



Кафедра общей и медицинской химии

Лекция

**"Коллоидные растворы.
Молекулярно-кинетические
и оптические свойства.
Строение коллоидных частиц."**

Коллоидные растворы
– гетерогенные системы,
состоящие из
дисперсионной среды
(непрерывная фаза),
дисперсной фазы
(прерывная) и
стабилизатора.



Зигмонди Рихард Адольф
1.06.1865 – 23.09.1929

Нобелевская премия (1925г) « за установление гетерогенной природы коллоидных растворов и за разработанные в этой связи методы, имеющие фундаментальное значение в современной коллоидной химии»

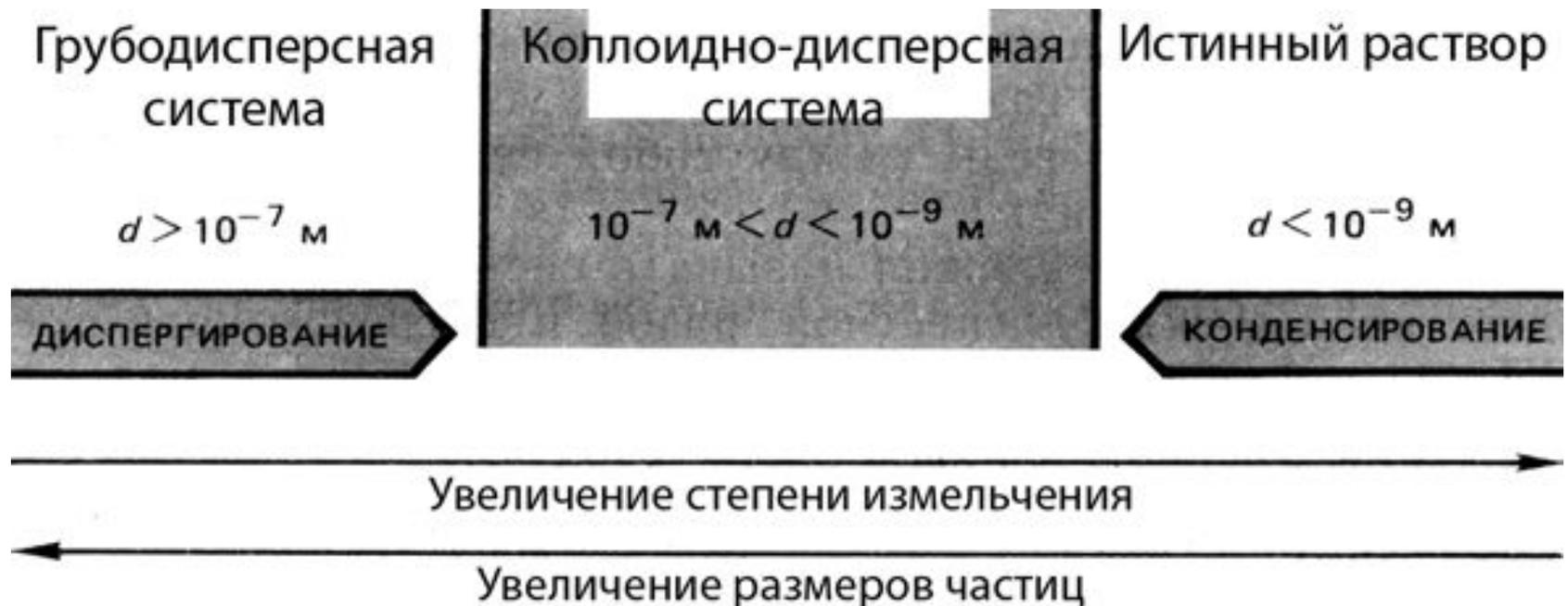
Разработал (1898) методику получения и ультрафильтрации коллоидных растворов. Сконструировал (1903) ультрамикроскоп для наблюдения броуновского движения. Исследовал свойства и коагуляцию коллоидных растворов. Предложил классификацию коллоидных частиц по их размерам и взаимодействию с дисперсионной средой. Изучал (1911) структуру гелей. Разработал способы получения цветного стекла, в том числе матового.

