

Коллоидно-дисперсные
(ультрамикрогетерогенные) системы, общая
характеристика.

Строение мицеллы коллоидной частицы

Захарова Екатерина Константиновна,
кандидат химических наук

Коллоидная химия

Коллоидная химия («коллоид» – от греческого *κόλλα* – клей) – наука, изучающая физико-химические свойства гетерогенных высокодисперсных систем, растворов и высокомолекулярных соединений.

Коллоидная химия является одновременно фундаментальной и прикладной наукой!



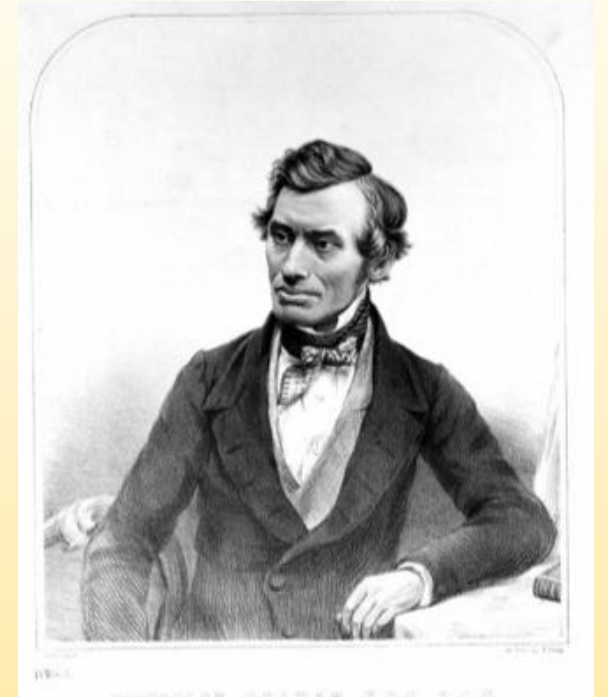
Коллоидный раствор золота (экспонат музея Фарадея в Королевском институте)

История развития коллоидной химии

Томас Грэм

В 1861 году он сформулировал коллоидную химию как науку.

В развитие этой науки внесли вклад Т. Юнг, П. Лаплас, Д. Гиббс, Г. Гельмгольц, Д. Рэлей, И. Ленгмюр.



Т. Грэм

Основателями отечественной коллоидной химии являются И.Н. Буланкин, Ю.С. Липатов, А.Б. Думанский, Н.П. Песков, Б.В. Дерягин, П.А. Ребиндер.

