

Дисперсные системы –

гетерогенные системы, состоящие из дисперсионной среды (Д. с.) - растворителя, и дисперсной фазы (Д.ф.) – растворенного вещества.

Характерным свойством дисперсной системы является наличие большой *межфазной поверхности*, поэтому свойства поверхности для нее являются определяющими.

Для характеристики дисперсной системы используют следующие величины:

1. **Поперечный размер частиц** дисперсной фазы (a).

$$[a] = \text{м.}$$

Для сферических частиц - это **диаметр** сферы (d),
для частиц, имеющих форму куба - **ребро куба** (ℓ)

2. **Дисперсность** (D) - величина, обратная поперечному размеру частиц:

$$D = \frac{1}{a}, \text{ м}^{-1}$$

3. *Удельная поверхность* ($S_{уд}$). Это межфазная поверхность ($S_{1,2}$) в расчете на единицу объема дисперсной фазы (V) или её массы (m):

$$\frac{S_{1,2}}{V} \quad \frac{S_{1,2}}{m}$$

Для системы, содержащей сферические частицы с радиусом r , получим:

$$S_{уд.} = \frac{S_{1,2}}{V} = \frac{4\pi r^2}{4/3\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d}$$

Для системы с кубическими частицами с ребром l имеем:

$$S_{\text{уд.}} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}$$

$$\text{В общем случае: } S_{\text{уд.}} = K \cdot \frac{1}{a} = K \cdot D,$$

где K - коэффициент, зависящий от формы частиц (для сферических и кубических частиц $K = 6$).

Согласно уравнению удельная поверхность прямо пропорциональна дисперсности D и обратно пропорциональна размеру частиц a . С повышением дисперсности (раздробленности) системы $S_{\text{уд.}}$ резко возрастает.

Классификация дисперсных систем.

В основе существующих классификаций лежат различные свойства дисперсных систем. Наиболее распространена классификация дисперсных систем по следующим признакам:

- ❑ По размеру частиц дисперсной фазы.
- ❑ По агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.
- ❑ По степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой.
- ❑ По наличию взаимодействия между частицами дисперсной фазы.

Q По размеру частиц дисперсной фазы.

1. Микрогетерогенные

(Грубодисперсные системы)

$>10^{-7}$ м или >100 нм

2. Ультрамикрогетерогенные:











коллоидные растворы (золи).

$\approx 10^{-7} - 10^{-9}$ м, 1 - 100 нм

3. Молекулярно-ионнодисперсные:

истинные растворы низкомолекулярных соединений (НМС)

$< 10^{-9}$ м, < 1 нм

Размер	Название систем	Основные признаки дисперсных систем
$> 10^{-7}$	<p><i>Микрогетерогенные</i></p> <p><u><i>грубодисперсные:</i></u></p> <p>эмульсии, суспензии, аэрозоли, пены.</p>	<ul style="list-style-type: none">  гетерогенные;  частицы не проходят через бумажный фильтр и ультрафильтры;  частицы видны в оптический микроскоп;  неустойчивы кинетически и термодинамич.  мутные;
$10^{-7} - 10^{-9}$	<p><i>Ультрамикрoгетерогенные:</i></p> <p>коллоидные растворы (золи).</p>	<ul style="list-style-type: none">  гетерогенные;  частицы проходят через бумажный фильтр и не проходят через ультрафильтры;  частицы не видны в оптический микроскоп, видны в электронный микроскоп и ультрамикроскопом;  относительно устойчивы кинетически, неустойчивы термодинамически;  прозрачные, опалесцирующие – рассеивают свет (дают конус Фарадея-Тиндаля)

$< 10^{-9}$	<p><i>Молекулярно-ионно-дисперсные:</i> истинные растворы низкомолекулярных соединений (НМС)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✚ гомогенные; ✚ частицы проходят через бумажный фильтр и ультрафильтры; ✚ частицы не видны в современные микроскопы; ✚ устойчивы термодинамически и кинетически; ✚ прозрачные, не дают конус Фарадея-Тиндаля (оптически пусты).

☐ По агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды:

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условное обозначение	Примеры дисперсных систем
Газ (<i>аэрозоли</i>)	Газ Жидкость Твердое тело	Г / Г Ж / Г Т / Г	Отсутствует Туман, облака Дым, пыль, порошки
Жидкость (<i>лиозоли</i>)	Газ Жидкость Твердое тело	Г / Ж Ж ₁ / Ж ₂ Т / Ж	Пена Эмульсии Взвеси, суспензии
Твердое тело (<i>солидозоли</i>)	Газ Жидкость Твердое тело	Г / Т Ж / Т Т ₁ / Т ₂	Пемза, хлеб Почва, грунт Минералы, сплавы

**q По степени взаимодействия дисперсной фазы
с дисперсионной средой
(по межфазному взаимодействию):**

<i>Лиофобные системы:</i>	<i>Лиофильные системы:</i>
коллоидные растворы, суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли	растворы коллоидных ПАВ и высокомолекулярных соединений (ВМС)
<i>Слабое</i> взаимодействие между д.ф. и д.с.	<i>Сильное</i> взаимодействие между д.ф. и д.с.
Образуются за счет энергии извне	Образуются самопроизвольно
Термодинамически неустойчивы	Термодинамически устойчивы
Для устойчивости необходим стабилизатор	Устойчивы без стабилизатора

□ По наличию взаимодействия между частицами дисперсной фазы:

Свободнодисперсные системы: лиозоли, суспензии, эмульсии, аэрозоли.	Связнодисперсные системы: студни, пористые капиллярные системы
<p>Частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться в объеме дисперсионной среды.</p>	<p>Частицы дисперсной фазы имеют между собой устойчивые связи, образуя сплошную структуру (сетку каркас), внутри которой заключена дисперсионная среда</p>

✓ Все сложные лекарственные формы по своей природе являются разнообразными *дисперсными системами*.

✓ При изготовлении решают две основные задачи:
Оптимальное диспергирование лекарственного вещества или нескольких веществ;

Уравномерное распределение диспергированного вещества в массе носителя или других компонентов.

Лиофобные коллоидные растворы (золи).

Представление о коллоидах как об особой группе веществ появилось в науке **в середине XIX века.**

Итальянский ученый **Ф.Сельми** в **1845** году обратил внимание на аномальные свойства некоторых растворов.

Изучая свойства смесей из **воды, хлорида серебра, берлинской лазури и серы** он установил, что при определенных условиях образуются системы, по внешнему виду похожие на растворы.

Но в отличие от водных растворов **хлорида натрия, сульфата меди** и других солей эти системы не образуются самопроизвольно. Подобные системы были названы им **«псевдорастворами».**

Позже английский ученый **М.Фарадей** разгадал секрет алхимиков - «растворение» золота в воде и открыл отличительный признак «**псевдорастворов**» - сильное рассеяние света.

Английский химик Грэм подробно исследовал свойства этих растворов и установил, что растворенные в них вещества не проходят через пористые мембраны, выпадают в осадок от прибавления к ним небольших количеств солей и медленно диффундируют.

Он назвал их по типичному представителю этой группы веществ - **клею** (от греч. **kolla** - **клей**) *коллоидами* или *клееподобными* веществами в отличие от обычных растворов низкомолекулярных соединений - кристаллоидов.

В начале **XX** века русский ученый **П. П. Веймарн** экспериментально показал, что одно и то же вещество может в одних условиях обладать свойствами **истинных** растворов, а в других условиях образовывать **коллоидные** растворы.

Поэтому правильнее говорить не о коллоидном веществе, а о *коллоидном состоянии* вещества.

Например, при растворении **в воде** низкомолекулярного вещества **хлорида натрия** самопроизвольно образуется **истинный** раствор, а при растворении его в **бензоле**, можно получить **коллоидный** раствор хлорида натрия.

Коллоидные системы играют огромную роль в человеческой жизни.

В *биологических жидкостях* организма ряд веществ (фосфаты, жиры, липиды) находятся в коллоидном состоянии.

Биологические объекты (мышечные и нервные клетки, кровь и др. биологические жидкости) можно рассматривать как **коллоидные растворы**.

Дисперсионной средой крови является плазма - водный раствор неорганических солей и белков.

Дисперсных фаз несколько - это разновидности форменных элементов: эритроциты, лейкоциты, тромбоциты, а также коллоидные частицы малорастворимых веществ.

Получение золей.

Растворы лиофобных коллоидов не образуются самопроизвольно. Для получения лиофобных коллоидов *необходимы условия:*

1. Дисперсная фаза должна быть плохо растворимой или практически нерастворимой в дисперсионной среде;
2. Размер частиц должен быть $10^{-9} - 10^{-7}$ м (коллоидная дисперсность);
3. Необходим стабилизатор, обеспечивающий устойчивость коллоидной системы (небольшой избыток одного из реагентов; ПАВ или ВМС);

Коллоидные системы по дисперсности занимают промежуточное положение между *грубодисперсными* системами и *истинными растворами*, поэтому их получают *двумя* противоположными методами:

1. диспергирования (уменьшения размера частиц дисперсной фазы);

2. конденсационным (объединением молекул и ионов в истинных растворах в более крупные коллоидные частицы).

1. Методы диспергирования:

- 1. - механическое дробление;**
- 2. - дробление ультразвуком ;**
- 3. - электрический метод ;**
- 4. - метод пептизации.**

II. Методы конденсации

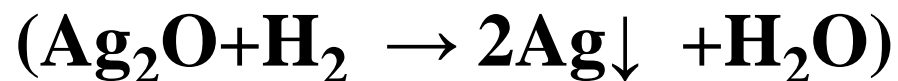
физические методы:

а - метод замены растворителя

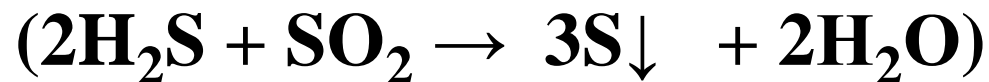
б - метод конденсации паров

химические методы:

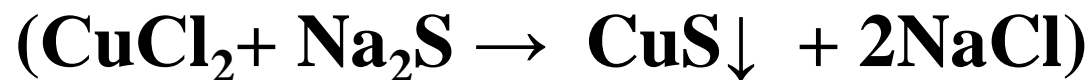
- реакции восстановления



- реакции окисления



- реакции обмена



- реакции гидролиза



МЕТОДЫ ОЧИСТКИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ:

Диализ

Диализ

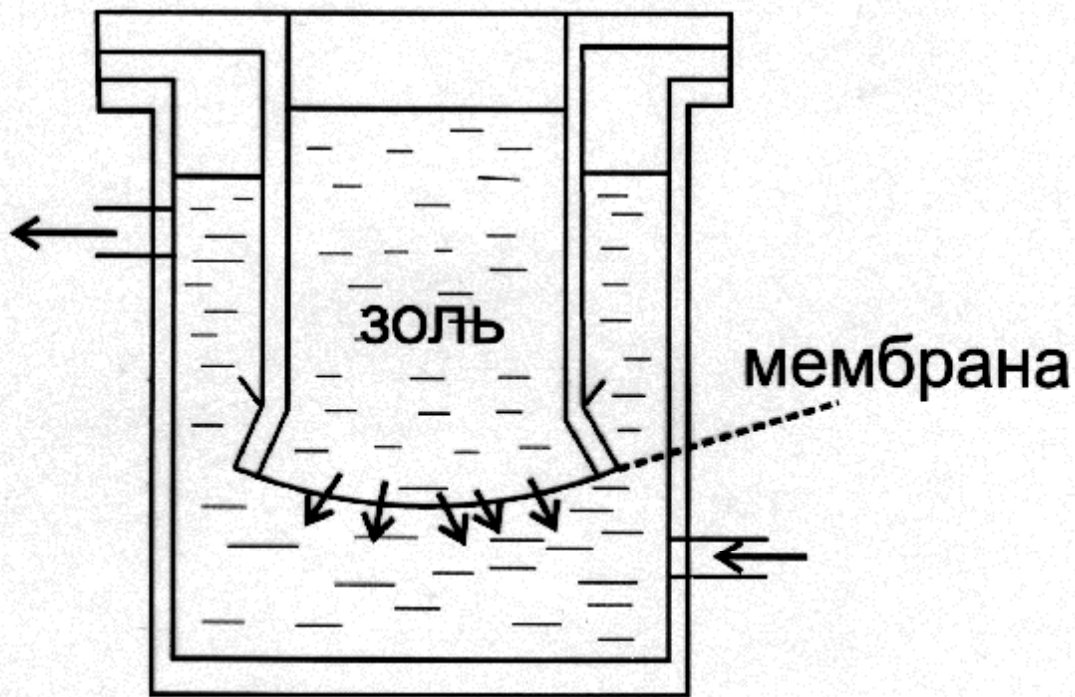


Схема диализатора

Электродиализ

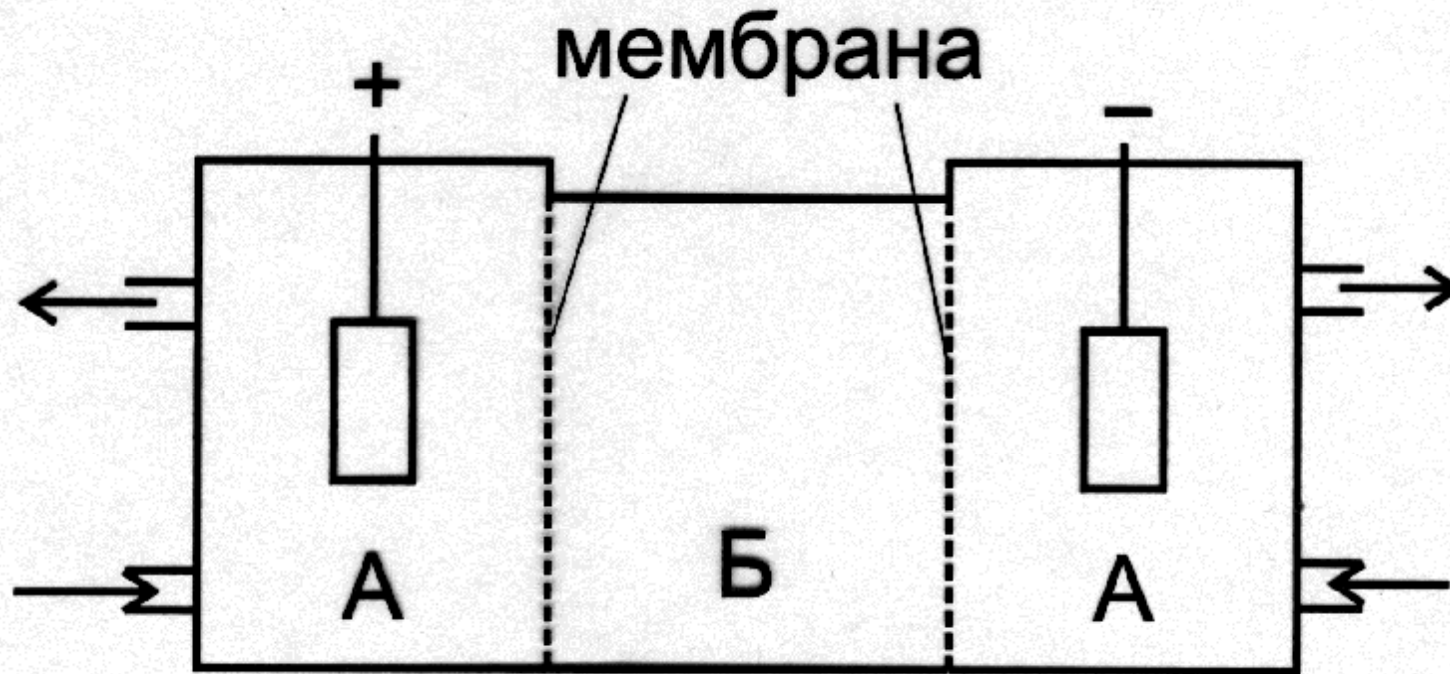
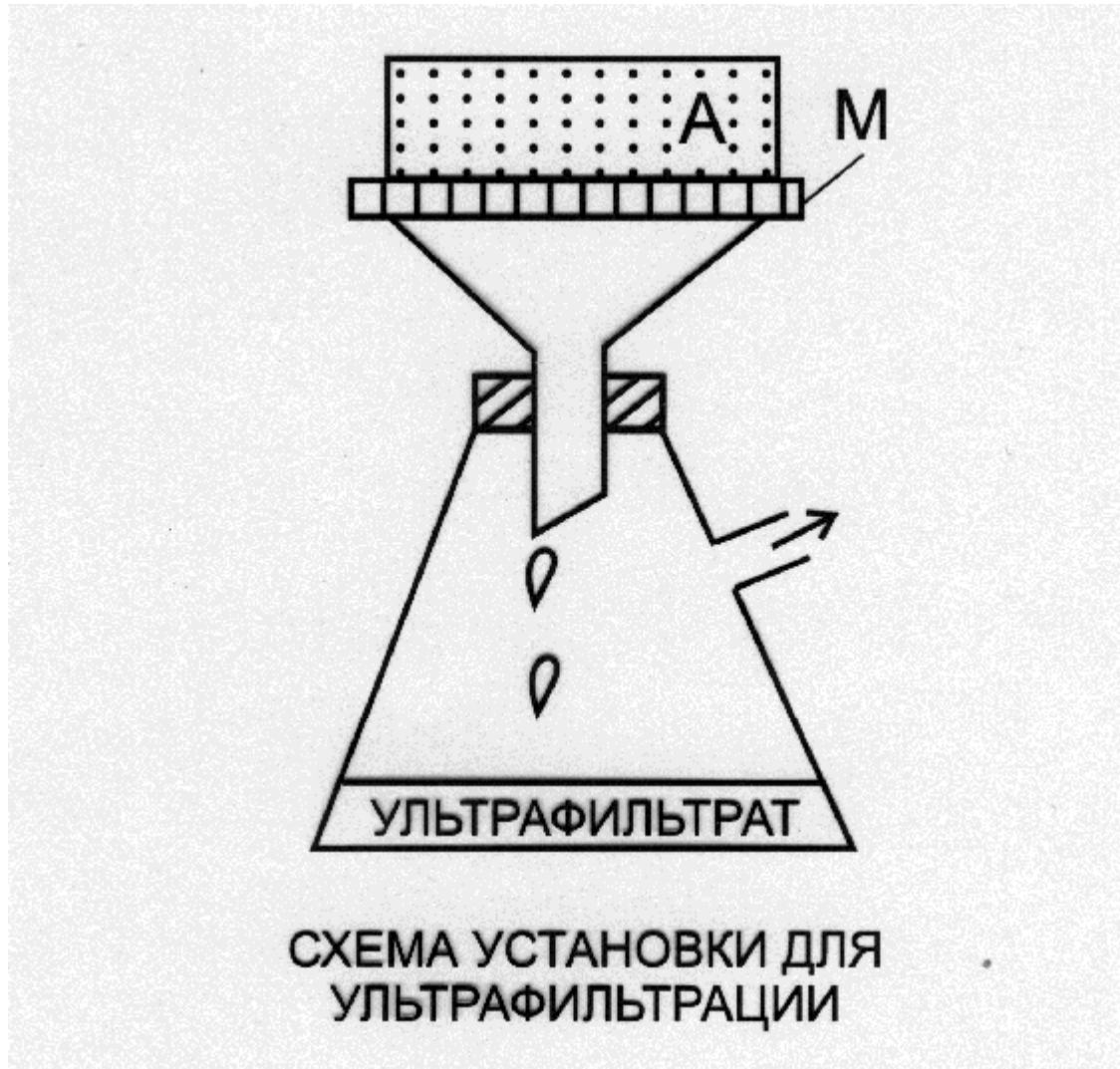
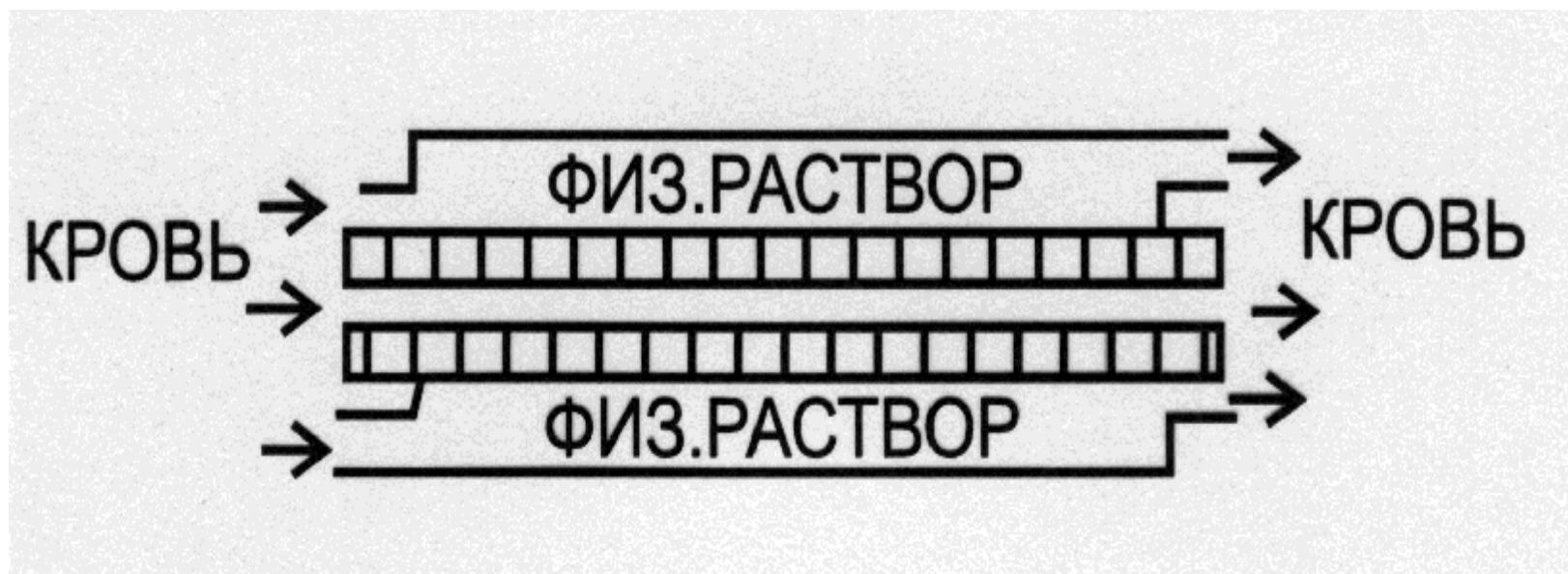