Отличия от истинных растворов

Коллоидные (ультрамикрогетерогенные) системы	Молекулярные и ионные (истинные) растворы
Прозрачные, опалесцирующие – рассеивают свет, дают конус Тиндаля. Видимы в ультрамикроскоп.	Прозрачные, неопалесцирующие, конус Тиндаля не наблюдается. Частицы не видимы в ультрамикроскоп.
Фильтруются через бумажный фильтр	Частицы проходят через бумажный фильтр
Частицы задерживаются ультрафильтрами (целлофаны, пергамент)	Частицы проходят через ультрафильтраты (мембраны)
Гетерогенные	Гомогенные
Относительно устойчивы, расслаиваются со временем	Устойчивы кинетически и термодинамически, не расслаиваются

КЛАССИФИКАЦИЯ

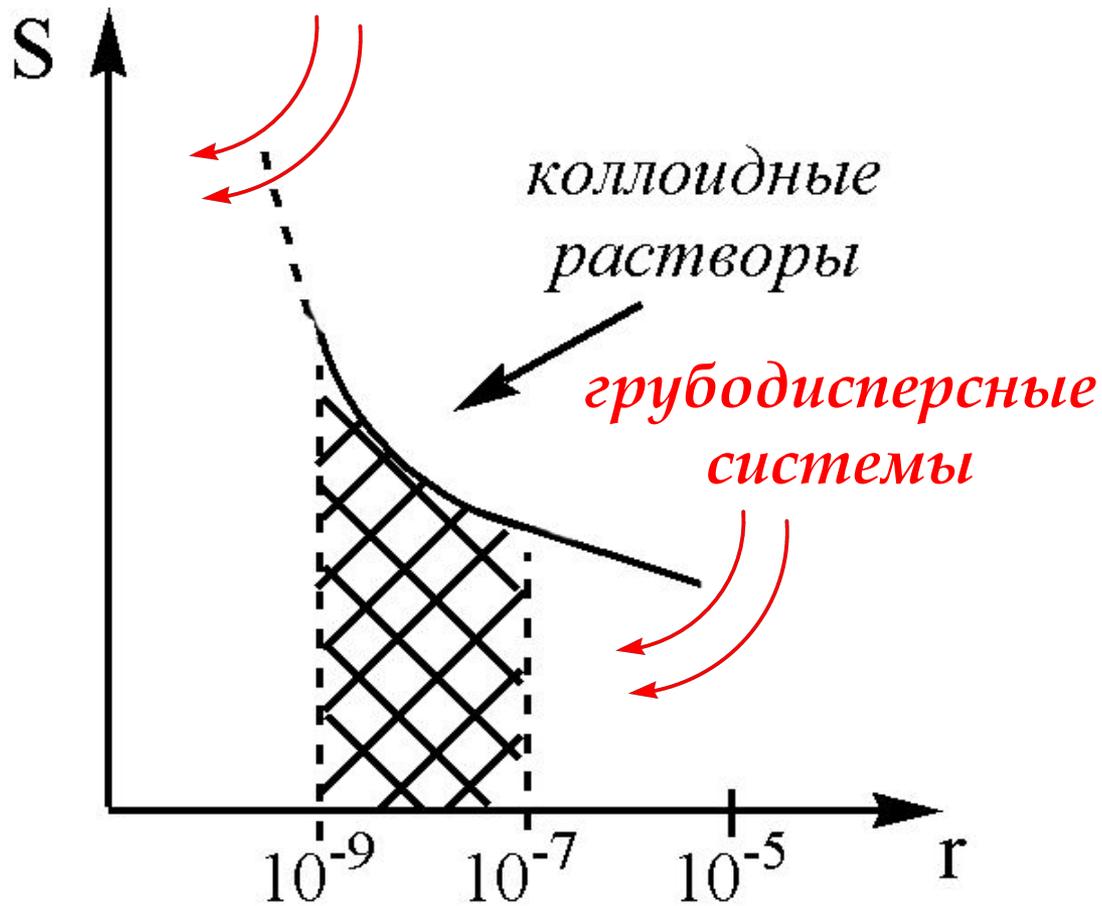
I. По размерам частиц



Способы достижения коллоидной степени дисперсности

Увеличение площади границы раздела фаз в зависимости от размера частиц

*Истинные растворы-
граница раздела фаз исчезла*



2. По агрегатному состоянию (границе раздела фаз)

