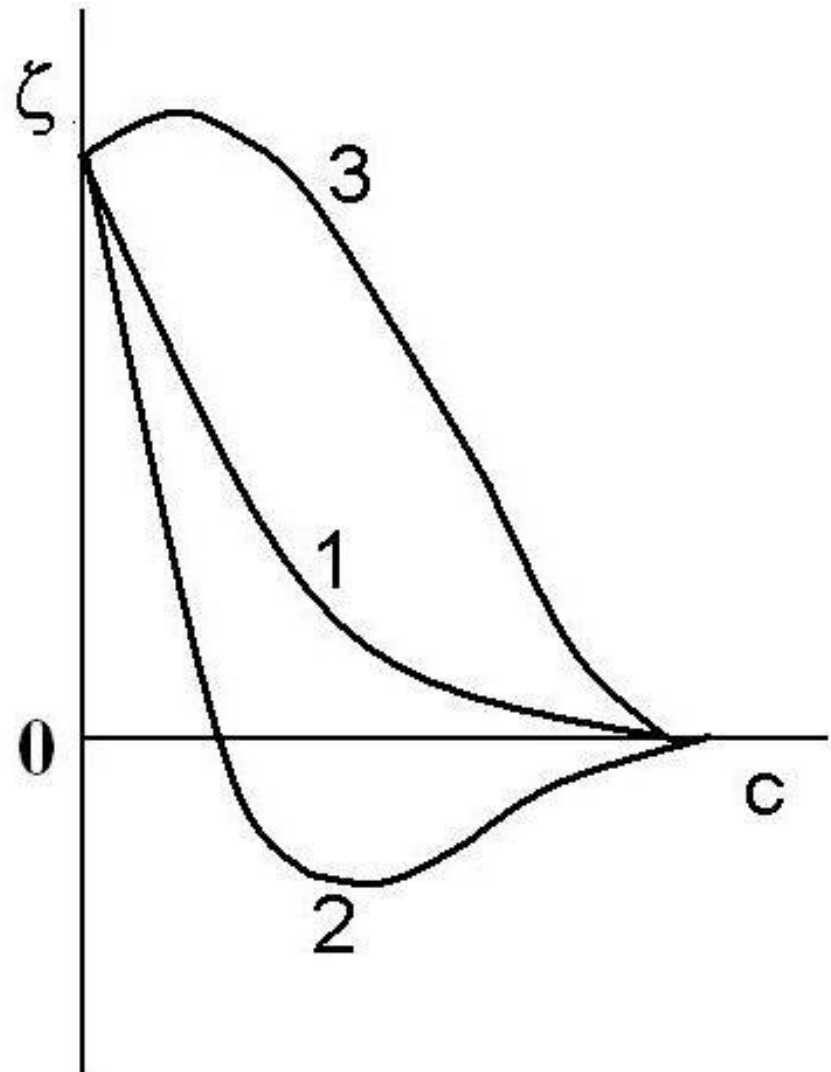
✓ **Определяет величину заряда гранулы!!!!**

✓ **Может быть обнаружен и измерен только при движении дисперсной фазы относительно дисперсионной среды**

✓ **Дзета-потенциал предохраняет гранулы от слипания, то есть от *коагуляции***

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 и 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

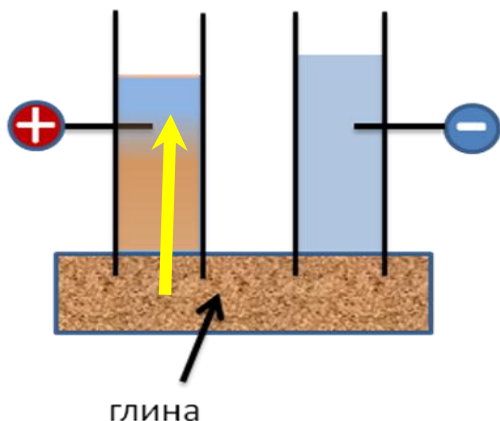
Электрокинетические явления 2-го рода – возникновение разности потенциалов вследствие вынужденного относительного перемещения фаз

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

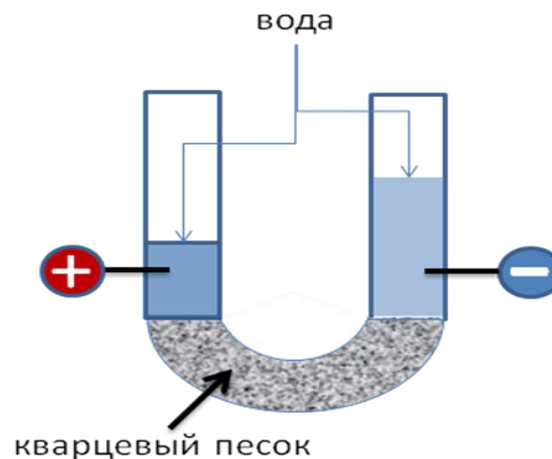
Потенциал протекания – возникновение разности потенциалов при движении жидкости относительно неподвижной твердой поверхности

Электрокинетические явления

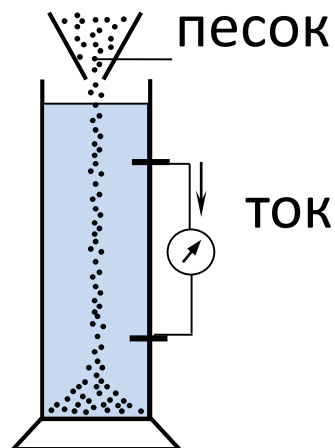
а) электрофорез



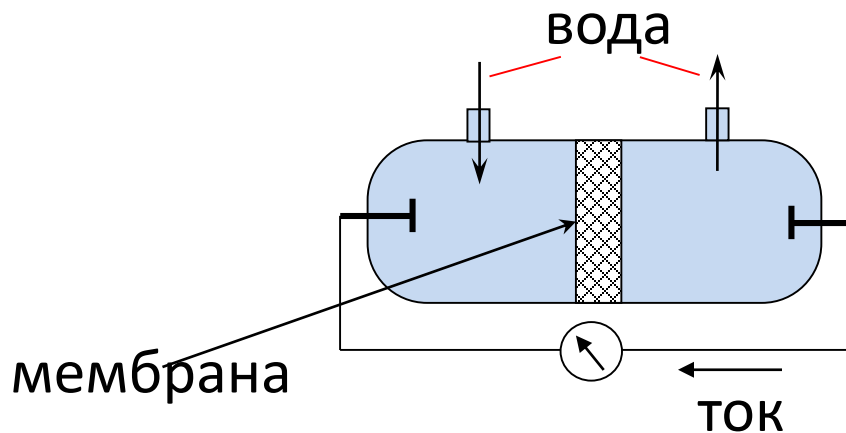
б) электроосмос



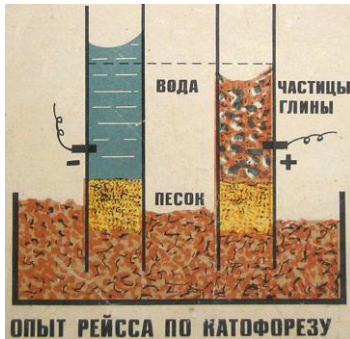
в) потенциал седиментации



г) потенциал течения

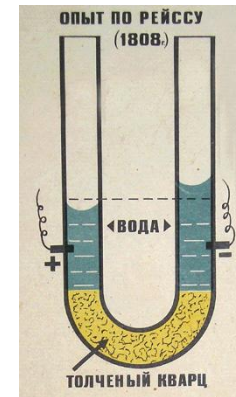


Электрокинетические явления

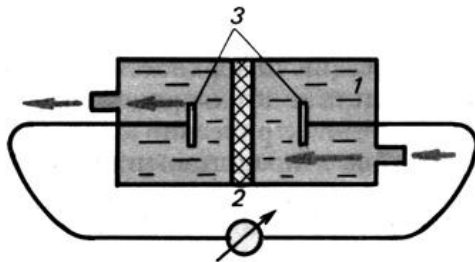


Прямые

- ✓ электрофорез
- ✓ электроосмос

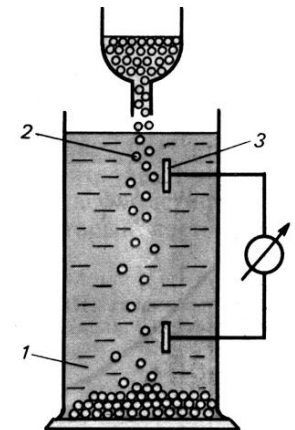


(перемещение одной фазы относительно другой под действием внешнего электрического поля)