Схема электродиализатора

Ультрафилтрация



Компенсационный диализ (вивидиализ) - АИП



Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов.

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем, как и обычных растворов НМС, обнаруживаются в таких явлениях, как:

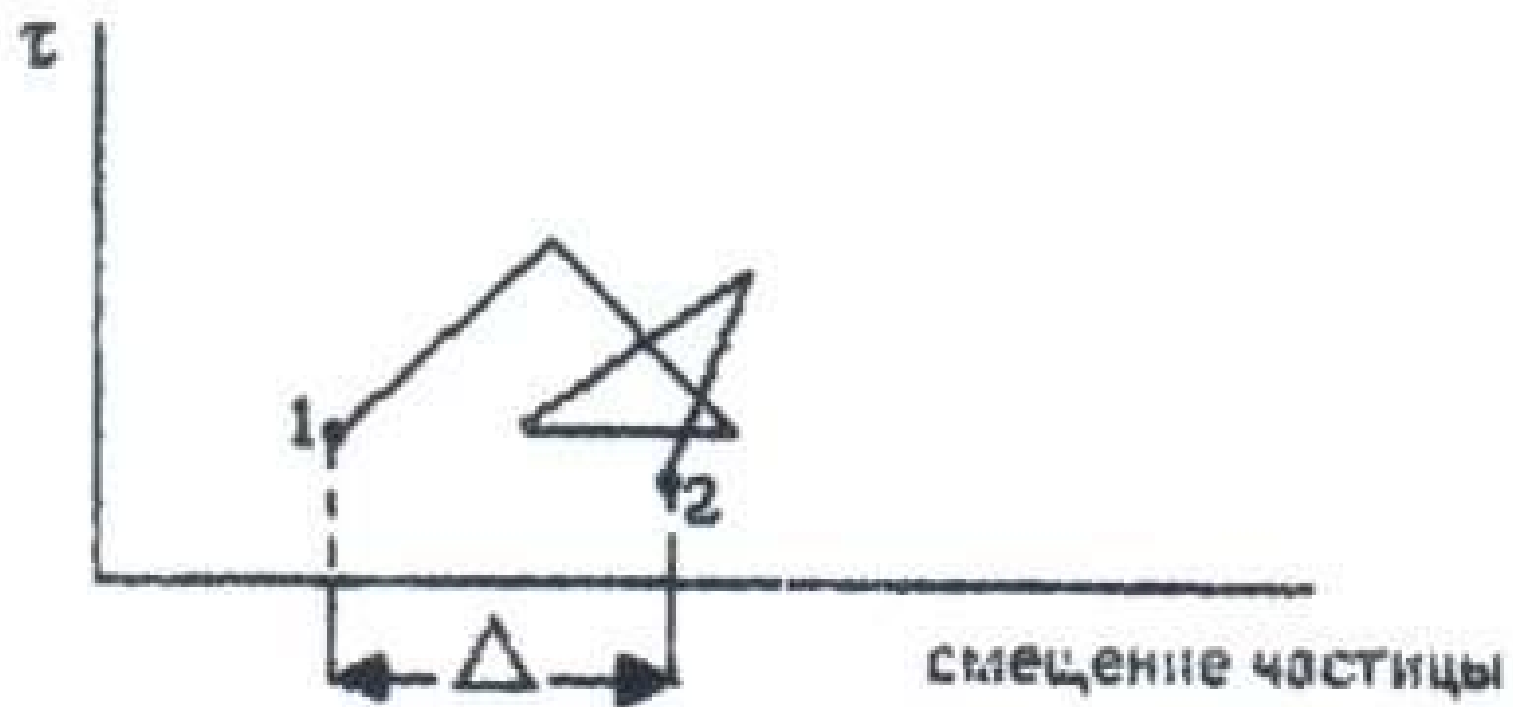
Броуновское движение,

Диффузия

Осмос.

Броуновское движение - это хаотическое непрерывное движение частиц дисперсной фазы под действием ударов частиц дисперсионной среды, находящихся в молекулярно-тепловом движении.

Коллоидная частица, совершая зигзагообразно-поступательное движение, изменяет направление $\sim 10^{14}$ раз за 1 с.



Среднее смещение за некоторое время τ вычисляют по уравнению А.Эйнштейна и М.Смолуховского:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau}$$

где D - коэффициент диффузии.

Интенсивность броуновского движения

изменяется в зависимости от:

- 1) **Температуры:** чем $\uparrow t$, тем \uparrow .
- 2) **Вязкости дисперсионной среды:** чем \downarrow вязкость, тем \uparrow ;
- 3) **размеров частиц:** чем \downarrow размер, тем \uparrow интенсивность броуновского движения.

Диффузия - это самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц по всему объему раствора.

Ø Причиной диффузии, с позиций термодинамики, является стремление системы к максимальной энтропии.

Ø Протекает под влиянием теплового (броуновского) движения.

Ø Процесс необратим.

Ø Диффузия прекращается, когда концентрация (и химический потенциал) частиц станет одинаковой по всему объему раствора.

І закон Фика.

Масса (m) вещества, продиффундировавшая за время τ из первого слоя с концентрацией c_1 в другой слой, в котором концентрация его c_2 , при расстоянии между слоями Δx прямо пропорциональна площади поверхности S , через которую идет диффузия, промежутку времени τ , разности концентраций Δc , и обратно пропорциональна расстоянию между слоями:

$$m = D \cdot S \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x} \cdot \tau \quad \text{или} \quad \frac{dm}{dt} = DS \left(- \frac{dc}{dx} \right)$$

где D - коэффициент диффузии (коэффициент пропорциональности).

Коэффициент диффузии численно равен массе вещества, которое диффундирует в единицу времени через единицу площади при градиенте концентрации, равном 1 (*физический смысл величины D*).

Коэффициент диффузии сферических частиц определяют по уравнению Эйнштейна:

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

где N_A - число Авогадро;

R - универсальная газовая постоянная;

T - температура, К;

η - вязкость дисперсионной среды, Н·с/м²;

r - размер диффундирующей частицы, м.

Уравнение Эйнштейна является одним из основных в коллоидной химии для определения размеров коллоидных частиц и молекулярной массы полимеров по величине D .

Молекулярную массу вещества определяют по формуле:

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_A$$

ρ – плотность вещества дисперсной фазы (полимера)

Осмос. Осмотическое давление ($P_{\text{осм.}}$)

Осмос происходит при разделении двух растворов различной концентрации или раствора и чистого растворителя полупроницаемой мембраной.

Наблюдается **движение растворителя** из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией.

Этот процесс в термодинамической трактовке обусловлен **ростом энтропии** системы, а в кинетической - избыточным числом ударов молекул растворителя о мембрану со стороны более разбавленного раствора.

Как и в истинных растворах, $P_{\text{осм}}$ коллоидных растворов пропорционально концентрации их растворов:

$$P_{\text{осм}} = \frac{C_v \cdot RT}{N_A \cdot}$$

где C_v - частичная концентрация
(число коллоидных частиц в единице объема)

Частичная концентрация определяется отношением массы дисперсной фазы $m_{д.ф.}$ в объеме $V_{раствора}$ к массе m коллоидной частицы:

$$C_v = \frac{m_{д.фазы}}{m_{коллоидной\ частицы} \cdot V_{раствора}}$$

Коллоидные растворы имеют низкое $P_{осм.}$

- Например, $P_{осм.}$ 1% раствора золя золота при 20°C равно **0,045 кПа**,
- $P_{осм.}$ 1% раствора сахарозы при тех же условиях составляет **72,5 кПа**.

ü
$$C_v \approx \frac{1}{r^3}$$

где r - размер коллоидных частиц.

↑ размера частиц в 2 раза - ↓ $P_{осм.}$ в 8 раз.

ü **Непостоянство величины $P_{осм.}$ во времени.** Это объясняется агрегацией коллоидных частиц, в результате которой размер частиц возрастает, а суммарное число их - уменьшается.

ü **Молекулярно-кинетические свойства** присущи не только истинным растворам, но и **КОЛЛОИДНЫМ.**

Нет качественных различий в их молекулярно-кинетических свойствах. Различия только количественные, обусловленные различием размера частиц.

Седиментация - это процесс оседания частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде под действием силы тяжести.

На частицы дисперсной фазы в растворе действуют:

- ✓ сила тяжести;
- ✓ сила трения.

Сила тяжести по закону Архимеда:

$$F_m = \frac{4}{3} \rho r^3 (r - r_0) g$$

где F_m - сила тяжести, кг·м/с²;

r - радиус частицы дисперсной фазы, м;

ρ и ρ_0 - плотность частиц д.ф. и д.с., кг/м³;

g - ускорение силы тяжести (9,8 м/с²).

Сила трения ($F_{\text{тр.}}$), действующая на сферическую частицу, согласно закону Стокса:

$$F_{\text{тр}} = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta \cdot v$$

где η - вязкость дисперсионной среды, Па·с;

v - скорость движения частицы, м/с;

r - радиус частицы дисперсной фазы, м.

Если $F_m = F_{\text{тр}}$, то седиментация частиц дисперсной фазы происходит с постоянной скоростью:

$$u = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2}{h} \cdot (r - r_0) \cdot g$$

Способность к седиментации часто выражают через константу седиментации ($K_{\text{сед}}$):

$$K_{\text{сед}} = \frac{v}{g}$$

$1/K_{\text{сед}}$ - это мера *кинетической устойчивости* дисперсной системы.

Седиментации противодействует диффузия, которая стремится выравнять концентрацию частиц дисперсной фазы по всему объему дисперсионной среды.

Состояние, при котором скорость диффузии равна скорости оседания, называется *седиментационно-диффузионным равновесием*.

Если при установлении седиментационного равновесия основная масса частиц дисперсной фазы за небольшое время окажется в осадке, то систему считают седиментационно-неустойчивой.

Коллоидные растворы - седиментационно-относительно устойчивые.

Скорость седиментации коллоидных частиц сильно увеличивается, если использовать *центрифуги* и *ультрацентрифуги*.

В ультрацентрифугах центробежная сила в сотни тысяч + млн. раз больше g .

Центральной частью центрифуги является ротор с частотой вращения 60 000 об/мин. и выше.

С помощью центрифугирования можно определять размер коллоидных частиц; разделять смесь белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов и гормонов; выделять из растений и биосред организма биологически активные вещества.

Оптические свойства дисперсных систем.

Свет, проходя через дисперсную систему, может:

Ø преломляться,

Ø отражаться,

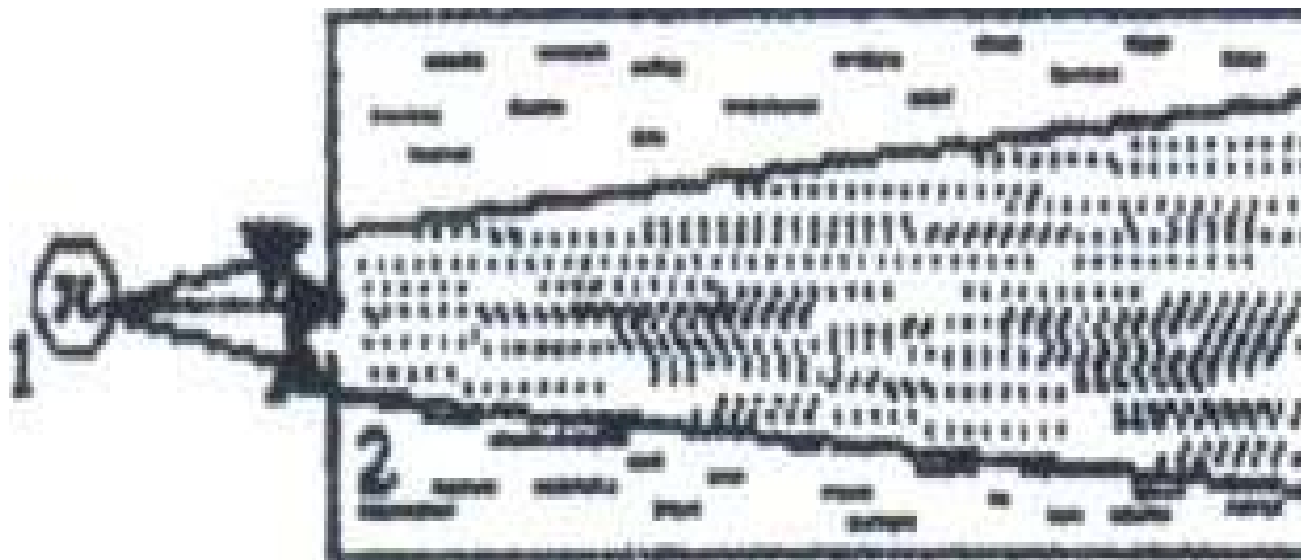
Ø поглощаться или рассеиваться.

Зависит это от соотношения между размером частиц дисперсной фазы и длиной волн (λ) падающего света (белый свет имеет длины волн $(3,6 \div 7,6 \cdot 10^{-7} \text{ м})$).