Фаза			
Среда	Газ	Жидкость	Твердое вещество
Газ	----	Аэрозоли, туман, облака, жидких лекарств	Пыль, дым, аэрозоли твердых лекарств
Жидкость	Мыльная и морская пена, газовые эмульсии	Молоко, лекарственные эмульсии, мази	Суспензии, коллоидные растворы, нерастворимые в воде лекарства
Твердое вещество	Хлеб, пемза, активированный уголь, силикагель	Жемчуг, почва, слизь, гели, гелевые лекарства	Цветные стекла, рубин, минералы, сплавы, драгоценные камни

3. По характеру взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой:

Лиофобные системы: коллоидные растворы со стабилизатором (золи), суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли (протаргол, преднизолон, красители, фибриноген)	Лиофильные системы: коллоидные растворы ПАВ и ВМС (белки, мыла, глины, крахмал)
Слабое взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой (гидратная оболочка -тонкая)	Сильное взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой (большая гидратная оболочка)
Образуются за счет затраты энергии извне	Образуются самопроизвольно
Эндэргонический процесс образования	Экзэргонический процесс образования
Термодинамически неустойчивы	Термодинамически устойчивы
Необходим стабилизатор	Стабилизатор не требуется

4. По структурно-механическим свойствам

<p>Свободнодисперсные системы: лиозоли, суспензии, эмульсии, кровь, биологические мембраны, аэрозоли - туманы, дым, пыль</p>	<p>Связнодисперсные системы: лиогели, студни, волокнистые и пористые капиллярные системы (костная ткань, студни)</p>
<p>Дисперсная фаза подвижна, обладает текучестью. Представлена отдельными не связанными между собой частицами, относительно равномерно распределенными в объеме дисперсионной среды</p>	<p>Дисперсная фаза практически неподвижна, так как образует сплошную структуру (сетку, каркас), внутри которой заключена дисперсионная среда</p>

5. По природе дисперсионной среды

Жидкая - **лиозоли**

Воздух - **аэрозоли**

Твердая - **солидозоли**

Способы получения зелей

I. Дисперсионные

- из грубодисперсных систем (измельчение)

а) Механическое дробление - осуществляют с помощью шаровых и коллоидных мельниц в присутствии жидкой дисперсионной среды и стабилизатора.

б) Электрическое диспергирование - используют для получения золей металлов. При получении органозолей (дисперсионная среда – органический растворитель) применяют высокочастотный искровой заряд.



Его исследования были посвящены получению гидрозолей металлов с помощью распыления электрической искрой. Определил коэффициент диффузии коллоидных растворов, блестяще подтвердив теорию Эйнштейна-Смолуховского.

Усовершенствовал ультрацентрифугу. Сфотографировал путь коллоидных частиц через ультрамикроскоп. Нобелевская премия (1926) «за работы в области дисперсных систем»

Теодор Сведберг
(30.08.1884-25.02.1971)

в) Измельчение с помощью ультразвука
(дробление почечных камней)

г) Пептизация - раздробление свежеприготовленных рыхлых осадков на отдельные коллоидные частицы при добавлении небольшого количества электролита - пептизатора.

Пептизация имеет биологическое значение: рассасывание атеросклеротических бляшек, почечных и печеночных камней, действие антикоагулянтов при тромбофлебитах сводится, в сущности, к явлению пептизации.

II. Конденсационные

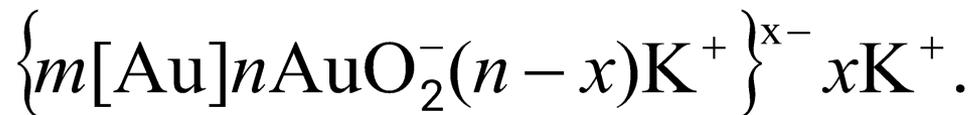
– из истинных растворов (укрупнение).

а) Физические - метод замены растворителя.

Раствор вещества прибавляют к жидкости, в которой растворенное вещество мало растворимо и выделяется в виде высокодисперсной фазы. Золи серы, холестерина и канифоли получают добавлением спиртовых растворов этих веществ к воде.