Основные термины

Коллоидное состояние вещества

Коллоиды

Истинный раствор

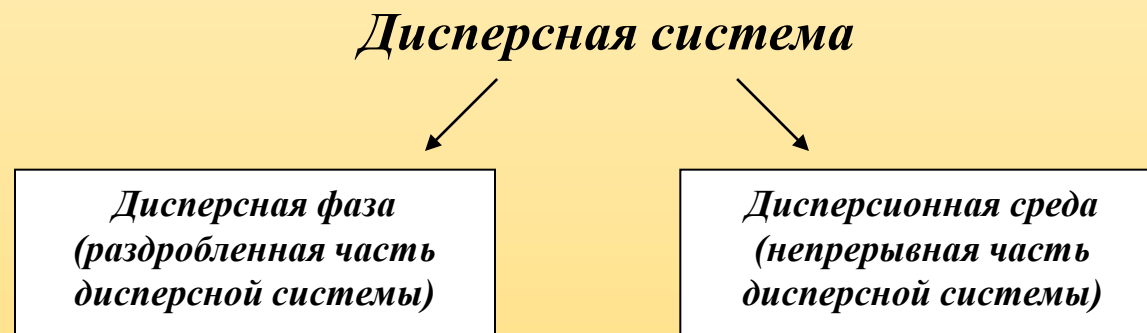
Коллоидный раствор

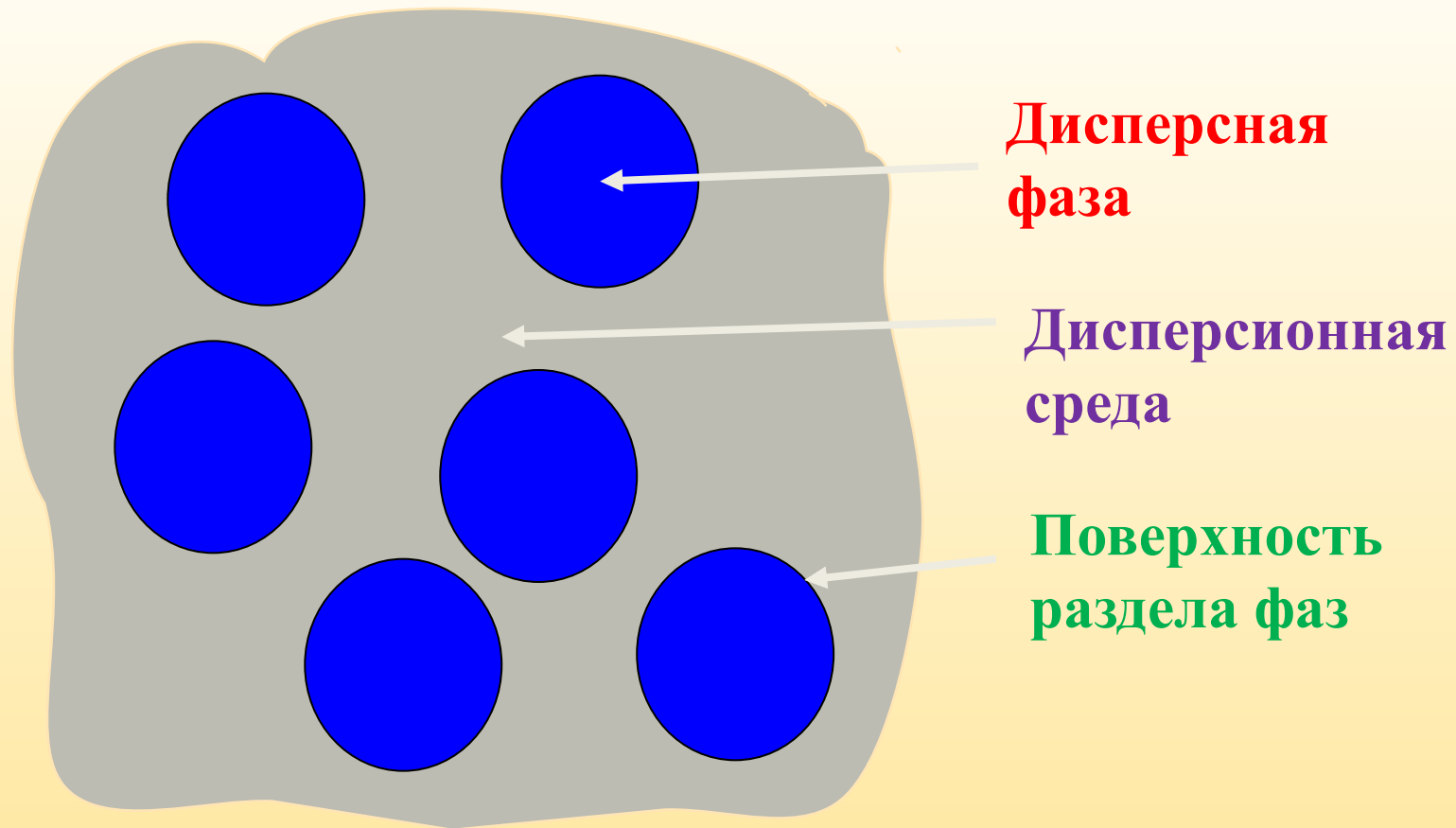
Современная трактовка

Коллоидная химия – наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

Поверхностные явления – совокупность явлений, связанных с физическими особенностями границ раздела между соприкасающимися фазами.

Дисперсные системы – гетерогенные системы, в которых одна из фаз находится в дисперсном (раздробленном состоянии).





**Дисперсная
фаза**

**Дисперсионная
среда**

**Поверхность
раздела фаз**

Дисперсные СИСТЕМЫ

***Пример:* система - глина в воде.**

Глина - *ДФ*, вода - *ДСр*.

Признаки объектов коллоидной химии (Песков 1934 г)

Для дисперсных систем характерны два основных признака:

1. Гетерогенность (многофазность)

Дисперсная фаза

- *качественная характеристика* – наличие межфазной поверхности или поверхностного слоя;
- *количественная характеристика* – величина поверхностного натяжения (σ) на границе раздела фаз.

2. Дисперсность (раздробленность)

Меры дисперсности:

1. **Поперечный размер частиц** (a), м, (для сферических частиц – диаметр d , для частиц, имеющих форму куба – длина ребра l).

2. **Дисперсность** (D) – величина, обратная поперечному размеру частицы

$$D = \frac{1}{a}, \quad [D] = \text{м}^{-1}$$

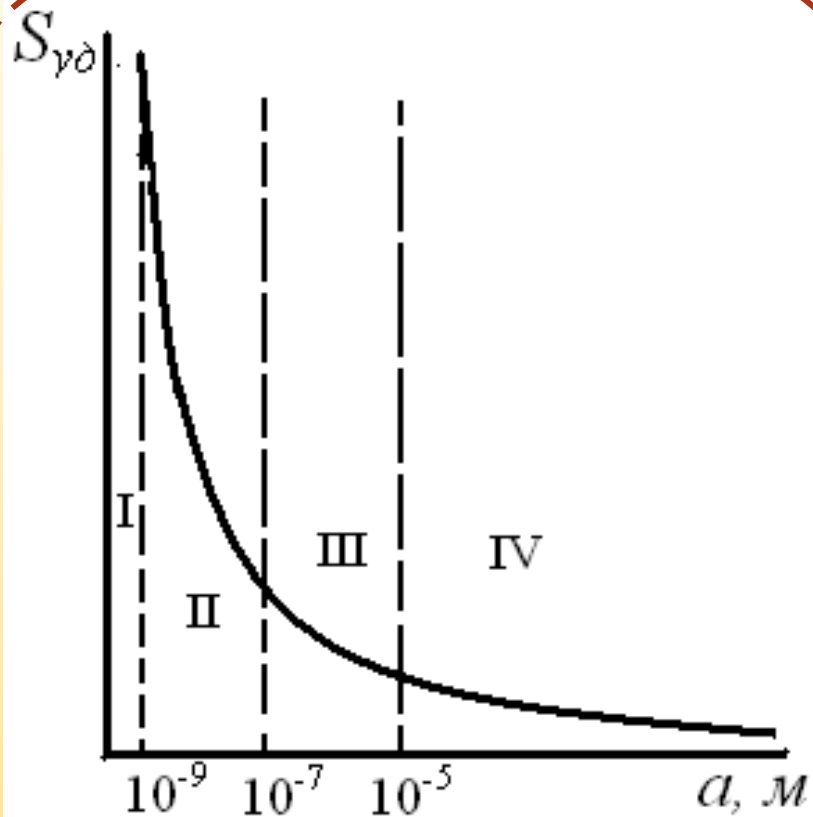
3. **Удельная поверхность** ($S_{y\partial}$) – межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.ф}}{\sum V_{\partial.ф}}; \quad [S_{y\partial}] = \frac{\text{м}^2}{\text{м}^3} = \text{м}^{-1}$$

Объем дисперсной фазы часто не известен, вместо него используют массу дисперсной фазы

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.ф}}{m_{\partial.ф}}, \quad [S_{y\partial}] = \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}$$

Зависимость удельной поверхности от размера частиц



**I – молекулярные системы
(истинные растворы)**

$$a < 10^{-9}$$

**II – высокодисперсные,
коллоидные
(ультрамикрогетерогенные)**

$$10^{-9} < a < 10^{-7}$$

**III – среднедисперсные
(микрогетерогенные)**

$$10^{-7} < a < 10^{-5}$$

IV – грубодисперсные

$$a > 10^{-5}$$

Свойства систем различной степени дисперсности

Грубодисперсные системы	Коллоидно-дисперсные системы	Истинные растворы
Гетерогенные	Гетерогенные ➤	Гомогенные
Термодинамически неустойчивы	Термодинамически неустойчивы ➤	Устойчивые
Стареют со временем	Стареют со временем	Не стареют
Проходят	Частицы не проходят через бумажный фильтр	Проходят
Не проходят	Частицы не проходят через ультрафильтры (мембраны)	Проходят
Отражают свет, поэтому непрозрачны	Прозрачные, но рассеивают свет, поэтому опалесцирующие (дают конус Тиндаля)	Прозрачные

Специфические особенности КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

1. Избыточная поверхностная энергия G^S .

$$G^S = \sigma \cdot S$$

$60.000.000 \text{ см}^2/\text{см}^3 = 6000 \text{ м}^2/\text{см}^3$ при длине ребра частицы 1 нм.