Ø В истинных растворах частицы растворенного вещества имеют размеры меньше, чем длины волн видимого света, поэтому они пропускают свет (оптически пусты) и являются прозрачными.

ØГрубодисперсные системы, размеры частиц в которых больше 10^{-6} м, т.е. значительно превышают λ видимого света, отражают свет и поэтому мутные.

ØРазмер коллоидных частиц $\approx \lambda$ падающего света. Поэтому для коллоидов характерно *дифракционное рассеяние* света. Световая волна изгибает коллоидную частицу. Свет рассеивается, и частица становится вторичным источником света. Рассеяние света можно наблюдать при *боковом* освещении коллоидного раствора: в случае *точечного* источника света - в виде светящегося конуса (*эффект Фарадея-Тиндаля*), а при обычном *боковом* освещении - в виде голубоватой *опалесценции* раствора. По конусу легко отличить коллоидные растворы от истинных.



3

Рис. Эффект Фарадея-Тиндалля.

- 1) - источник света;
- 2) - коллоидный раствор;
- 3) - направление наблюдения

Закон светорассеяния: (Рэлей)

Интенсивность рассеянного света (J) прямо пропорциональна интенсивности падающего света (J_0), частичной концентрации золя (C_V), квадрату объема коллоидной частицы (V) и обратно пропорциональна длине волны падающего света (λ) в четвертой степени:

$$J = K \cdot J_0 \frac{C_V V^2}{\lambda^4}$$

где K - константа.

К зависит от соотношения показателей преломления дисперсной фазы (n_1) и дисперсионной среды (n_0):

$$K = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2$$

Интенсивность рассеянного света тем больше, чем больше различаются показатели преломления коллоидной частицы и среды (при равенстве показателей преломления рассеяние света может отсутствовать).

Уравнение Рэлея справедливо при условиях:

Частицы имеют сферическую форму и не поглощают свет, т.е. бесцветны;

Коллоидный раствор является разбавленным (расстояние между частицами больше длин волн падающего света).

Из уравнения Рэлея видно:

Чем $\downarrow \lambda$, тем \uparrow рассеяние. (Поэтому сильнее рассеиваются короткие волны (голубая часть спектра). Этим объясняется голубоватая окраска многих бесцветных золь при наблюдении сбоку и желтовато-красная - в проходящем свете.

Явление рассеяния света коллоидными частицами использовано в приборах *ультрамикроскопах*. У них разрешающая способность, как в обычных микроскопах, но используется боковое освещение и темный фон. В результате дифракции света коллоидные частицы обнаруживаются в виде светящихся точек. Интенсивность рассеянного света зависит от концентрации золя, размеров и формы коллоидных частиц.

Ультрамикроскопию применяют при исследовании крови, лимфы, вакцин, для контроля чистоты инъекционных растворов, воды и воздушной среды, можно определить форму и размер коллоидных частиц.

Ø Более точно о форме и размерах коллоидных частиц можно судить с помощью *электронного микроскопа*. В нем используются **не лучи света**, а **поток электронов**. Источником электронов служит вольфрамовая проволока, которая при накаливании испускает электроны. Стеклянные линзы заменены магнитными или электрическими полями. Микроскоп дает увеличение до **900 000 раз**.

Ø Чем ↓ размер частиц, тем ↑ поглощаются короткие волны. Этим определяется различный цвет окрашенных золь (золота, рубина и др.).

Ø Белые золи не поглощают свет.

Определение формы и размеров коллоидных частиц.

Форму коллоидных частиц можно определить при помощи ультрамикроскопа. Если частицы ассиметричны, то они обладают переменной яркостью. Шарообразные частицы обладают постоянной яркостью.

Размеры коллоидных частиц можно определить:

✓ *по коэффициенту диффузии* (по уравнению Эйнштейна);

✓ *с помощью ультрамикроскопа:*

в определенном объеме (V) поля зрения микроскопа подсчитывают число частиц (n), равное числу светящихся точек.

✓ нефелометрически. Метод основан на сравнении светорассеяния стандартного коллоидного раствора (с известным радиусом частиц) и исследуемого золя той же массовой концентрации.

✓ ультрацентрифугированием;

Скорость седиментации частиц в ультрацентрифуге рассчитывают по уравнению:

$$u = \frac{2}{9} \cdot \frac{r_2}{h} \cdot (r - r_0) \cdot g$$

заменив в нем g на w^2x , где w - угловая скорость вращения ротора центрифуги;

x - расстояние от частицы до оси вращения.

✓ на молекулярных ситах - метод гельфилтрации.

Электрические свойства дисперсных систем.

Электрокинетические явления.

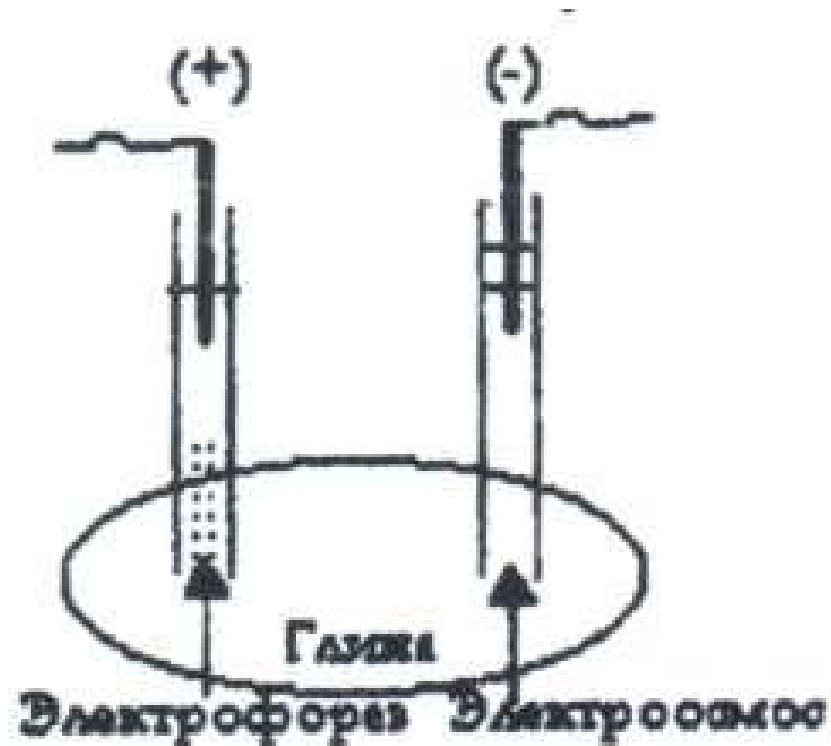
Характерны для систем, в которых на границе раздела фаз имеется **двойной электрический слой (ДЭС)**.

При воздействии постоянного электрического тока на дисперсную систему можно наблюдать перемещение дисперсной фазы (Д.ф.) и дисперсионной среды (Д.с.) относительно друг друга.

1807г. Ф.Ф.Рейсс. (профессор Московского университета)

Рейсс проводил такой опыт: в сырую глину помещались две стеклянные трубки, в которые наливалась вода и опускались электроды (рис.).

Рис. Опыт Рейсса.



При пропускании постоянного тока в анодном пространстве вода становилась мутной (частицы глины передвигались к положительному электроду), а в катодной трубке вода оставалась прозрачной, но уровень ей повышался.

Направленное движение частиц дисперсной фазы под действием электрического поля называется электрофорезом.

Движение дисперсионной среды в постоянном электрическом поле называется электроосмосом.

При наличии неподвижной капиллярно-пористой перегородки (в опыте Рейсса - это влажная глина) под действием постоянного электрического поля передвигаются дисперсионная среда (электроосмос) и дисперсная фаза (электрофорез).

1859 г. немецкий ученый Квинке

обнаружил, что при течении воды под давлением через пористые материалы - М (глина, песок, графит и др.) возникает разность потенциалов - *потенциал протекания* (рис.).

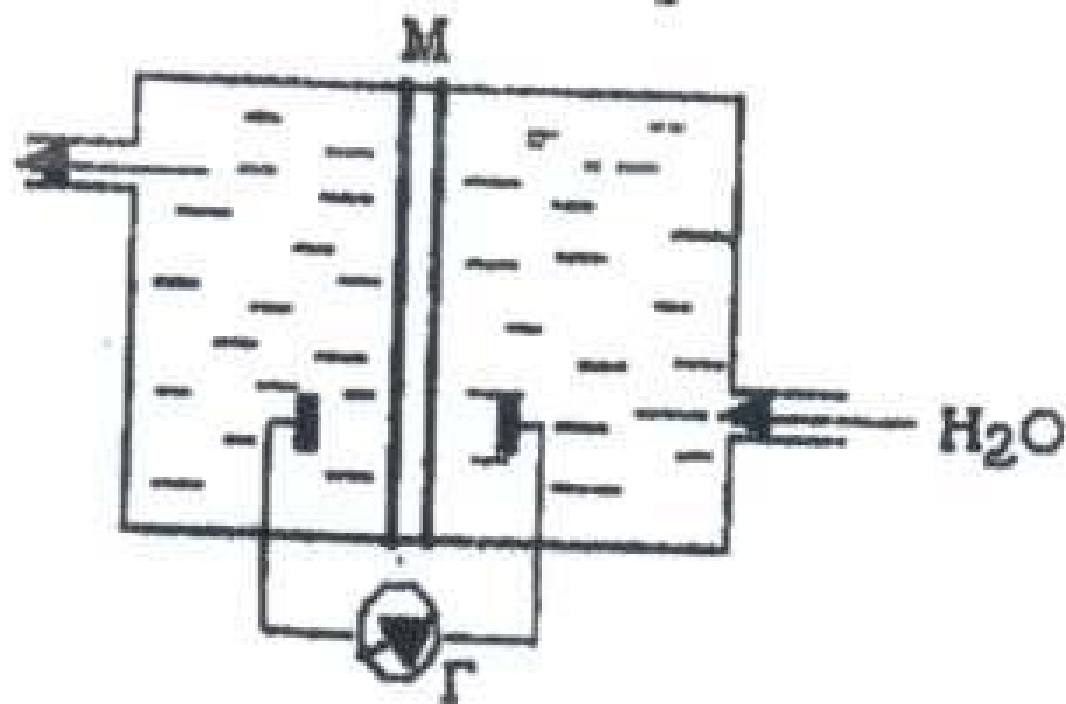
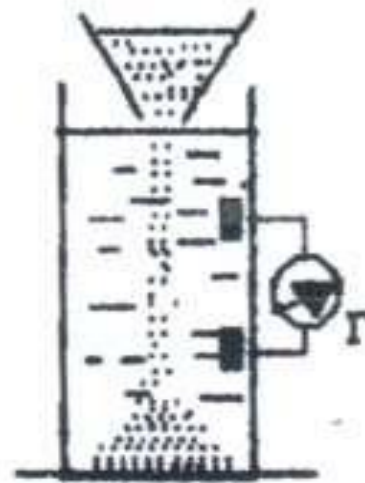


Рис. Схема установки для наблюдения за потенциалом протекания.

2) **1878** г. Дорн установил, что при оседании частиц песка в сосуде с водой гальванометр (Г) фиксирует наличие тока (рис.). Это явление, обратное электрофорезу, получило название *потенциал седиментации*.



1 прибор Дорна.

Рис. Схема прибора Дорна.

Ø Эти явления получили название *электрокинетических явлений*.

Ø Причина электрокинетических явлений - наличие **двойного электрического слоя (ДЭС)** на границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Механизм образования ДЭС у коллоидных частиц.

ДЭС на границе раздела фаз возникает двумя основными путями:

1. *За счет избирательной адсорбции.*

При этом возможны два случая:

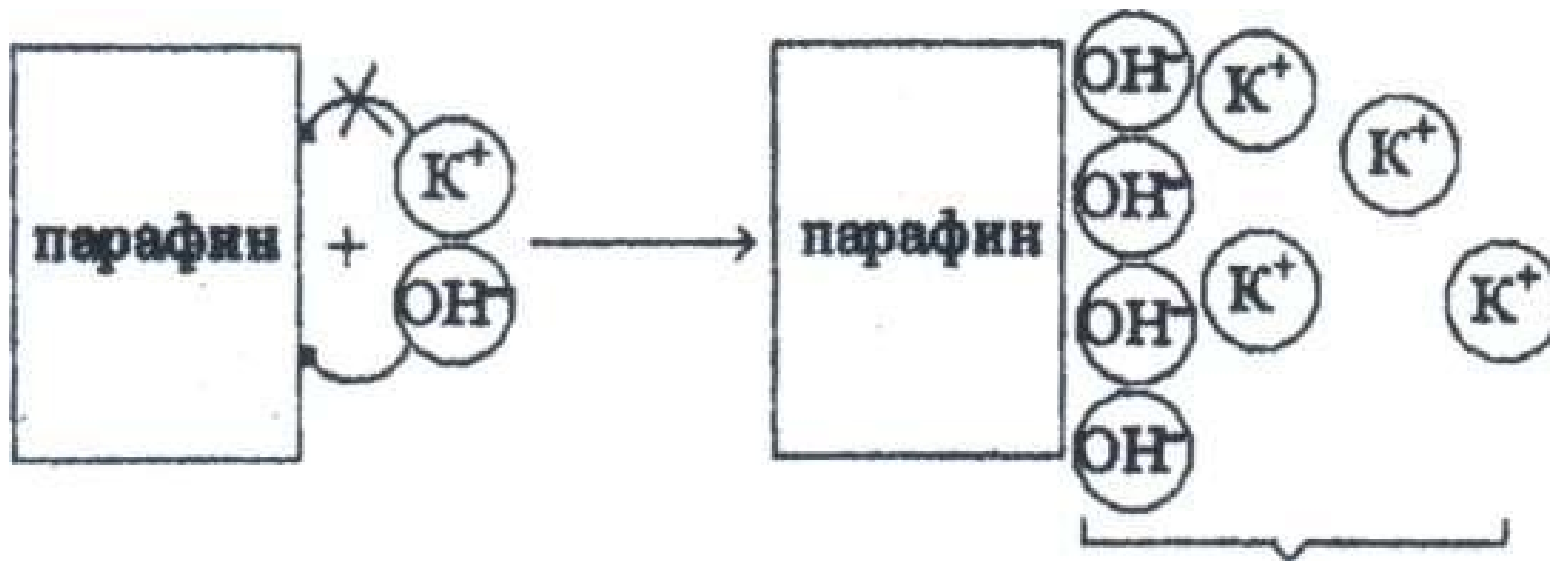
а) Избирательная адсорбция ионов, которые способны достраивать кристаллическую решетку частиц дисперсной фазы в соответствии с правилом Панета-Фаянса.

Правило ПАНЕТА-ФАЯНСА:

кристаллическую решетку ядра достраивает тот ион, который находится в растворе в избытке и содержится в агрегате или родственен ему.

б) Избирательная адсорбция *без достройки* кристаллической решетки. Примером может служить образование ДЭС на частицах парафина, диспергированного в разбавленном водном растворе КОН. ДЭС образуется за счет избирательной адсорбции гидроксильных ионов, которые обладают большей адсорбционной способностью, чем ионы щелочного металла:

Рис.



2. За счет ионизации поверхности кристалла твердой частицы.

Таким путем возникает ДЭС на частицах водного золя SiO_2 . Поверхность кристаллов оксида SiO_2 частично гидратируется. Образуется H_2SiO_3 , способная ионизироваться:



Ионы HSiO_3^- , «родственные» SiO_2 , избирательно адсорбируются на поверхности SiO_2 , придавая ей отрицательный заряд, а ионы водорода переходят в раствор.

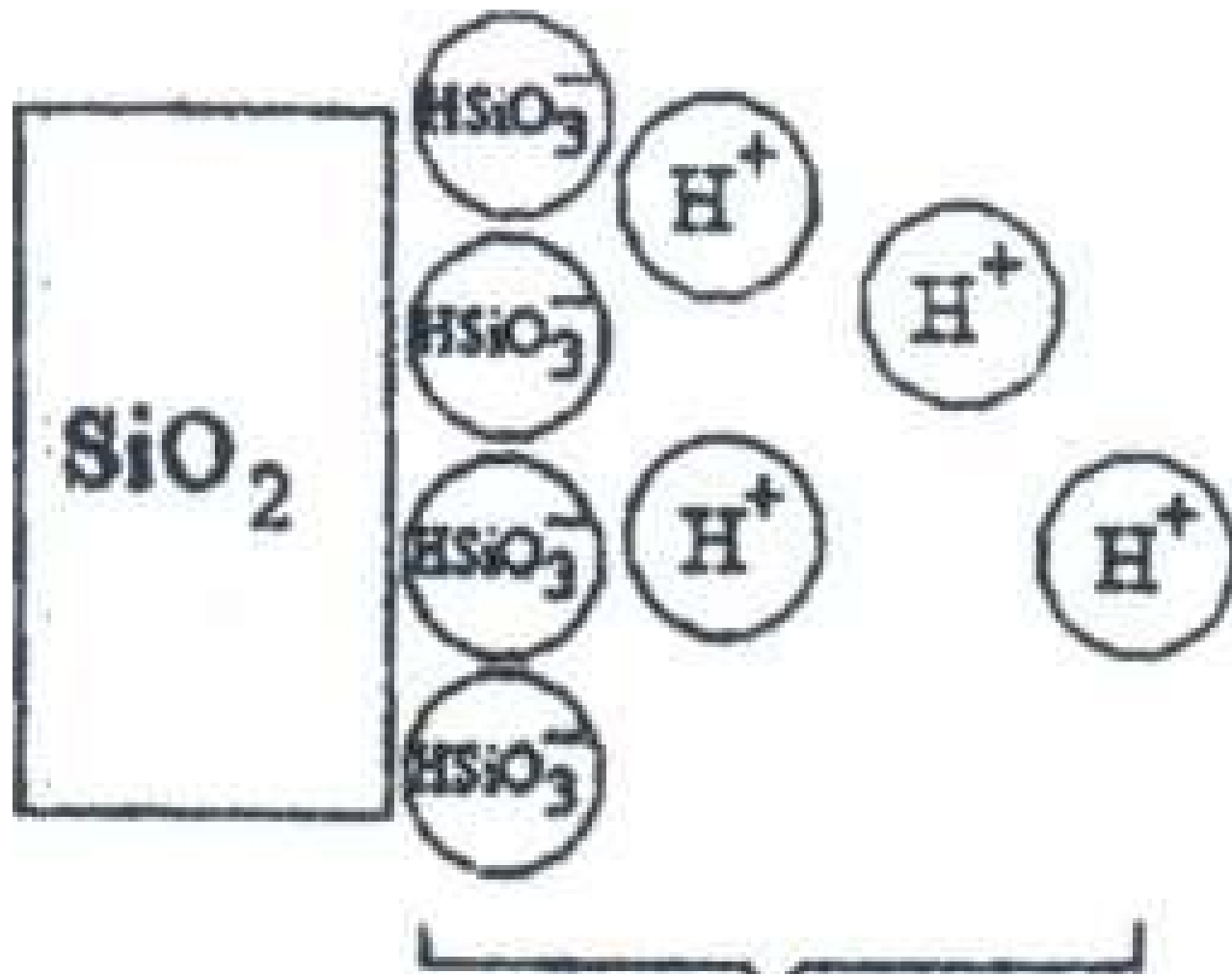


Рис. ДЭС на поверхности частиц SiO_2

Строение двойного электрического слоя. Потенциалы ДЭС.