Обратные

- ✓ потенциал протекания
- ✓ потенциал оседания

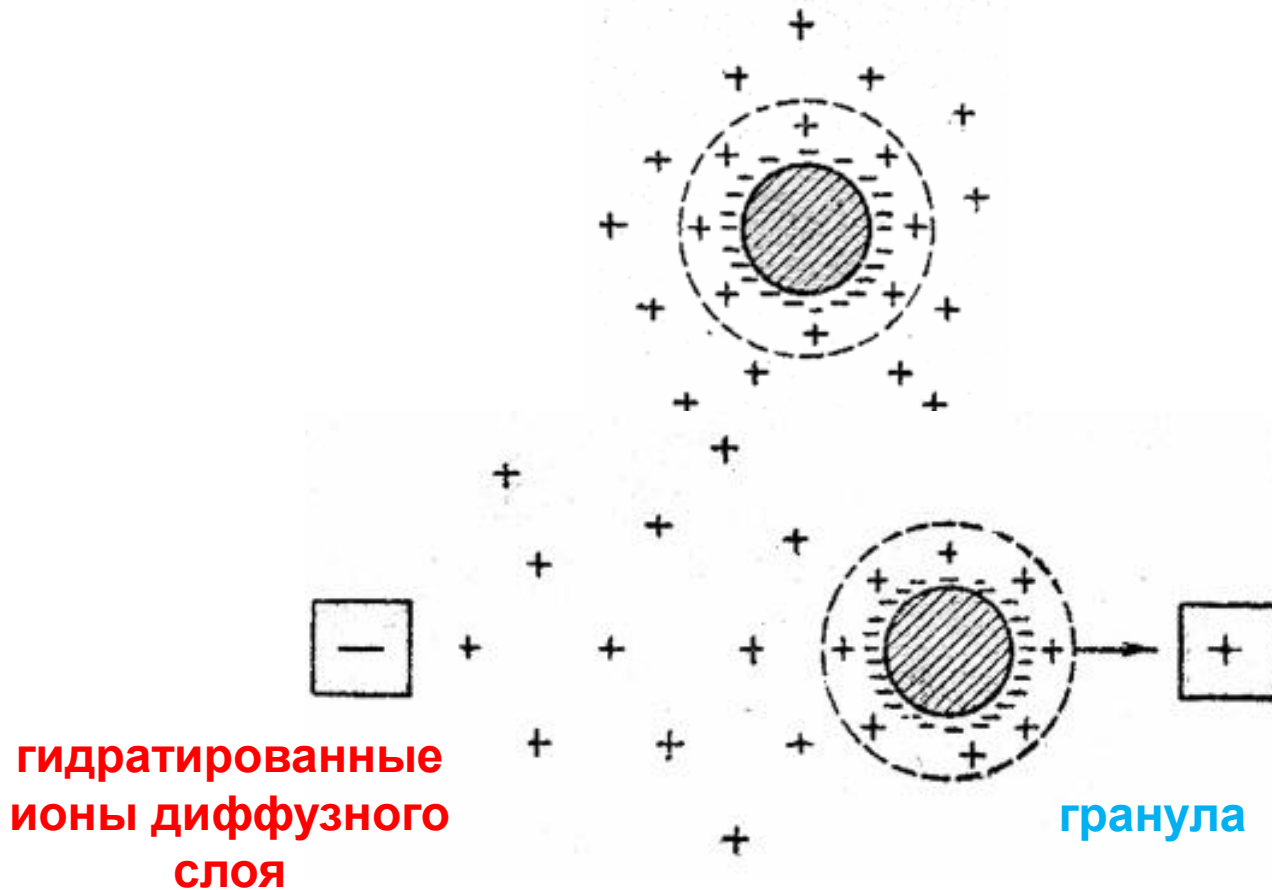


(возникновение электрического потенциала

при механическом перемещении одной фазы относительно другой)

При действии электрического поля

- ✓ **гранула** движется к одному полюсу (**электрофорез**)
- ✓ **ионы диффузного слоя**, увлекая за собой гидратные оболочки, движутся к другому полюсу (**электроосмос**)



Электрофорез

- движение заряженных частиц дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля.

Скорость электрофореза определяется формулой:

$$U_{\text{эф}} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}{\eta} \cdot \zeta$$

U – м/с

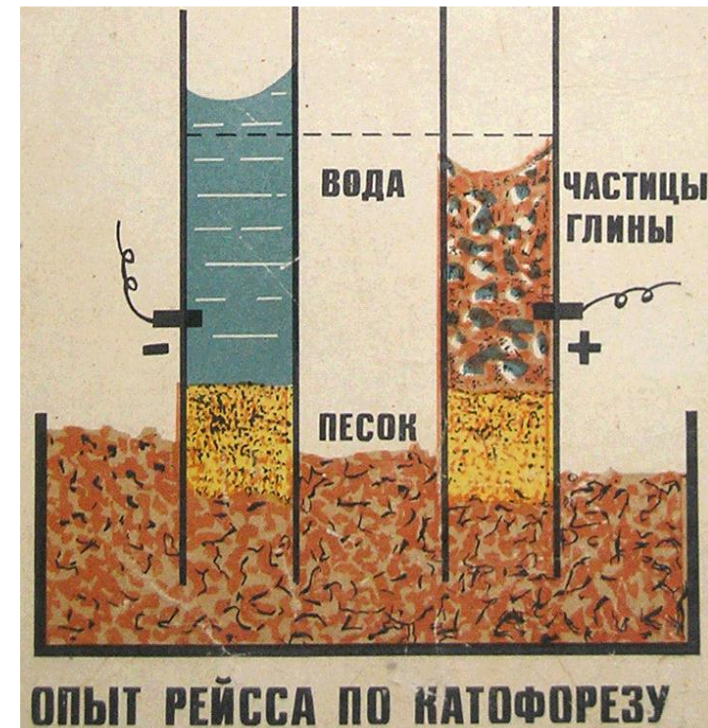
$\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м

ε - диэлектрическая проницаемость среды

η – н·с/м² – вязкость среды

$\Delta\varphi$ - разность потенциалов В

$K_{\text{ф}}$ – константа, учитывающая форму частиц



Скорость электрофореза определяется формулой:

$$U_{\text{эф}} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}{\eta} \cdot \zeta$$

U – м/с

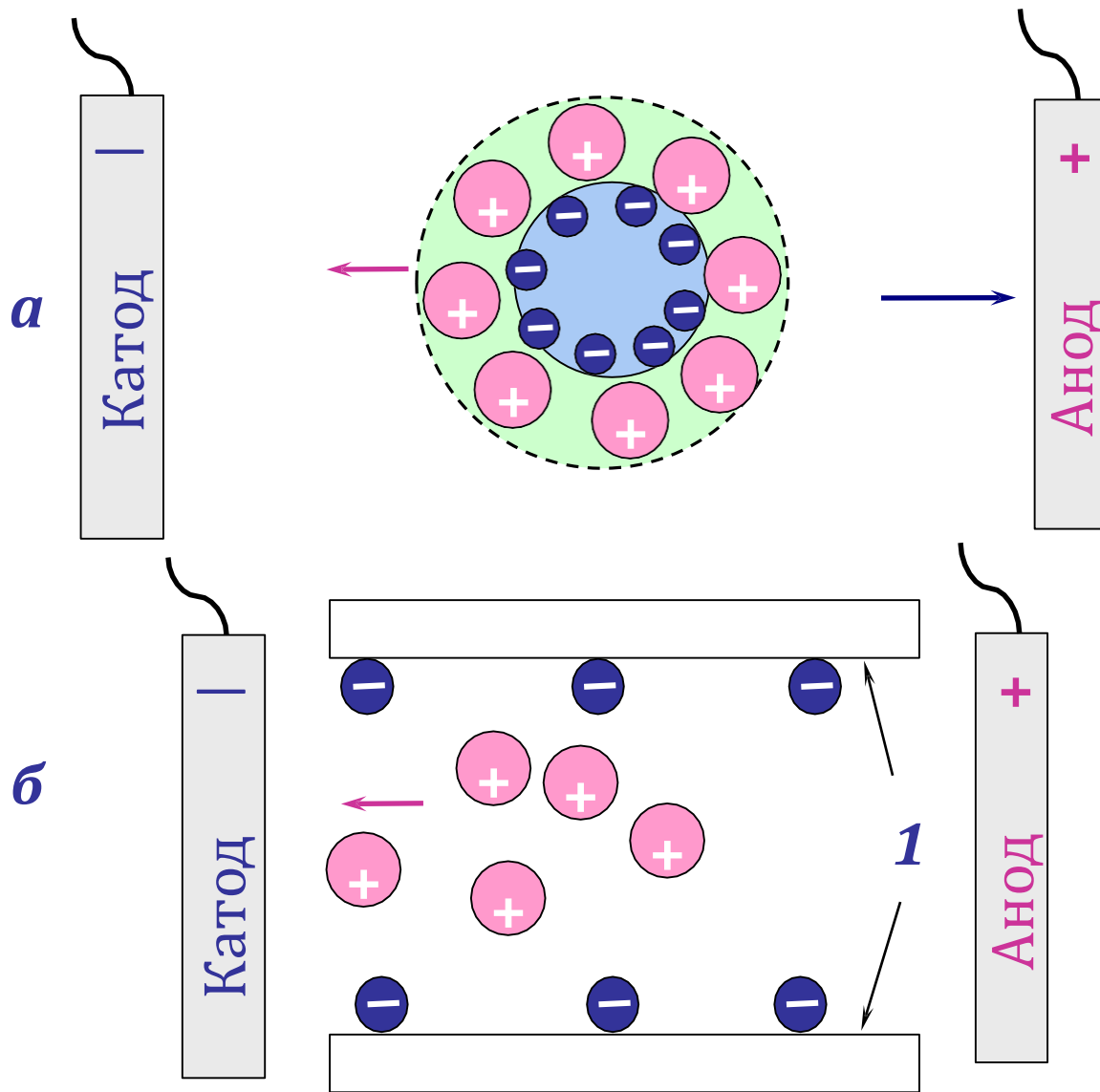
$\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$

ε - диэлектрическая проницаемость среды

η – н·с/м² – вязкость среды

$\Delta\varphi$ - разность потенциалов В

$K_{\text{ф}}$ – константа, учитывающая форму частиц



Передвижение коллоидных частиц при **электрофорезе** (а); при **электроосмотическом** переносе жидкости через капилляр (б); 1 – внутренняя поверхность капилляра

