

Колоїдна хімія

Колоїдна хімія

— вивчає склад, внутрішню будову і перетворення дисперсних систем, а також поверхневі явища на поверхні розділу фаз.

Класифікація дисперсних систем

Дисперсні системи неоднорідні, складаються з декількох фаз: дисперсійного середовища (його більше) і дисперсної фази (розчинена речовина).

■ За агрегатним станом:

- газодисперсні системи (туман, дим);
- рідкодисперсні системи (піна, емульсія, суспензія);
- твердодисперсні системи (аерозолі).

■ **Від ступеню дисперсності** (за розмірами частинок дисперсної фази):

■ **Істинні розчини** (діаметр частинок (молекул) менше 1 нм):

Молекули проходять через пори звичайного фільтру та ультрафільтру.

■ **Колоїдні системи** (діаметр частинок від 1 нм до 100 нм):

Частинки проходять через пори звичайного фільтру, але затримуються порами ультрафільтру. Частинки не видно у звичайний мікроскоп.

З колоїдів, багатих білками, складаються шкіра, м'язи, нігті, волосся, кровоносні судини, легені, весь шлунково-кишковий тракт і багато іншого, без чого немислиме саме життя.

■ **Грубодисперсні** (діаметр частинок більше 100 нм):

- Суспензії
- Емульсії

Частинки не проходять через пори звичайного фільтру, можна побачити за допомогою звичайного мікроскопу.

Різноманітність дисперсних систем

Дисперсні системи

Дисперсійна фаза (дисперсійне середовище)				
Дисперсна фаза	Агрегатний стан	Твердий	Рідкий	Газуватий
	<i>Твердий</i>	Кольорове скло	Желе, томатний сік	Тютюновий дим, пилова хмара
	<i>Рідкий</i>	Перли, опал	Молоко, морозиво	Хмари, туман, струмінь парфумів з пляшечки
	<i>Газуватий</i>	Пемза, затверділа монтажна піна. Капронова та морська губки	Піни: для гоління, протипожежна, морська	Дисперсна система не утворюється

Колоїдні системи можуть знаходитися в 3 можливих станах:

- *Золь* – рідкі колоїдні системи (розчини), де частинки рівномірно розподілені.
- *Гель* – це колоїдний осад, коли частинки відділені від дисперсійного середовища. Розподілені не рівномірно, утворюють внутрішні структури.
- *Драгли* – колоїдні розчини з фібрилярною формою молекул. Нагадують і золь і гель: рівномірне розподілення частинок, але втрачена текучість.

ГЕЛІ

харчові

мармелад, желе, зефір,
торт "Пташине
молоко", холодець

косметичні

гелі для душу, після бриття,
креми

медичні

ліки
("Троксевазин
та інші.)

біологічні

хрящі, сухожилля,
волосся, тканини

мінеральні

перли, халцедон, опал,
сердолик



Властивості драглів

- **1. Синерезис** – це старіння драглів при довготривалому зберіганні



Зкисання молока



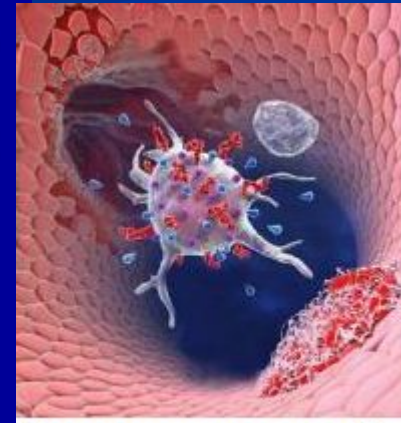
Дозрівання сиру



**Відмокання
мармеладу**



Черствіння хлібу



Згортання крові

2. Тіксотропія – це утворення текучості драглів у місці дії на нього механічних факторів.

Приклади тіксотропії



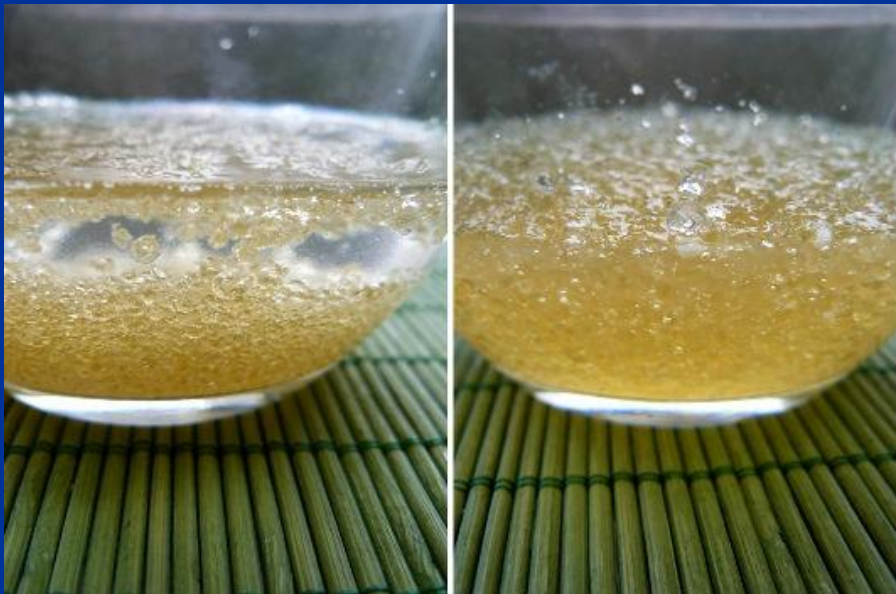
Нематода рухається в поперечносмугастому м'язі так само швидко як і в рідині, оскільки перетворює його з гелю в золь. Після проходження нематоди волокно відновлює структуру гелю.



Грязеві болота засмоктують людей. Чим сильніше смикається людина, тим більше розріджується бруд навколо неї і людина провалюється глибше.

■ 3. Набухання.

При дії на драглі рівномірно підвищеною температурою, частина дисперсійного середовища випаровується. Можна і повністю висушити драглі, при цьому залишається тільки каркас із частинок дисперсної фази. Якщо потім такі висушені драглі помістити в розчинник (дисперсійне середовище), відбувається набухання.



Класифікація колоїдних розчинів

- ▣ *Ліофільні* дисперсні системи — частинки фази взаємодіють з молекулами певного середовища і переходять в розчин при додаванні розчинника. У випадку, коли розчинником є вода, їх можна називати гідрофільними системами. Наприклад — розчини білків або полісахаридів у воді (желатин або крохмаль у воді).
- ▣ *Ліофобні* дисперсні системи — частинки дисперсної фази слабо взаємодіють з оточуючим середовищем. Нестійкі — об'єднання частинок обумовлює випадання осаду.

