

Кафедра хімії та фармації

Навчальна дисципліна «Медична хімія»

Лекція 6

**КОЛОЇДНІ РОЗЧИНИ.
ГРУБОДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ**

План

1. Поняття про дисперсні системи.
2. Умови та способи одержання колоїдних розчинів.
3. Методи очистки колоїдних розчинів.
4. Властивості колоїдних розчинів.
5. Будова колоїдних частинок.
6. Стійкість та коагуляція дисперсних систем.

Колоїдна хімія – це самостійний розділ фізичної хімії в якому вивчають дисперсні системи та методи їх дослідження, тому її ще називають фізико-хімією дисперсних систем.

Дисперсними називаються гетерогенні системи з високим ступенем дисперсності. Гетерогенна система, в якій одна з фаз роздібнена до частинок мікроскопічних розмірів, називається *мікрогетерогенною*.

Для всіх дисперсних систем головними ознаками є висока роздібненість (*дисперсність*) *гетерогенність* і *питома поверхня*..

Гетерогенність (багатофазність), - це ознака свідчить, що в системі існує декілька фаз, які розділені між собою міжфазним поверхневим шаром, на якому відбуваються всі процеси в системі.

Дисперсність (подрібненість) визначається розмірами частинок дисперсної фази.

Дисперсні системи класифікують за різними ознаками за:

- дисперсністю;
- агрегатним станом;
- структурою;
- міжфазною взаємодією.

Дисперсні системи класифікують на:

- колоїдно-дисперсні (**золі**) або ультрамікрогетерогенні ($d = 10^{-9} - 10^{-7}$ м),
- мікрогетерогенні ($d = 10^{-7} - 10^{-4}$ м),
- грубодисперсні ($d > 10^{-4}$ м).

Класифікація за агрегатним станом

Тип системи	Розмір частинок, м	Приклади
Грубодисперсна мікрогетерогенна	$10^{-4} - 10^{-7}$	Частинки видимі в звичайний мікроскоп. Піна, ґрунт, емульсії
Колоїдно-дисперсна (ультрамікрогетерогенна) або ЗОЛЬ	$10^{-7} - 10^{-9}$	Частинки видимі тільки в електронний і ультрамікроскоп мікроскоп. Сік рослин, плазма крові, золі.
	$< \text{за } 10^{-9}$	Істинні розчини

Класифікація за міжфазною взаємодією

Дисперсійна фаза ⁷	Дисперсійне середовище	Позначення системи	Приклади
Газ	Газ	Г/Г	Атмосфера землі
Рідина	Газ	Р/Г	Туман, хмари, аерозолі рідких ліків
Тверде тіло	Газ	Т/Г	Дим, пил, порошки, аерозолі твердих ліків
Газ	Рідина	Р/Г	Піни, газові емульсії
Рідина	Рідина	Р/Р	Емульсії (молоко, лікарські емульсії)
Тверде тіло	Рідина	Т/Р	Суспензії, ліозолі
Газ	Тверде тіло	Г/Т	Тверді піни, пемза, силікагель, пористі тіла
Рідина	Тверде тіло	Р/Т	Перли, капілярні системи, гелі, тверді емульсії, рідини з пористим тілом, ґрунти
Тверде тіло	Тверде тіло	Т/Т	Тверді золі: мінерали, кольорове скло, сплави

Ліофільними (грецьк. lyo — розчиняю і phileo — люблю) називаються дисперсні системи, для яких характерна сильна міжмолекулярна взаємодія фази з середовищем

Якщо дисперсна фаза слабо взаємодіє з середовищем, то систему називають *ліофобною* (від грецьк. phobos — страх).

Методи одержання колоїдних систем.

Диспергаційні методи - До диспергаційних належать насамперед методи механічного подрібнення, в яких подолання міжмолекулярних сил і накопичення вільної поверхневої енергії відбувається за рахунок зовнішньої механічної роботи. + стабілізатор.

До диспергаційних методів відносять і *пептизацію* — хімічне диспергування.

