

Фізико-хімія поверхневих явищ

Старший викладач

Яновська Г.О.



План лекції

1. Колоїдна хімія як розділ фізичної хімії.
2. Класифікація дисперсних систем.
Дисперсність, дисперсна фаза, дисперсне середовище.
3. Методи отримання колоїдних розчинів.
4. Міцели, їх будова та схеми утворення.
5. Методи очистки колоїдних розчинів.
6. Коагуляція та стабілізація колоїдних розчинів.
7. Висновки

Колоїдна хімія - розділ фізичної хімії, що займається вивченням колоїдних систем і їх поверхневих явищ.

Колоїдна хімія – наука, яка вивчає фізико–хімію гетерогенних систем та поверхневих явищ.

Має наступні розділи:

- 1) **Молекулярно-кінетичні явища** (*броунівський рух, дифузія*)
- 2) **Поверхневі явища:** *адсорбція* (термодинаміка і кінетика), *змочування*, адгезія, поверхнево-хімічні процеси в дисперсних системах, будова і властивості поверхневих (адсорбційних) шарів.
- 3) **Теорія виникнення нової (дисперсної) фази в метастабільному середовищі;** конденсаційні методи утворення дисперсних систем.
- 4) **Теорія стійкості, коагуляція й стабілізація колоїдно-дисперсних систем;** будову частинок дисперсної фази (*міцел*).
- 5) **Фізико-хімічна механіка дисперсних систем**, що включає теорію механічного диспергування, явища адсорбційного зниження міцності твердих тіл, *реологію* дисперсних систем; освіта і механічні властивості просторових структур у дисперсних системах.
- 6) **Електричні і електрокінетичні явища в дисперсних системах.**
- 7) **Оптичні явища в дисперсних системах (колоїдна оптика) -** світлорозсіювання, світлопоглинання;



Дисперсна система - система, в якій одна речовина розподілена в іншій речовині у вигляді дуже дрібних частинок

Істинні розчини
($d < 1\text{нм}$)

Колоїдні розчини
($1 - 150\text{нм}$)

Грубо-дисперсні
($> 100\text{нм}$)

Суспензія (тв.частинки у воді)

Емульсія (рідина в рідині)

Аерозоль (рідина у газі)

Пил (тв.частинки в газі)

Піна (газ у рідині)

Завісі (туман)

Золь (1-100 нм)

Гель



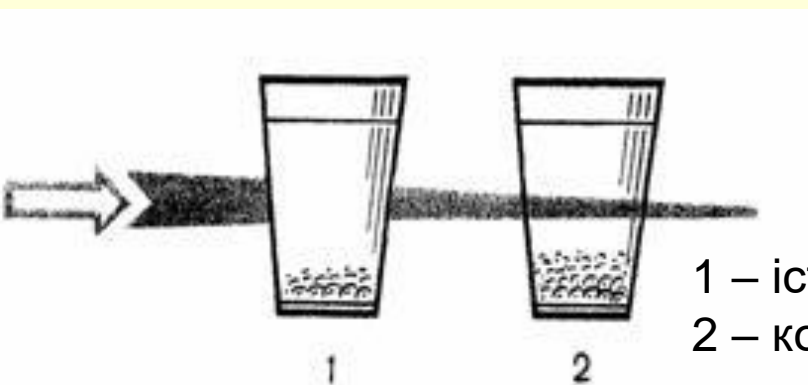
а б



Дисперсність

- це ступінь подрібнення речовини. **Мірою дисперсності** є величина питомої поверхні, яка є відношенням сумарної поверхні всіх частинок до їх маси. Деякі високодисперсні речовини мають дуже високий ступінь подрібненості.
- **Дисперсними** є системи, в яких одна речовина в подрібненому стані рівномірно розподілена серед частинок іншої речовини. Розрізняють **дисперсну фазу** (диспергована речовина, або частинки) та **дисперсне середовище** (тобто розчинник). Головною особливістю дисперсних систем є наявність поверхні розподілу фаз, тобто гетерогенність.

Грубо дисперсні системи	Колоїдні системи	Справжні розчини
Непрозорі	Прозорі, опалесціують	Прозорі не опалесціують
Мають поверхню поділу фаз	Мають поверхню поділу фаз	Не мають поверхні поділу фаз
Частинки не проходять через паперовий фільтр	Частинки проходять через паперовий фільтр, але затримуються целофаном	Частинки проходять через паперовий фільтр і целофан
Нестійкі кінетично і термодинамічно	Відносно стійкі кінетично	Стійкі кінетично та термодинамічно
Старіють в часі	Старіють в часі	Не старіють в часі
Частинки видно в оптичний мікроскоп	Частинки видно в електронний мікроскоп	Частинки не видно в сучасні мікроскопи



1 – істинний розчин
2 – колоїдний розчин



Подібність:

Істинні і колоїдні розчини - прозорі

Різниця:

Ефект Тіндаля: якщо пропустити через колоїдний розчин промінь світла, то з'явиться конус, що світиться в розчині.