2. Термодинамическая неустойчивость

3. Невоспроизводимость (индивидуальность)

4. Структурообразование

Свойства систем различной степени дисперсности

Грубодисперсные системы	Коллоидно-дисперсные системы	Истинные растворы
Гетерогенные	Гетерогенные	Гомогенные
Термодинамически неустойчивы	Термодинамически неустойчивы	Устойчивые
Стареют со временем	Стареют со временем ➤	Не стареют
Проходят	Частицы не проходят через бумажный фильтр	Проходят
Не проходят	Частицы не проходят через ультрафильтры (мембраны)	Проходят
Отражают свет, поэтому непрозрачны	Прозрачные, но рассеивают свет, поэтому опалесцирующие (дают конус Тиндаля)	Прозрачные

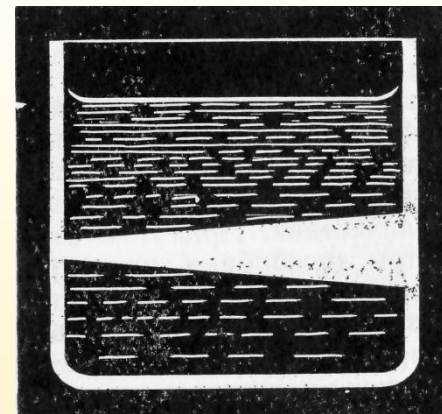
Старение коллоидов – самопроизвольное медленное изменение свойств коллоидных систем.

Особенности коллоидных растворов

1. *Малая скорость диффузии.* ($r_{\text{колл}} > r_{\text{молекул}}$).
2. *Способность к диализу* ($r_{\text{колл}} > r_{\text{молекул}}$).
3. *Способность к электрофорезу*
4. *Опалесценция* (светорассеяние)

Оптические свойства

Рассеяние света можно наблюдать при боковом освещении коллоидного раствора: в случае точечного источника света – в виде светящегося конуса (эффект Тиндаля), а при обычном боковом освещении – в виде голубоватой опалесценции раствора.

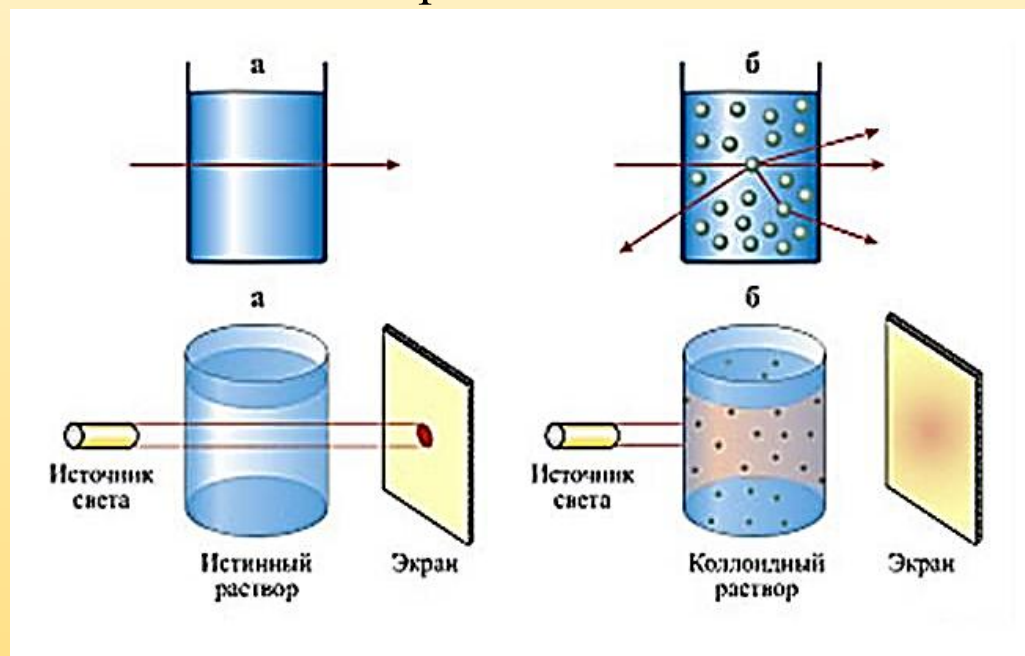


Явление (конус) Тиндаля



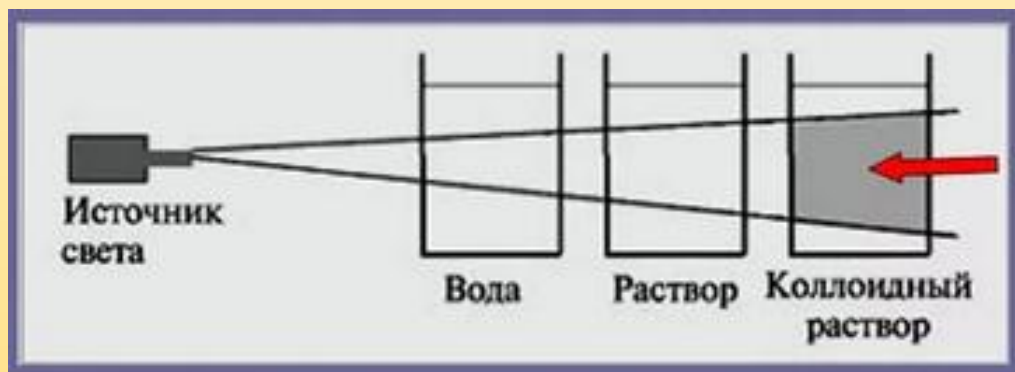
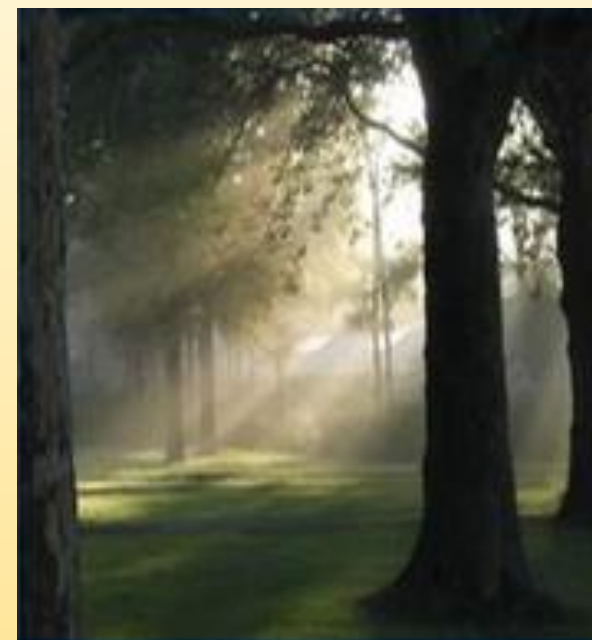
Дж. Тиндаль,
ирландский физик
и инженер