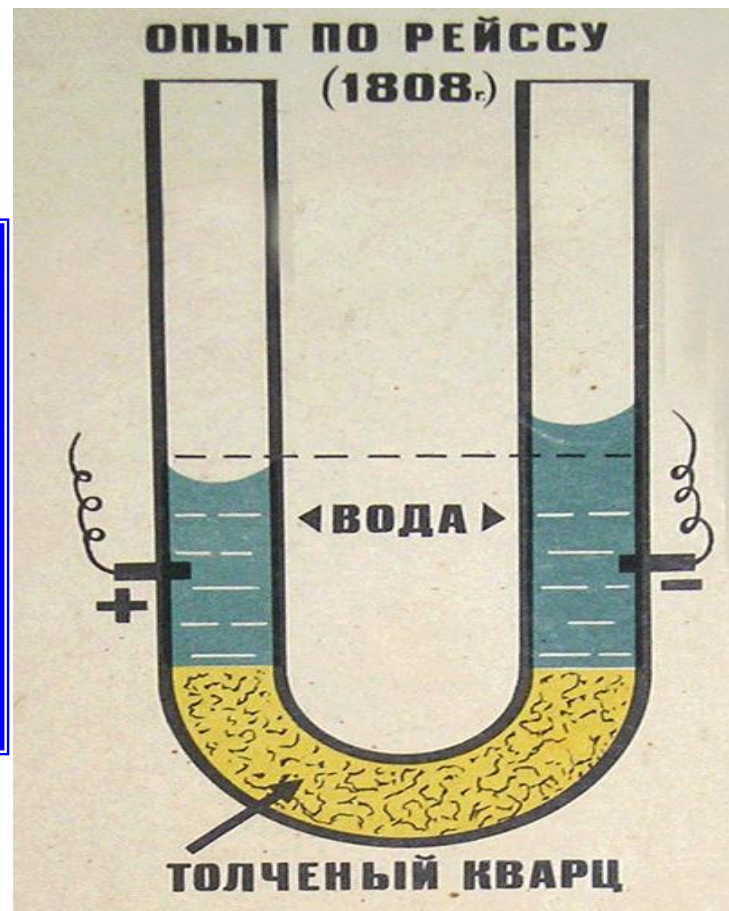
Электроосмос

- движение дисперсионной среды относительно **неподвижной** дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля.

Скорость электроосмоса определяется формулой:

$$V_{\text{эо}} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I}{\chi \eta} \cdot \zeta$$

$$\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф / м}$$



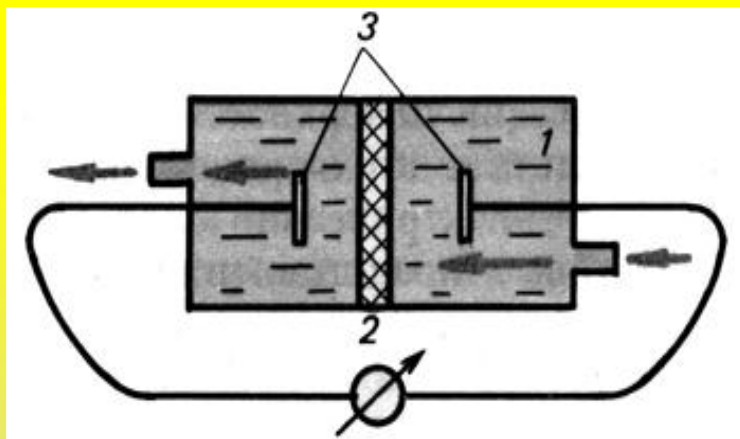


Схема прибора Квинке:

1 – текущая дисперсионная среда;

2 – неподвижная дисперсная фаза;

3 – измерительные электроды

Потенциал протекания (Потенциал Квинке)

- разность потенциалов, возникающая при движении дисперсионной среды относительно **неподвижной** дисперсной фазы.

$$E_{\text{пот.протек.}} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot P}{\chi \cdot \eta} \zeta$$

E - потенциал протекания

P - давление

χ

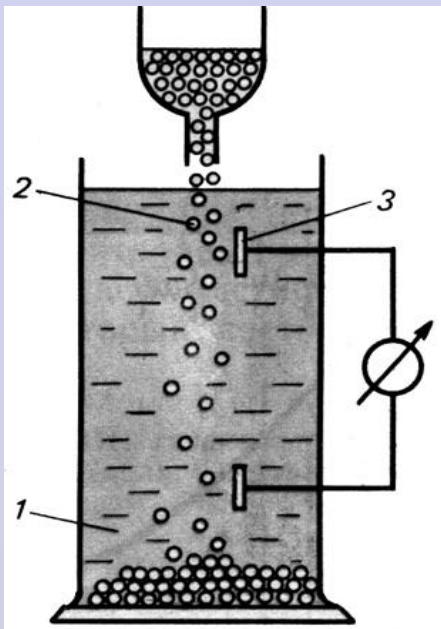
-удельная электропроводность

Потенциал оседания -

разность потенциалов, возникающая при движении частиц дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды

Схема прибора Дорна:

- 1 – неподвижная дисперсионная среда;
- 2 – подвижная дисперсная фаза;
- 3 – измерительные электроды



$$E = \frac{\epsilon r^2 (d_{\text{фазы}} - d_{\text{среды}}) g v}{3 \eta \chi} \zeta$$

где v – число частиц

Значение электрофоретических явлений

1. Разделение и анализ смесей макромолекул
(белков сыворотки крови, спинномозговой жидкости, мочи)
 2. Определение изоэлектрической точки белков
 3. Очистка лечебных сывороток
 4. Определение заряда поверхности костной ткани (электроосмос)
 5. Диагноз и контроль за ходом болезней
- | | |
|---|--|
| <p>а) при сердечно-сосудистых заболеваниях
(зубец q – связан с возникновением потенциала протекания)</p> | <p>б) при различных патологических состояниях
(в электрофореграммах белков сыворотки крови наблюдаются резкие изменения)</p> |
|---|--|

6. Электрофоретическое введение лекарственных веществ (при ожоговых ранах, атеросклерозе, ревматизме, нервно-психических заболеваниях).

Лекарственное вещество вводится с того полюса, полярность которого соответствует заряду вещества.

Вводимый ион или частица	Полярность
Адреналин	+
Амидопирин	+
Анальгин	—
Барбитал-натрий	+
Гепарин	—
Димедрол	+
Лидаза	+
Новокаин	+
Но-шпа	+
Эфедрин	+

Растворы, содержащие несколько лекарственных веществ с одноименными зарядами, усиливают действие друг друга.

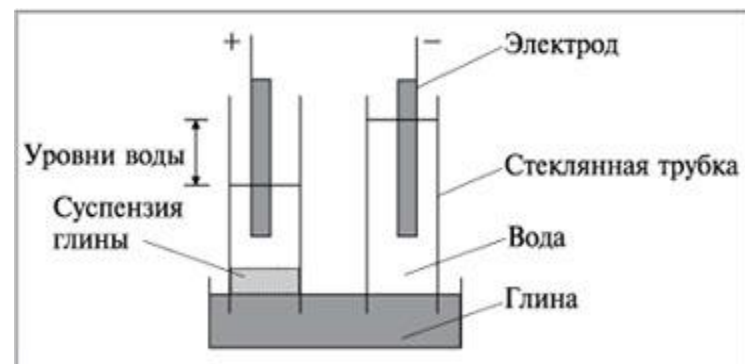
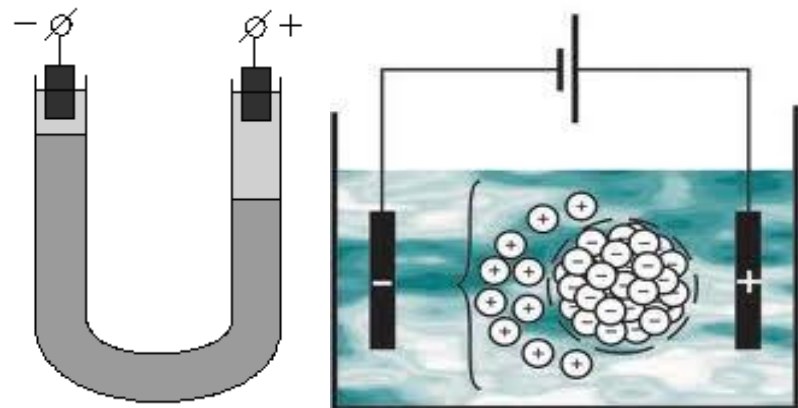
При электрофорезе следует применять те вещества, которые хорошо диссоциируют, при этом:

Повышается фармакологическая активность лекарственного вещества:

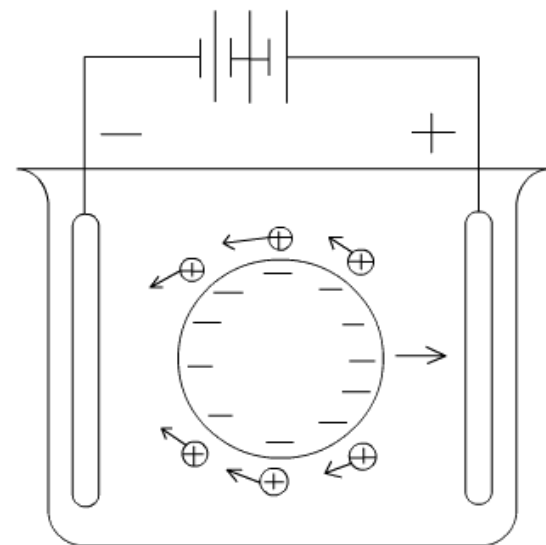
- ✓ **Лекарственное вещество в количествах, в 8-10 раз меньших нормы, дает такой же терапевтический эффект;**
- ✓ **Снижается или исключается побочное действие лекарств;**
- ✓ **Лекарственное вещество вводится непосредственно в ткани очага поражения;**
- ✓ **Фармакологическая активность сохраняется несколько суток (за счет создания депо лекарства).**