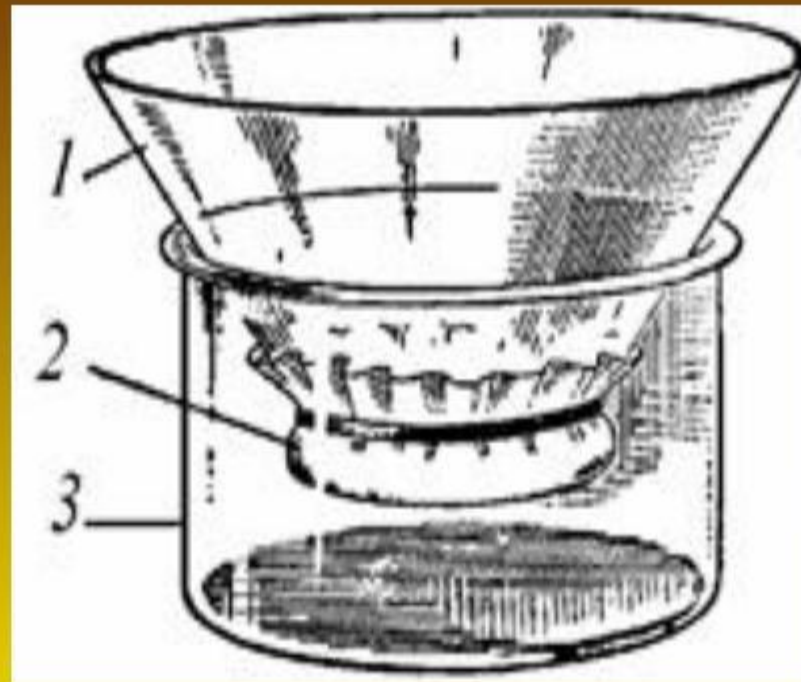
Методи отримання колоїдних розчинів

- **Дисперсійні методи** — основані на подрібненні (диспергуванні) великих частинок до колоїдного ступеню дисперсності, тобто 1 — 100 нм. Подрібнювати можна механічним і електричним шляхом. Ці методи, в основному, використовуються в промисловості.
- **Конденсаційні** — основані на збільшенні (конденсації) дрібних частинок до розміру 1 — 100 нм. Ці методи основані на використанні різних типів хімічних реакцій, в ході яких утворюються речовини, які відносно погано розчиняються у воді. При цьому використовуються окисно-відновні реакції (одержання золю берлінської лазурі), реакції гідролізу (утворення золю гідроксиду заліза), реакції сольового обміну, метод заміни розчинника та ін.
- **Пептизація** (від грец. *peptos* — зварений, переварений) — осад речовини переводиться в колоїдний стан додаванням поверхнево-активних сполук - мила, білків. Виділяють декілька видів пептизації — адсорбційну, дисоціаційну і хімічну.

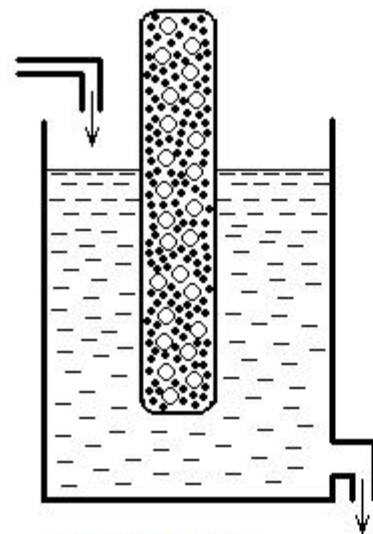
Методи очистки колоїдних розчинів

- **Діаліз** (від грец. *dialysis* – розкладання, видалення) – очистка колоїдних розчинів від низькомолекулярних домішок через напівпроникні (або вибірково проникні) мембрани.
- *Для цього колоїдний розчин вводять в мішечок з такої мембрани і занурюють у дистильовану воду. Молекули або іони з розміром меншим, ніж пори мембрани, будуть переходити з розчину у воду.*
- Використовуються прилади, що називаються діалізатори.
- **Недолік** – тривалість процесу до кількох діб. Постійнодіючий діалізатор *in vivo* - нирки.

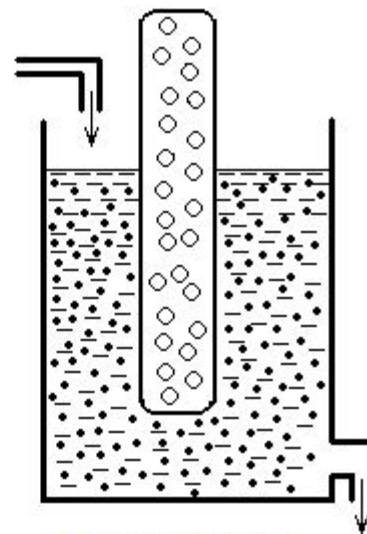
Схема діалізатора Грема



1- діалізатор, 2- мембрана, 3- ексікатор



До діалізу



Після діалізу

- **Електродіаліз.** Використовується для прискорення діалізу систем, які містять домішки електролітів, використовуючи електричний струм.

У процесі електродіалізу приводною силою є різниця електричного потенціалу з різних сторін мембрани, через яку проходять іони з розчину меншої концентрації в розчин більшої концентрації.

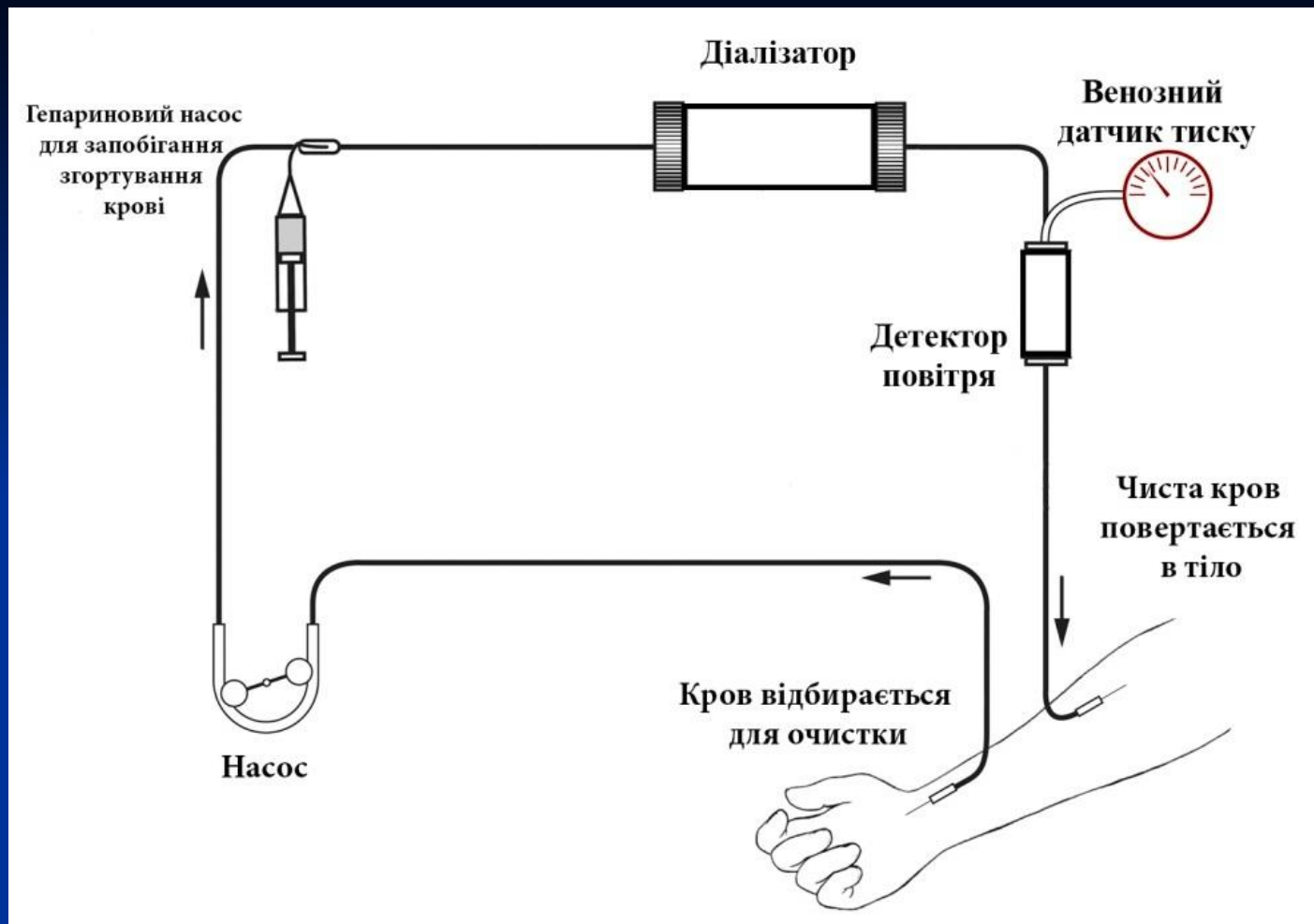
Метод очищення води можна застосовувати для знесолення солоних і підсолених вод.