ДЭС состоит из потенциалоопределяющих ионов (ПОИ), прочно связанных с поверхностью дисперсной фазы, и *эквивалентного* количества противоположно заряженных ионов (ПРИ), находящихся в дисперсионной среде.

Между Д.Ф. и Д.С. возникает разность потенциалов - межфазный или электротермодинамический потенциал (φ).

- **ПРИ** имеют конечные размеры, поэтому не могут подходить к твердой дисперсной фазе ближе, чем на расстояние радиуса одного иона.

- Слой **ПРИ**, которые компенсируют заряд твердой поверхности, состоит из двух частей: *адсорбционного* слоя и *диффузного* слоя.

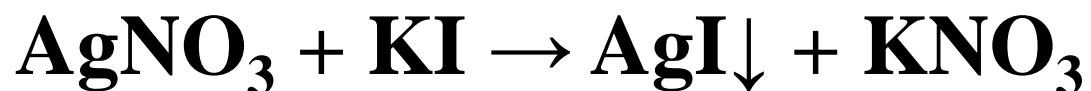
- Адсорбционный слой **ПРИ** плотно прилегает к заряженной поверхности твердой частицы и имеет толщину, равную примерно диаметру гидратированного противоиона.

ПРИ *адсорбционного* слоя прочно связаны с заряженной твердой частицей адсорбционными и электростатическими силами.

ПРИ *диффузного* слоя притягиваются к заряженной частице только за счет электростатических сил, поэтому отрываются от неё при движении.

На *границе скольжения* между *адсорбционной* и *диффузной* частями ДЭС коллоидной частицы возникает *электрокинетический - дзета (ξ) потенциал*.

Образование ДЭС коллоидной частицы AgJ при взаимодействии разбавленных водных растворов AgNO_3 и KI , взятого в избытке, (ионы которого J^- и K^+ выполняют роль стабилизатора).



По правилу **Панета-Фаянса** на твердой фазе (кристаллах AgJ) будут адсорбироваться «родственные ионы» — J^- . Это (ПОИ). Они образуют внутреннюю обкладку ДЭС и создают отрицательный по знаку, а по величине — электротермодинамический потенциал (ϕ).

Ø Ионы K^+ - (ПРИ) образуют внешнюю часть ДЭС. Часть ПРИ K^+ располагаются близко от твердой поверхности AgJ и составляют с ПОИ плотный **адсорбционный** слой.

Ø Остальные ПРИ K^+ под влиянием теплового движения образуют **диффузную** часть ДЭС.

Ø В адсорбционном слое
электротермодинамический потенциал (ϕ)
падает линейно, в диффузном слое постепенно.

ДЭС отрицательно заряженной частицы AgJ:

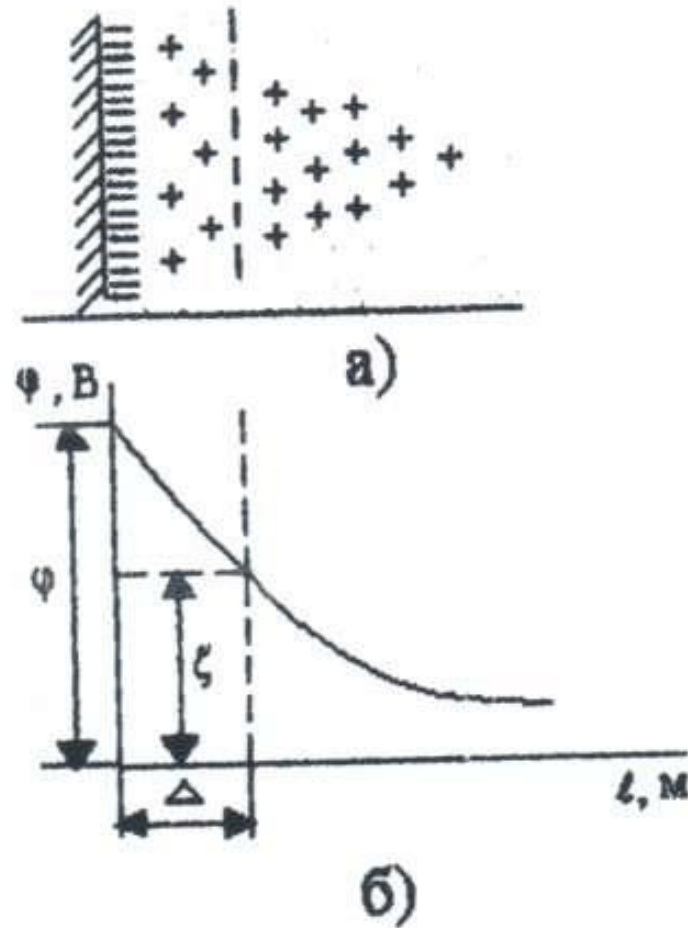


Рис. Двойной электрический слой:

а) – распределение зарядов;

б) – падение электростатического потенциала.

Строение мицелл лиофобных коллоидных растворов

Структурной единицей лиофобных коллоидов является *мицелла*.

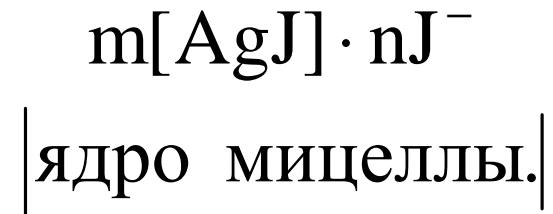
Мицелла состоит из *электронейтрального агрегата и ионогенной части*.

Агрегат состоит из некоторого числа m молекул малорастворимого вещества дисперсной фазы. **Ионогенная часть** - это адсорбционный и диффузный слои ДЭС.

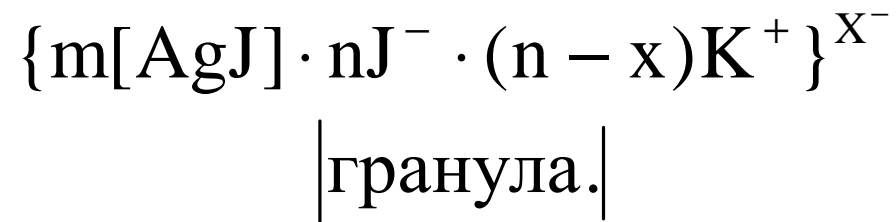
Рассмотрим строение мицеллы коллоидного раствора **AgJ (стабилизатор КJ)**.

агрегат - это $m[\text{AgJ}]$.

Агрегат $m[\text{AgJ}]$ вместе с ПОИ (ионы J^- в количестве n ионов) составляют *ядро* мицеллы, её твердую фазу, схематично представляемую так:

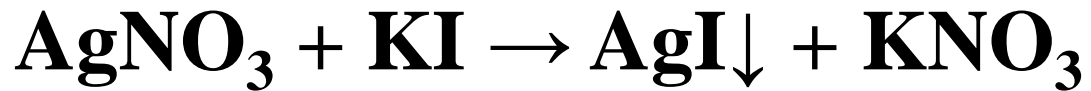


Часть противоионов — $(n - x)$ катионов K^+ , вместе с ядром составляют *гранулу*:



Знак заряда гранулы определяют **ПОИ**. Заряд гранулы равен сумме зарядов **ПОИ** и **ПРИ** адсорбционного слоя.

Гранула с окружающим её диффузным слоем (x катионов K^+ , необходимых для *компенсации* заряда **ПОИ**) образуют *мицеллу*. В отличие от гранулы заряд мицеллы равен нулю.



KI взят в избытке n моль;

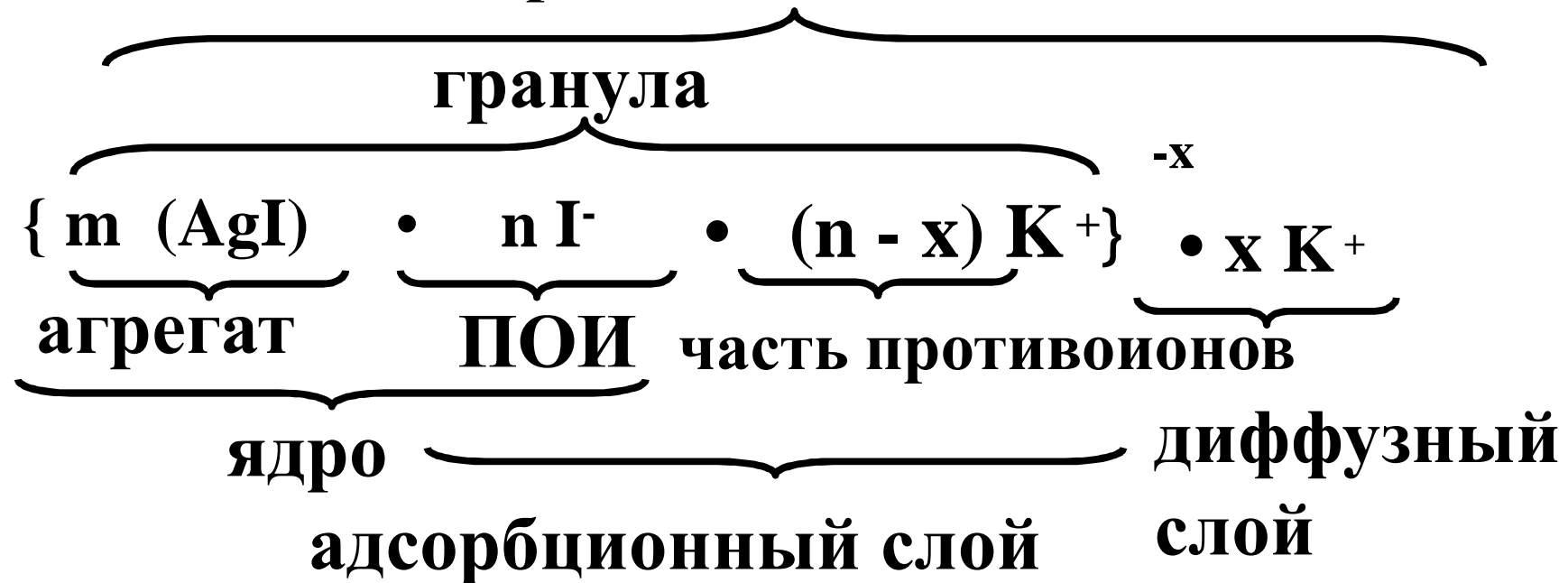


Противоионы ПОИ

X – не вошли в

мицелла

адсорбционный слой



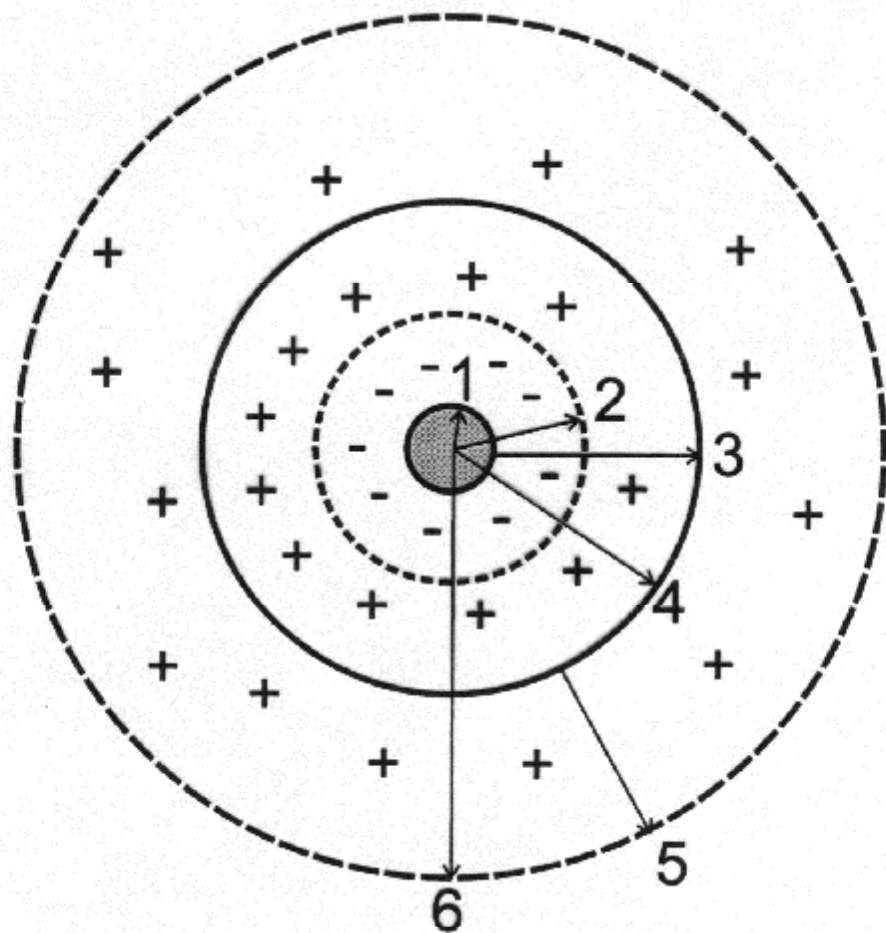
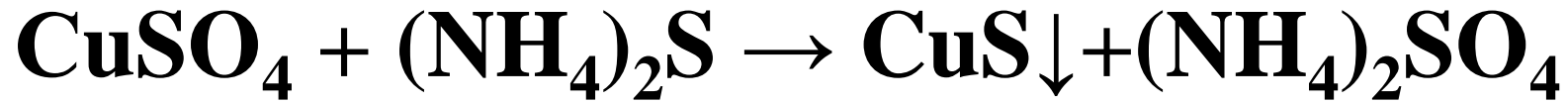


Схема строения мицеллы:
 1 - агрегат; 2 - ядро; 3 - адсорбиционный слой;
 4 - гранула; 5 - диффузный слой; 6 - мицелла



агрегат

m моль

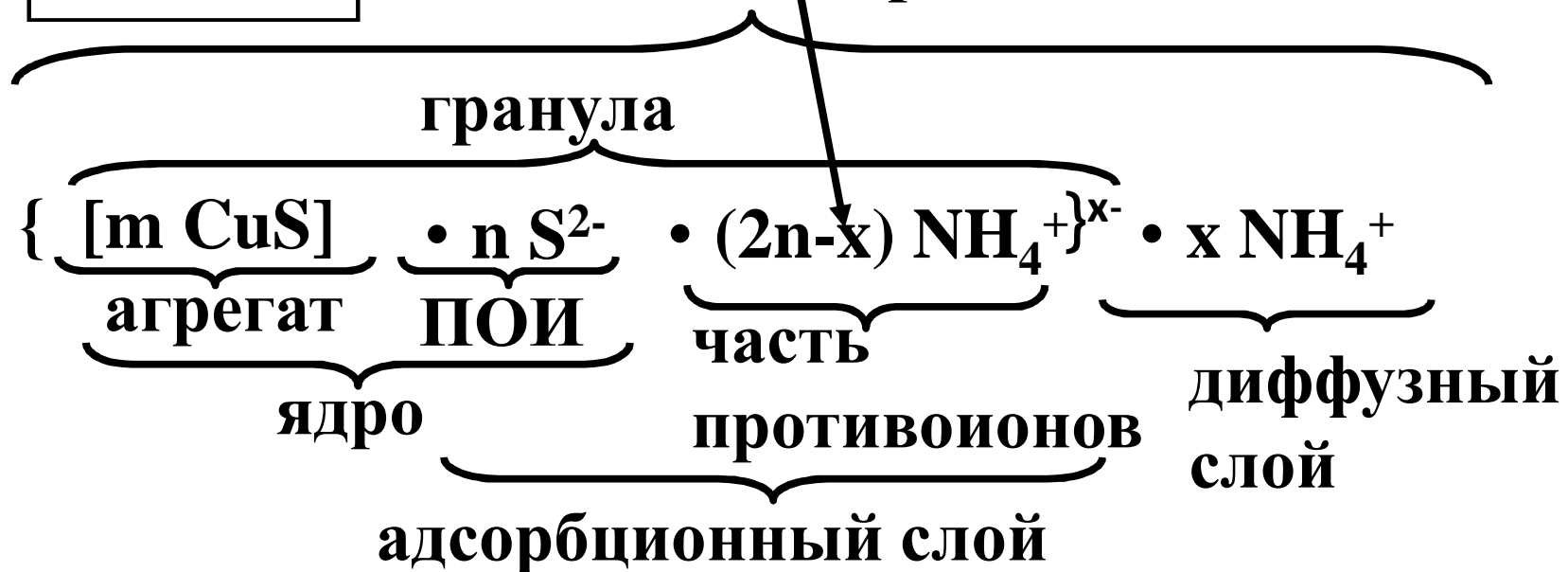
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ взят в избытке n моль:

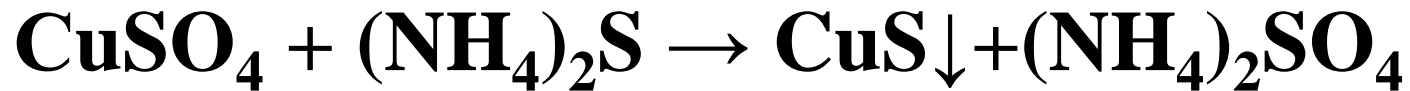


X – не вошли в

адсорбционный слой

мицелла

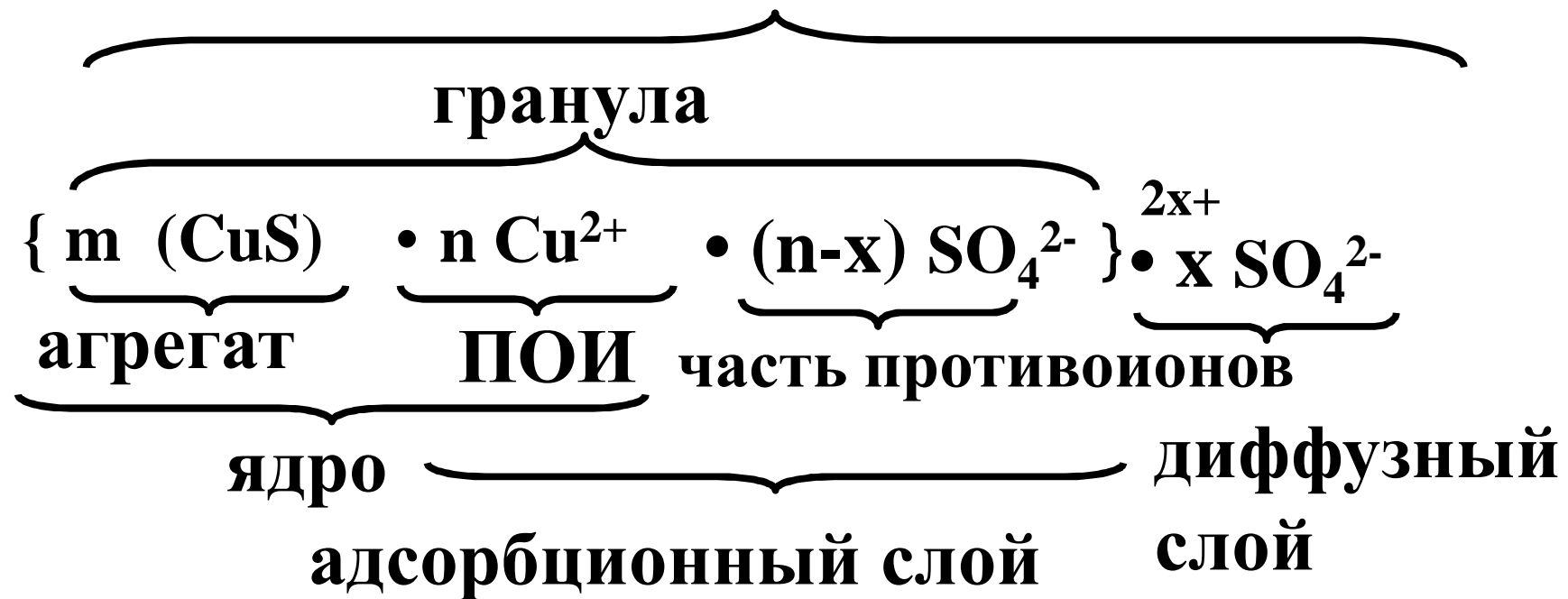




CuSO_4 взят в избытке n моль;



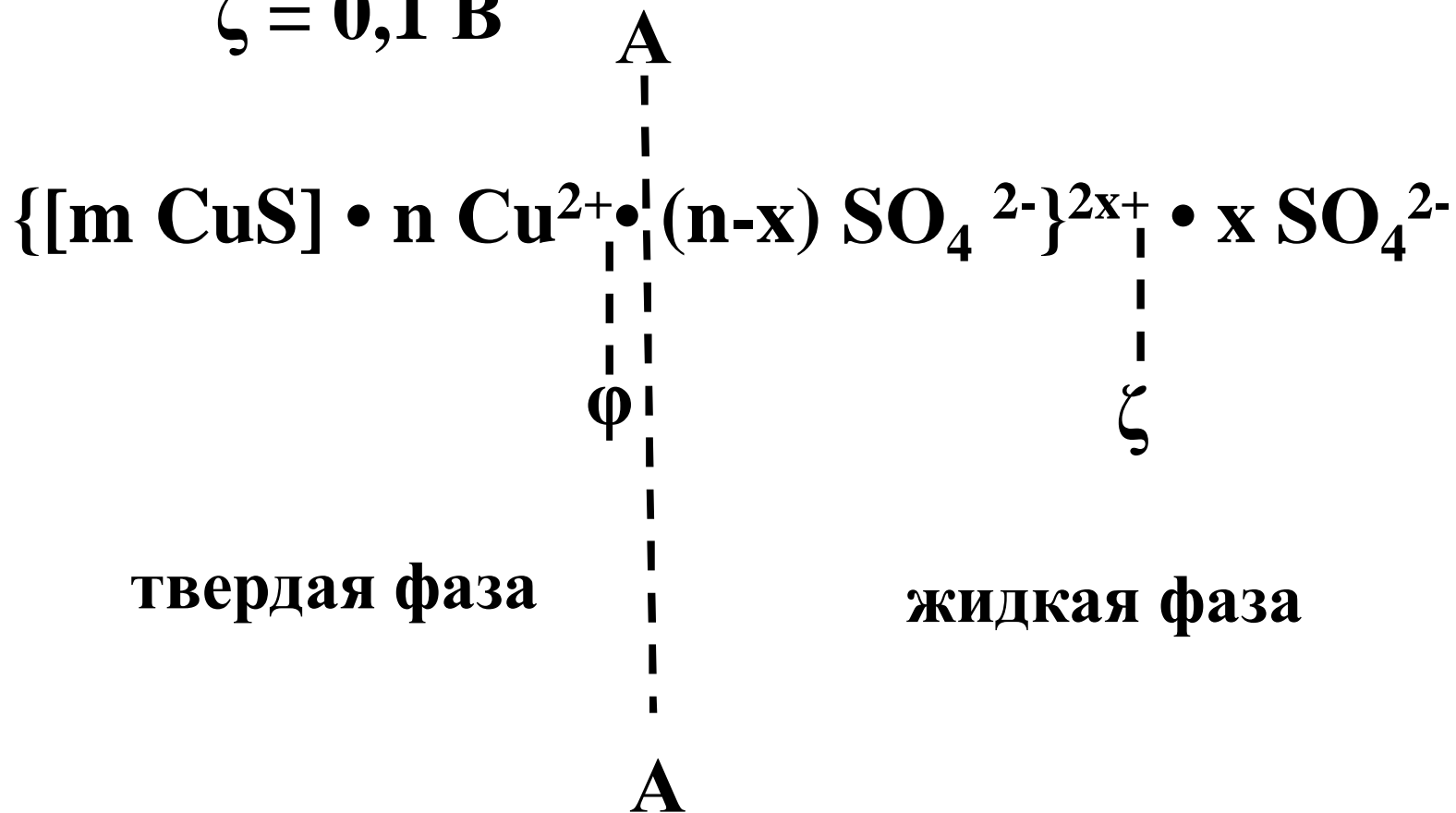
мицелла



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

2) ζ (дзетта) - электрокинетический –

$$\zeta = 0,1 \text{ В}$$



В мицелле с ионным стабилизатором, твердую фазу составляет **агрегат с ПОИ**, а все **ПРИ** находятся в жидкой фазе.

Граница **АА** называется *межфазной границей*.
Граница (между гранулой и диффузным слоем) называется *границей скольжения*.

В электрическом поле по этой условной границе происходит взаимное перемещение **Д.Ф. (гранулы)** и **Д.С. (ПРИ диффузного слоя)** к противоположно заряженным электродам.

Влияние электролитов на величину ξ - потенциала.

ζ - потенциал зависит от:

- толщины диффузного слоя и является мерой устойчивости коллоидных систем.

При **сжатии** диффузного слоя из-за увеличения концентрации электролитов в Д.С., часть противоионов переходит за **границу скольжения** в адсорбционный слой. (ζ - потенциал ↓).

Многозарядные ионы понижают величину ξ - потенциала больше **однозарядных** и могут вызвать **перезарядку** (изменить знак заряда коллоидных частиц).

При *равенстве заряда* больше понижают величину ζ - потенциала ионы с большим радиусом:



способность понижать ζ - потенциал

1. Введение в коллоидный раствор *индифферентного* электролита (ионы такого электролита не способны достроить кристаллическую решетку частицы дисперсной фазы).

При этом возможны два случая:

а) Электролит имеет один ион, одинаковый с **ПРИ** ДЭС золя. (К золю **AgJ**, стабилизированному **KJ**, добавлен **KNO₃**.)

Это приведет:

- к увеличению общего числа **ПРИ** (K^+)
- возрастет их содержание в **адсорбционном** слое (для компенсации заряда **ПОИ**),
- к уменьшению количества **ПРИ** в **диффузном** слое,
- ξ – потенциал ↓.

üб) Электролит не содержит ионов, входящих в ДЭС золя (к золю AgJ добавили FeCl_3 .)

- Fe^{3+} , заряд которого одинаков по знаку с зарядом **ПРИ**, выступает в роли **иона - конкурента** за нахождение в ДЭС.
- Происходит ионный обмен, ξ - потенциал ↓
- Перезарядка коллоидной частицы, поскольку адсорбционная способность Fe^{3+} >, т.к. > заряд.

2. Добавление к золю *неиндифферентного* электролита (один из ионов электролита может достраивать кристаллическую решетку частицы дисперсной фазы).

возможны два случая:

1) К золю добавлен тот же электролит, который образовал его ДЭС.

а) к золю **AgJ** с отрицательным зарядом частиц, добавлен **KJ**. При небольших концентрациях такого электролита ζ - потенциал будет возрастать, а при больших концентрациях - уменьшаться, т.к. увеличение концентрации противоионов K^+ будет приводить к уменьшению толщины диффузного слоя.

б) к золю AgJ , стабилизированному KJ , добавлен AgNO_3 . Это приведет к тому, что ионы Ag^+ , способные достроить кристаллическую решетку AgJ , образуют с **ПОИ** золя (J^-) малорастворимое соединение, что приведет к постепенному снижению величины ζ - потенциала до нуля. Дальнейшее увеличение концентрации AgNO_3 может привести к тому, что ионы Ag^+ сообщат положительный знак заряда электронейтральной поверхности AgJ (произойдет **перезарядка** твердой поверхности).

Величину ζ - потенциала определяют по:

§ *Скорости электрофореза (V):*

$$V = \frac{e \cdot e_0 \cdot E \cdot x}{K \cdot \rho \cdot h \cdot l}$$

(уравнение Гельмгольца-Смолуховского)

ϵ - относительная диэлектрическая проницаемость среды;

ϵ_0 - электрическая постоянная, равна $8,9 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

E - ЭДС, В;

K - коэффициент, значение которого зависит от формы частиц; (для сферических $K=6$, для цилиндрических $K=4$)

η - вязкость среды, Н·с/м²;

l - расстояние между электродами, м.

Скорость электрофореза при $E = 1$ В/см называется *электрофоретической подвижностью*. Эта величина строго постоянная для каждого вещества, поэтому используется в *качественном* анализе (антибиотиков, витаминов и др.).

§ Скорости перемещения дисперсионной среды в электрическом поле (*скорости электроосмоса*):

$$\xi = \frac{K \cdot \pi \eta \cdot \chi \cdot v}{\varepsilon \cdot \varepsilon^0 \cdot J}$$

где χ - удельная электрическая проводимость золя;

J - сила тока;

v - объемная скорость, т.е. объем жидкости, перенесенной через пористую мембрану за единицу времени.

Ø **медико-биологических** исследованиях широко используется электрофоретический анализ белков сыворотки крови с целью диагноза заболеваний.

Ø С помощью электрофореза в организм вводят различные лекарственные вещества и определяют чистоту лекарственных препаратов.

Ø Электроосмос используется при обезвоживании перевязочных материалов, фильтров, для концентрирования растворов.

Устойчивость и коагуляция коллоидных систем.

Устойчивость дисперсных систем - это способность дисперсной фазы сохранять во времени постоянство дисперсности частиц и состояние равномерного распределения их во всем объеме дисперсионной среды.

В дисперсных системах различают *седиментационную* (кинетическую) и *агрегативную* устойчивость.

Седиментационная устойчивость - это устойчивость к оседанию дисперсной фазы под действием силы тяжести.

Факторами этой устойчивости являются:

✓ размер частиц,

✓ способность участвовать в броуновском движении;

✓ вязкость дисперсионной среды,

(обуславливают энтропийный фактор устойчивости.)

Агрегативная устойчивость - это устойчивость частиц дисперсной фазы к агрегации - объединению частиц в более крупные агрегаты, т.е. способность сохранять неизменными свои размеры.

Агрегативную устойчивость обеспечивают два основных фактора: *электростатический* и *адсорбционно-сольватный*.

Электростатический фактор защиты обусловлен наличием ДЭС на поверхности частиц дисперсной фазы и определяется величиной ζ –потенциала (создает электростатические силы отталкивания).

Адсорбционно-сольватный барьер защиты определяется наличием на поверхности противоионов диффузного слоя гидратных оболочек ориентированных диполей воды с большой плотностью (ρ), вязкостью (η) и упругостью.

Это приводит к возникновению в тонких жидких пленках, разделяющих 2 твердые поверхности одноименно заряженных коллоидных частиц, *расклинивающего давления*.

расклинивающее давление зависит от:

- заряда твердой фазы (ϕ потенциала),
- толщины диффузного слоя (ξ - потенциала).

Чем \uparrow заряд твердой фазы, чем \uparrow толщина диффузного слоя и \uparrow ξ - потенциал, тем \uparrow расклинивающее давление и \uparrow агрегативная устойчивость.

Агрегативную устойчивость с ионным стабилизатором рассматривают как результат взаимодействия двух противоположно направленных сил.

§ вандерваальсовых сил *межмолекулярного притяжения*,
§ электростатических *сил отталкивания*.

ξ – потенциал >30 мВ перекрытие и электростатическое отталкивание проявляются на расстояниях, при которых молекулярное притяжение слабое и коллоидные частицы не агрегируют.

ξ – потенциал < 30 мВ при столкновении мицелл происходит перекрытие этих слоев, что приводит к преобладанию сил притяжения и потере агрегативной устойчивости.

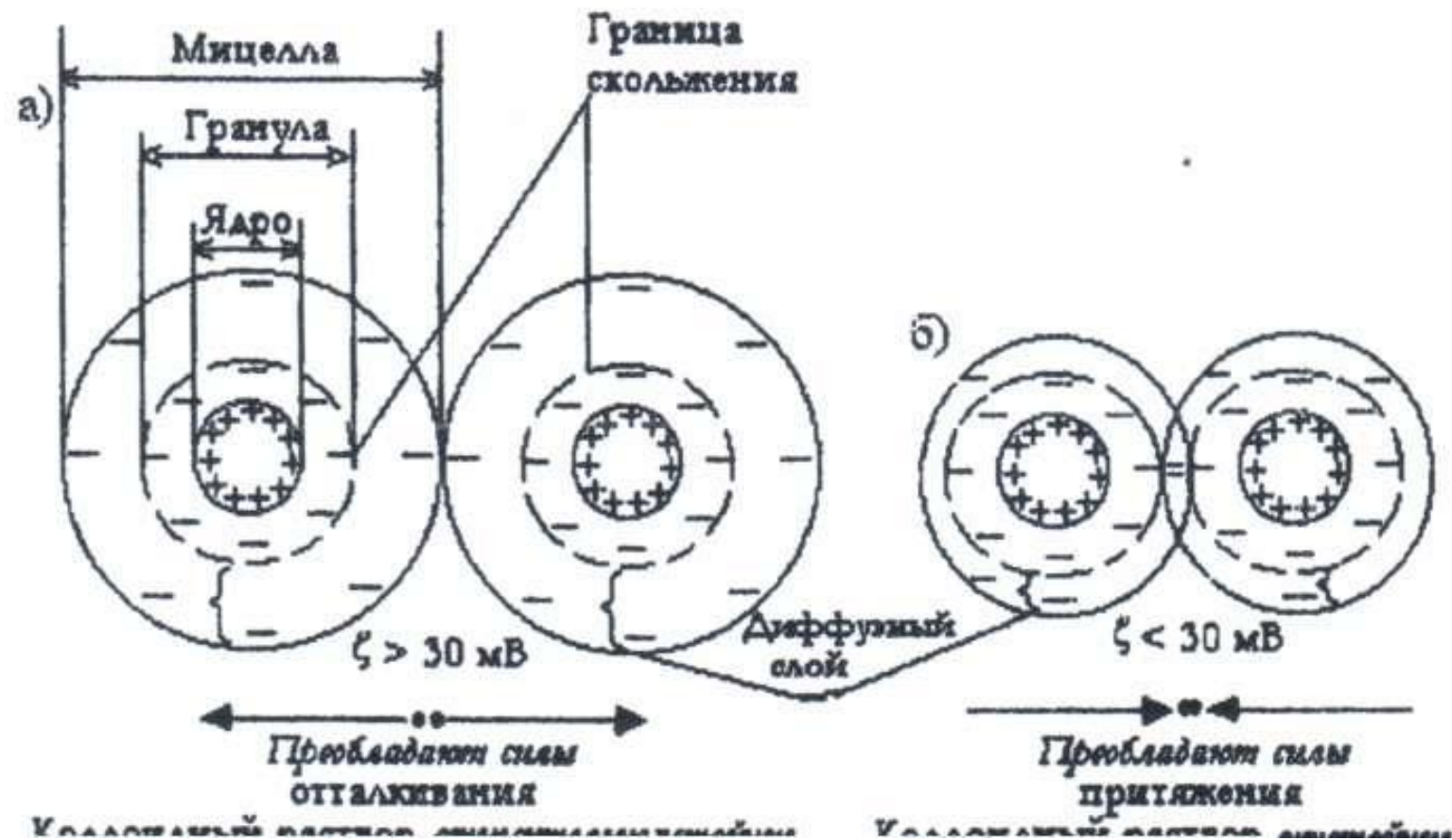


Рис. Схема агрегативной устойчивости мицелл коллоидных растворов.