Электрофорез

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



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

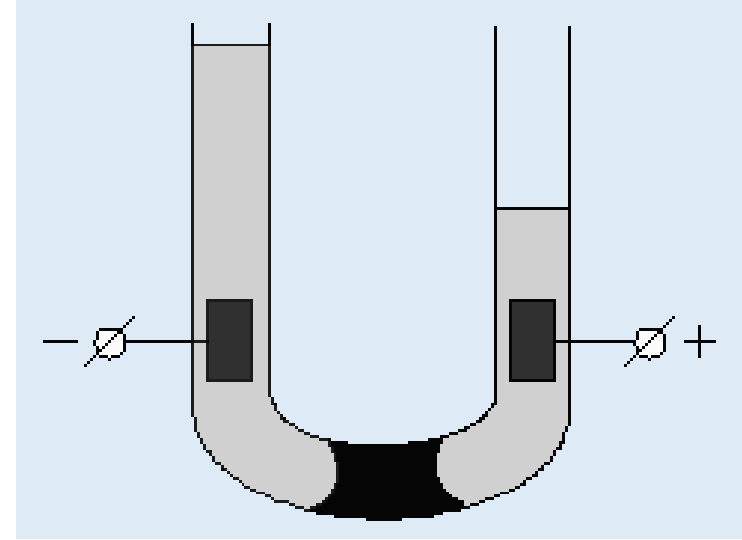
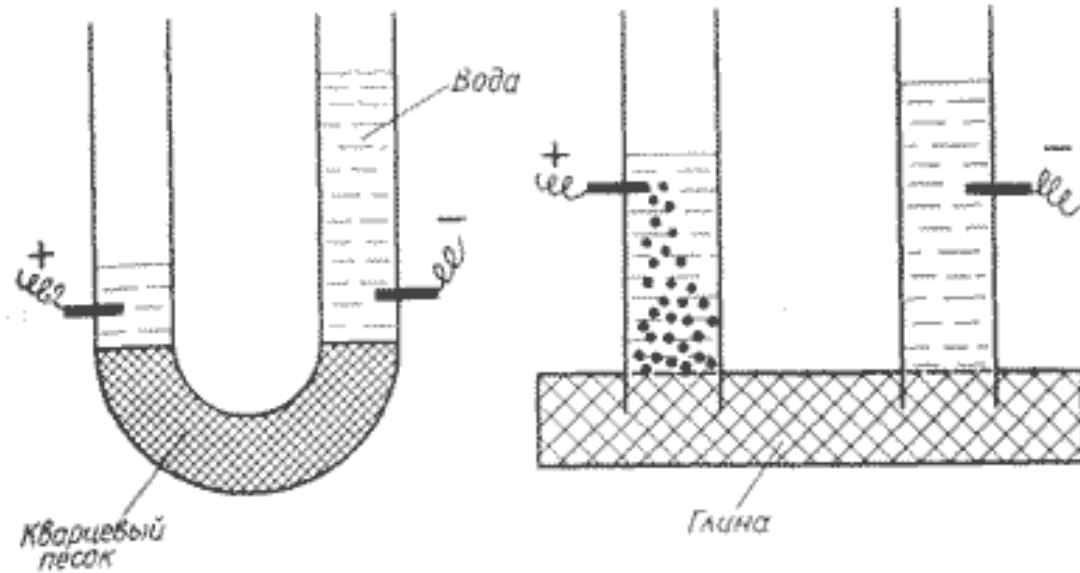
Скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе U связана с величиной ζ -потенциала *уравнением Гельмгольца-Смолуховского* :

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

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



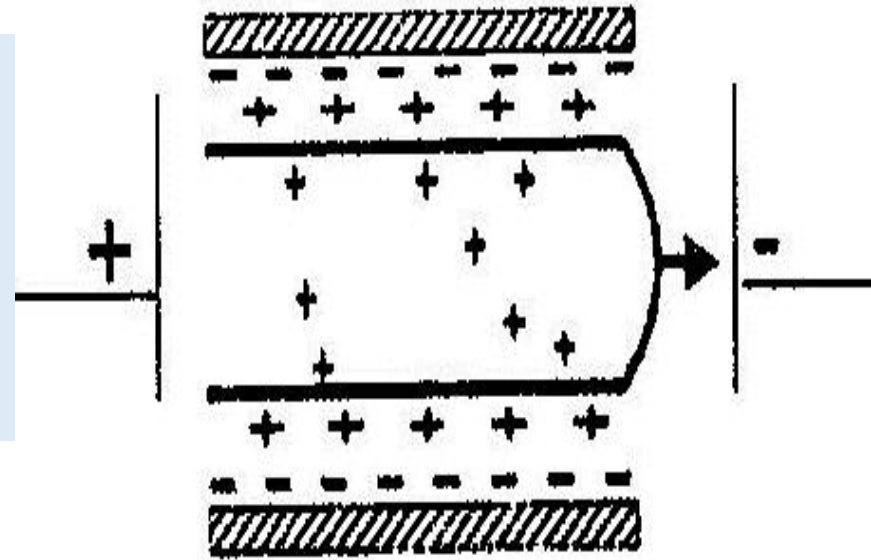
Электроосмос



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

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

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.

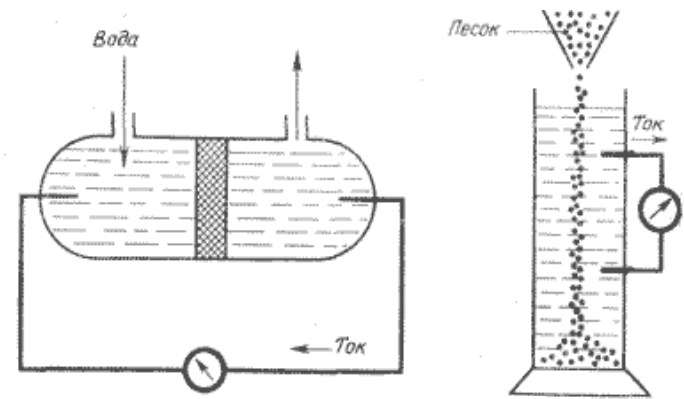
Дзета-потенциал определяют по уравнению:

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

Потенциал протекания и седиментация

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

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



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

p – давление, вызывающее течение жидкости

$$U_{\text{с}} = \frac{\zeta \epsilon_0 \epsilon \varphi (\rho - \rho_0) g}{\eta \kappa}$$

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

Устойчивость и коагуляция коллоидных систем



**Песков
Николай Петрович
(18.01.1880-15.6.1940)**

**Основные научные работы относятся
к коллоидной химии:**

- ✓ механизм стабилизации
лиофобных золь под действием
коагулянтов;
- ✓ дифференциальное уравнение
скорости растворения коллоидных
частиц (диссолюции);
- ✓ хемотаксис (1928);
- ✓ вынужденный синерезис в студнях
(1924);
- ✓ структурную вязкость золь
желатины и агар-агара.
- ✓ явления и факторы кинетической и
агрегативной устойчивости
лиофобных золь

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 –

потеря агрегативной устойчивости, приводящая к укрупнению частиц с последующей седиментацией.

Факторы, вызывающие коагуляцию:

- ✓ **Добавление электролита.**
- ✓ **Температура (нагревание и охлаждение);**
- ✓ **Механическое воздействие;**
- ✓ **Длительный диализ;**
- ✓ **Ультрафильтрация;**
- ✓ **Пропускание электрического тока;**
- ✓ **Увеличение концентрации золя;**
- ✓ **Добавление противоположно заряженного золя;**

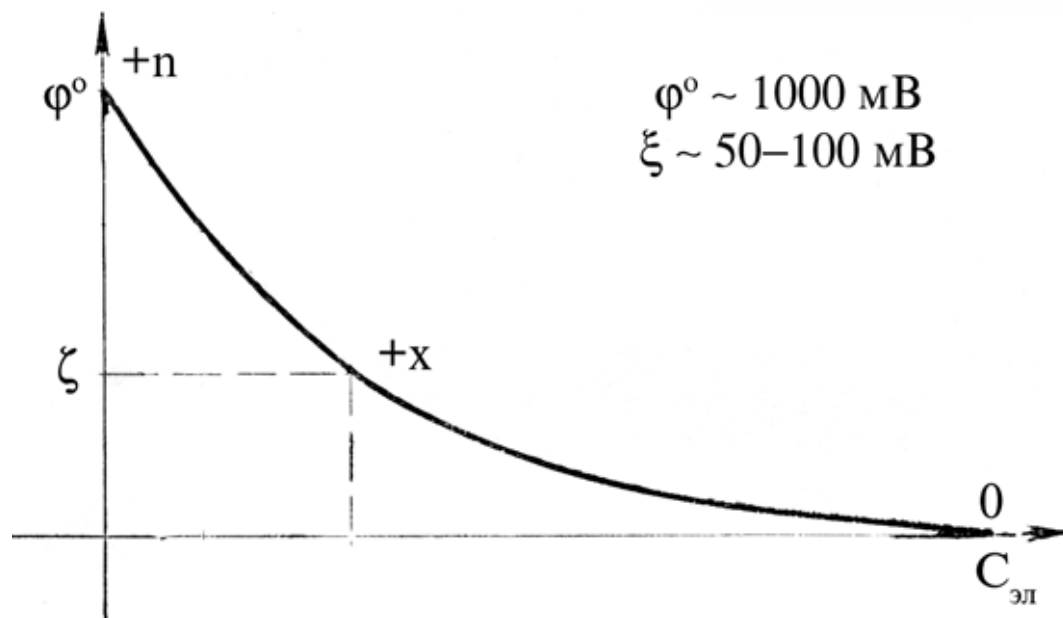
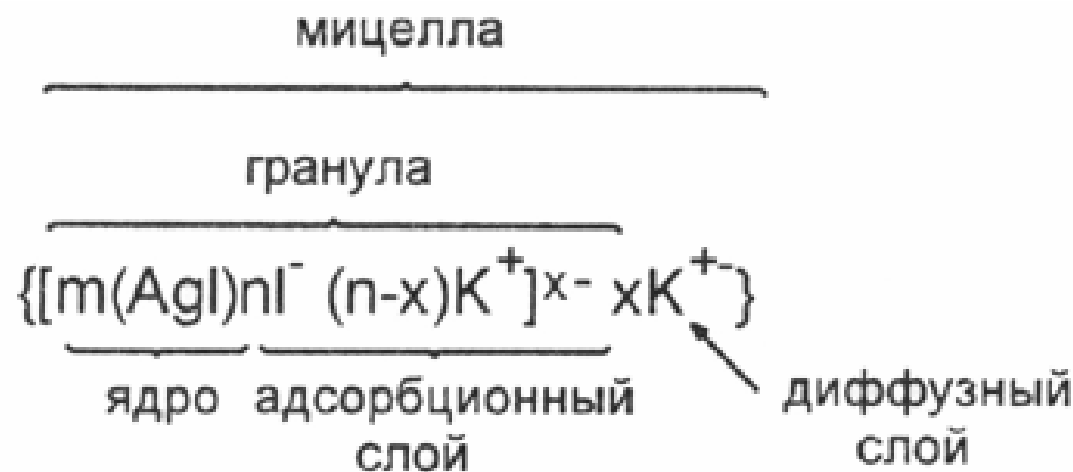
КОАГУЛЯЦИЯ - процесс укрупнения частиц дисперсной фазы золя с последующим выпадением в осадок.