■ **Компенсацийний діаліз. Вівідіаліз.**

Використовується при необхідності звільнитися тільки від частини низькомолекулярних домішок, що знаходяться в колоїдних розчинах.

Необхідність у гемодіалізі виникає при важких захворюваннях нирок, або при надходженні у кров великої кількості токсинів.

Колоїдний розчин у діалізаторі обмивається не чистим розчинником, а розчинами з різними концентраціями речовин, які знаходяться в колоїдному розчині. За цим принципом працює апарат “штучна нирка”, який застосовується при гострій нирковій недостатності — отруєннях, тяжких опіках, токсикозі вагітних тощо.



Апарат підключається до системи кровообігу хворого, кров під тиском, який утворюється пульсуючим насосом, прокачується між мембранами, які омиваються зовні фізіологічним розчином.

Метод протипоказаний при наявності злоякісних пухлин, органічних розладах психіки, деяких інфекціях, гемофілії.

- **Ультрафільтрація** – це діаліз, який проводять під тиском.
- **Електроультрафільтрація** об'єднує переваги двох методів очистки колоїдних систем і розчинів ВМС – електродіалізу та ультрафільтрації.

Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних розчинів

- 1. Броунівський рух – це хаотичний рух частинок дисперсної фази, викликаний тепловим хаотичним рухом частинок дисперсійного середовища.
- 2. Дифузія – самовільний процес вирівнювання концентрації частинок по всьому об'єму розчину (*швидкість дифузії у колоїдів є меншою, ніж у істинних*).
- 3. Осмотичний тиск, який стосовно колоїдів називається *онкотичним* (тиск, який створюється колоїдними частинками на напівпроникну мембрану) (*у істинних суттєво вищий*).
- 4. Здатність дисперсних систем, в тому числі колоїдних розчинів, зберігати рівномірне розподілення частинок дисперсної фази по всьому об'єму, називається *седиментаційною*, або *кінетичною стійкістю* (*у грубодисперсних відсутня*).

Оптичні властивості

обумовлені взаємодією променів світла з частинками колоїдних систем.

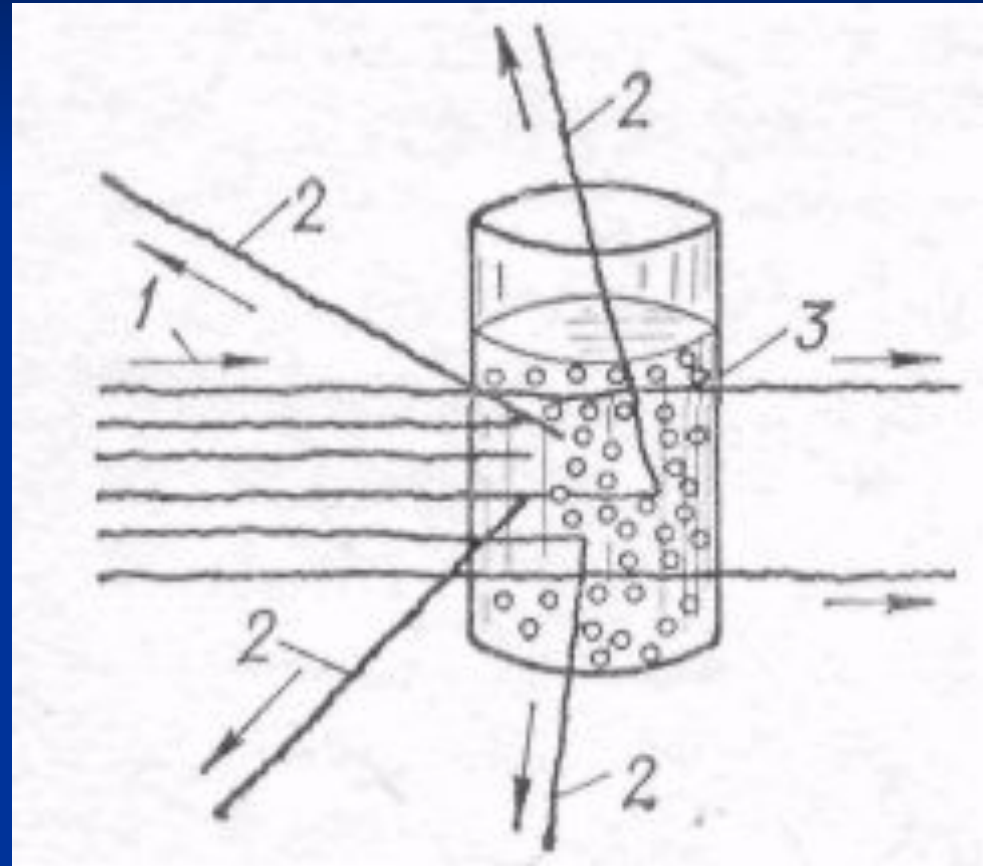
■ 1. Опалесценція.

Це явище розсіювання світла колоїдними частинками і розчинами ВМС, яке зумовлене дифракцією світлових променів у розчинах.

Ця властивість колоїдів проявляється в тому, що вони начебто змінюють своє забарвлення при розгляді їх в прохідному і у відбитому світлі. В прохідному світлі розчини набувають червоно-жовтого забарвлення (*в око потрапляють промені з великою довжиною хвиль*), а у відбитому – синьо-блакитний (*короткохвильові промені*).

*Схема, що пояснює
явище опалесценції:*

- 1 – прохідне світло;
- 2 – відбите світло;
- 3 – ємність з
колоїдним розчином.



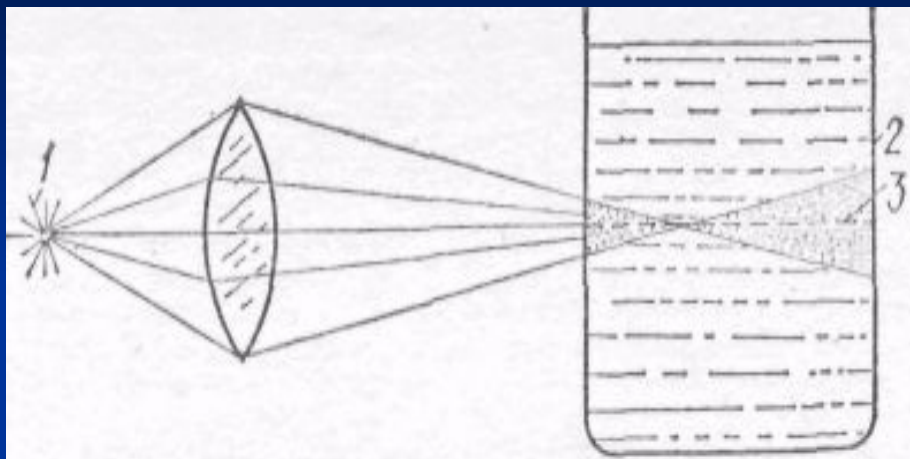
■ 2. Ефект Фарадея-Тиндаля.

При бічному освітленні колоїдного розчину промінь світла розсіюється в ньому у вигляді конуса, який світиться. Він виникає в результаті дифракції світла.

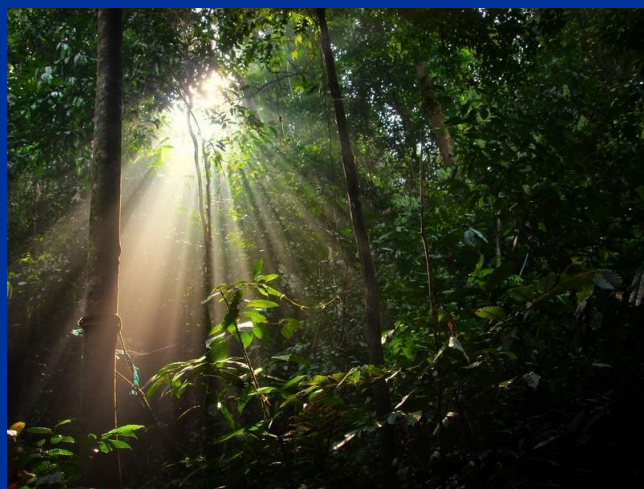
Падаючий промінь світла має довжину хвилі, що перевищує діаметр колоїдної частинки в декілька разів. Потрапляючи на частинку, промінь обгинає її і частинки, розміщені поруч.