Коллоидные растворы с ионным стабилизатором:

- *агрегативно неустойчивы*, если их частицы имеют $\xi < 30$ мВ,
- *относительно устойчивы*, если $30 < \xi < 50$ мВ,
- *устойчивы* при $\xi > 50$ мВ.

Коагуляция - это процесс слипания коллоидных частиц из-за потери агрегативной устойчивости с образованием более крупных агрегатов.

Коагуляцию вызывают:

- ✓ концентрирование раствора,
- ✓ уменьшение и увеличение температуры,
- ✓ различные виды излучения,
- ✓ добавление электролитов.

При коагуляции изменяются размеры и число частиц дисперсной фазы.

Коагуляция под действием электролитов.

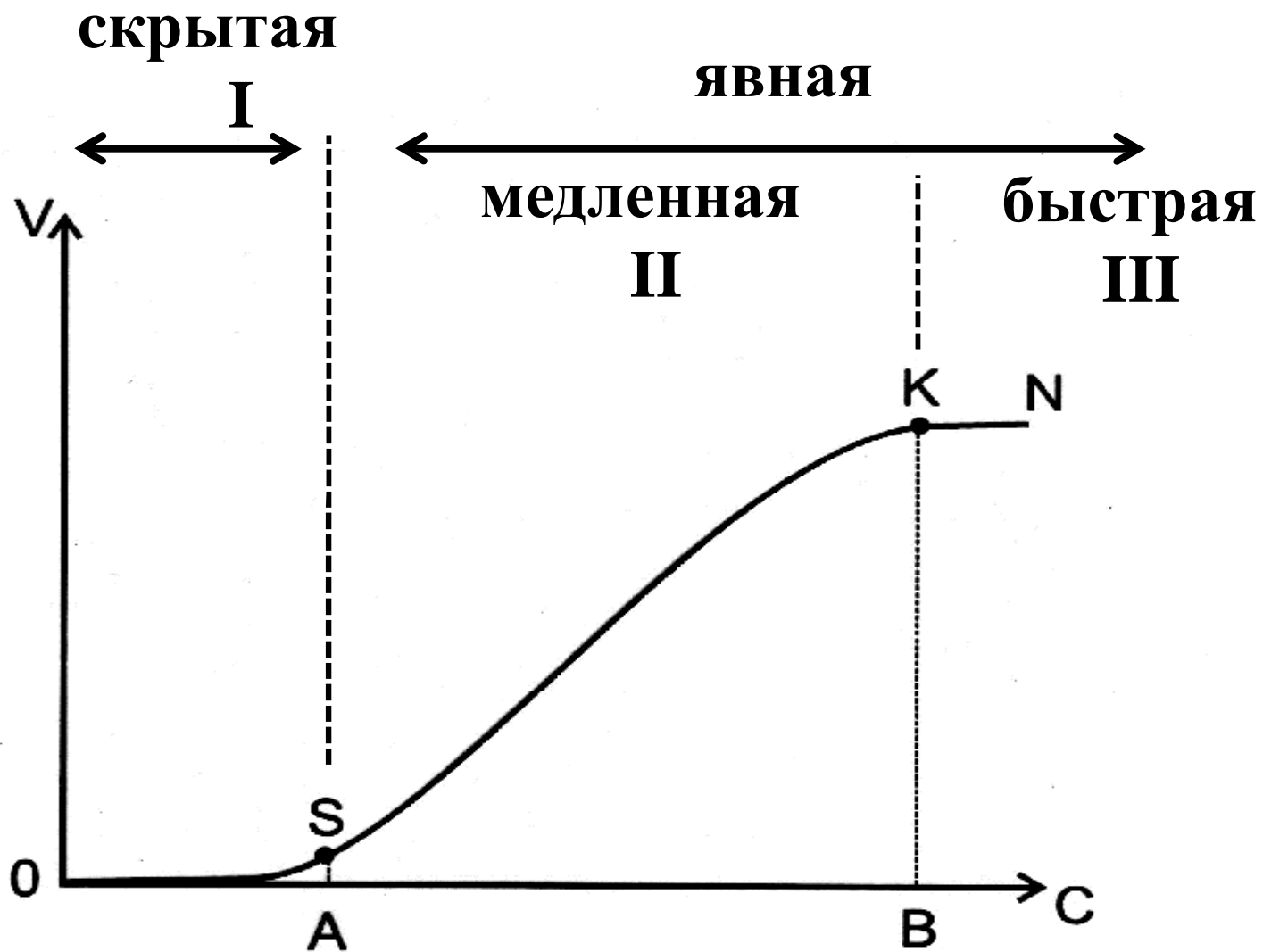
Для каждого электролита необходима своя минимальная концентрация - *порог коагуляции* ($C_{\text{пор}}$).

Порог коагуляции - это минимальная концентрация электролита, которая вызывает явную коагуляцию коллоидного раствора (помутнение раствора или изменение его окраски).

$$C_{\text{пор}} \equiv \frac{C_{\text{эл=тя}} \cdot V_{\text{эл=тя}}}{V_{\text{золь}} \neq V_{\text{эл=тя}}}$$

Коагулирующая способность (γ) = $1/C_{\text{пор}}$

Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита



Скрытая коагуляция - это стадия агрегации, при которой не наблюдается никаких внешних изменений золя, но в ультрамикроскопе можно наблюдать образование частиц. Точка S выражает одновременно порог коагуляции и критический потенциал, с которых начинается явная коагуляция.

Явная коагуляция - это такой процесс агрегации, при котором обнаруживаются видимые изменения; изменяется цвет раствора, появляется мутность и постепенно – осадок.

При **медленной** коагуляции скорость коагуляции резко возрастает с изменением концентрации электролита.

В области **быстрой** коагуляции увеличение концентрации электролита не изменяет скорость коагуляции ($V_k = \text{const}$).

На рис. OS (область I) – скрытая коагуляция;

SN - явная коагуляция:

SK (область II) – медленная коагуляция;

KN (область III) – быстрая коагуляция;

Минимальная концентрация электролита, при которой начинается быстрая коагуляция, называется **порогом явной коагуляции (c_k)**. Величина ξ – **потенциала**, соответствующая c_k – **критическим ξ – потенциалом** или $\xi_{кр}$.

Правило Шульце-Гарди:

(1882) Шульце показал, что *коагулирующей способностью* обладает один из ионов добавляемого электролита (*ион-коагулятор*). Коагулирующая способностью иона-коагулятора возрастает с увеличением его заряда. (**правило Шульце**).

(1900) Гарди нашел, что *заряд* коагулирующего иона противоположен заряду коллоидной частицы (**правило Гарди**). Для золя с положительно заряженными частицами ионы-коагуляторы – анионы, для золя с отрицательно заряженными частицами – катионы.

Правило Шульце-Гарди: Коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы; коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулятора (правило значности).

Правило Шульце-Гарди на основании опытных данных дает для 1-, 2- и 3-зарядных противоионов соотношение (ряд Шульце-Гарди)

$$C_k^I : C_k^{II} : C_k^{III} = 1 : \frac{1}{25} : \frac{1}{500}$$

C_k – пороги коагуляции областей I, II, III соответственно.

Позже было показано, что энергетический барьер между коллоидными частицами исчезает при достижении критической концентрации (C_k), которая обратно пропорциональна шестой степени заряда иона-коагулятора (**закон 6-й степени**):

$$c_k = \frac{\text{const}}{Z^6}$$

Т.о. для порогов коагуляции типично лиофобных зольей имеем:

$$c_k^I : c_k^{II} : c_k^{III} = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729}$$

Из *правила Шульце-Гарди* существуют исключения, обусловленные:

- химическим взаимодействием ионов с поверхностью;
- специфической адсорбцией многозарядных ионов.

Особый случай – коагуляция под действием *сложных органических ионов* (алкалоиды, красители), проявляющих коагулирующее действие вне связи с валентностью. Часто органические ионы оказывают большее коагулирующее действие, чем ионы неорганических соединений.

Сильное влияние электролита на коагуляцию коллоидных растворов надо учитывать при введении растворов солей в живые организмы. Имеет значение не только **концентрация** вводимых ионов, но и их **заряд**. Например, изотонический раствор NaCl нельзя заменить раствором MgSO_4 , поскольку в этой соли имеются ионы Mg^{2+} и SO_4^{2-} , обладающие более высокой коагулирующей способностью, чем ионы Na^+ и Cl^- .

При инъекциях электролита надо вводить его медленно, чтобы не вызвать коагуляцию биологических коллоидных систем.

Влияние электролитов на φ - и ξ –потенциалы.

Механизм коагуляции.

При быстрой коагуляции коллоидных систем электролитами возможны два механизма:

1) *концентрационная коагуляция*, при которой потеря устойчивости коллоидов вызывается сжатием диффузной части ДЭС при постоянном φ -потенциале поверхности;

2) *нейтрализационная коагуляция*, происходящая в результате снижения поверхностного φ -потенциала, и, как следствие, ξ –потенциала частиц.

Тип коагуляции зависит от свойств коллоида и от характера прибавляемого электролита.

Концентрационная коагуляция.

Наблюдается в золях с высоким φ -потенциалом частиц при увеличении концентрации электролита. Осуществляется при действии *индифферентных* электролитов (их добавление не изменяет величину φ -потенциала во внутренней обкладке ДЭС).

Одновременно наблюдается электростатический эффект сжатия ДЭС и уменьшение ξ –потенциала, что приводит к коагуляции.

Наблюдается две основные закономерности, обуславливающие величину c_k :

- 1) Влияние заряда иона-коагулятора по правилу Шульце-Гарди;
- 2) Влияние размера иона-коагулятора.

Влияние размера иона-коагулятора индифферентного электролита. Лиотропные ряды.

Ионы щелочных металлов по их порогам коагуляции располагаются в следующий ряд:



Наибольший порог коагуляции (наименьшая коагулирующая способность) характерен для $\mathbf{Li^+}$. Это объясняется тем, развитая гидратная оболочка увеличивает общий радиус иона и препятствует его вхождению в адсорбционный слой.

Для ионов щелочноземельных металлов:



Анионы также можно расположить в лиотропный ряд, но разница в их коагулирующей способности незначительна.

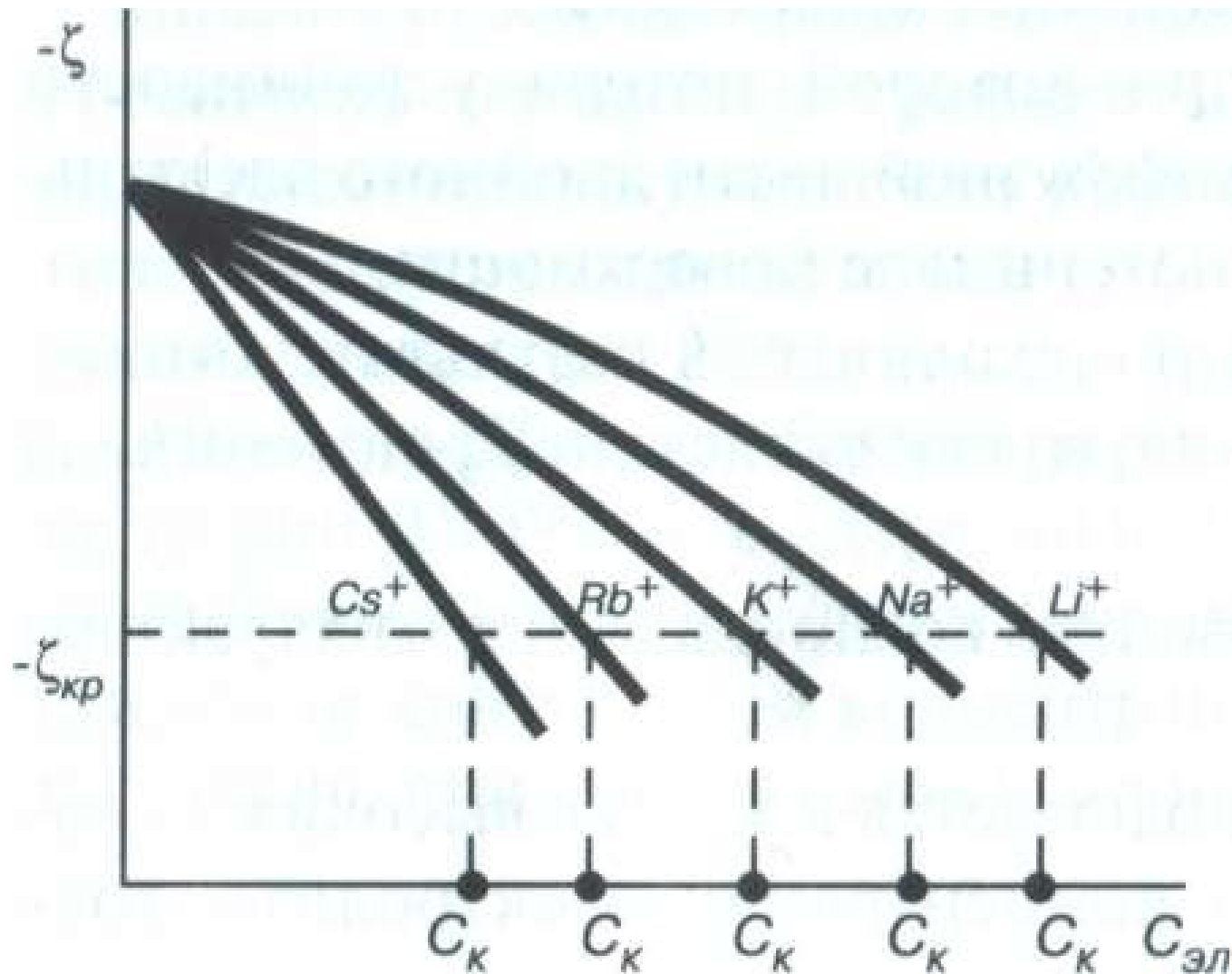


Рис. Зависимость ξ – потенциала и порогов коагуляции отрицательно заряженного золя от концентрации *однозарядных катионов* в лиотропном ряду.

Нейтрализационная (адсорбционная) коагуляция.

- Происходит в результате уменьшения φ – потенциала.
- Вызывают электролиты, имеющие ион, способный к *специфической адсорбции* на поверхности частиц и заряженный противоположно, т.е. *неиндифферентные электролиты*.
- Способность к адсорбции возрастает с *увеличением заряда иона-коагулятора*.
- ионы, находясь в адсорбционном слое, нейтрализуют **φ - потенциал** и снижают его **ξ – потенциал**. Это может привести к **перезарядке** поверхности частиц, поэтому **нейтрализационная коагуляция ограничена пределами концентрации электролита** .

Потерю **агрегативной** устойчивости золями при специфической адсорбции ионов-коагуляторов объясняют не только снижением электрических потенциалов частицы, но и образованием на поверхности частиц менее растворимых соединений. При этом уменьшается взаимодействие частиц с растворителем и увеличивается поверхностное натяжение на границе частица - среда, что усиливает тенденцию к агрегации.

Порог *нейтрализационной коагуляции* обратно пропорционален квадрату величины заряда z иона-коагулятора:

$$c_k = \frac{const}{z^2}$$

При коагуляции *смесями электролитов* может наблюдаться:

- ✓ аддитивное действие;
- ✓ антагонизм;
- ✓ синергизм.

Аддитивность - это **суммирование** коагулирующего действия ионов, вызывающих коагуляцию.

Антагонизм - это **уменьшение** коагулирующего действия одного электролита в присутствии другого.

Синергизм - это **усиление** коагулирующего действия каждого из ионов - коагуляторов в присутствии другого иона-коагулятора в смеси.