Факторы, вызывающие коагуляцию:

- 1. увеличение концентрации золя;**
- 2. действие света;**
- 3. изменение температуры;**
- 4. облучение;**
- 5. добавление электролитов.**

Причины коагуляции:

- ✓ Уменьшение заряда гранулы;
- ✓ Снижение ζ -потенциала ниже критического (≈ 30 мВ).



Толщина диффузного слоя рассчитывается по формуле:

$$d = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_o \cdot R \cdot T}{2F^2 \cdot \mu}}$$

или

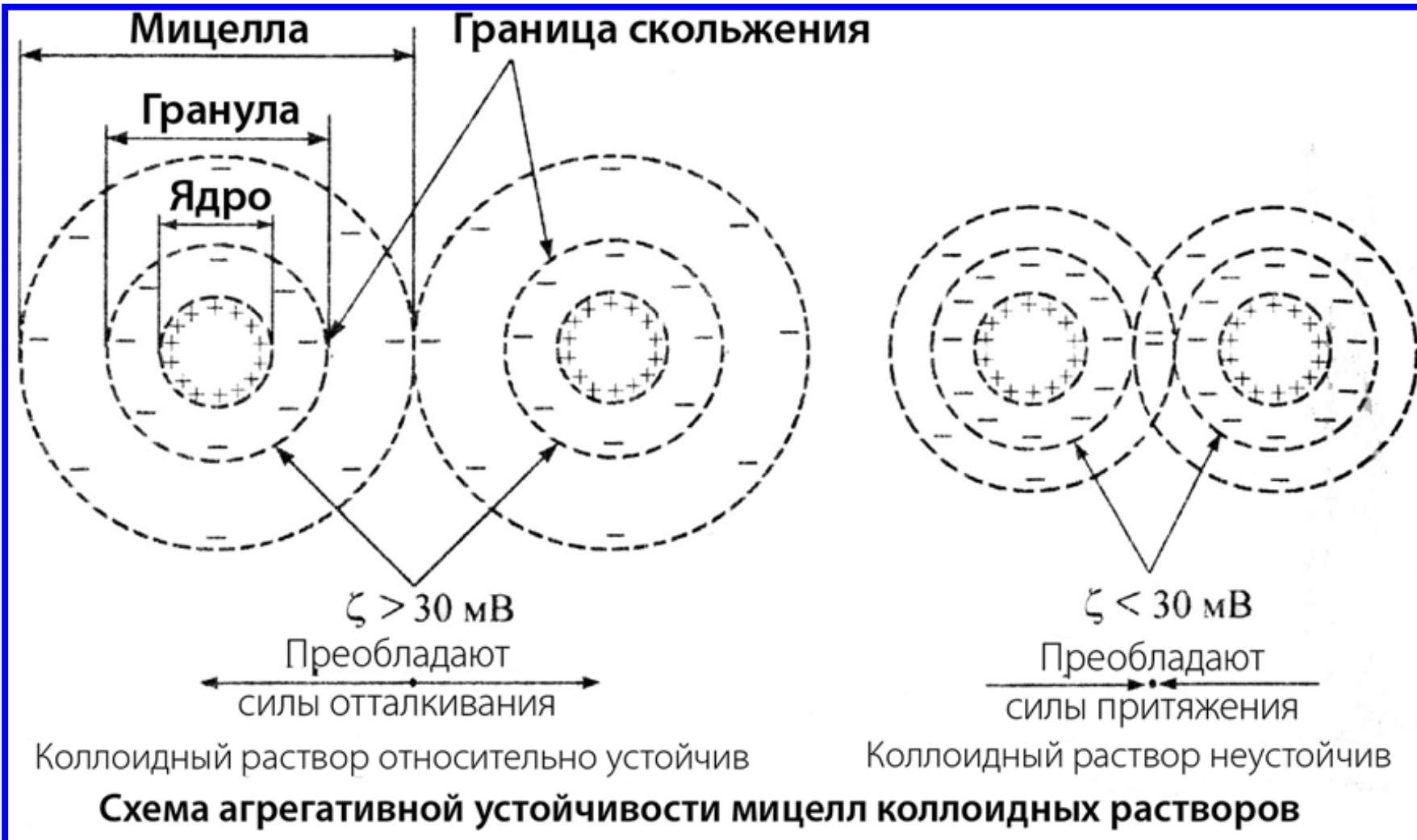
$$d = \frac{\text{const}}{\sqrt{\mu}}$$

где μ – ионная сила раствора

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 \cdot z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots)$$

C – концентрация иона;

z – заряд иона



$\zeta > 50 \text{ мВ}$
устойчивы

$\zeta < 30 \text{ мВ}$
неустойчивы

$30 < \zeta < 50 \text{ мВ}$
относительно устойчивы

Порог коагуляции

- минимальная концентрация электролита, при которой коагуляция скрытая переходит в явную (заметную на глаз - помутнение раствора или изменение его окраски)

$$C_{\text{пор}} = \frac{C_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}}}{V_{\text{колл.р-ра}} + V_{\text{эл}}}$$

Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующим действием (γ):

$$\gamma = \frac{1}{C_{\text{пор}}}$$

Правило знака и валентности (Шульце-Гарди)



Знака:

Коагуляцию коллоидных растворов вызывают ионы, имеющие знак заряда, противоположный заряду гранулы.

Заряда:

Коагулирующее действие ионов пропорционально заряду иона-коагулянта в шестой степени:

$$\gamma_{1+} : \gamma_{2+} : \gamma_{3+} = 1^6 : 2^6 : 3^6 = 1 : 64 : 729$$

или:

Пороги коагуляции обратно пропорциональны заряду иона-коагулянта в шестой степени:

$$C_{\text{пор}1+} : C_{\text{пор}2+} : C_{\text{пор}3+} = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 729 : 11 : 1$$

Правило Шульце–Гарди носит приближенный характер.

**Приготовить золь с абсолютно одинаковыми свойствами
НЕВОЗМОЖНО**

Для катионов K^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} , отношение порогов коагуляции их хлоридов при действии на отрицательно заряженный золь As_2S соответственно равно

$$C_{KCl} : C_{BaCl_2} : C_{AlCl_3} = 49,5 : 0,69 : 0,093 \text{ (ммоль/л)}$$

или, принимая порог коагуляции иона алюминия за единицу,

$$C_{K^+} : C_{Ba^{2+}} : C_{Al^{3+}} = 540 : 7,4 : 1.$$

✓ По порогам коагуляции можно определить **знак заряда золя!**

Некоторые органические однозарядные основания обладают более сильным коагулирующим действием, чем двухзарядные ионы, поскольку обладают более высокой адсорбцией.

Задача

Пороги коагуляции при добавлении различных электролитов к золю берлинской лазури составили соответственно:

$$C_{\text{NaCl}} = 1.41 \text{ ммоль/л}$$

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0.022 \text{ ммоль/л}$$

$$C_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0.002 \text{ ммоль/л}$$

Определить знак заряда золя. Нарисовать схему мицеллы.

Решение

1. Предположим, что золь заряжен отрицательно.

Коагулирующее действие должны оказывать катионы (ионы Na^+), т.е. пороги коагуляции должны отличаться в 2 и в 3 раза.

$$C_{\text{NaCl}} = 1.41 \text{ ммоль/л} \quad C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0.022 \text{ ммоль/л}$$

$$C_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0.002 \text{ ммоль/л}$$

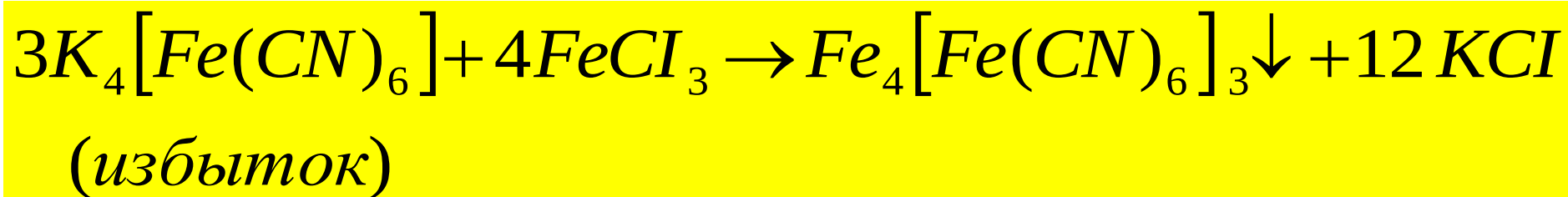
2. Предположим, что золь заряжен положительно.