Конденсаційні методи - це процеси, в основі яких лежить виникнення нової фази шляхом з'єднання молекул, атомів або йонів в гомогенному середовищі.

Існує *фізична і хімічна* конденсація

До *фізичної* конденсації належать два методи: *конденсація з пари і заміна розчинника*.

Конденсація з пари: при пропусканні пари речовини у рідину в результаті конденсації утворюється стійкий *ліозоль*. У газовому середовищі конденсацією пари різних речовин одержують аерозолі.

Метод заміни розчинника полягає в тому, що розчин речовини додають маленькими порціями до рідини, яка змішується з розчинником, але в якій речовина так мало розчиняється, що практично виділяється у вигляді високодисперсної фази, тобто утворюється ліозоль

Метод заміни розчинника полягає в тому, що розчин речовини додають маленькими порціями до рідини, яка змішується з розчинником, але в якій речовина так мало розчиняється, що практично виділяється у вигляді високодисперсної фази, тобто утворюється **ліозоль**.

Системи з рідким дисперсійним середовищем тверда частинка/рідина називають **ліозолями**: з водним — **гідрозолями**, з органічним — **органозолями**;

Хімічна конденсація заснована на конденсаційному виділенні нової фази, яка утворюється в результаті хімічної реакції, з пересиченого розчину. Отже, концентрація речовини в розчині повинна перевищувати розчинність

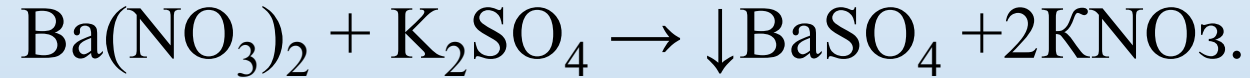
Отже, концентрація речовини в розчині повинна перевищувати розчинність.

Практично це досягається шляхом додавання концентрованого розчину одного компонента до дуже розбавленого розчину другого при інтенсивному перемішуванні.

Треба не тільки досягти потрібної дисперсності, але й закріпити цей стан за допомогою *стабілізатора*.

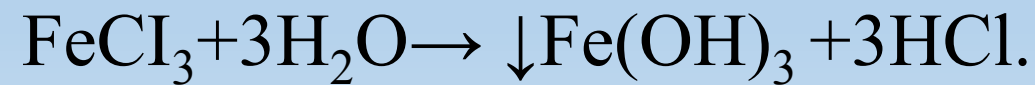
До утворення дисперсної системи приводять різні реакції: *подвійного обміну, гідролізу, відновлення, окиснення.*

Реакції подвійного обміну. Цей метод найчастіше зустрічається на практиці. Наприклад, золь BaSO_4 утворюється за реакцією:



Для одержання золів за реакціями обміну один з реагентів треба брати в надлишку, тому що він і буде *стабілізатором*.

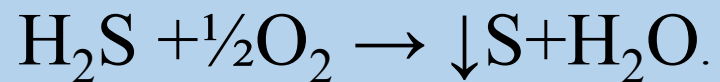
Реакції гідролізу. Широко застосовуються для одержання золів гідроксидів металів:



Реакції відновлення. При додаванні до розчину солі відновника йони металу втрачають заряд, а атоми металу агрегують до колоїдних розмірів:



Реакції окиснення. Прикладом може бути одержання золю сірки при окисненні сірководню за реакцією:



Методи очищення колоїдних розчинів, діаліз, електродіаліз, вивідіаліз, компенсаційний діаліз та ультрафільтрації.

Очищення колоїдних розчинів від домішок, які здатні проникати крізь напівпроникну мембрану, називається **діалізом**, а прилади, які застосовуються для діалізу – **діалізаторами**

У ролі мембран застосовують похідні целюлози (целофан), пергамент, колодій та ін.