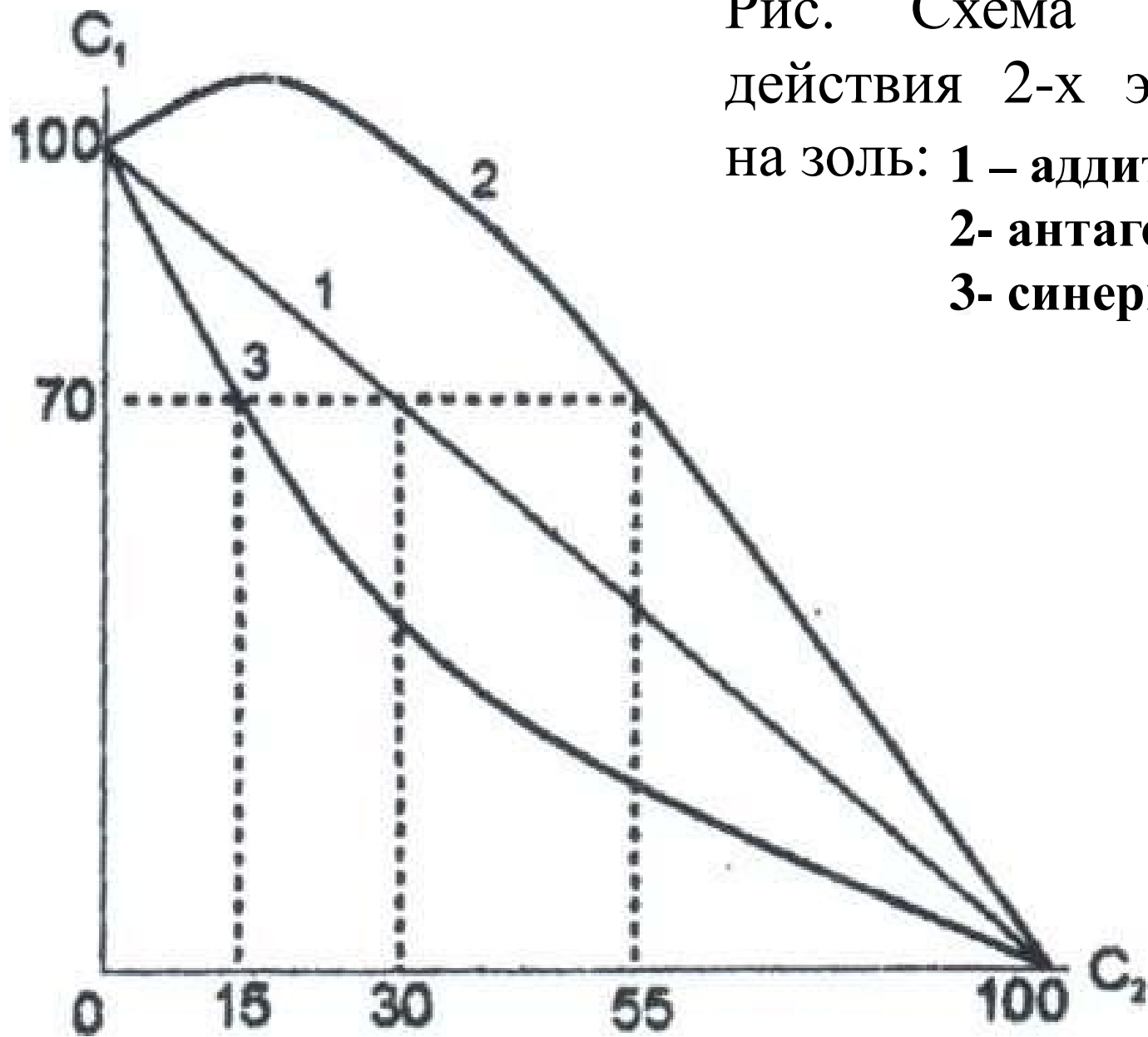
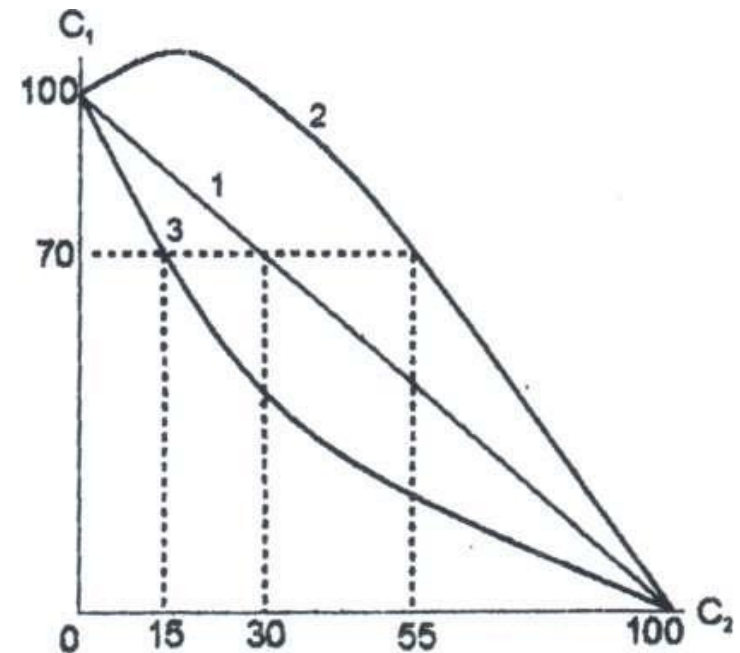


Рис. Схема совместного действия 2-х электролитов на золь: 1 – аддитивность; 2- антагонизм; 3- синергизм.

На осях: концентрации
коагуляции = за 100%.
В случае *аддитивности* –
(прямая **1**) 1-го электролита -70%,
то 2-го - 30% (100%).



При *антагонизме* (кривая **2**)
на 70% концентрации 1-го электролита нужно уже
больше, например 55%. Таким образом, сумма их
концентраций станет больше 100%.

При *синергизме* (кривая **3**)
для 70% достаточно добавить, например, только 15%
от концентрации коагуляции второго электролита (в
сумме меньше 100%).

При введении в организм лекарственных веществ в виде инъекций они могут быть антагонистами, синергистами или проявлять аддитивность.

Взаимная коагуляция - это коагуляция, которая наблюдается при смешивании двух коллоидных растворов с противоположным зарядом гранул.

1. Частный случай электролитной коагуляции:

один из зольей - это электролит с **огромным** ионом-коагулятором.

✓ Положительно заряженная частица золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ по отношению к отрицательному золю As_2S_3 - ион-коагулятор, прибавление которого снижает величину ξ -потенциала. (Золь-коагулятор должен быть добавлен к коагулируемому золю в определенном количестве.)

2. Однако между **обычной** электролитной коагуляцией и **взаимной** коагуляцией имеется существенное различие:

✓ При определенном соотношении количеств смешиваемых золь при **взаимной** коагуляции всегда наступает **перезарядка**.

Чтобы вызвать полную коагуляцию, т.е. полное выпадение дисперсной фазы обоих золь, они должны быть взяты в количествах, обеспечивающих эквивалентность положительных и отрицательных зарядов, т.е. $\xi\text{-потенциал} = 0$.

- При взаимной коагуляции зольей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и As_2S_3 , :
- ✓ в объемном соотношении **9:1** - коагуляция не наблюдается;
 - ✓ при **7:3; 5:5** - **частичное** осаждение, но с сохранением положительного заряда частиц;
 - ✓ При **3:7** - **полное** осаждение, ξ -потенциал = 0.
 - ✓ При дальнейшем увеличении объема в пользу As_2S_3 происходит **перезарядка** смеси с (+) на (-) и **неполное** выпадение осадка;
 - ✓ при 1:100 коагуляция опять **не обнаруживается**.

Явление привыкания - это повышение устойчивости золя к коагулирующему действию электролита при уменьшении скорости его поступления.

Это наблюдается, если электролит добавлять к золю *малыми порциями* через большие интервалы времени. В этом случае $C_{\text{пор}}$ будет больше, чем при добавлении сразу большого количества электролита. В организме это явление проявляется в привыкании к некоторым лекарствам, курению, наркотикам.

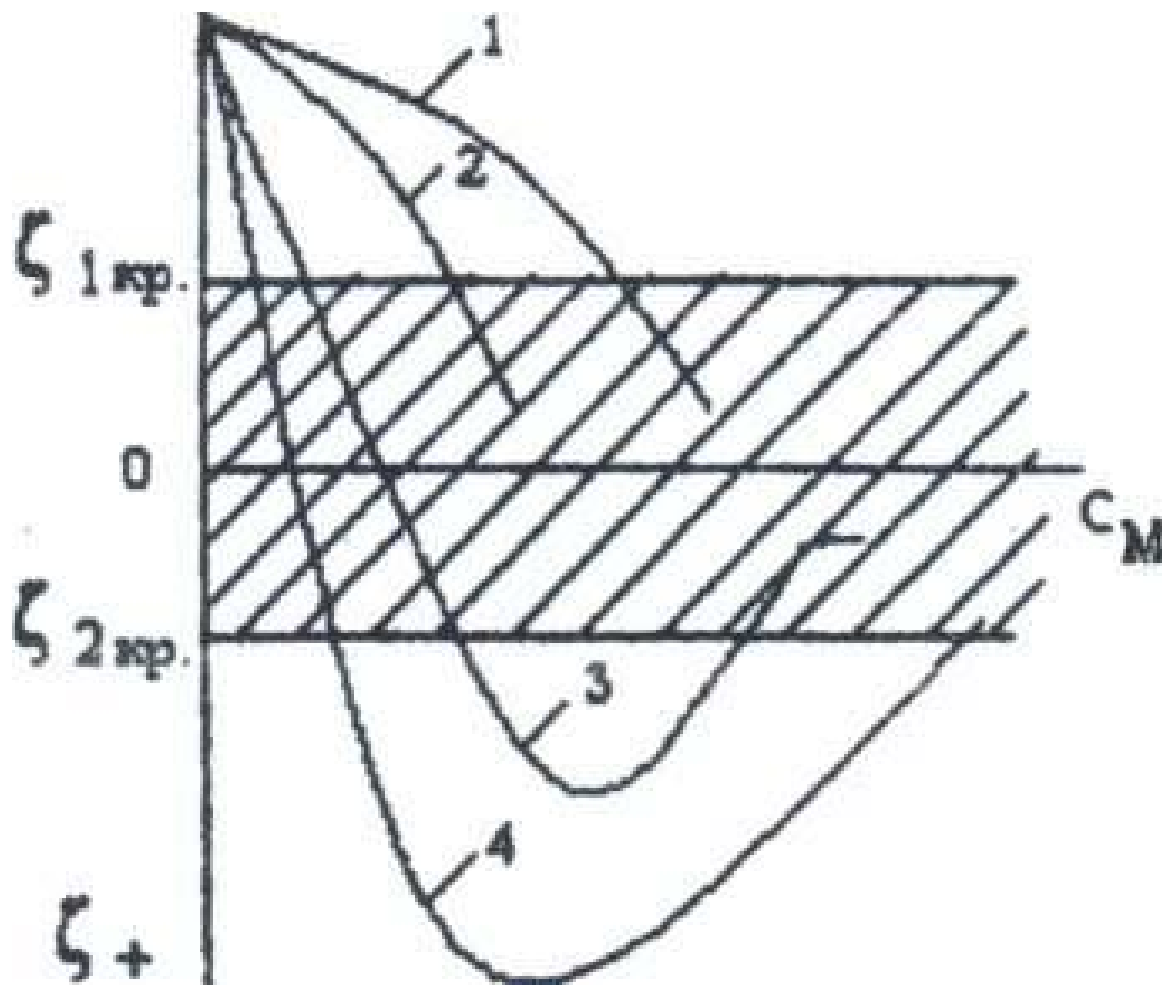
Чередование зон коагуляции.

Рассмотрим зависимость ξ -потенциала коллоидного раствора с *отрицательным* зарядом частиц от концентрации введенных электролитов:



Рис. Зависимость ξ -потенциала золя от концентрации введенных электролитов.

1 - KNO_3 , 2 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3 - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 4 - $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$;
заштрихованная область - неустойчивое состояние золя.

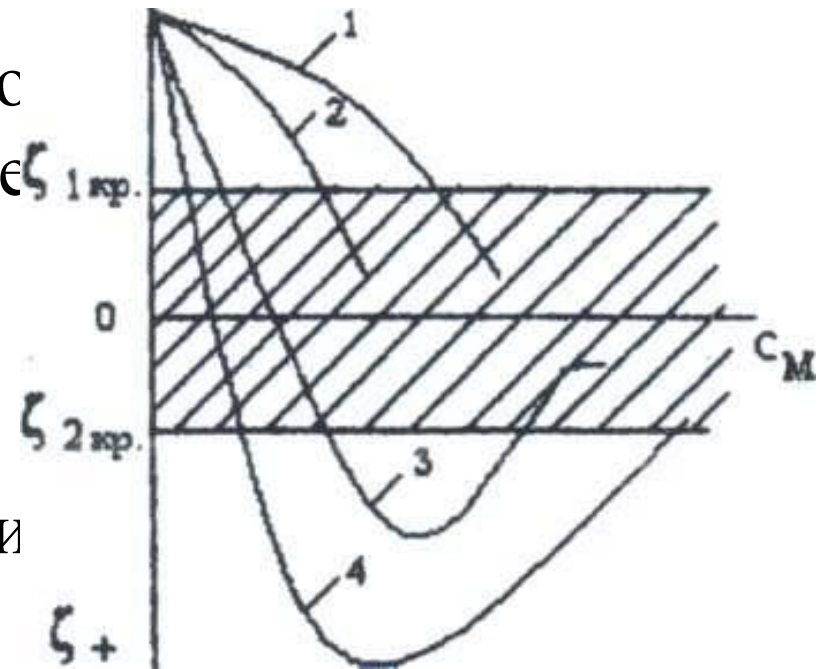


При добавлении K^+ и Ca^{2+} к золю (кривые 1 и 2) - постепенное

понижение ξ – потенциала;

при $\xi_{1\text{кр.}}$ - золь коагулирует.

На них две зоны – устойчивого золя и коагуляции (заштрихованная область).



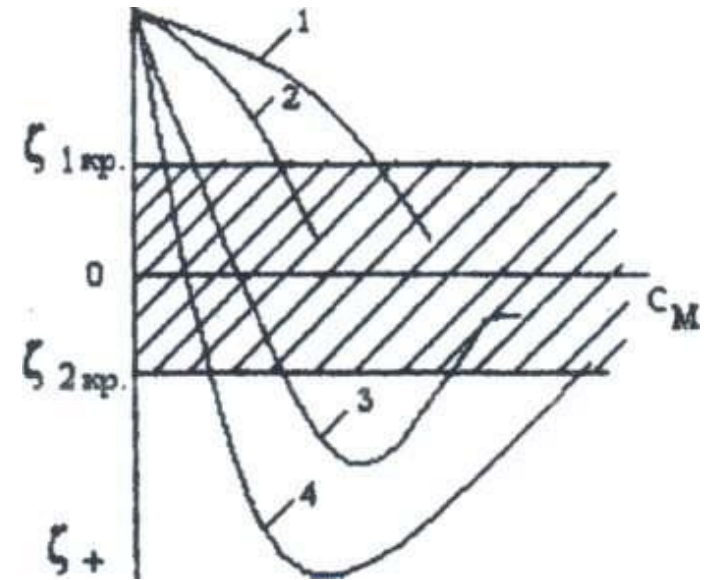
При добавлении Al^{3+} и Th^{4+} (кривые 3 и 4) - 2 зоны стабильности и 2 зоны коагуляции.

Отрицательный ξ -потенциал постепенно *понижается*, доходит до критического значения ($\xi_{1\text{кр.}}$).

- I зона коагуляции.

Ватем ξ - потенциал переходит через изоэлектрическую точку ($\xi = 0$).

Отсутствие коагуляции (незаштрихованная область). При \uparrow концентрации - **перезарядка**. Образуется золь с положительным зарядом гранул и отмечается повышение **положительного ξ - потенциала**.



Который достигает **max**, а потом понижается до второго критического значения ($\xi_{2кр.}$). Золь при этом коагулирует уже **под действием** ионов NO_3^- (**2-я зона коагуляции**).

Чередование состояний электронейтральности и заряженности частиц золя называют **чередованием зон коагуляции**.

Коагуляцию гидрофобных коллоидов вызывает огромное множество причин:

- резкие изменения температуры;
- механическое перемешивание;
- введение химических реагентов;
- воздействие электромагнитных полей;
- воздействие различных излучений и т.д.

Во всех случаях происходит воздействие на различные факторы ***агрегативной*** устойчивости.

Наиболее существенное влияние оказывает введение ***электролитов***. Влияние электролита связывают с воздействием на структуру ДЭС.

Возникло много теорий, которые пытались объяснить **три вопроса:**

- 1) Почему коагуляция наступает при определенной концентрации электролита-коагулятора?
- 2) Почему при этом основную роль играет концентрация иона, несущего заряд, противоположный заряду частицы?
- 3) Почему влияние заряда иона-коагулятора подчиняется закономерности, выраженной правилом Шульце-Гарди?

Все теории коагуляции можно подразделить на *адсорбционные и электростатические.*

Адсорбционная теория коагуляции Фрейндлиха

Положения теории:

- ионы-коагуляторы адсорбируются коллоидными частицами в соответствии с изотермой адсорбции:

$$\Gamma = K \cdot C^{1/n}$$

- коагуляция наступает при одинаковом понижении ξ -потенциала, которое достигается при адсорбции эквивалентных количеств различных ионов.

- снижение ξ – потенциала до критического значения связано с уменьшением числа зарядов **ПОИ** из-за нейтрализации их адсорбирующимися ионами-коагуляторами.

- Позднее было показано, что теория имеет ограниченное применение, т.к. не всегда происходит эквивалентность адсорбции разных электролитов и совпадение изотерм адсорбции различных ионов.

- Коагуляция также может быть связана с изменениями лишь в диффузном слое, а заряд в слое **ПОИ** остается постоянным.

Электростатическая теория коагуляции Г. Мюллера

Положения теории:

- введение электролита в золь не изменяет общего заряда в ДЭС частицы, а вызывает сжатие диффузного слоя.
- это приводит к снижению ξ – потенциала, что и уменьшает стабильность золя.

Теория Мюллера не учитывала адсорбцию введенных ионов и их вхождение в структуру ДЭС.

Теория коагуляции Дерягина и Ландау, Фервея и Овербека (ДЛФО) (1937-1941г.)