Схема рассеяния света





Примеры эффекта Тиндаля



Уравнение Рэлея

$$J = J_0 K_p \frac{C_v r^6}{\lambda^4}$$

J, J_0 – интенсивность рассеянного и падающего света

K_p – константа Рэлея

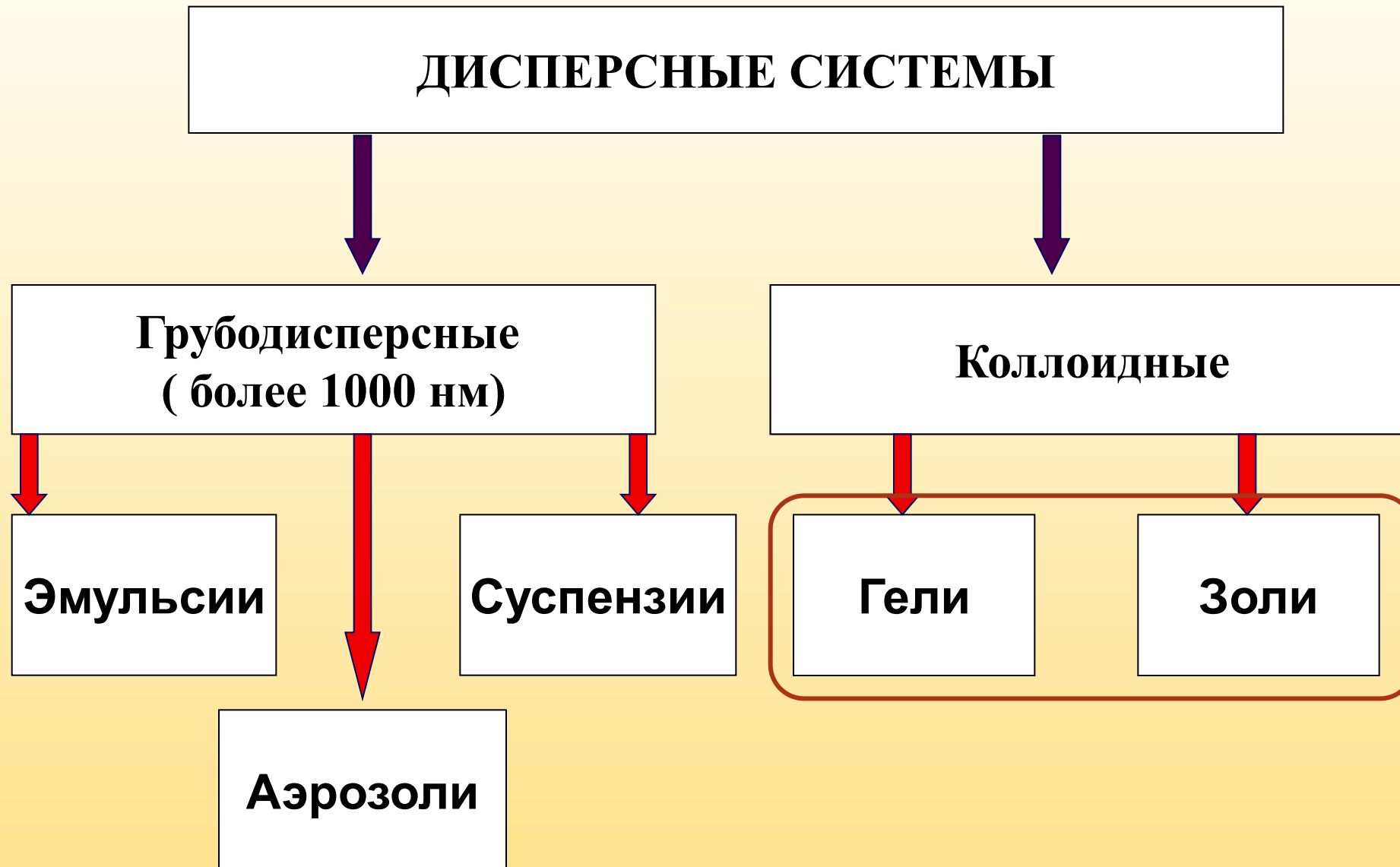
C_v – частичная концентрация золя

λ - длина волны

r - радиус частицы

Голубое свечение обусловлено тем, что светорассеяние коротких волн (синих и фиолетовых) происходит интенсивнее, чем длинных (красных и желтых).

По величине частиц дисперсной фазы:



Коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой

Золи (лат. Solutio – раствор) - жидкоподвижные системы;

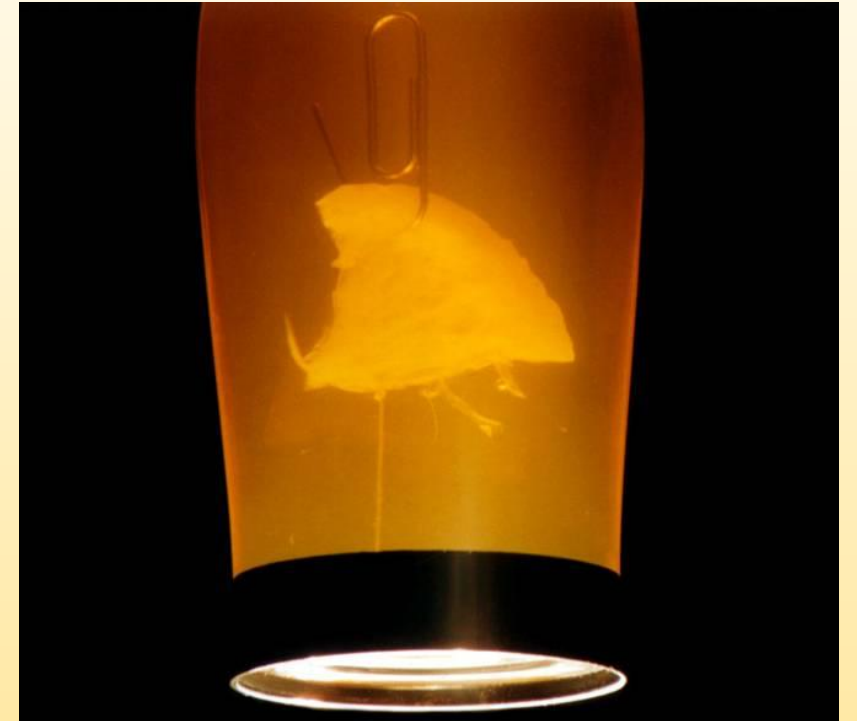


Золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$



Раствор FeCl_3

Гели (лат. Gelatus – замерзший, застывший) - студнеобразные системы, обладающие некоторыми свойствами твердых тел.