На основі такого явища створені деякі оптичні прилади: ультрамікроскоп, фотоелектроколориметр.

Явище Фарадея -Тиндаля

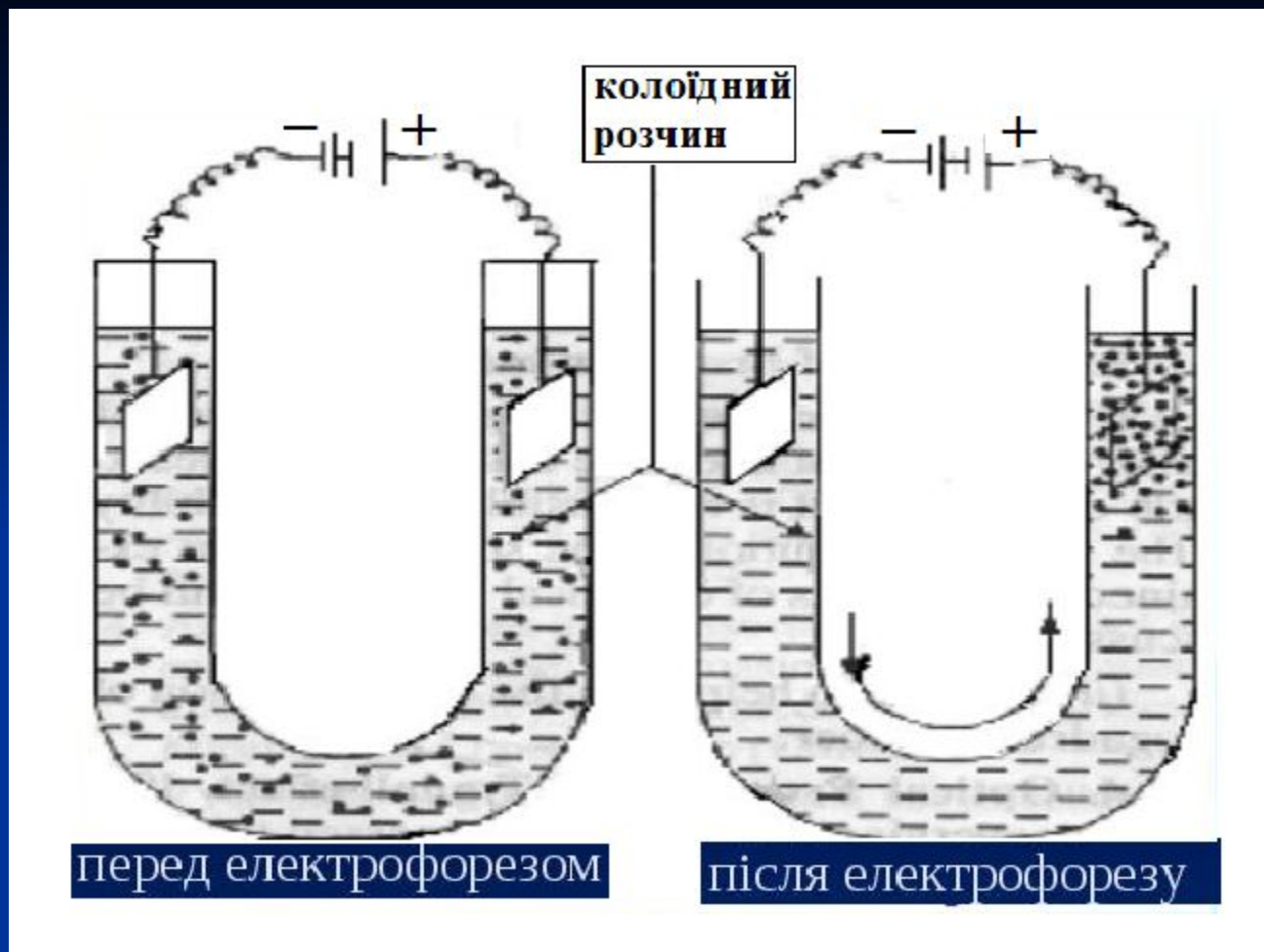


- 1 — джерело світла;
- 2 — напрямок пучка світлових променів;
- 3 — спостереження



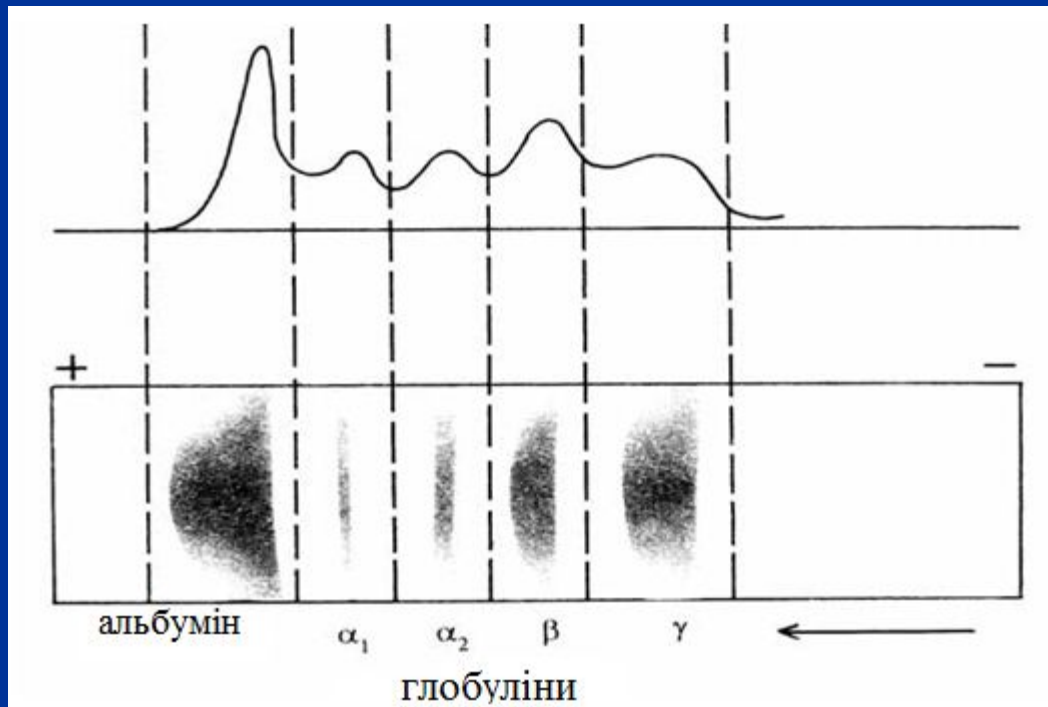
Електрокінетичні властивості колоїдних розчинів

- *Обумовлені наявністю в частинках подвійного електричного шару, що і визначає поведження колоїдних частинок в різних умовах їх існування.*
- Для колоїдів характерним є явище **електрофорезу** — це рух частинок дисперсної фази до одного з електродів (або до позитивно, або до негативно зарядженого) під впливом постійного електричного поля.



Причиною цього є наявність заряду у колоїдних частинок. Залежно від умов отримання колоїдного розчину його частинки несуть однойменний заряд (або $+$, або $-$), але він у всіх частинок однаковий. А тому, під впливом постійного електричного поля колоїдні частинки рухаються до протилежно зарядженого електроду.