Коагулирующее действие должны оказывать анионы (ионы Cl^- , SO_4^{2-} и PO_4^{3-}), т.е. пороги коагуляции должны отличаться в ~ 730 , ~ 64 и ~ 11 раз.

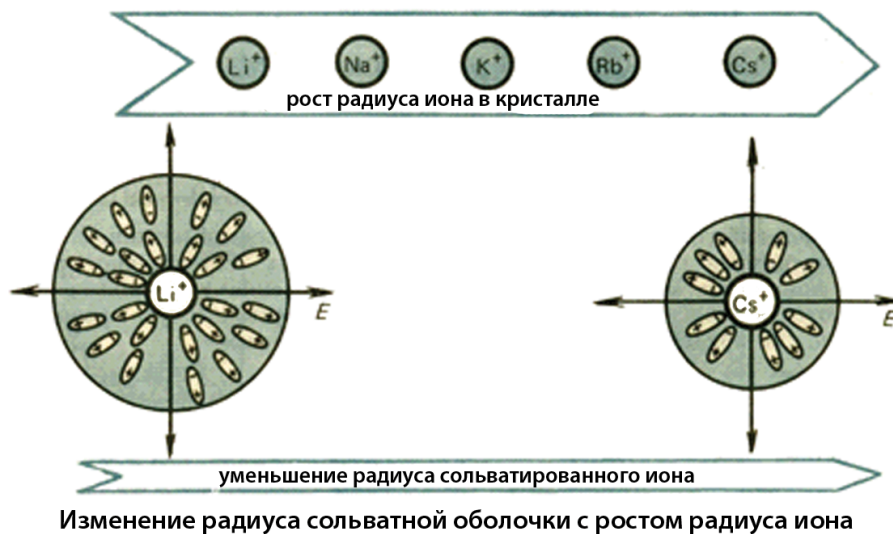
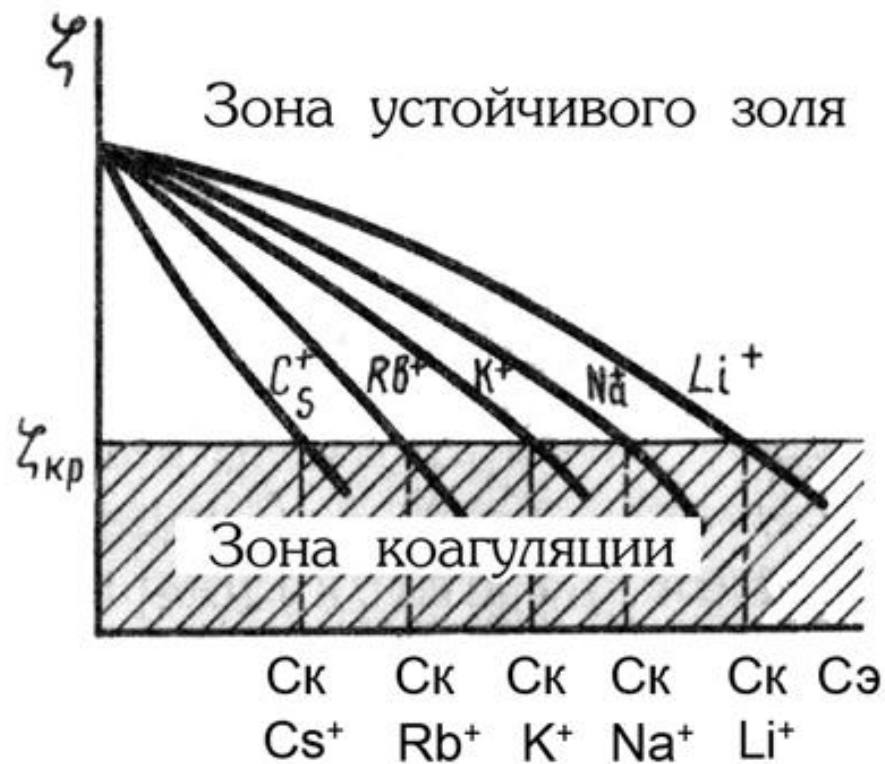
$$C_{\text{Cl}^-} : C_{\text{SO}_4^{2-}} : C_{\text{PO}_4^{3-}} = 1.41 : 0.022 : 0.002$$

$$C_{\text{Cl}^-} : C_{\text{SO}_4^{2-}} : C_{\text{PO}_4^{3-}} = 705 : 11 : 1$$

Видим, что во втором случае наблюдается достаточно близкое совпадение с правилом Шульце–Гарди. Значит ферроцианид калия был взят в избытке!!!



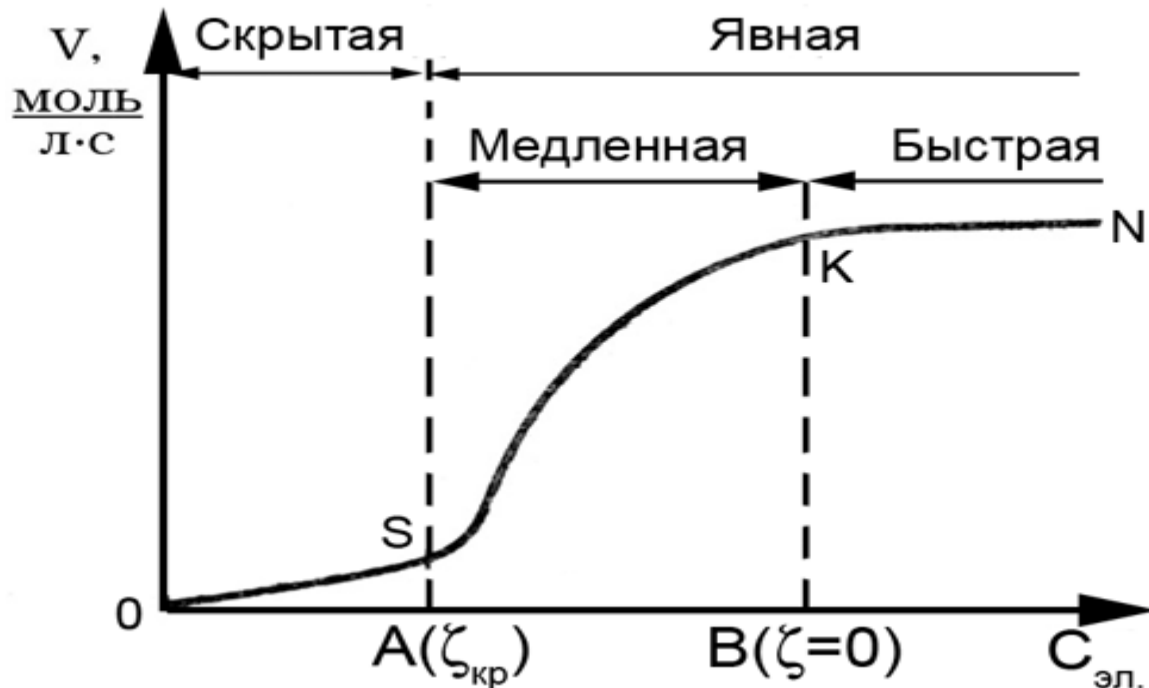
Зависимость ζ -потенциала и порогов коагуляции от концентрации однозарядных катионов в лиотропном ряду



Кинетика коагуляции

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.



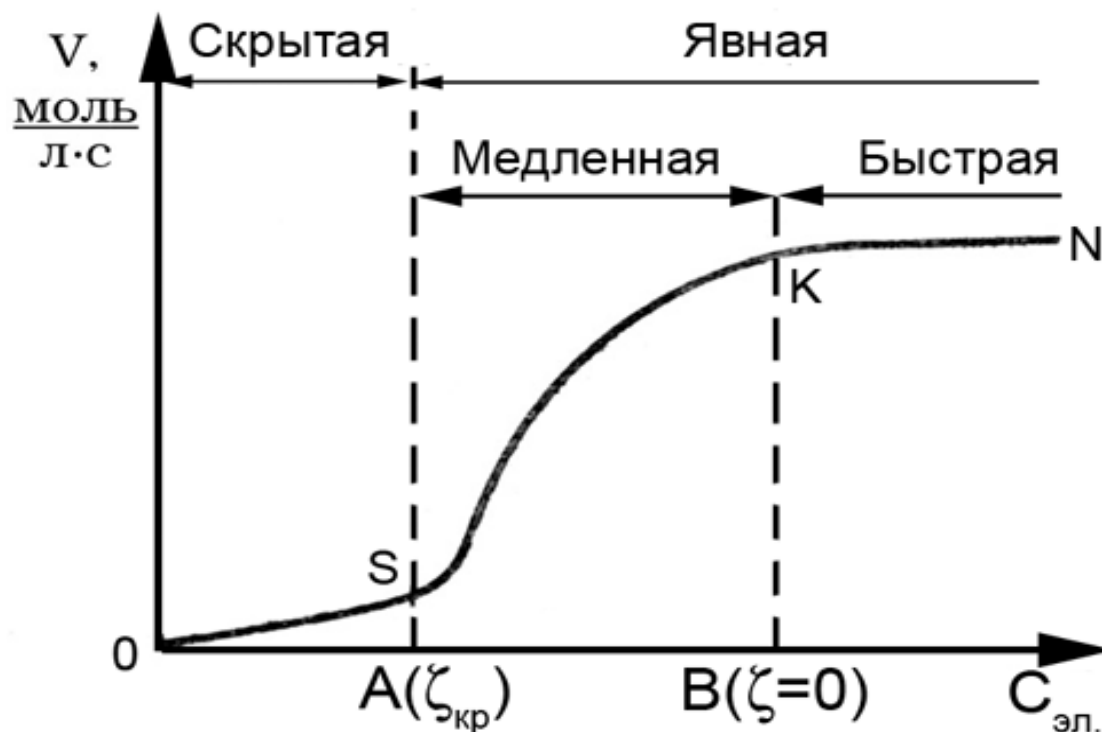
Кривая скорости коагуляции в зависимости от концентрации электролита