Золи



Гели(Студни)

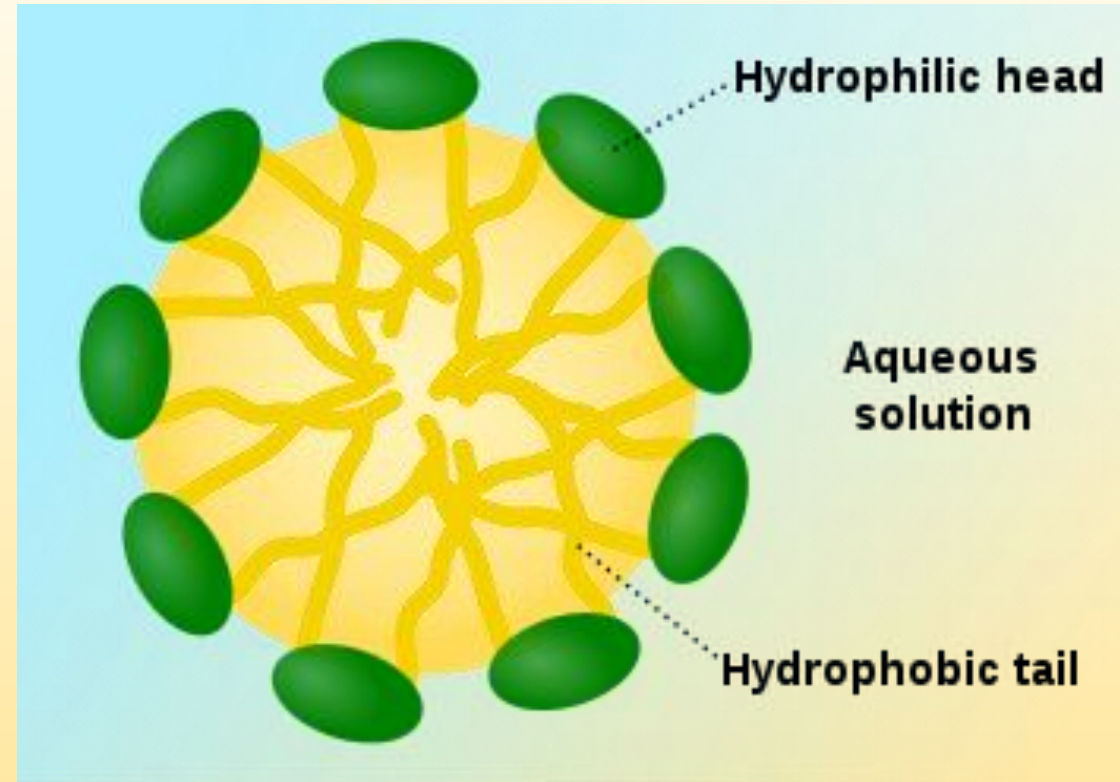


Отличаются по эффекту Тиндаля.

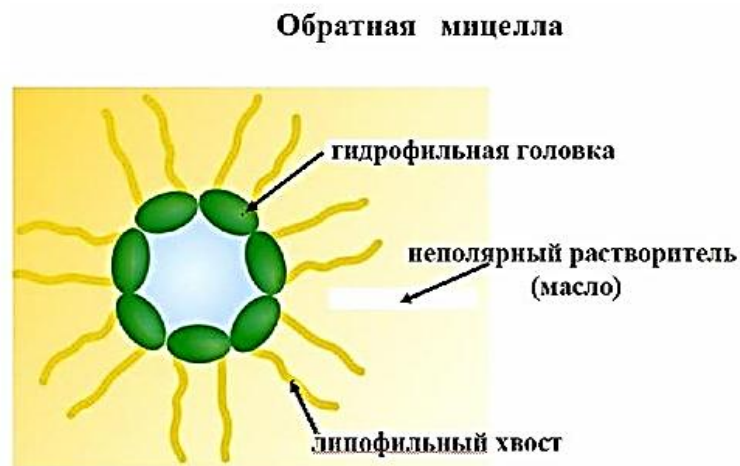
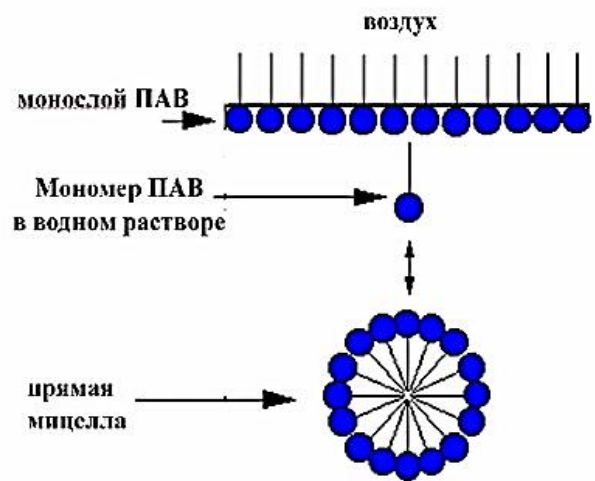


Мицелла

- **Мицеллы** (от лат. *mīsa* «частица, крупинка») – частицы в коллоидных системах, состоящие из нерастворимого в данной среде ядра очень малого размера, окруженного стабилизирующей оболочкой адсорбированных ионов и молекул растворителя.
- Средний размер мицелл от 10^{-5} до 10^{-7} см.