- **Швидкість руху** цих частинок залежить від багатьох факторів:
 - від величини цих частинок (для високомолекулярних сполук (ВМС) – від величини молекулярної маси);
 - від величини заряду;
 - від в'язкості середовища;
 - від напруги та сили струму і т.д.
- Якщо в розчині присутні різні колоїдні частинки (наприклад, частинки різних білків), то при електрофорезі вони розділяються на окремі фракції.



Міцелярна теорія будови колоїдних частинок

Схема будови міцели:

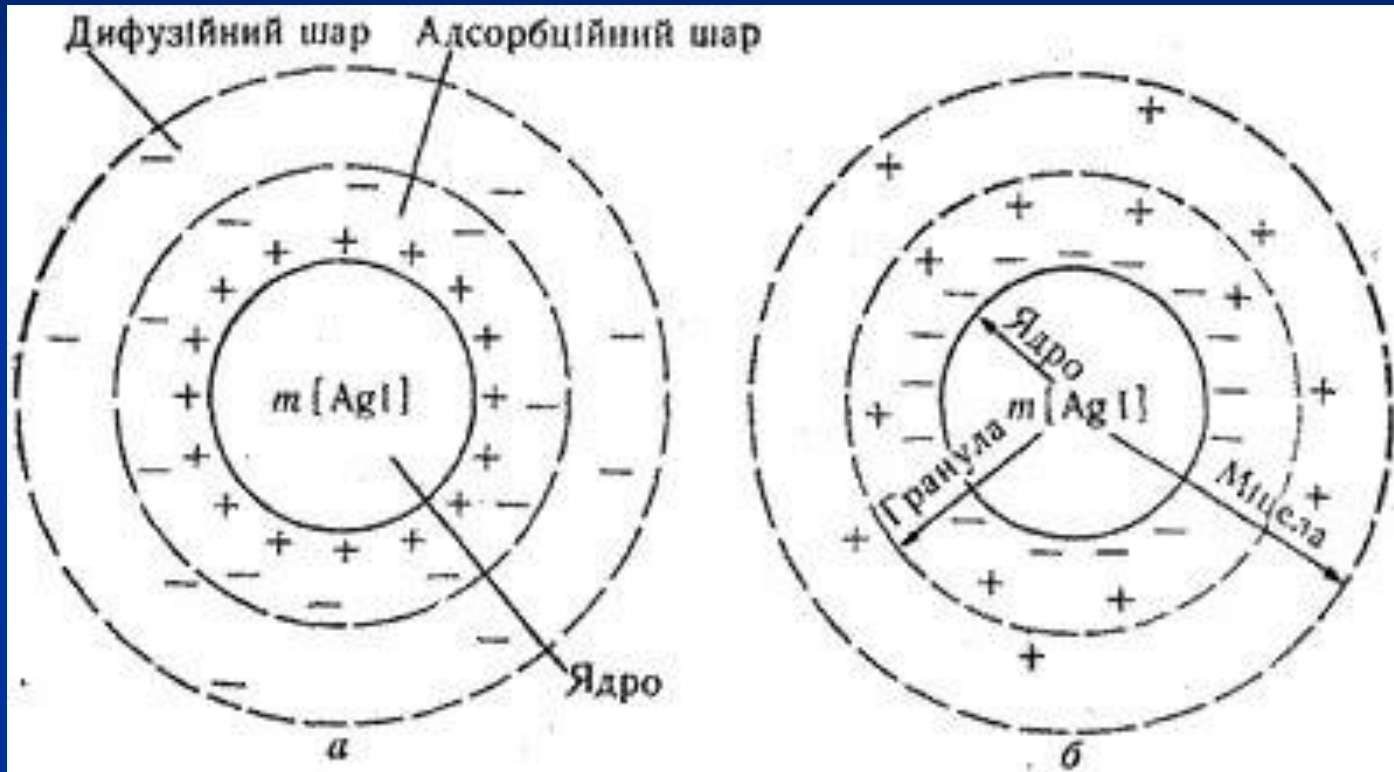
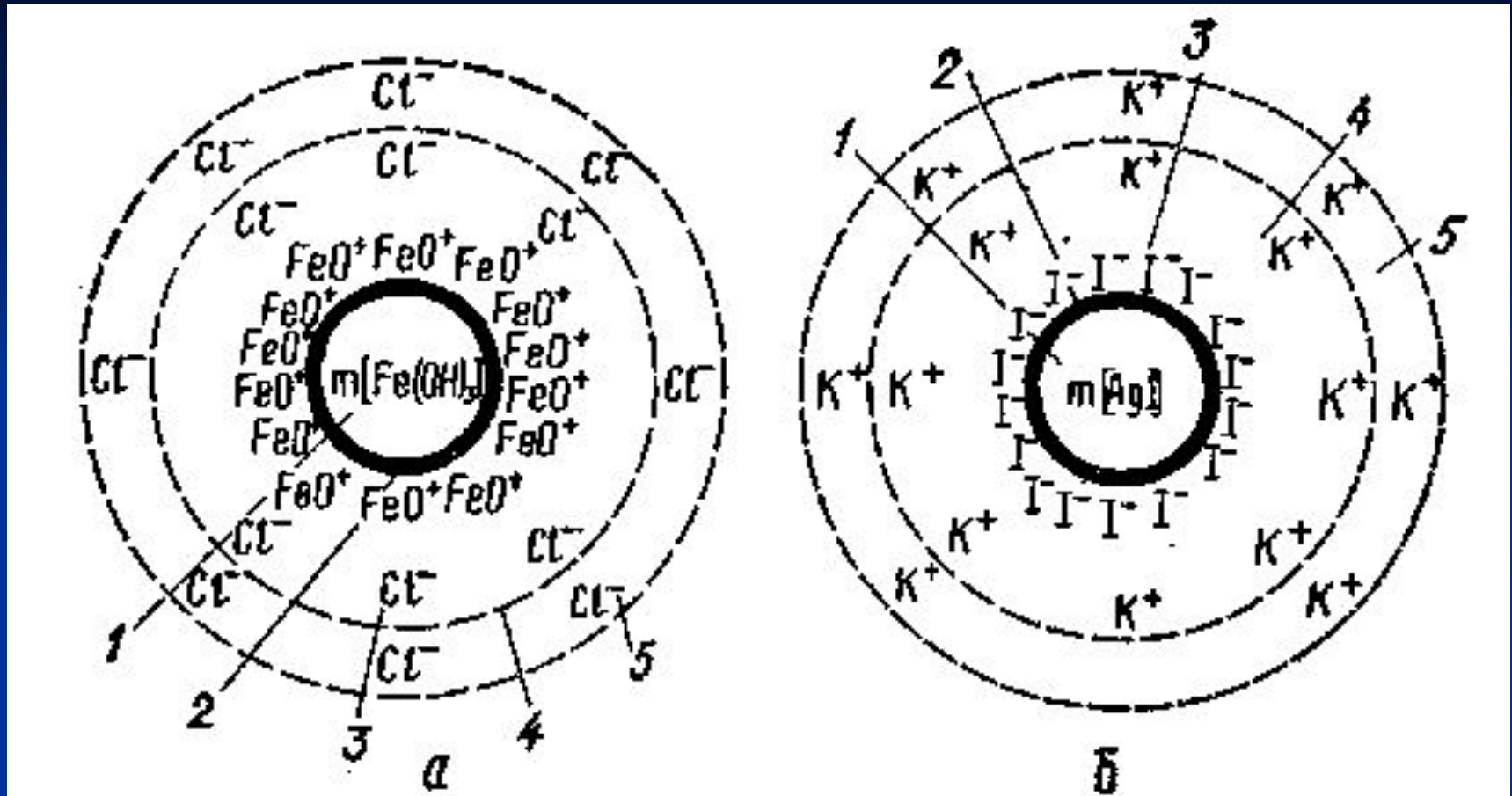


Схема будови міцел $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (а) і AgI (б):



- 1 — ядро;
- 2 — адсорбційний шар;
- 3 — потенціаловизначальний шар;
- 4 — шар нерухливих протийонів;
- 5 — дифузний шар.