Быстрая коагуляция – скорость коагуляции не зависит от концентрации электролита (гранула имеет нулевой заряд), все столкновения коллоидных частиц эффективны и заканчиваются их объединением (укрупнением)

$$\zeta = 0$$

Медленная коагуляция – скорость зависит от концентрации электролита, не все соударения эффективны

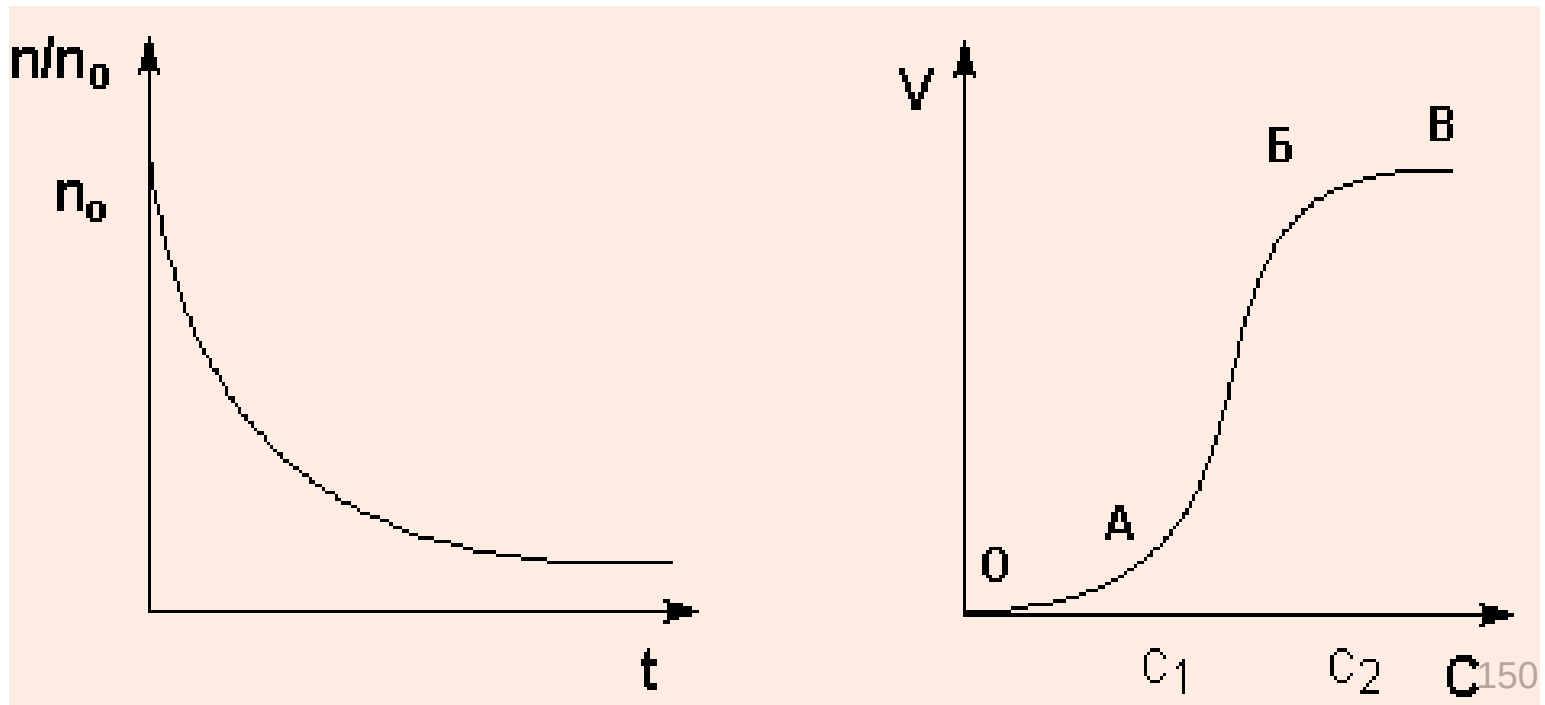
$$\zeta < 30 \text{ мВ}$$



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:

$$V_{\Sigma} = \frac{V_0}{1 + K V_0 \tau}$$

или

$$V_{\Sigma} = \frac{V_0}{1 + \tau / \Theta}$$

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.

$$K = K_6 P \exp\left(-\frac{\Delta E}{\kappa T}\right) \quad \text{или} \quad K = \frac{4\kappa T}{3\eta} P \exp\left(-\frac{\Delta E}{\kappa T}\right)$$

где K_6 - 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 двумя 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 $U_{\text{пр}}$:

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

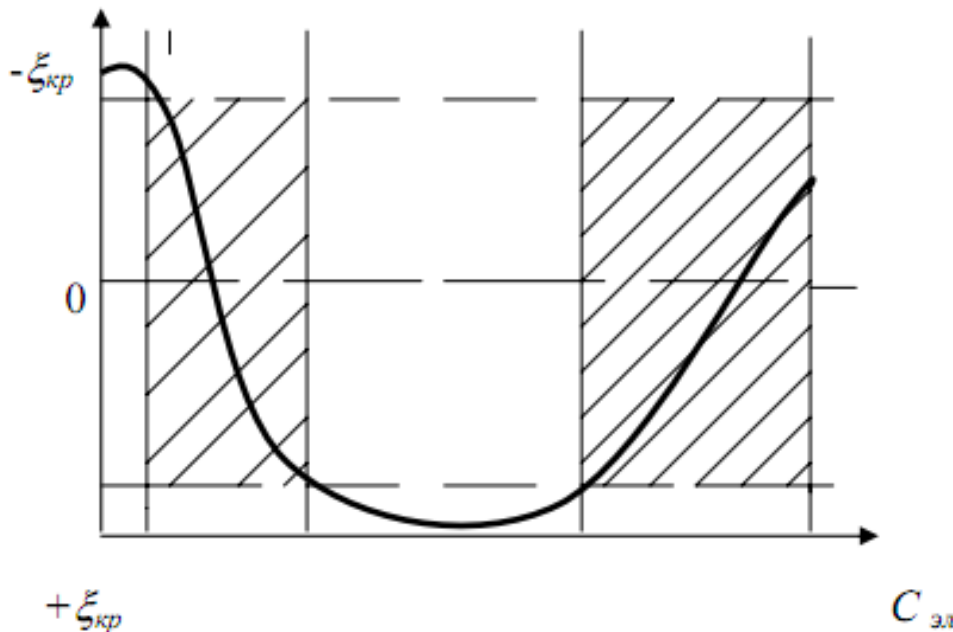
где: B – множитель, зависящий от значений электрических потенциалов ДЭС, свойств среды, температуры;
 e – основание натурального логарифма;
 χ – величина, обратная толщине диффузного слоя;

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

Особые случаи коагуляции.

1. Чередование зон устойчивости

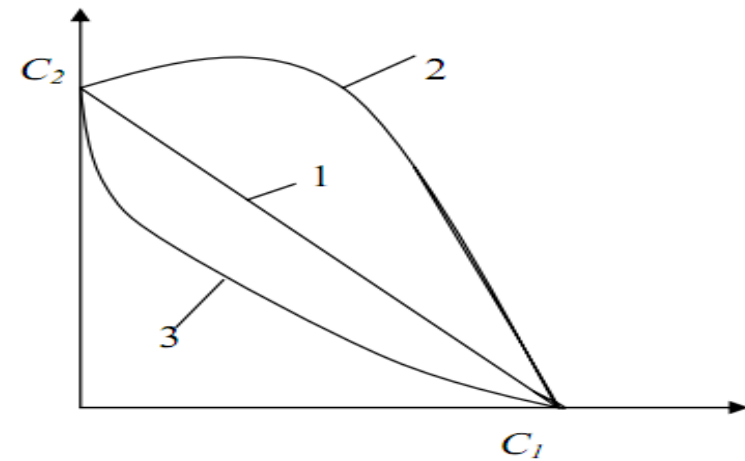
Явление «неправильных рядов» наблюдается при введении в коллоидные растворы ионов Fe^{3+} , Al^{3+} и др. Сначала наблюдается устойчивость, затем в определенном интервале – концентрационная коагуляция, а затем снова устойчивость, которая нарушается при увеличении избытка электролита и наблюдается снова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



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

Особые случаи коагуляции

2. Коагуляция смесями 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 золь заключается в повышении агрегативной устойчивости при добавлении к ним лиофильных гидрозоль, как более устойчивых к действию электролитов. К веществам способным обеспечить коллоидную защиту лиофобных гидрозоль 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.

Особые случаи коагуляции.