Дисперсна фаза	Дисперсне середовище (розчинник)	Скорочене позначення	Приклади систем
Рідина	Газ	р/г	Тумани, аерозолі рідких речовин
Тверде тіло	Газ	т/г	Дими, аерозолі твердих речовин
Газ	Рідина	г/р	Піни, газові емульсії
Рідина	Рідина	р/р	Емульсії (наприклад молоко)
Тверде тіло	Рідина	т/р	Суспензії та колоїдні розчини
Газ	Тверде тіло	г/т	Тверді піни, пемза, активне вугілля
Рідина	Тверде тіло	р/т	Гелі, драглі
Тверде тіло	Тверде тіло	т/т	Сплави металів, природні мінерали



Foams



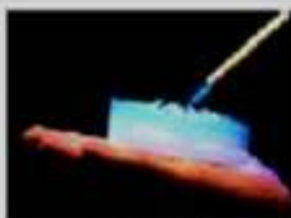
Milk



Fog, smoke



Detergents



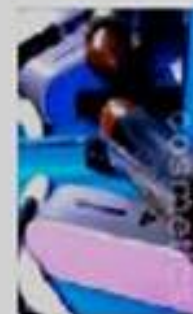
Aerogel



Blood



Paints



Cosmetics

Розрізняють 2 групи методів отримання колоїдних розчинів: **Дисперсійний метод** полягає в подрібненні речовини до маленьких частинок.

Подрібнення можна вести: 1) механічним способом (кульові млини, гомогенізатори, ультразвукові дезінтегратори);

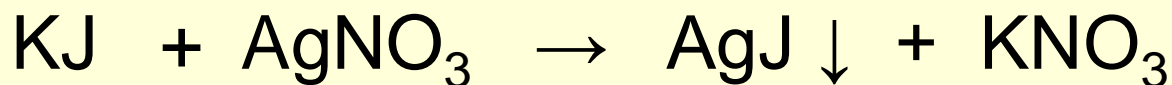
2) фізико-хімічним способом – метод пептизації, коли осад речовини переводиться в колоїдний стан додаванням поверхнево–активних сполук - мила, білків.

Конденсаційний метод спрямований на збільшенні розмірів частинок завдяки агрегації молекул або іонів.

Для цього використовується: 1) випаровування розчинника, внаслідок чого йде конденсація твердої фаза;

2) заміна розчинника, наприклад, коли спиртовий розчин холестерину вилити у воду;

3) використання реакцій, в яких осад формуються з маленьких частинок. Так, отримання колоїдного розчину йодиду срібла йде за реакцією заміщення:



- **За типом взаємодії дисперсної фази та дисперсного середовища** розрізняють:

Ліофільні системи – в яких дисперсні частинки сильно взаємодіють з розчинником. У випадку коли розчинником є вода, їх можна називати гідрофільними системами. Наприклад – розчини білків або полісахаридів у воді;

Ліофобні системи – в яких дисперсні частинки слабо взаємодіють з розчинником. У випадку коли розчинником є вода ці системи можна називати гідрофобними, оскільки поверхня частинок слабо змочується водою. Приклади – колоїдні розчини благородних металів.

- **Колоїдні розчини (золі)** – це високодисперсні гетерогенні системи, в яких дисперсна фаза представлена не молекулами, а агрегатами, що складаються з великої кількості молекул важкорозчинної речовини. Розміри частинок колоїдних розчинів дорівнюють 10^{-5} - 10^{-7} см. Ці розчини термодинамічно нестійкі і мають велику вільну поверхневу енергію.

Золі можуть існувати і при цьому будуть стійкими, якщо виконуватимуться три умови:

- малий розмір часток, що запобігає їх седиментації (осіданню);
- наявність електричного заряду у частинок, що запобігає їх злипанню (коагуляції);
- наявність сольватації у частинок, що запобігає їх подальшому росту.
- Частинки, що відповідають цим умовам, називаються **міцелами**.

Міцели – це сольватовані частинки дисперсної фази.

Термін “колоїдний” розчин запропонував Томас Грем (від латинського слова *cola* – клей), який помітив їх подібність з розчинами клеючих речовини. Колоїдні розчини займають проміжне місце між грубодисперсними системами та істинними розчинами. Для приготування колоїдних розчинів необхідно притримуватись певних умов, а саме:

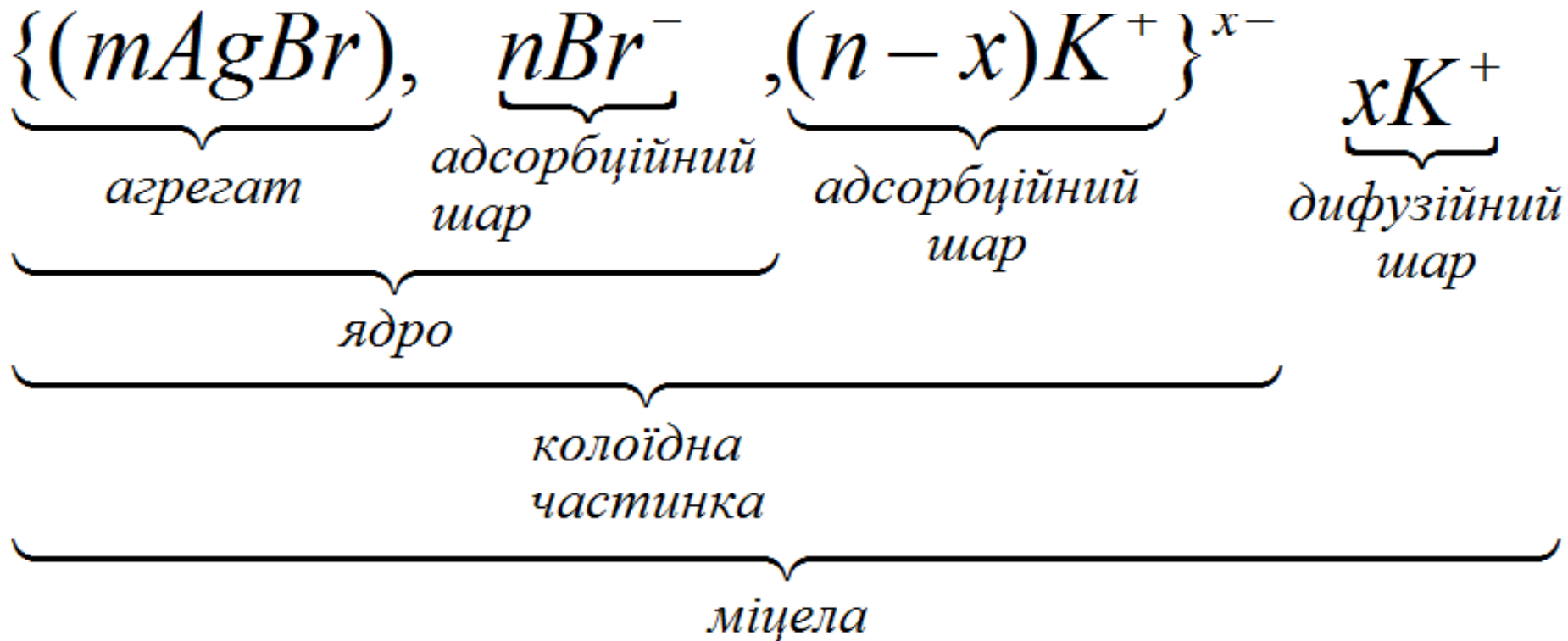
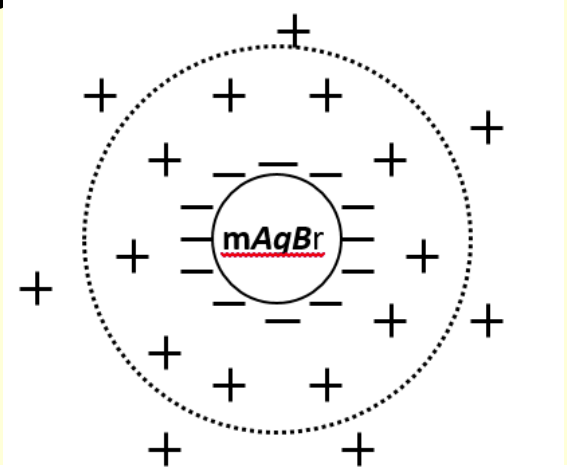
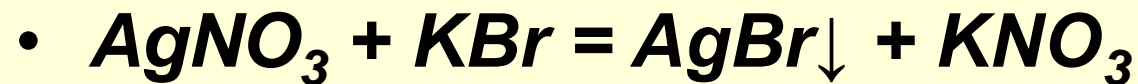
1. Розміри частинок має бути в межах 10^{-7} – 10^{-9} м.
2. Необхідні іони електролітів, які утворюють іонний шар навколо колоїдної частинки, надаючи їй стабільності.
3. Дисперсна фаза гідрофобних колоїдних розчинів має мати низьку розчинність у воді.

Правило Фаянса — Пескова — Панета

На поверхні твердої речовини переважно адсорбуються йони, які можуть добудовувати кристалічну решітку (входять до її складу, ізоморфні, або утворюють малорозчинну сполуку з йонами, що входять до складу кристалічної решітки).