Будова міцели AgI

При надлишку в суміші, що реагує, розчину KI формула міцели набуває наступного вигляду:

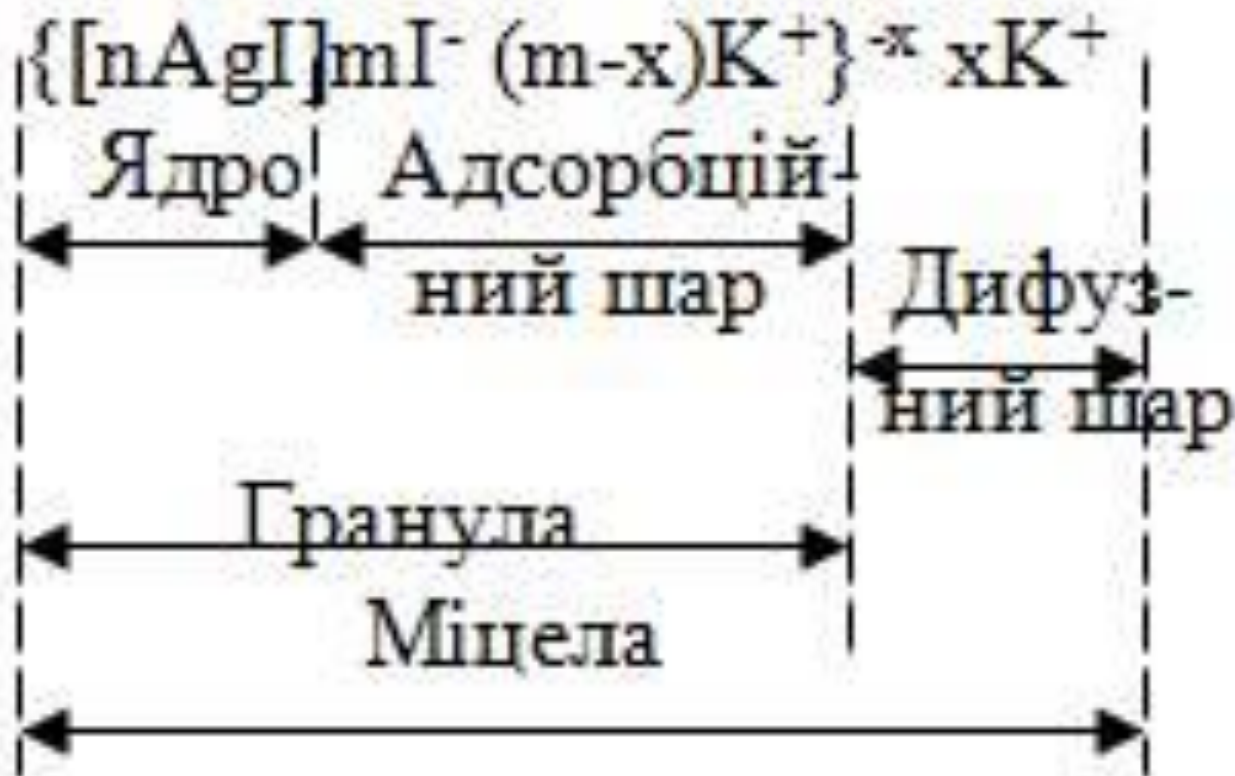
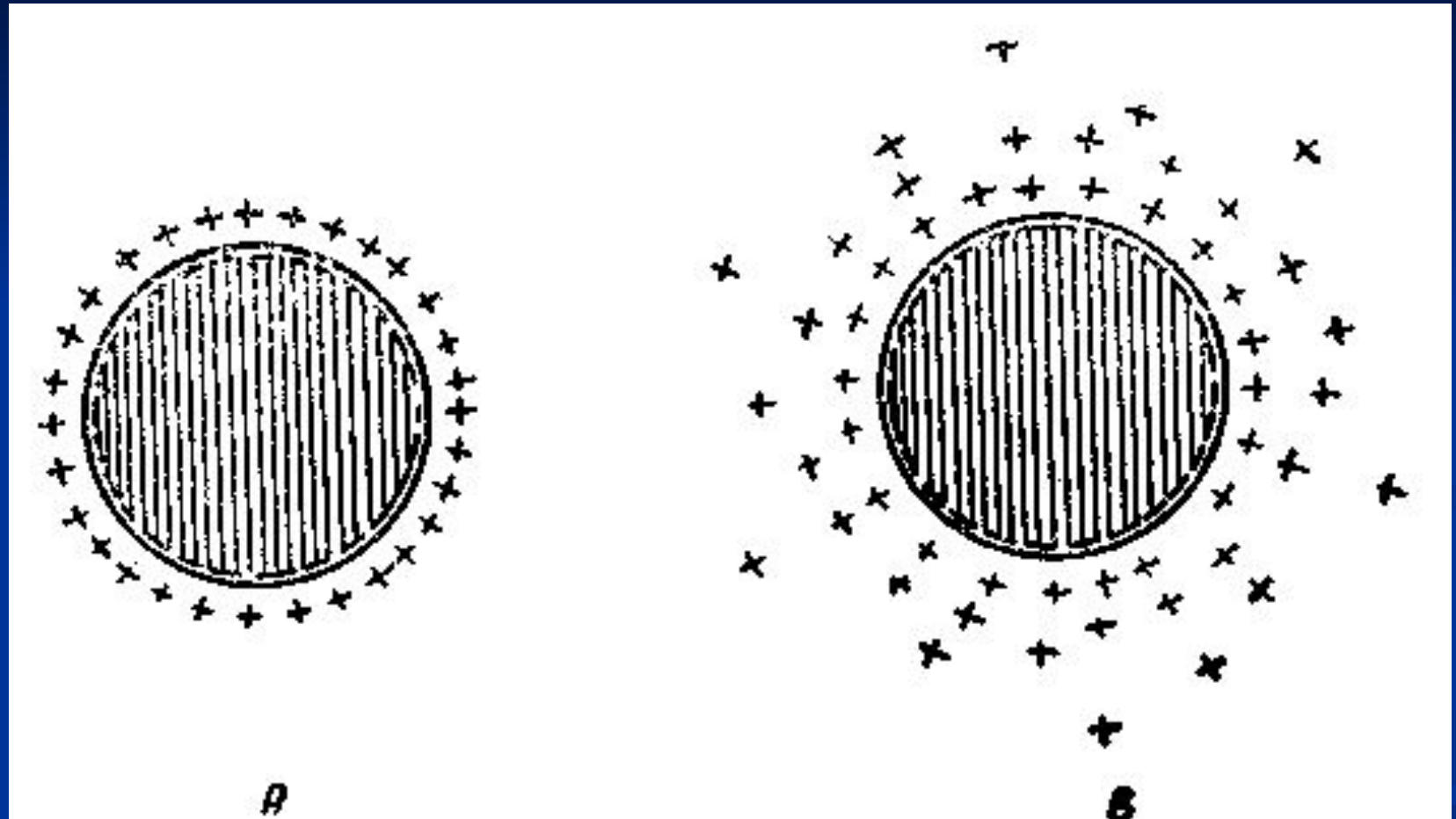


Схема заряду на поверхні колоїдної частинки



A — подвійний електричний шар.