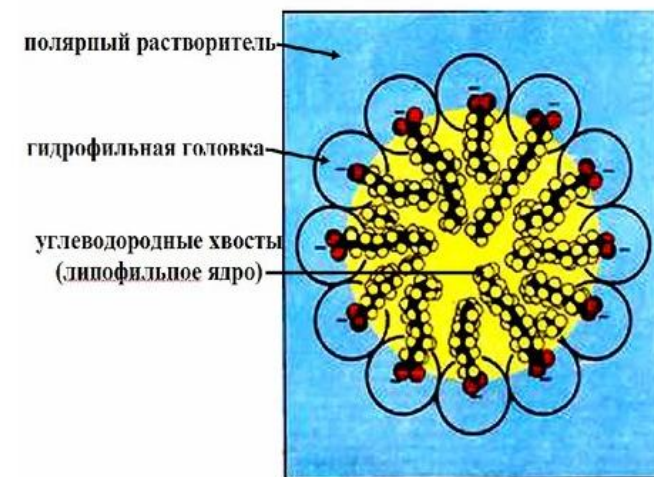
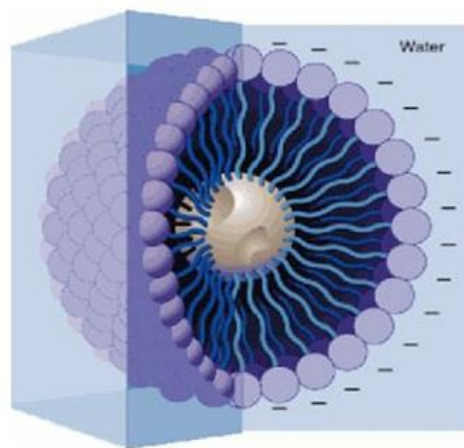


Виды мицелл



ПРЯМАЯ МИЦЕЛЛА ОБРАТНАЯ МИЦЕЛЛА

Схема прямой мицеллы



Строение мицеллы

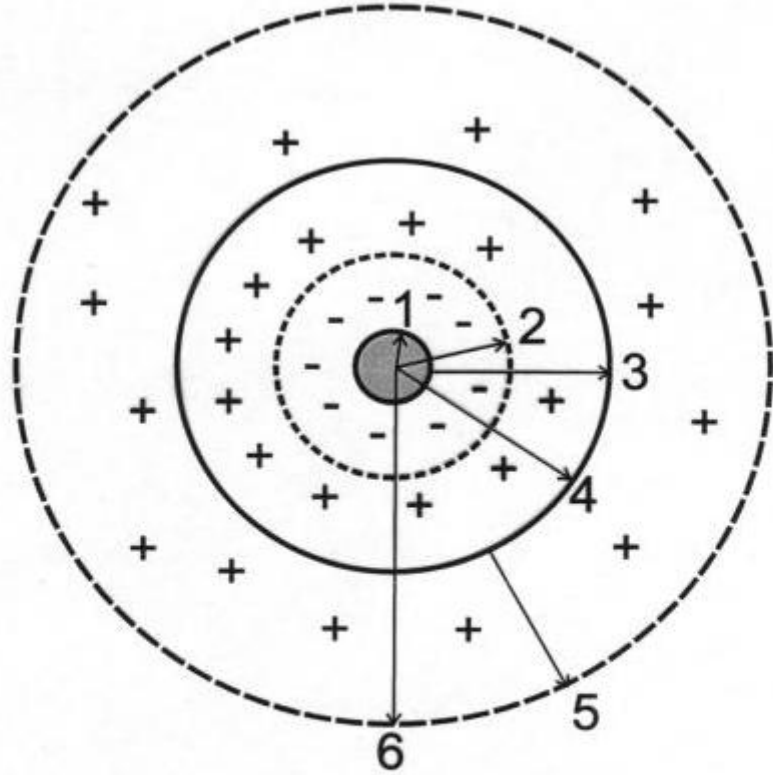
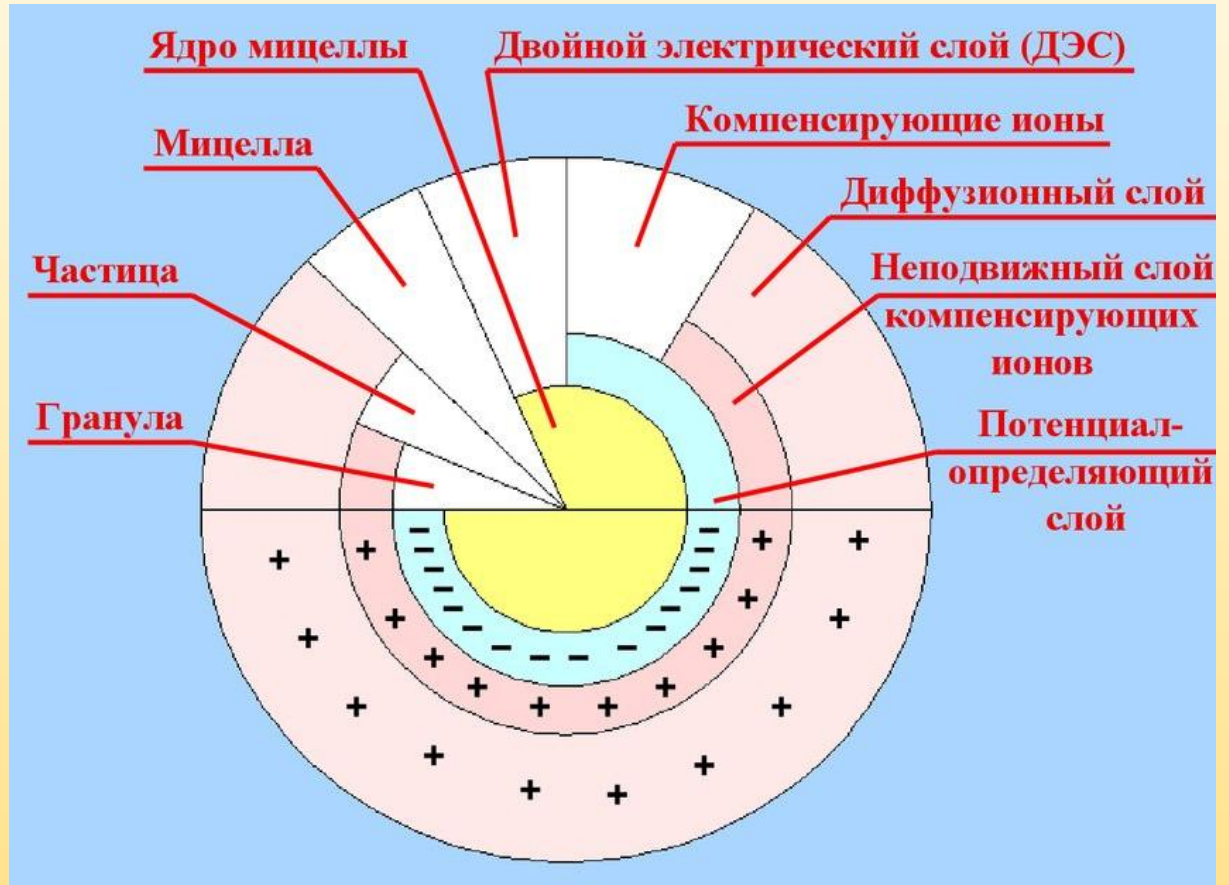