Розглянемо будову міцели

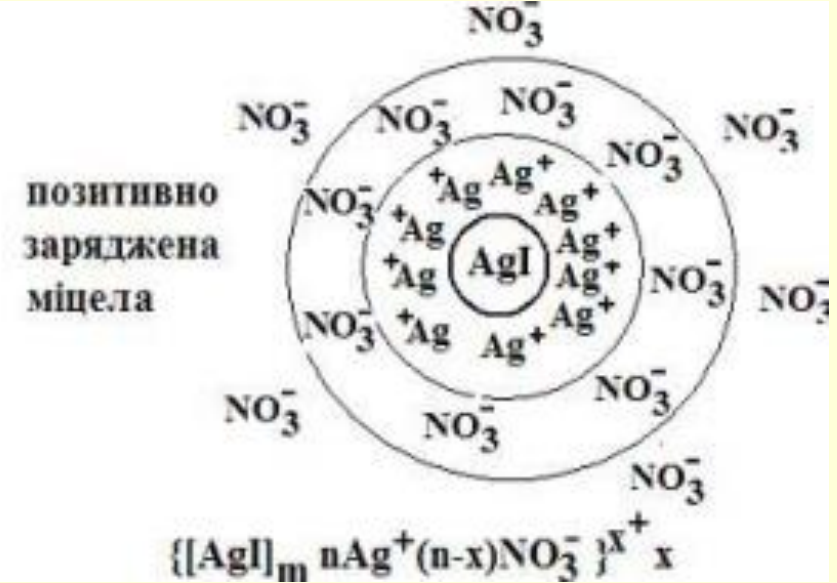
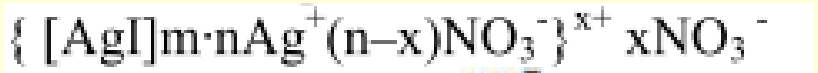
В якості прикладу візьмемо золь броміду срібла, який можна отримати за реакцією:



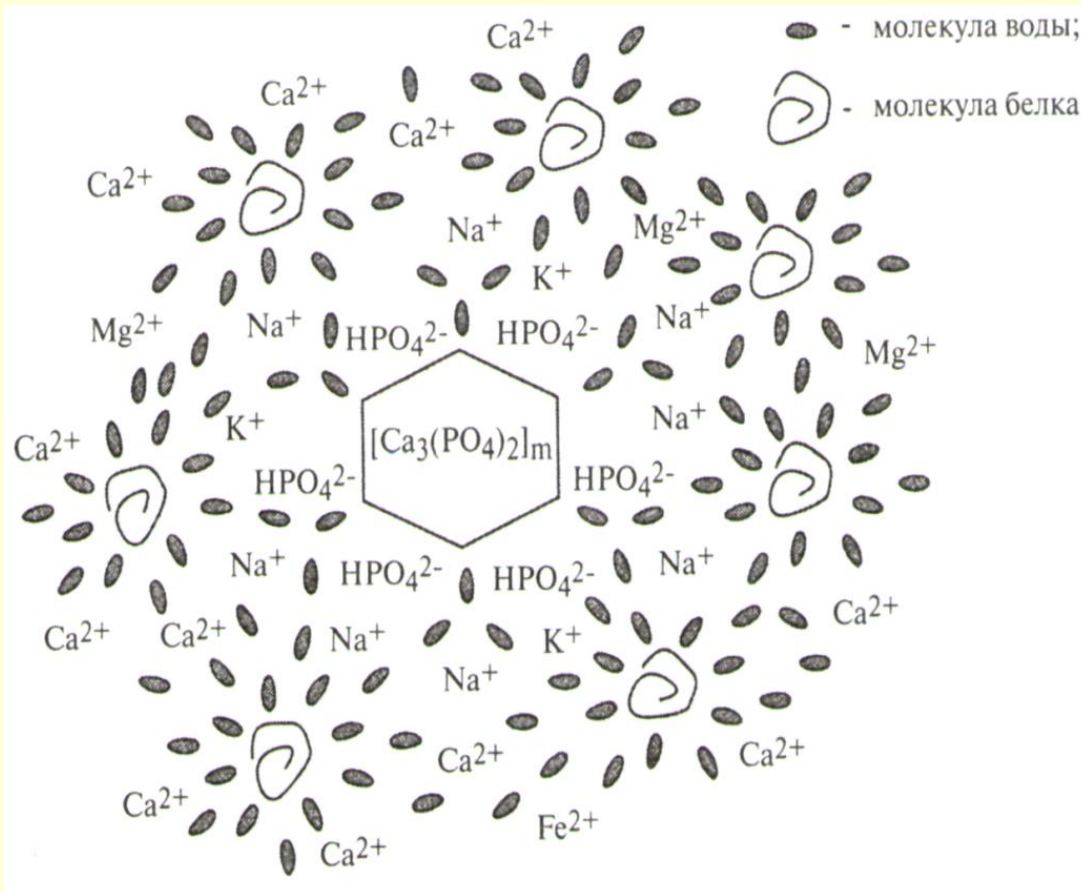
1) В розчині є надлишок йодид-аніонів. Ядро міцели утворюється з випадального в осад малорозчинного йодиду срібла AgI. На його поверхні починають у відповідності з правилом вибіркової адсорбції Пескова – Фаянса, сорбуватись йодид-іони (I⁻), які знаходяться в розчині в надлишку і які можуть піти на добудову ядра. Вони створюють негативний заряд ядра і є потенціалоутворюючими. До цього шару приєднується позитивно заряджені іони калію (K⁺), які утворюють адсорбційний шар іонів та протиіонів.



2) В розчині надлишок іонів срібла (до розчину нітрата срібла додають по краплям розчин йодиду калію). В цьому випадку утворюється міцела з протилежним знаком потенціалоутворюючого іону.