Положения теории ДЛФО:

- между любыми частицами при их сближении возникает *расклинивающее давление* разделяющей жидкой прослойки в результате действия **сил притяжения** и **отталкивания**.

- состояние системы зависит от **баланса энергии притяжения** и **энергии отталкивания**.

- преобладание **энергии отталкивания** приводит к устойчивости систем, наблюдается *положительное расклинивающее давление*.

- преобладание **энергии притяжения** вызывает нарушение агрегативной устойчивости, т.е. *коагуляцию* за счет создания *отрицательного расклинивающего давления*.

Составляющие расклинивающего давления имеют различную природу:

- а) **электростатическую**, обусловленную взаимным перекрыванием ДЭС;
- б) **адсорбционную**, связанную с адсорбцией молекул стабилизатора;
- в) **структурную**, возникающую при образовании граничных слоев растворителя и обуславливающую создание адсорбционно-сольватного барьера в лиофильных системах;
- г) **молекулярную**, обусловленную ван-дер-ваальсовыми силами притяжения.

Составляющие а), б), в) вносят **положительный** вклад в *расклинивающее давление*, составляющая г) – **отрицательное** значение

Расклинивающее давление проявляется в **энергии взаимодействия** между частицами.

Данную зависимость можно представить графически.

На оси абсцисс откладывают расстояние между частицами (h).

Энергию отталкивания ($U_{отт.}$) принимают за положительную и откладывают на оси ординат вверх от начала координат. Изменение этой энергии – **кривая 1**.

Энергию притяжения $U_{пр.}$, как отрицательную, откладывают вниз от оси абсцисс. Изменение энергии притяжения от расстояния – **кривая 2**.

Суммарную энергию системы из двух частиц получают сложением $U_{отт.}$ и $U_{пр.}$:

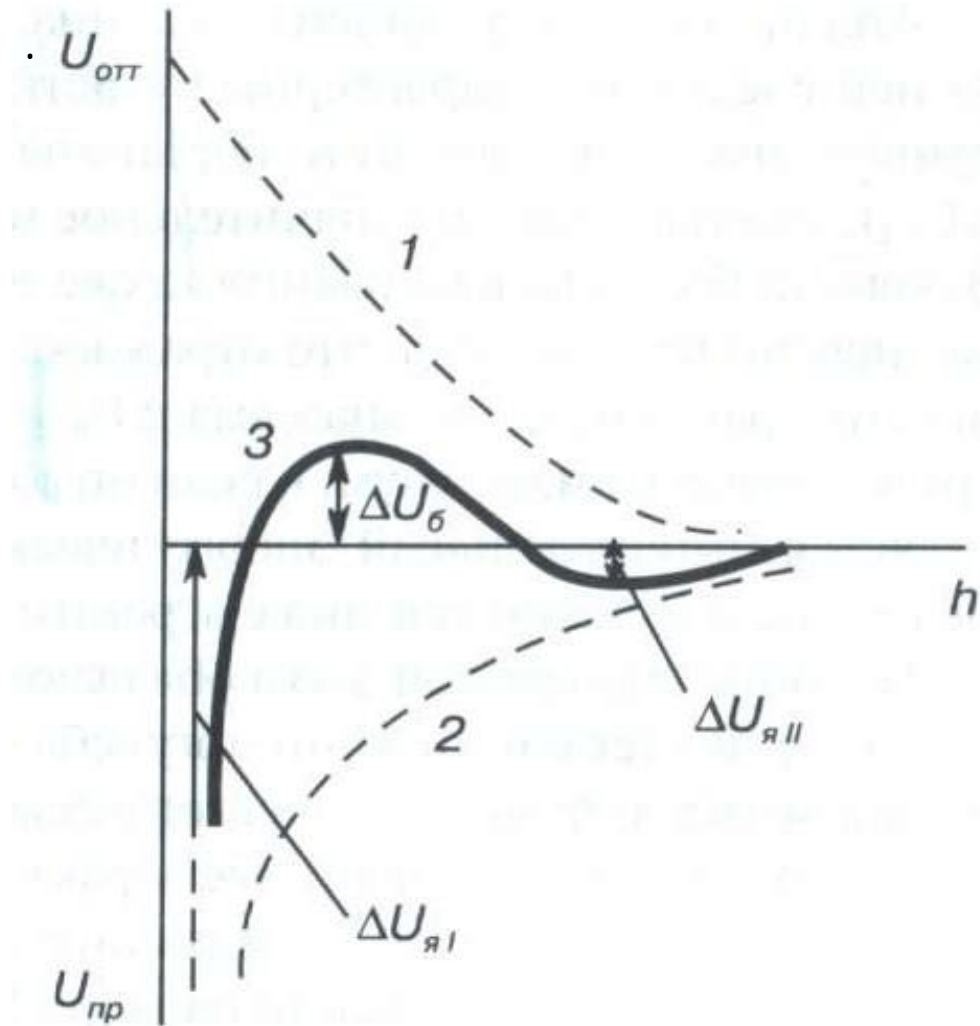


Рис. Потенциальные кривые взаимодействия двух частиц:

- 1** - энергия *отталкивания*;
- 2** - энергия *притяжения*;
- 3** - *результирующая кривая*.

Суммарная энергия системы из двух частиц:

$$U = U_{\text{отт.}} + U_{\text{пр.}} = B \cdot e^{-\frac{h}{\delta}} - \frac{A}{h^2}$$

где B – множитель, зависящий от значений электрических потенциалов ДЭС, свойств среды, температуры;

e – основание натурального логарифма;

δ – толщина диффузного слоя;

h – расстояние между частицами;

A – константа молекулярных сил притяжения.

Слагаемые расклинивающего давления имеют разные знаки ($U_{отт.} > 0$, $U_{пр} < 0$), и знак **суммарного расклинивающего давления** зависит от преобладания какого-то из взаимодействий.

Суммарное **расклинивающее давление** вычисляют алгебраическим сложением ординат кривых **1** и **2** на различных расстояниях ***h***. Строят результирующую кривую потенциальной энергии системы – **кривая 3**.

Положения теории ДЛФО хорошо согласуются с поведением *гидрофобных золь* и корректно объясняют *влияние электролитов* на коагуляцию.

а) Если частицы золя имеют высокий электрический потенциал и достаточной толщины диффузный слой (большой ξ – потенциал), то при перекрывании ДЭС двух частиц энергия электростатического **отталкивания преобладает** над энергией межмолекулярного **притяжения**. Возникает энергетический барьер, препятствующий сближению частиц и они отдаляются друг от друга. Система является **агрегативно устойчивой**.

б) Сжатие диффузного слоя при добавлении электролитов, приводит к уменьшению ξ – **потенциала**, снижению сил отталкивания.

в) При определенном значении ξ – **потенциала** и концентрации электролита – полное исчезновение потенциального барьера ($\Delta U_{\text{б.}} = 0$).
Наблюдается *быстрая коагуляция*.

Подход по теории ДЛФО к устойчивости системы через энергетические кривые и расклинивающее давление - универсален. Дисперсная система агрегативно устойчива при **высоком энергетическом барьере** сил отталкивания. Факторы, **снижающие $\Delta U_{\text{б.}}$** , понижают агрегативную устойчивость системы.

Коллоидная защита.

- это повышение агрегативной устойчивости лиофобных золь при добавлении некоторых веществ.

Таковыми веществами являются **ВМС** (белки, полисахариды) и некоторые коллоидные **ПАВ**. Это проявляется в повышении значений порогов коагуляции у защищенного золя и неподчинению правилу Шульце-Гарди.

Если к золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ добавить небольшое количество раствора желатина, то для коагуляции такого золя потребуются намного больше электролита, чем для коагуляции незащищенного золя.

Способность защищать золи от коагуляции *количественно* выражают **защитным числом**. Это число мг сухого ВМС, которое защищает **10** мл данного золя от коагуляции его **1** мл **10%** раствора **NaCl**.

В зависимости от природы золя защитное число называют «золотым», если оно относится к золю золота, «серебряным» - для золя серебра, «железным» для оксида железа и т.д.

Чем больше защитное число, тем слабее защитное действие данного ВМС.

Объясняется коллоидная защита адсорбцией защитных веществ на поверхности коллоидных частиц. Коллоидные ПАВ и ВМС ориентируются на поверхности коллоидных частиц: гидрофобными участками к частицам дисперсной фазы, а гидрофильными наружу, к воде.

Система при этом лиофилизирована, мицеллы приобретают дополнительный фактор агрегативной устойчивости за счет гидратных оболочек защищающих веществ (рис.).

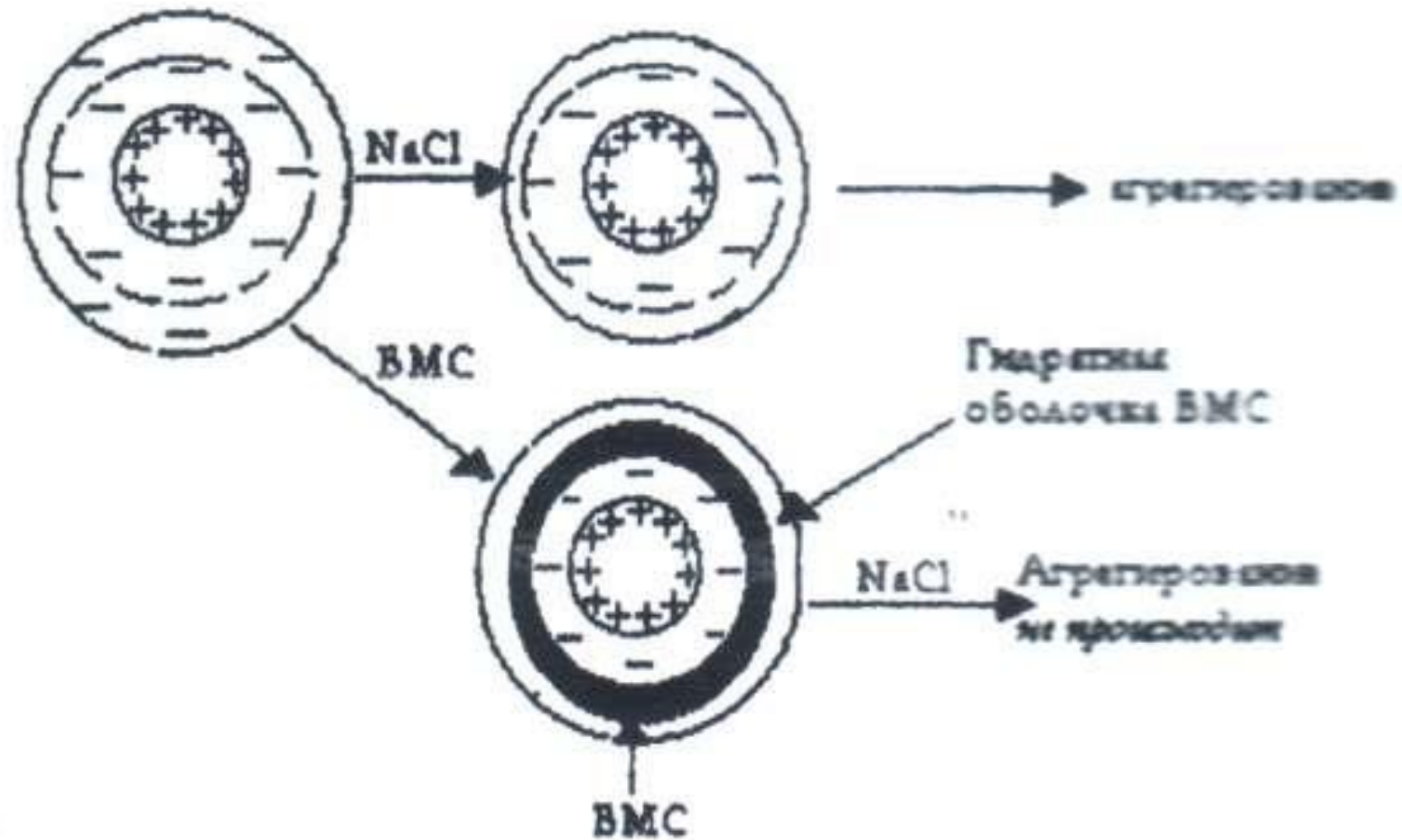


Рис. Схема защитного действия макромолекул ВМС на частицы коллоидного раствора.

Основными условиями защитного действия являются:

- Øхорошая растворимость ВМС в дисперсионной среде коллоидного раствора;
- Øхорошая адсорбируемость молекул ВМС на коллоидных частицах;
- Øдостаточно большая концентрация ВМС, которая обеспечивает образование мономолекулярного адсорбционного слоя из макромолекул ВМС, полностью покрывающего всю поверхность мицелл золя.

Наибольшее защитное действие отмечается при *одноименных зарядах* ВМС и коллоидной частицы.

Коллоидная защита играет большую роль в физиологических процессах. Так, содержание кальция карбоната и фосфата в крови значительно превышает их растворимость в воде. Отложению этих солей препятствуют защитные вещества крови, которые не позволяют коллоидным частицам объединяться в крупные агрегаты и осаждаться.

В медицинской практике применяют препараты защищенных коллоидов: **протаргол, колларгол, ихтиол**, которые содержат определенное количество серебра, к которому добавлен белок.

Существует теория, согласно которой гидрофильность белков и их способности к адсорбции на холестерине понижается с возрастом; как следствие, холестерин откладывается на стенках сосудов, вызывая в них возрастные изменения. Ослабление защитных свойств белков крови приводит к образованию камней в почках, печени, выпадение солей мочевой кислоты при подагре.

Пептизация.

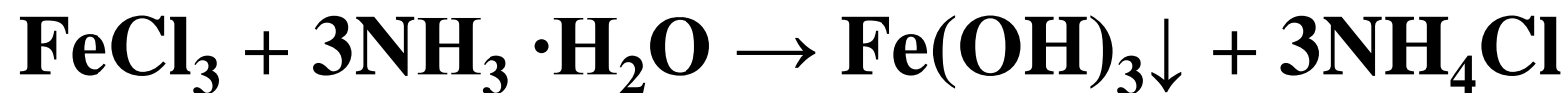
- это процесс превращения осадка, образующегося в результате коагуляции, в устойчивый коллоидный раствор (процесс, обратный коагуляции).

Различают 3 способа пептизации:

Адсорбционная пептизация;

Химическая (диссолюционная) пептизация;

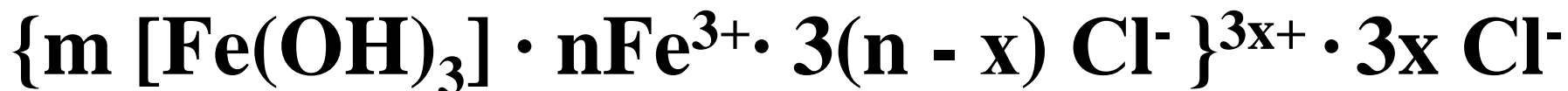
Промывание осадка (коагулята) чистым растворителем (дисперсионной средой).



Перевести этот осадок в раствор (пептизировать) можно двумя путями:

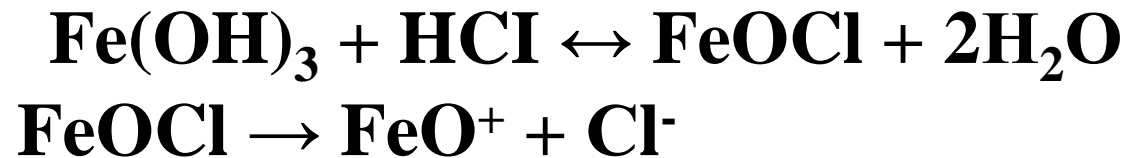
∅ **Добавить к нему избыток раствора FeCl_3 (пептизатор).** (адсорбционная пептизация.)

«Родственные» ионы Fe^{3+} будут адсорбироваться на частицах осадка и сообщать им положительный заряд. Частицы осадка в результате электростатического отталкивания одноименных зарядов будут переходить во взвешенное состояние - **золь**.



2) Добавить HCl. (*диссолюционная химическая* пептизация).

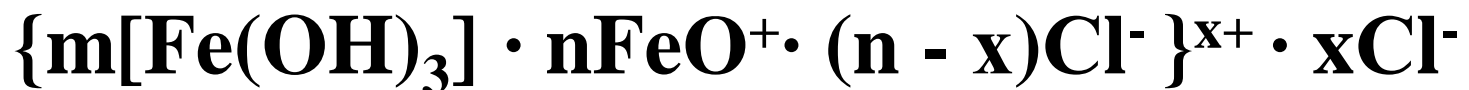
пептизатор образуется в результате реакции:



пептизатор

Ионы FeO^+ в соответствии с правилом **Панета-Фаянса** будут избирательно адсорбироваться на частицах осадка Fe(OH)_3 .

Мицелла образовавшегося золя в этом случае имеет такое строение:



Процесс *пептизации* лежит в основе
лечения:

Ø Атеросклероза,

Ø «камней» в желче- и мочевыводящих путях;

Ø тромбов в кровеносных сосудах под
действием антикоагулянтов.

Ø Коллоиды клеток и биологических
жидкостей организма подвержены коагуляции.

Ø Образование тромбов в кровеносных
сосудах, слипание эритроцитов представляют
собой процессы, аналогичные коагуляции.

Ø Одной из причин патологических изменений могут быть **электролиты**, поскольку коллоиды всех клеток организма находятся в постоянном контакте с электролитами и малейшее изменение постоянства концентрации ионов или качественного состава их может привести к нарушению **агрегативной устойчивости** коллоидов - **коагуляции**.

Ø В организме имеют место: **явление привыкания** (к алкоголю, наркотикам и некоторым лекарственным препаратам);

Ø действие **смеси электролитов** или **многокомпонентных лекарственных препаратов**.