Схема строения мицеллы:
1 - агрегат; 2 - ядро; 3 - адсорбционный слой;
4 - гранула; 5 - диффузный слой; 6 - мицелла



Мицелла состоит из:

1. ядра;
2. адсорбционного слоя;
3. диффузного слоя.

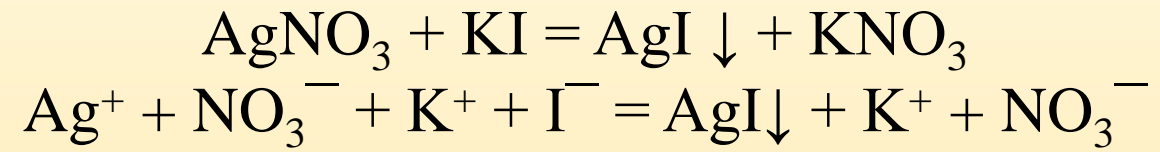
Ядро состоит из агрегата (микрочастицы малорастворимого вещества) и потенциалопределяющих ионов (ПОИ).

Термины «мицелла» и «мицеллярный раствор» ввел в науку в 1858 г. К. Нэгели.

Правило ПАНЕТТА-ФАЯНСА:

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

Структура коллоидных частиц



Структура коллоидных частиц



ядро коллоидной частицы

Структура коллоидных частиц

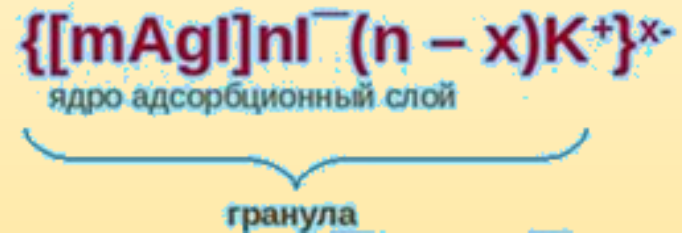


Структура коллоидных частиц

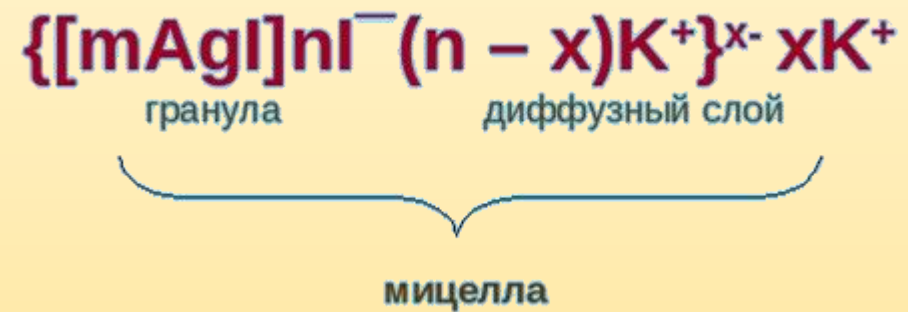
Ионы, адсорбирующиеся на поверхности ядра и придающие ему соответствующий заряд, называются **потенциалопределяющими ионами**.

В растворе находятся также и ионы, противоположные по знаку потенциалопределяющим ионам, их называют **противоионами**.

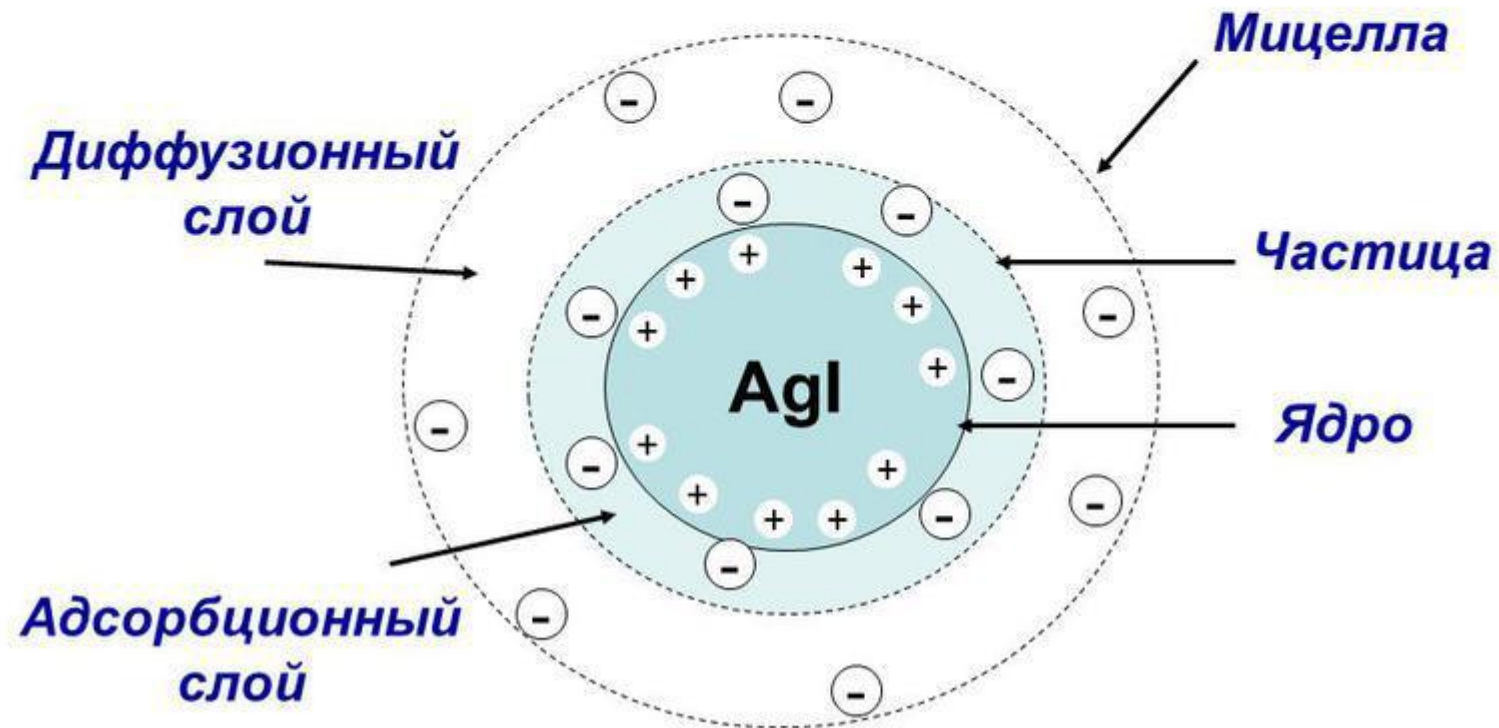
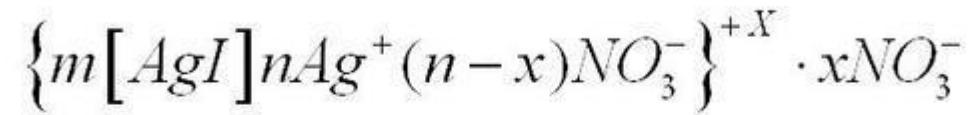
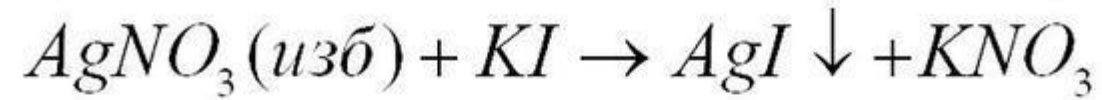
Структура коллоидных частиц