Шановні студенти, я Вам дам визначення діалізу, а Ви дайте визначення іншим методам очищення – *самостійно!*

Метод діалізу ґрунтується на тому, що колоїдні розчини очищають від низькомолекулярних сполук шляхом пропускання колоїдних розчинів через діалізатор - прилад, що містить дві посудини розділені напівпроникною мембраною, в одній з яких є розчинник, а в іншій розчин, через мембрану не проходять частинки колоїдних розмірів, а лише низькомолекулярні речовини.

Високомолекулярні сполуки (білки, поліпептиди, полівініловий спирт та інші), які добавляють для стабілізації дисперсних систем, називають *захисними колоїдами*.

(Штучна нирка)

Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних розчинів

Броунівський рух – Колоїдні частинки, як і молекули, перебувають у безперервному броунівському русі, що забезпечує їх рівномірний розподіл у всьому об'ємі колоїдного розчину. Цей рух виникає внаслідок зіткнення молекул дисперсійного середовища з відносно великими частинками дисперсної фази.

2. **Дифузія** – Броунівський рух є причиною дифузії - самочинного вирівнювання концентрації частинок у всьому об'ємі дисперсної системи. Цей процес характерний для будь-яких систем, у тому числі й золів. З термодинамічного погляду, процес дифузії відбувається зі збільшенням ентропії та є самочинним. Інтенсивність броунівського руху тим більша, чим менший розмір частинок і вища температура. Тому в колоїдних розчинах, частинки яких значно більші за молекули та йони, швидкість дифузії мала.

Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних розчинів

3. Осмотичний тиск - Осмотичний тиск як колігативна властивість залежить від числа частинок в одиниці об'єму колоїдного розчину і не залежить від їхньої природи і форми.

За однакової масової концентрації часткова концентрація в золях значно менша, ніж у молекулярних розчинах, тому осмотичний тиск колоїдних систем невеликий. Частина осмотичного тиску в золях зумовлена ще й тими електролітами, які забезпечують стійкість дисперсних систем.

4. Седиментаційна стійкість - Здатність дисперсних систем, у тому числі й золів, зберігати відповідний розподіл частинок в усьому об'ємі дисперсійного середовища. Вона залежить від ступеня дисперсності і є тим більшою, чим менший розмір частинок.

Електричні властивості колоїдних систем

Електричні властивості колоїдних систем зумовлені наявністю на поверхні частинок дисперсної фази *подвійного електричного шару (ПЕШ)* йонів. Подвійний електричний шар може утворитися внаслідок вибіркової адсорбції одного із йонів електроліту, який міститься в розчині, за рахунок поверхневої дисоціації функціональних груп або орієнтації полярних молекул на міжфазній межі. Наприклад, при утворенні золю AgJ за реакцією між AgNO_3 і KJ .

Оптичні властивості колоїдних систем

Ці властивості відрізняються від оптичних властивостей справжніх розчинів. В основі їх лежить *розсіювання* та *поглинання* (абсорбція) світла колоїдними частинками.. До оптичних властивостей належать:

1. **Опалесценція** – поява деякої мутності та різниці в забарвленні золю в світлі, що проходять через розчин та відбитому світлі.

2. **Ефект Фарадея-Тиндаля** – при пропусканні паралельного пучка світла через колоїдний розчин спостерігається конус розсіяного світла – **конус Тиндаля**.

За здатністю розсіювати світло можливо визначати концентрацію колоїдних частинок в розчині. Цей метод отримав назву **нефелометрії**.

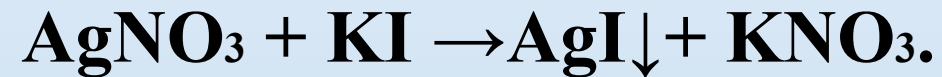
Будова міцели.

Міцела — це структурна колоїдна одиниця, інтерміцелярна рідина — дисперсійне середовище, що розділяє міцели і містить електроліти, не-електроліти і поверхнево-активні речовини.

Міцела — це кристалик дисперсної фази з оточуючим його подвійним електричним шаром. Тверда фаза, яка міститься всередині міцели, називається агрегатом, агрегат з потенціалвизначаючими іонами — ядром міцели. Ядро разом з адсорбційним шаром утворює частинку або гранулу, яка оточена дифузним шаром.