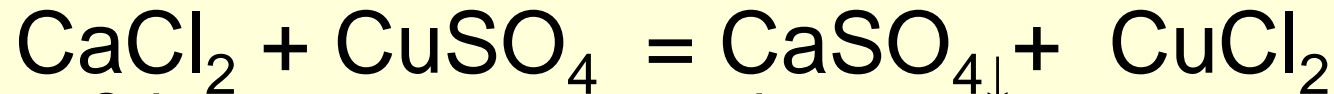
• Будова міцели слюни



Ядро міцели містить кальцій фосфат, навколо якого розташовані іони гідрофосфату (HPO_4^{2-}), а за ними іони кальцію (Ca^{2+}). Зовні міцели знаходиться водно-білкова оболонка, яка створена муцином. Білки, полісахариди та деякі інші природні полімери адсорбуються на поверхні колоїдних гідрофобних частинок, збільшують їх гідрофільність і підвищують стабільність, захищаючи від коагулюючої дії електролітів. Частинки нерозчинних фосфатів знаходяться у рідинах організму в такому — захищеному стані.

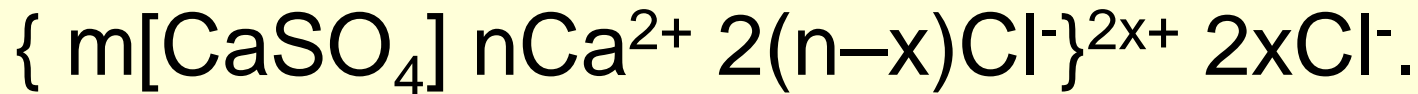
Напишіть формули міцел золь, отриманого при змішуванні розчинів 10 мл 0,5 н. розчину CaCl_2 і 10 мл 0,2 н. розчину CuSO_4 ; Вкажіть агрегат, ядро, колоїдну частинку та визначте знак заряду.

Напишемо реакцію:



Згідно з умовою задачі видно, що в надлишку буде CaCl_2 .

Напишемо формулу міцели. Оскільки у іонів кальцію та хлору різні ступені окиснення, то в формулі міцели потрібно врахувати, що кальцій двовалентний, а іон хлору - одновалентний. Для цього перед іоном хлору потрібно вставляти двійку, при цьому заряд колоїдної частинки буде $2x+$.



Агрегатом буде CaSO_4 , ядром буде $m[\text{CaSO}_4]n \text{Ca}^{2+}$, колоїдною частинкою -

$\{ m[\text{CaSO}_4] n \text{Ca}^{2+} 2(n-x)\text{Cl}^- \}^{2x+}$ Заряд колоїдної частинки позитивний.

Методи очистки колоїдних розчинів

Очистка колоїдних розчинів необхідна для усунення надлишку іонів, сторонніх домішок, присутність яких зменшує їх стабільність.

Діаліз - полягає в вилученні низькомолекулярних домішок шляхом дифузії крізь напівпроникну мембрану. Для цього колоїдний розчин вводять в мішечок з такої мембрани (наприклад з целофану) і занурюють у дистильовану воду. Молекули або іони з розміром меншим, ніж пори мембрани, будуть переходити з розчину у воду. Для прискорення діалізу можна створити електричне поле (електродіаліз), що прискорює перехід іонів.