Структура коллоидных частиц



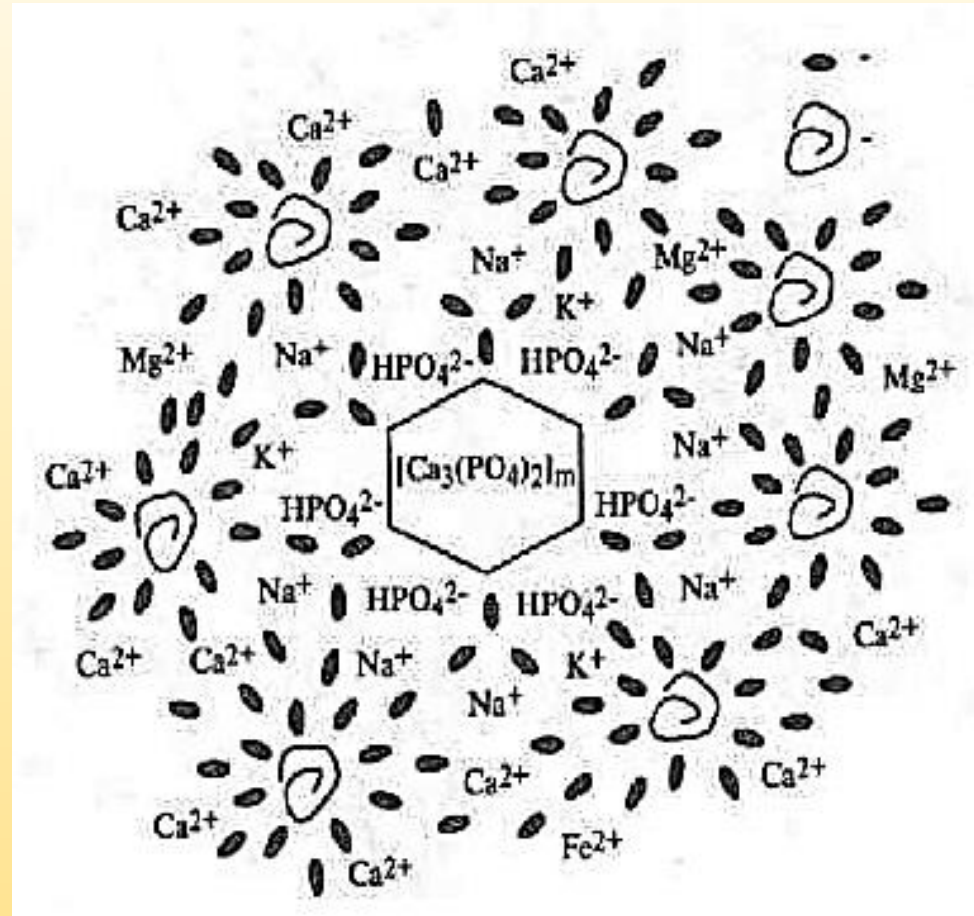
Строение коллоидных частиц



Строение мицелл слюны

- Ядро мицеллы составляет нерастворимый фосфат кальция $[Ca_3(PO_4)_2]_m$.
- На поверхности ядра собираются ионы гидрофосфата (HPO_4^{2-}).
- В качестве противоиона выступают ионы Ca^{2+} .
- $\{[mCa_3(PO_4)_2]_n \cdot nHPO_4^{2-} - (n-x)Ca^{2+}\}^{2x-} \cdot xCa^{2+}$
- Каждая мицелла окружается водно-белковой оболочкой, которая препятствует их сближению.

Модель строения мицеллы слюны с ядром из фосфата кальция



- В кислой среде заряд мицеллы уменьшается, снижается ее устойчивость и мицелла не участвует в процессе минерализации.
- В образовании мицеллы участвуют ионы H_2PO_4^- вместо HPO_4^{2-} и она приобретает следующий вид:
- $\{ [m\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_n \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^- \cdot n - x/2 \text{Ca}^{2+} \}^{x-} \cdot x/2 \text{Ca}^{2+}$

- В щелочной среде структура мицелл также изменяется.
- $\{ [mCa_3(PO_4)_2]_n \cdot PO_4^{3-} \cdot 3(n-x)/2 Ca^{2+} \}^{3x-} \cdot 3x/2Ca^{2+}$
- При этом повышаются минерализующие свойства слюны, поскольку степень пересыщенности кальцием увеличивается, что приводит к образованию плохо растворимого соединения – $Ca_3(PO_4)_2$

Спасибо за внимание