МІЦЕЛЯРНА ТЕОРІЯ БУДОВИ КОЛОЇДНИХ ЧАСТИНОК

Розглянемо будову гідрофобної колоїдної частинки на прикладі утворення золю AgI обмінною реакцією



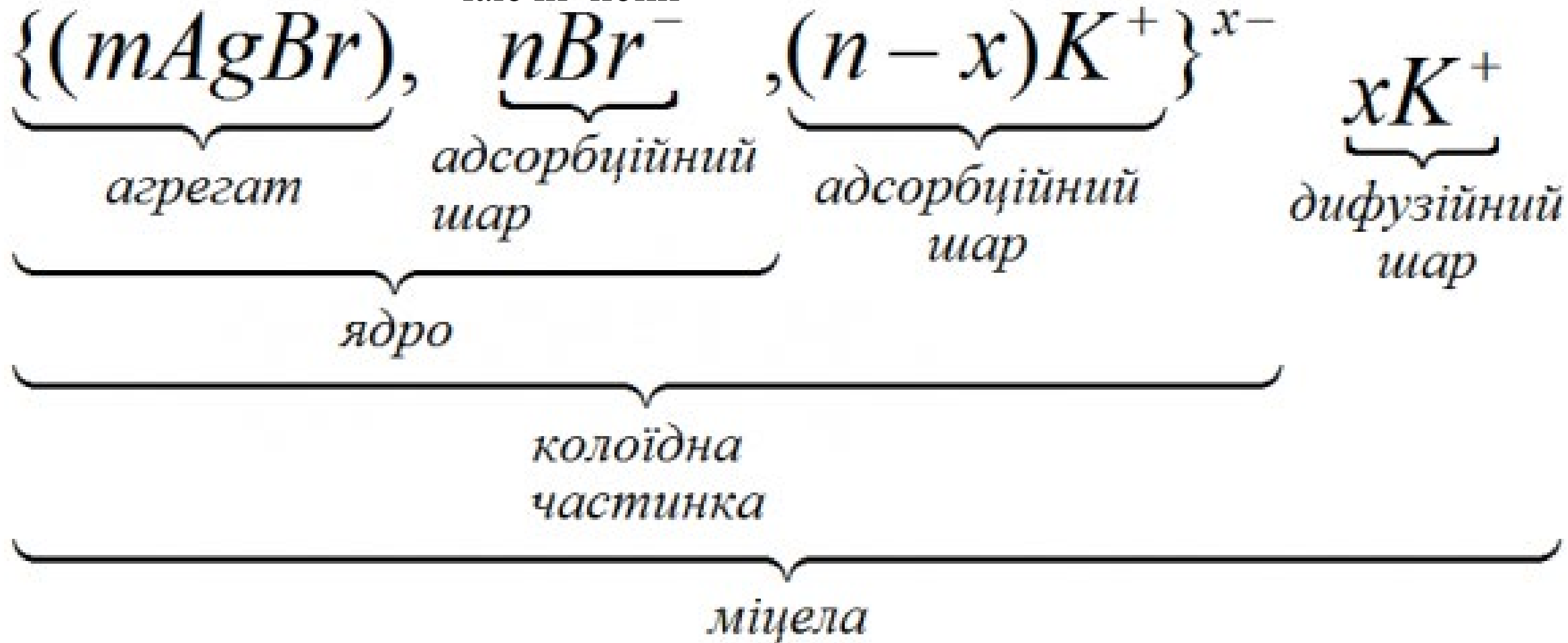
Згідно з правилом Панета-Фаянса краще адсорбуються іони, однакові з іонами, які входять до кристалічної решітки ядра і добудовують цю решітку

Йони, адсорбовані безпосередньо на ядрі, яке не розчиняється в даному дисперсійному середовищі, називаються **потенціалвизначаючими**, тому що вони визначають величину потенціалу та знак заряду поверхні, а також і знак заряду всієї частинки

Структура міцели ліофобного золю

Потенціалвизначаючи йони

Протийони



Стійкість колоїдних розчинів. Фактори стійкості. Коагуляція і фактори, що її зумовлюють. Коагуляція повільна і швидка. Поріг коагуляції та його визначення. Правило Шульце-Гарді.