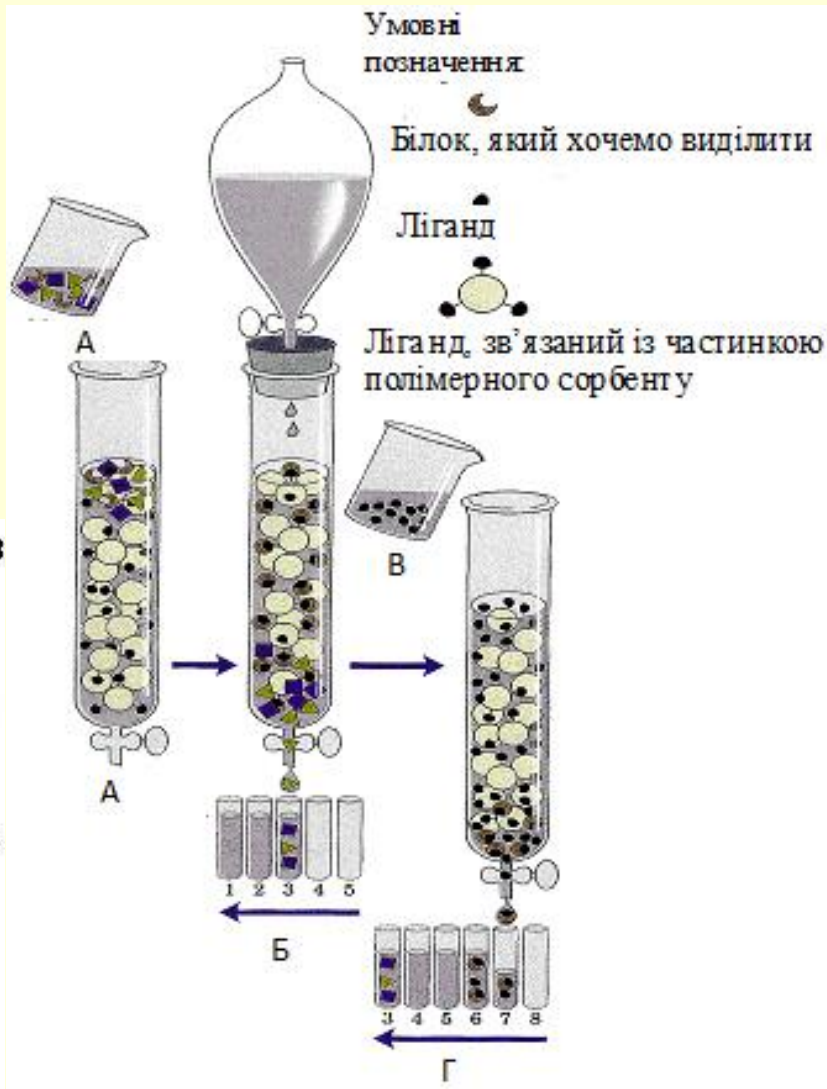
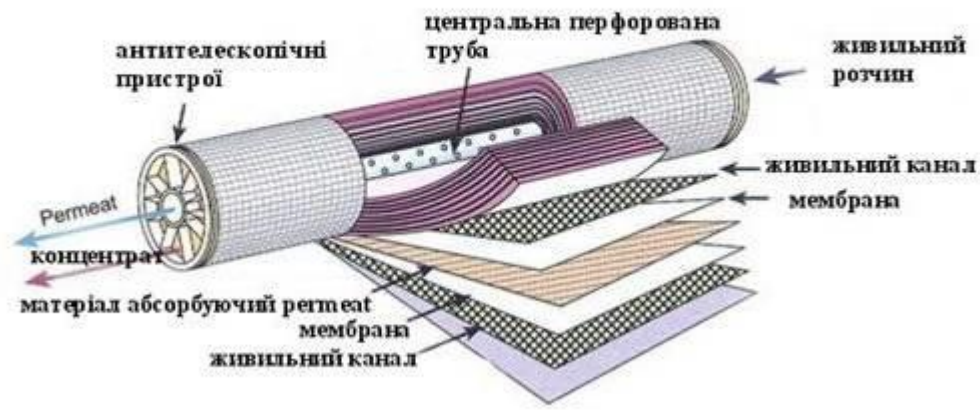
- Принципи діалізу використовують в апараті “штучна нирка”, де потік крові пропускають крізь штучні напівпроникні мембрани. З одного боку мембрани циркулює компенсаційна рідина, наприклад – фізіологічний розчин, а з іншого боку - кров пацієнта. В результаті в компенсаційну рідину переходять надлишкові кількості метаболітів і токсинів, які накопичуються при захворюваннях нирок.

Ультрафільтрація. Проводять фільтрування колоїдного розчину через напівпроникну мембрану при підвищеному тискові. При цьому колоїдні частки затримуються мембраною, а домішки покидають колоїдний розчин.

Ультрацентрифугування – процес сепарації частинок в залежності від їх розмірів та маси під дією прискорення, яке створюється центрифугами, що дають до 100 тисяч обертів на хв. Таким способом вдається не лише виділити частинки з певним розміром, але розділити субклітинні фракції. Для осадження ядер клітин потрібно створювати прискорення 600 g, мітохондрій – 8000 - 12000 g, ендоплазматичного ретикулуму – 100000 g.



Ультрафільтрація – це фільтрація через мембрани через використання тиску або розрідження



Наявність поверхні поділу фаз між адсорбційним та дифузійним шарами міцели обумовлює виникнення **дзета–потенціалу (ζ) або електрокінетичного потенціалу**, який представляє собою **різницю між загальним зарядом потенціалоутворюючих іонів і зарядом протиіонів, що знаходяться у адсорбційному шарі.**