3. Коллоидная защита

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

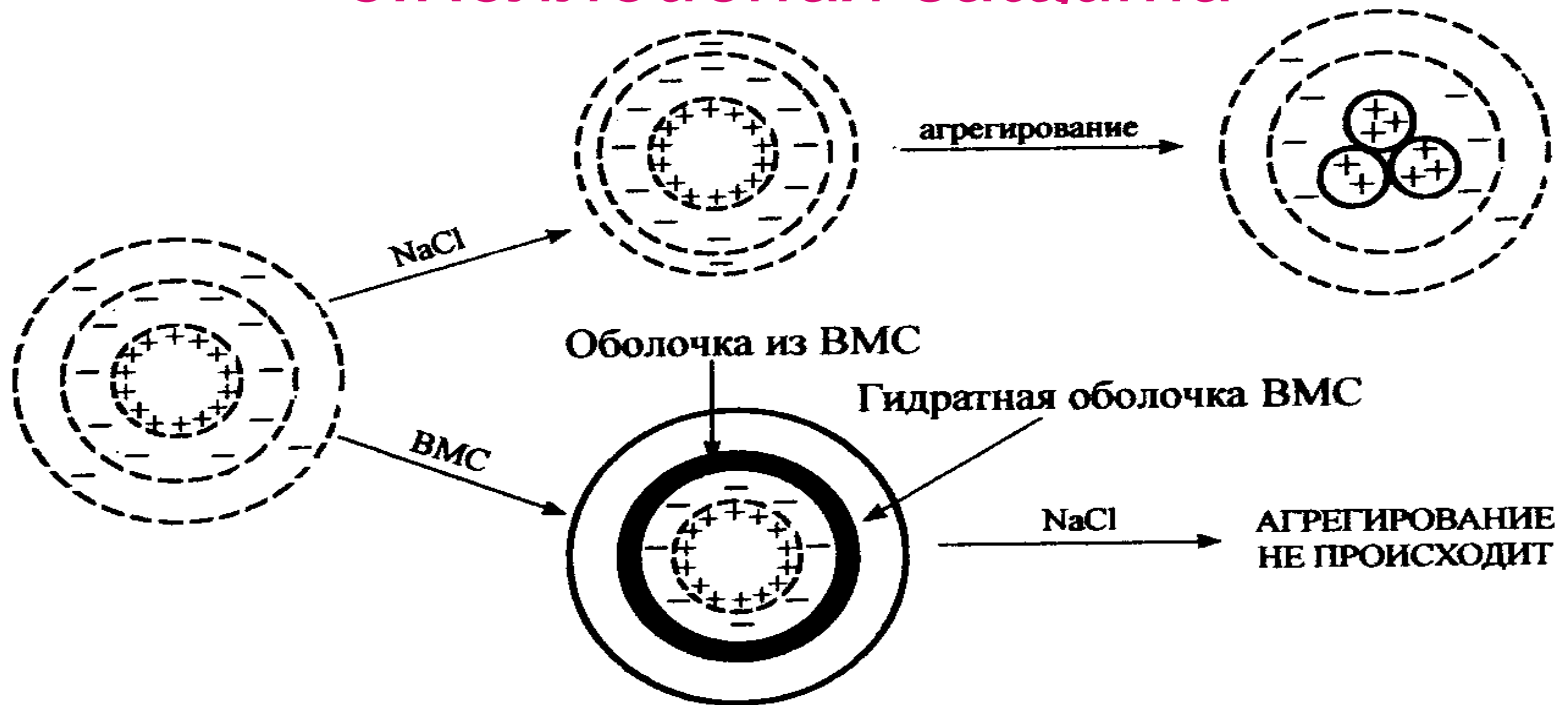
Механизм защитного действия ВМС заключается в образовании вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из макромолекул ВМС.

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

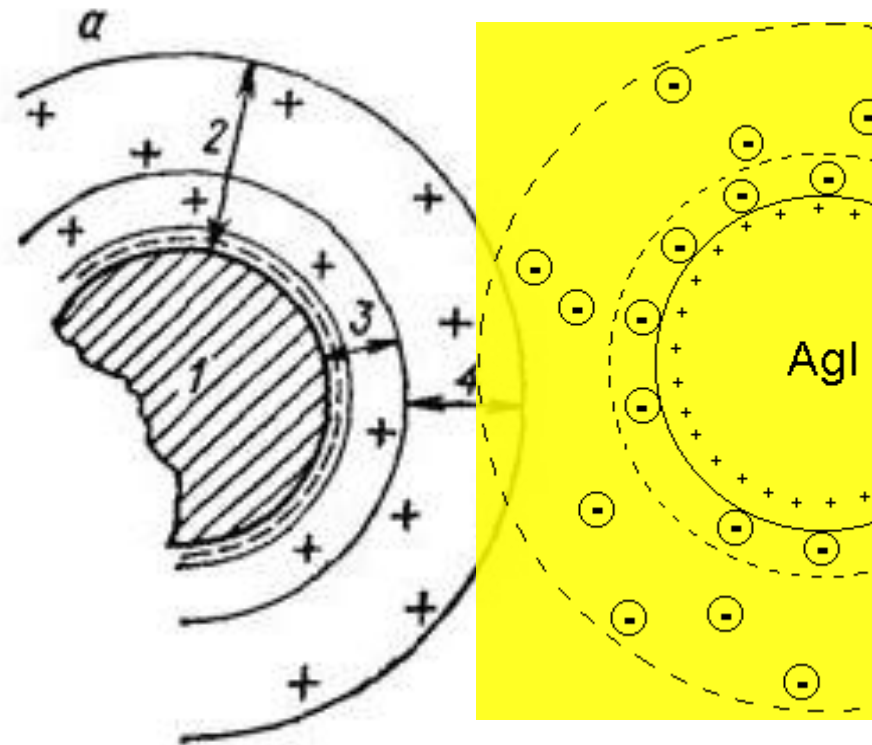


В организме человека в качестве защитных коллоидов выступают белки. При нарушении белкового обмена оболочки утончаются, что приводит к началу их слипания. При дальнейшем развитии болезни белковые оболочки исчезают полностью.

Особые случаи коагуляции.

3. Взаимная коагуляция коллоидов

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



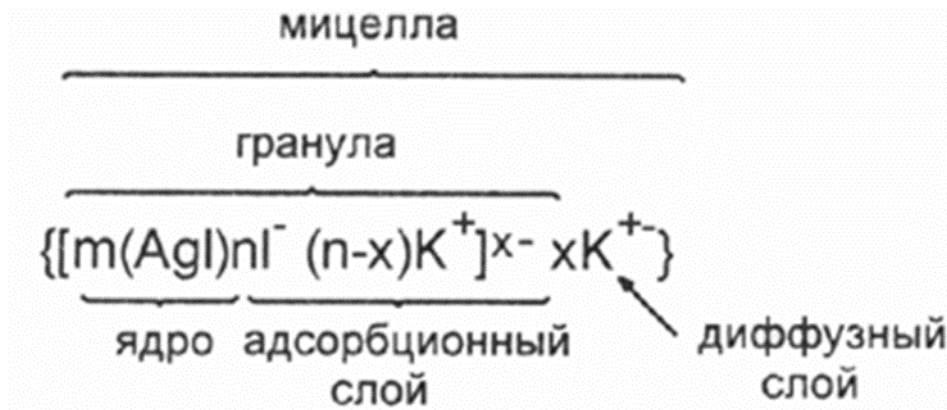
Значение коагуляции

1. Учет коагуляции при введении растворов солей в живые организмы (физиологический раствор 0,9 % NaCl **нельзя заменить** изотоническим раствором $MgSO_4$)
2. Определение СОЭ - скорости оседания эритроцитов. (норма - 10-12 мм/час)
3. Удаление ионов Ca^{2+} при консервировании донорской крови.
 - добавление цитрата натрия
 - декальцинирование методом ионного обмена
4. Коагуляция фосфата кальция и холестерина в крови приводит к склеротическим изменениям сосудов
5. Формирование структуры почв.
Образование плодородных дельт в устьях рек

Способы определения знака заряда коллоидных частиц

1. Электрофорез - перемещение заряженных частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля.

2. Электроосмос - движение дисперсионной среды относительно дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля.



3. По порогам коагуляции

(Правило знака и валентности - Шульце-Гарди)

Коагуляцию коллоидных растворов вызывают любые ионы, которые имеют знак заряда, противоположный заряду гранул. Коагулирующее действие ионов (γ) тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулянта и пропорционально заряду в **шестой степени**:

$$\gamma_{1+} : \gamma_{2+} : \gamma_{3+} = 1^6 : 2^6 : 3^6 = 1 : 64 : 729$$

ИЛИ

$$C_{\text{пор}1+} : C_{\text{пор}2+} : C_{\text{пор}3+} = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 729 : 11 : 1$$

4. Электрофоретический зонд

Состоит из спаянных медной и цинковой пластинок. При погружении в коллоидный раствор пластинка меди заряжается **отрицательно**, цинка - **положительно**.

Частицы положительно заряженных золь будут осаждаться на медной пластинке, а возле цинкового электрода появится тонкая светлая полоска

У отрицательно заряженного коллоида будет наблюдаться обратное явление: светлая полоска растворителя появится у медного электрода.

Отрицательно заряженный золь берлинской лазури образует у медной пластинки **прозрачный** слой

У цинковой пластинки появляется интенсивно синяя окраска

5. Метод капилляризации

а) Фильтровальная бумага - клетчатка, погруженная в воду, заряжается **отрицательно**.

Отрицательный золь вместе с водой будет подниматься вверх по полоске вследствие действия капиллярных сил.

Частицы положительного золя притянутся **отрицательно** заряженной бумагой и подниматься не будут.

б) Каплю золя помещаем на бумажный фильтр.

По фиксации или размыву окрашенного золя делаем вывод о заряде коллоидных 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^+ .