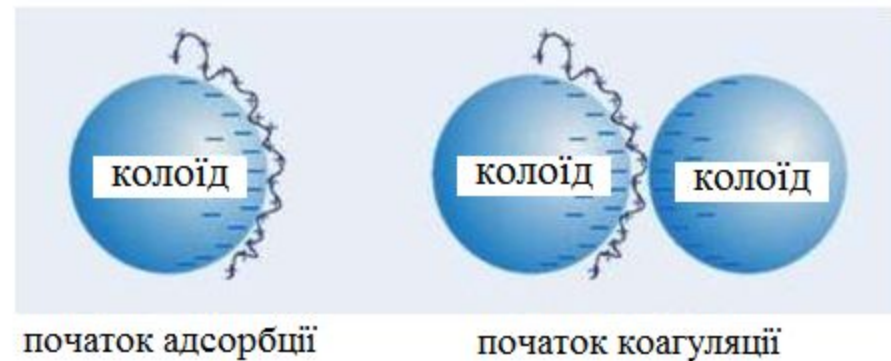
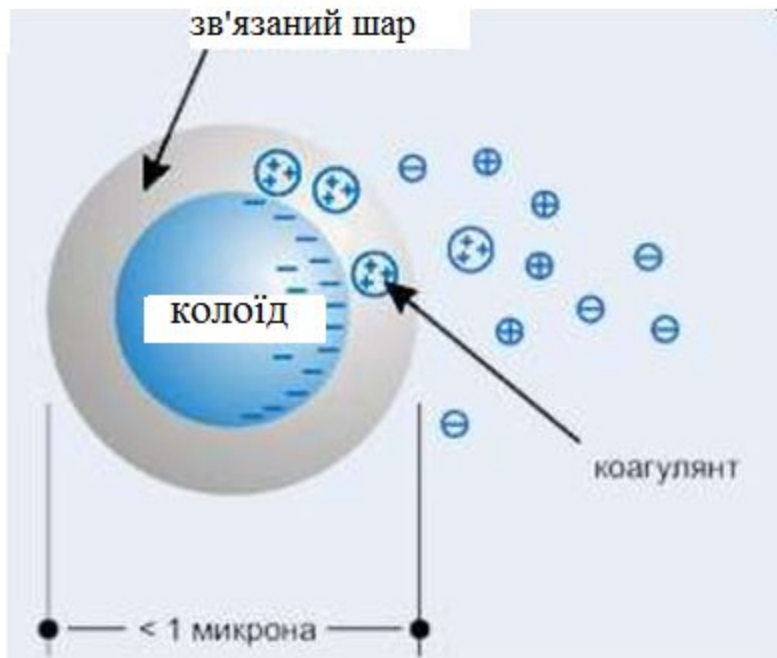
B — дифузний шар (йонна атмосфера)

Фактори агрегативної стійкості

- **Гідрофобні колоїди** мають 1 фактор агрегативної стійкості: однойменний заряд у всіх частинок. В результаті ці частинки електростатично відштовхуються один від одного, що перешкоджає агрегації – склеюванню, злипанню цих частинок і їх послідовному осадженню. Точніше, фактором стійкості є електростатичний потенціал колоїдів.
- **Гідрофільні колоїди** мають 2 фактори агрегативної стійкості: однойменний заряд і гідратаційну оболонку (сольвату). Щоб їх осадити, потрібно спочатку зняти гідратаційну оболонку, потім нейтралізувати заряд і тільки після цього гідрофільні колоїди (розчини ВМС) коагулюють.

Коагуляція колоїдів

- це осадження колоїдних частинок в результаті втрати їх агрегативної стійкості, це перехід золя в гель. Найчастіше можливі причини коагуляції: дія електролітів, підвищення температури, тиску та ін.
- При дії на колоїд електролітами, іони, що мають заряд протилежний заряду колоїдних частинок, адсорбуються на них, нейтралізуючи заряд. В результаті втрати заряду, частинки агрегують і коагулюють.



Правило Гарді-Шульца:

- Коагуляцію колоїдів викликає іон, що має знак, протилежний знаку заряду колоїдів (правило знака);
- Чим вище валентність осаджуючого іона, тим менша кількість його необхідна для коагуляції колоїду (правило валентності).



Коагуляція негативно зарядженого золя іонами:

а) Fe^{3+} ; б) Ca^{2+} ; в) Na^{+}

У гідрофільних колоїдів існує 2 види коагуляції:

- Висолювання — це зворотна коагуляція білкових колоїдів, що виникає при додаванні до них концентрованих розчинів лужних металів (наприклад, NaCl, KCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ та інш.).
- Денатурація — це незворотна коагуляція білкових колоїдів, в результаті якої порушується гідратаційна оболонка, знімається заряд, а також руйнується складна просторова структура білків (четвертинна, третинна, вторинна, а іноді, при дії H_2SO_4 (конц.) і первинна структура).

Фактори, що призводять до денатурації білкових колоїдів:

- Сильні мінеральні кислоти і основи (луги) (концентровані H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , NaOH , KOH та ін.);
- Висока температура (100°C , кипіння);
- Солі важких металів (солі Pb , Cu , Ag та ін.);
- Органічні розчинники (ацетон, хлороформ, етиловий спирт та ін.);
- Дубильні речовини (типу таніну);
- Специфічні органічні кислоти (ТХО – трихлороцтова кислота, сульфосаліцилова кислота та ін.).

Поверхневі явища

- Фізичні і хімічні процеси в неживій природі відбуваються у певних системах, які являють собою сукупність речовин, що беруть участь у тому чи іншому процесі. Кожна система складається з фаз (емульсія жиру: частинки жиру і вода).
- Частинки речовини однієї фази відділені від частинок іншої поверхнею розділення. У таких системах особливе місце належить поверхневим явищам, які спостерігаються під час тертя, зварювання, мийного впливу мил на забруднену поверхню та ін.

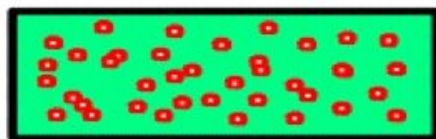
- Односторонній натяг поверхневого шару молекул називається поверхневим натягом. Його можна виміряти силою, яку необхідно прикласти, щоб зруйнувати (розірвати) цю поверхневу плівку.
- Окрім цього, молекули поверхневого шару несуть невикористані сили зчеплення (міжмолекулярної взаємодії), що направлені поза фазою и створюють так звану вільну енергію поверхні (ВЕП).
- Наявність у системі на поверхні розділення фаз вільної енергії зумовлює низку властивостей. До них, в першу чергу, належить сорбція (від лат. *sorbes* – поглинаю) – поглинання газів, парів і розчинених речовин твердими тілами й рідинами.



абсорбція



адсорбція



абсорбція — поглинання якої-небудь речовини з навколишнього середовища всією масою вбирного тіла (абсорбенту). Абсорбція рідким абсорбентом якого-небудь компонента з газової суміші називається розчиненням, з рідкої — екстракцією.

адсорбція — це накопичення однієї речовини на поверхні іншої.

Адсорбція

Речовина, на якій відбувається накопичення, називається адсорбентом, а речовина, яка накопичується – адсорбтивом.

Характеризується великою швидкістю і зворотністю. У промислових умовах адсорбція здійснюється спеціальними апаратами – адсорберами, які використовуються для осушення газів, очищення органічних речовин (рідин) та води, уловлювання шкідливих відходів виробництва і цінних продуктів реакцій.

За механізмом розрізняють наступні види адсорбції:

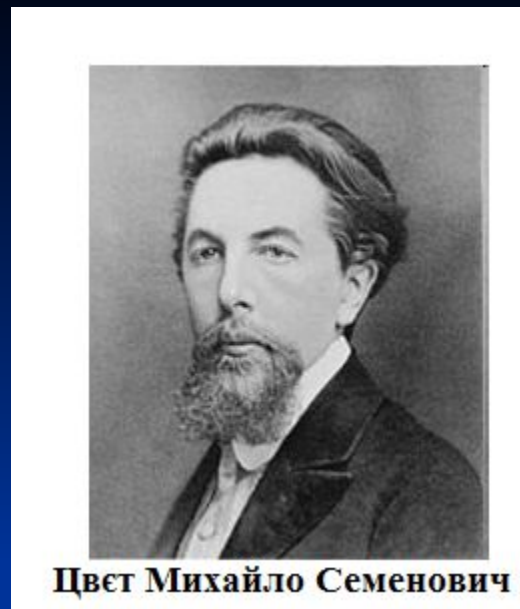
- **Фізична** — коли накопичення адсорбтиву на адсорбенті відбувається за рахунок вільної енергії поверхні (ВЕП).
- **Хімічна (хемосорбція)** — коли діють не тільки сили ВЕП, але між адсорбтивом і адсорбентом здійснюється хімічна реакція, утворюється продукт взаємодії, який досить міцно з'єднує адсорбтив і адсорбент.
- **Вибіркова адсорбція** — якщо в середовищі є один адсорбент і декілька адсорбтивів, то вони не хаотично адсорбуються, а на адсорбенті накопичується тільки один адсорбтив, у якого поверхнева активність найбільш висока.
- *Адсорбція лежить в основі конструкції протигазів і явища хроматографії.*

Хроматографія

- (від грец. *chromatos* – колір, *chrapho* – пишу) – це фізико-хімічний метод розділення суміші речовин, які близькі за хімічною будовою, але відрізняються поверхневою активністю та здатністю до адсорбції.