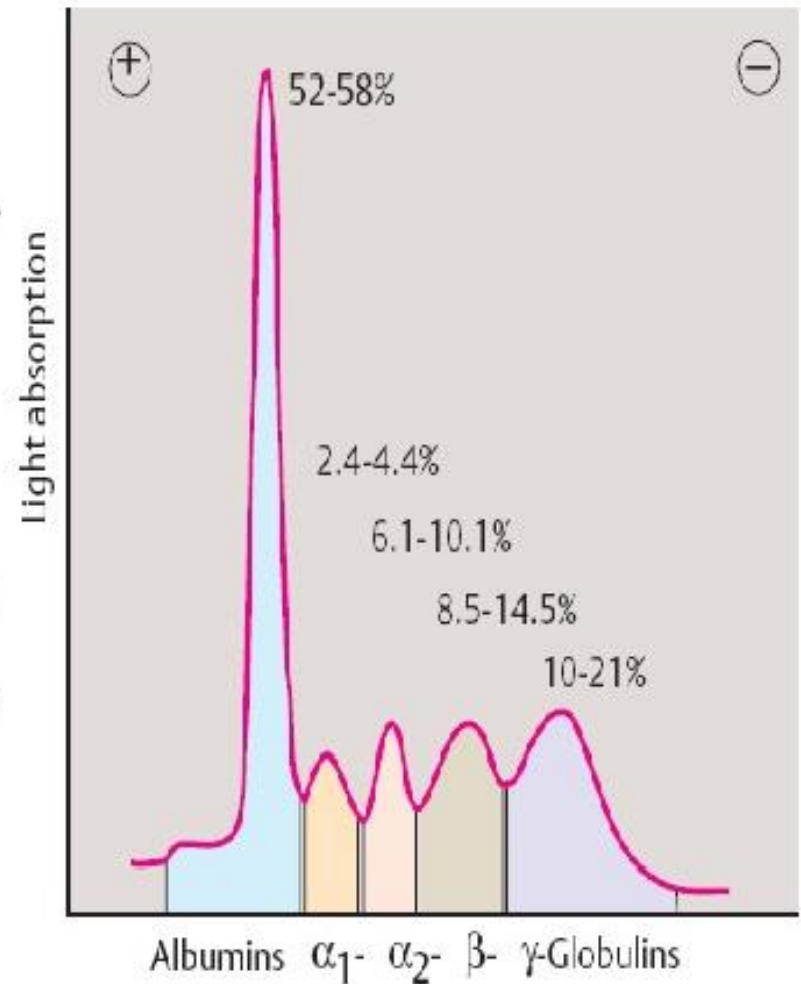
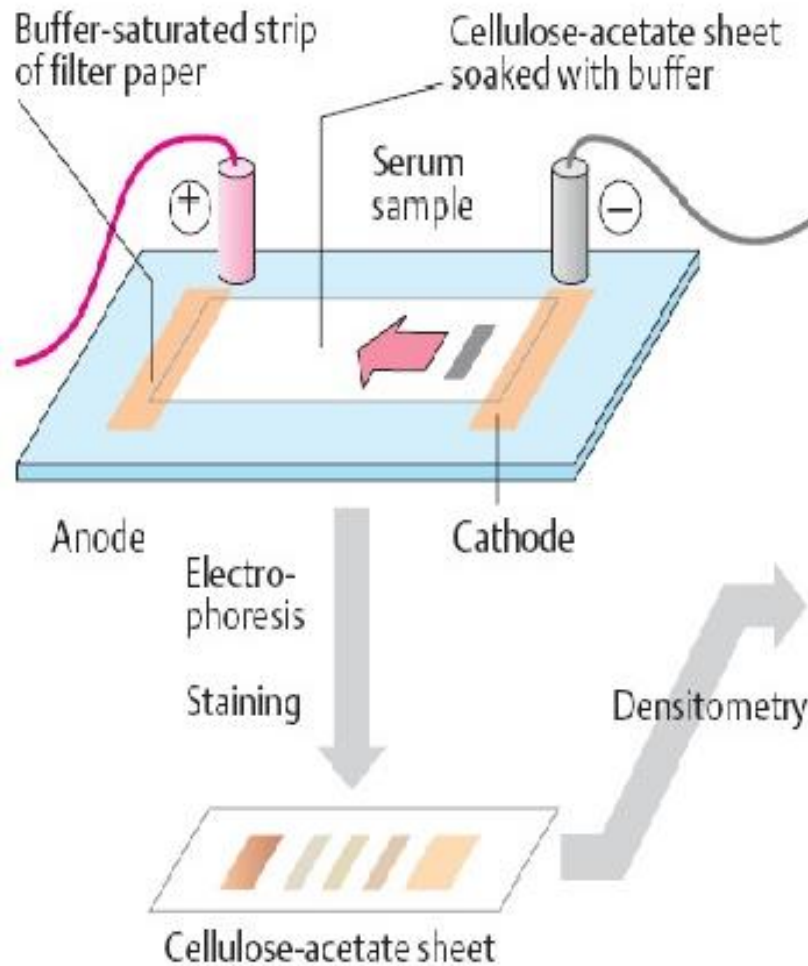
Якщо загальний заряд потенціало-утворюючих іонів дорівнює заряду протиіонів, то ζ -потенціал має нульове значення, а міцела знаходиться в **ізоелектричному стані**. Електрокінетичний потенціал вимірюють за швидкістю руху гранули колоїдної частинки в електричному полі при електрофорезі:

$$V = \frac{\zeta \cdot \varepsilon \cdot H}{4 \cdot \pi \cdot \eta}$$

де ζ - дзета–потенціал; ε - діелектрична проникність середовища; η - в'язкість середовища
 H - напруженість електричного поля; V – швидкість руху частинки в електричному полі