Розрізняють два види стійкості — *кінетичну* та *агрегативну*.

Кінетична, або седиментаційна, стійкість — це здатність протистояти силі тяжіння. Основними умовами цієї стійкості є висока дисперсність та інтенсивний броунівський рух.

Агрегативна стійкість — це здатність протистояти агрегації частинок.

Коагуляцією називають зменшення дисперсності системи в результаті злипання частинок дисперсної фази.

Правила коагуляції:

Коагуляцію викликають будь-які електроліти, але з помітною швидкістю вона починається при досягненні певної концентрації. Мінімальна концентрація електроліту, при перевищенні якої спостерігається коагуляція, називається ***«порогом коагуляції»***. Поріг коагуляції у виражають у ммоль/л:

$$C_{\text{пор}} = \frac{C_{\text{н}} \cdot V_{\text{эл}} \cdot 1000}{V_{\text{эл}} + V_{\text{золя}}};$$

де $C_{\text{н}}$ — молярна концентрація еквівалента речовини у доданому електроліті-коагулянте, моль еkv/л; $V_{\text{эл}}$ и $V_{\text{золя}}$ — відповідно об'єми доданого електроліту та вихідного золя, л; 1000 — коефіцієнт переходу від моль еkv/л до ммоль еkv/л.

2. Коагулюючу дію має лише той йон електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки. Коагулююча здатність іона тим більша, чим більший його заряд. Ця залежність називається *правилом Шульце—Гарді*,

3. У неорганічних іонів з однаковим зарядом коагулююча дія зростає із зменшенням гідратації. Наприклад, в ряду одновалентних катіонів і аніонів коагулююча активність і гідратація змінюються таким чином:

•катіони ряд $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > > \text{Li}^{+} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+} > \text{Rb}^{+} > \text{Cs}^{+}$,

•аніони — $\text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{CH}_3\text{COO}^{-} > > \text{Cl}^{-} > \text{Br}^{-} > \text{NO}_3^{-} > \text{I}^{-} > \text{CNS}^{-}$.

Такі ряди, в яких йони однакового заряду розташовуються за зменшенням ступеня гідратації, називаються *ліотропами*. Ступінь гідратації зменшується, а коагулююча дія збільшується із зростанням радіусу йону.

Теорію швидкої коагуляції розробив польський учений **Смолуховський**. У відповідності з цією теорією процес швидкої коагуляції іде таким чином, що одинарні частинки при зіткненні утворюють подвійну, потім подвійна частинка, зіткнувшись з одинарною, утворює потрійну частинку

Взаємна коагуляція відбувається при змішуванні золів з протилежно зарядженими частинками. Встановлено,, що золі виявляють максимальний вплив один на одного, якщо сумарний заряд їх частинок дорівнює нулю.

Явище звикання золів. Колоїдний захист

Якщо до золю додавати електроліт невеликими порціями, то коагуляція настає при більшій концентрації електроліту, ніж при одноразовому його додаванні. Це явище називається **ЗВИКАННЯМ** золю. Причиною звикання золю може бути повільна адсорбція іонів, заряджених однойменне з частинкою, яка призводить до збільшення заряду останньої.

При додаванні до ліофобних золів високомолекулярних речовин стійкість їх значно підвищується. Це явище називається **КОЛОЇДНИМ ЗАХИСТОМ**

Захисна дія кількісно характеризується *захисним числом*, яке дорівнює числу міліграмів високомолекулярної речовини, яке захищає 10 мл золю від коагуляції при додаванні до нього 1 мл 10%-ного розчину NaCl.

Найбільшу захисну дію чинять білки (желатин, казеїнат натрію, альбумін), менше вона виражена у крохмалю, декстрину, сапонінів.