Розділення хлорофілу (1903 р.)



Цвет Михайло Семенович

При пропусканні екстракту хлорофілу через колонку, що заповнена порошком крейди, і промиванні петролейним ефіром, він отримав декілька зафарбованих зон, які назвав хроматограмою (хромос – колір), а метод – хроматографією.



РОЗЧИНИ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК (ВМС)

- *Високомолекулярні сполуки (ВМС)* – речовини, молекулярна маса яких складає від кількох тисяч до десятків і навіть сотень мільйонів. Більшість ВМС відносяться до полімерів – речовин, які містять в складі молекул групи атомів, що повторюються (ланки).

Утворення заряду в розчинах ВМС на прикладі білку

- Якщо в білку переважають діаміно-монокарбонові кислоти (лізин, аргінін) – це так звані основні або лужні білки, в них більше —NH_2 -груп, тобто заряд такого білку в нейтральному середовищі – плюс;
- Якщо в білку переважають дикарбонові амінокислоти (аспарагінова, глутамінова кислоти), в них більше груп —COOH , значить заряд у них мінус, це так звані кислі білки;
- Якщо в білку переважають моноаміно-монокарбонові кислоти (аланін, валін, лейцин та ін.) у них приблизно рівна кількість груп —NH_2 і —COOH . Це так звані нейтральні білки і заряд у них (при $\text{pH}=7,0$) повинен був бути нульовим, але константа дисоціації —COOH більше, ніж константа дисоціації —NH_2 , тому вони мають невеликий негативний заряд.

Ізоелектричний стан (ІЕС) та ізоелектрична точка (ІЕТ) колоїдів

- Стан колоїдів, при якому їх частинки є електронейтральними (тобто їх сумарний заряд рівний нулю), називається ізоелектричним.
- А значення рН, при якому колоїд переходить у ізоелектричний стан, називається *ізоелектричною точкою (ІЕТ)* колоїдів.
- В цьому стані, в результаті втрати фактору агрегативної стійкості, колоїдні частинки стають нестійкими, легко агрегують, а потім коагулюють.

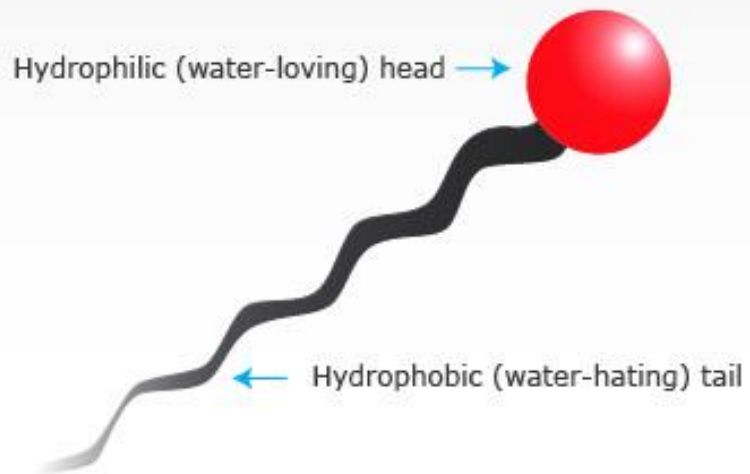
Колоїдний захист

- Це підвищення стійкості гідрофобних колоїдів при додаванні до них гідрофільних колоїдів (розчинів ВМС).
- Гідрофільні колоїди більш стійкі, тому, при додаванні до гідрофобного колоїду, вони оточують їх частинками і надають їм гідратаційну оболонку, збільшуючи їх спорідненість з дисперсійним середовищем і тим самим, підвищуючи їх стійкість до агрегації і коагуляції.
- Захисними властивостями володіють багато білків (желатин, яєчний і сироватковий альбумін, казеїн), полісахариди (крохмаль, декстрини) та ін.

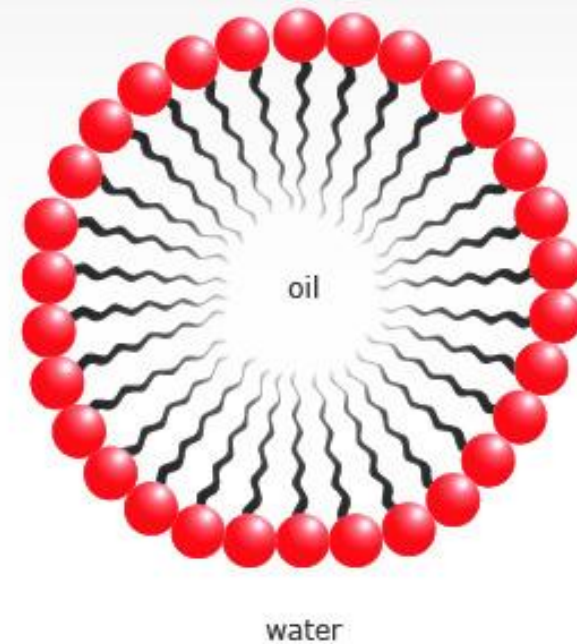
ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ (ПАР)

- Речовини, які здатні зменшувати поверхневий натяг.
- В їх молекулі чітко виражено 2 частини: одна — гідрофільна, тобто добре взаємодіє з водою як розчинником, а друга — гідрофобна, не взаємодіє з водою, яка прагне вийти з неї.
- Маючи таку будову, молекули ПАР розташовуються завжди в поверхневому шарі, на межі розділу фаз, орієнтуючись гідрофільною частиною молекули в сторону води, а гідрофобна — або назовні, або орієнтована в іншу фазу (наприклад, в жир).

Surfactant



Surfactant-stabilised oil droplet



ГРУБОДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

(розмір частинок більше 100 нм)

- Суспензії (від лат. *suspensio* – підвішування) – дисперсні системи, які є завислими сумішами твердих речовин у вигляді частинок у рідинах. Концентровані суспензії називаються пастами.
- Пасти (від лат. *pasta* – густа мазь, тісто) – суспензія, що містить більше 25 % речовини дисперсної фази. Пасты являють собою пластичні або пружнов'язкі тиксотропні системи. Вони здатні зберігати форму, структурну в'язкість і можуть ставати твердими.

- **Порошки** — тонко подрібнені тверді тіла, дисперсний сипучий матеріал. Порошки одержують під час диспергування твердих тіл або виділення твердої дисперсної фази з перенасиченого розчину або парів.
- **Емульсії** (від лат. *emulgeo* — видавлюю) — грубодисперсні системи, які містять крапельки однієї рідини, зважені в іншій. Рідини, які утворюють емульсії, нерозчинні одна в одній, в основному відрізняються між собою своїми фізико-хімічними властивостями. Наприклад, емульсія жиру у воді.

- **Піни** — структуровані дисперсні системи, які представлені сукупністю пухирців газу (пари), розділених тонкими прошарками рідини.
- **Аерозолі** (від грец. *aer* — повітря і *solutio* — розчин) — дисперсні системи, в яких дисперсна фаза представлена дрібними частинками твердої або рідкої речовини, дисперсійне середовище — газом або сумішшю газів.