Електрофорез білків плазми

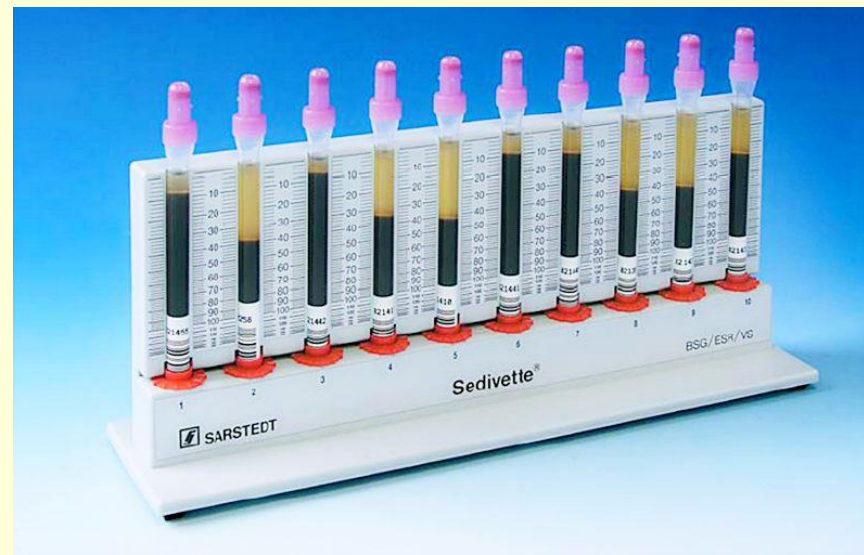
B. Electrophoresis



Електрофорез в стоматології

- Електрофорез ремінералізуючих препаратів широко використовується для профілактики і лікування карієсу в стадії білої плями. Цей метод прискорює процес — дозрівання емалі, ліквідує гіперестезію дентину й емалі.
- Для електрофорезу використовують кальцій глюконат, натрій фторид, магній сульфат. Пігментовані каріозні плями характеризують стадію стабілізації карієсу і ремінералізуюча терапія мало ефективна.
- Метод хроматографії дозволяє отримати хроматограму вільних амінокислот змішаної слини здорових людей і вказує на збільшення вмісту вільних амінокислот у слині при пародонтитах.

- Дзета-потенціал еритроцитів (при рН 7,4 є рівним - 16,3 мВ) може суттєво змінюватись при різних захворюваннях, а це впливає на швидкість осідання еритроцитів під дією сили земного тяжіння (ШОЕ).
- Встановлено, що при запальних процесах в плазмі крові підвищується вміст білків гострої фази - фібриногену, гаптоглобіну, імуноглобулінів та інших. Ці білки адсорбуються на поверхні еритроцитів, що зменшує їх дзета-потенціал, а це прискорює їх осідання



Коагуляція колоїдних розчинів - це процес асоціації і збільшення розмірів частинок і в решті решт випадіння дисперсної фази в осад.

Коагуляцію колоїдної системи можуть викликати такі фактори:

1. Підвищення або зниження температури;
2. Перемішування розчину;
3. Додавання до розчину алкалоїдів, барвників;
4. Зміна реакції середовища;
5. Додавання іонів, які мають однаковий заряд з протийоном, тобто заряд протилежний заряду гранули.

Коагулююча дія іонів характеризується порогом коагуляції, тобто найменшою концентрацією електроліту, при котрій настає коагуляція колоїдного розчину. Коагулююча дія електролітів залежить від величини заряду іона та концентрації.

Правило Шульце – Гарді: - коагулююча дія іонів зростає з підвищенням їх валентності. Так, коагулююча здатність іонів Al^{+3} більша, ніж у Ca^{+2} і ще більша, ніж у іонів Na^{+} .

Стабілізація (захист) колоїдних розчинів

- досягається шляхом додавання невеликих кількостей високомолекулярних речовин, які адсорбуються на поверхні частинок й перешкоджають їх злипанню. Найкраще стабілізують добавки білків та полісахаридів.
- Колоїдний захист білками має велике значення для біологічних рідин. Так в сечі малорозчинні фосфати та карбонати кальцію і органічні речовини підтримуються в колоїдному стані завдяки адсорбції на поверхні частинок цих речовин білкових молекул. Наприклад, для розчинення тої кількості малорозчинних речовин яка є в 1 л сечі потрібно було б затратити 7 – 14 л води.

Висновки

1. Колоїдна хімія – наука, яка вивчає фізико–хімію гетерогенних систем та поверхневих явищ.
2. Дисперсні системи поділяють на істинні розчини, колоїдні розчини та грубодисперсні системи.
3. Методами отримання дисперсних систем є конденсаційний та дисперсійний метод.
4. Стійкість золів забезпечується за умов, малого розміру часток, що запобігає їх седиментації (осіданню); наявністю електричного заряду у частинок, що запобігає їх злипанню (коагуляції) та наявністю сольватації у частинок, що запобігає їх подальшому росту.
5. Міцели – це сольватовані частинки дисперсної фази.
6. Колоїдні розчини отримують методами діалізу, ультрафільтрації та ультрацентрифугування.
7. Стабілізація колоїдних розчинів досягається шляхом додавання невеликих кількостей високомолекулярних речовин, які адсорбуються на поверхні частинок й перешкоджають їх злипанню.