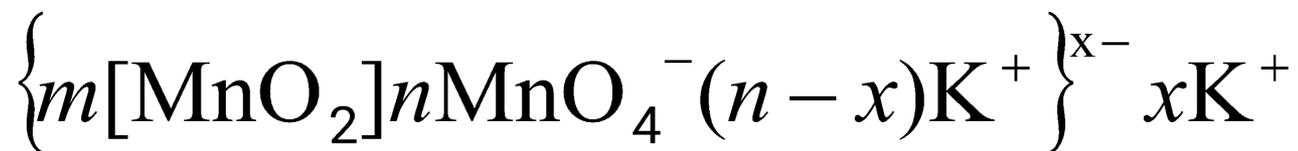
б) Химические

1) Реакции восстановления



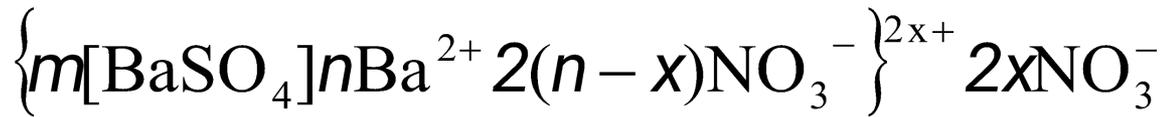
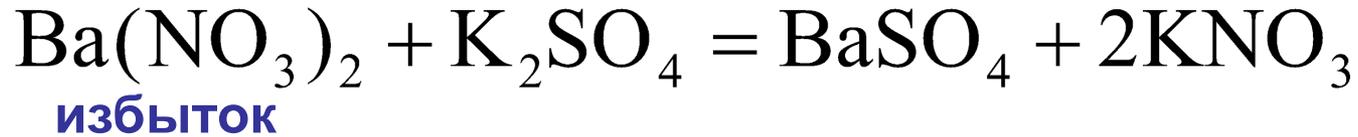
Формула мицеллы золя золота

2) Реакции окисления

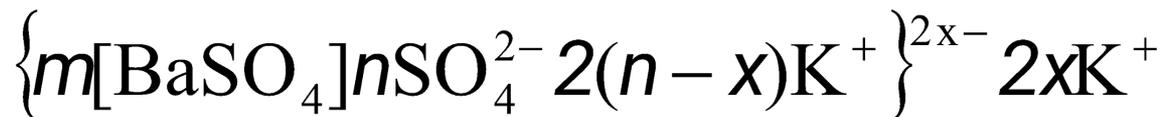
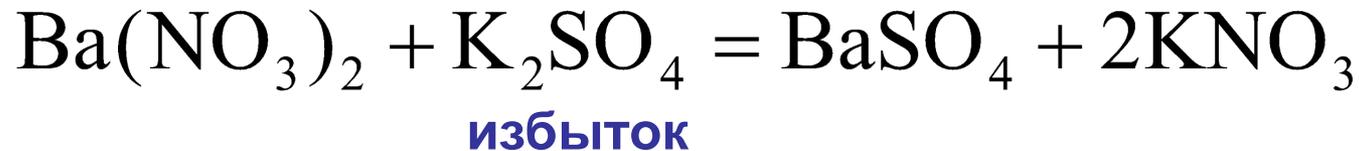


**мицелла MnO_2
(при электрофорезе движется к аноду)**

3) Реакции двойного обмена



**движется
к катоду**



**движется
к аноду**

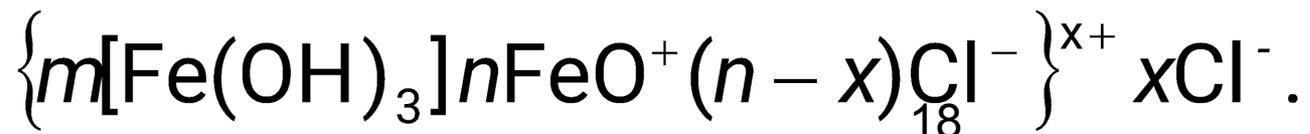
г) Реакции гидролиза



Гидролиз используют для получения золь гидроксидов тяжелых металлов, повышая температуру и с увеличивая разведение.

Мицелла золя гидроксида железа

(движется к катоду)

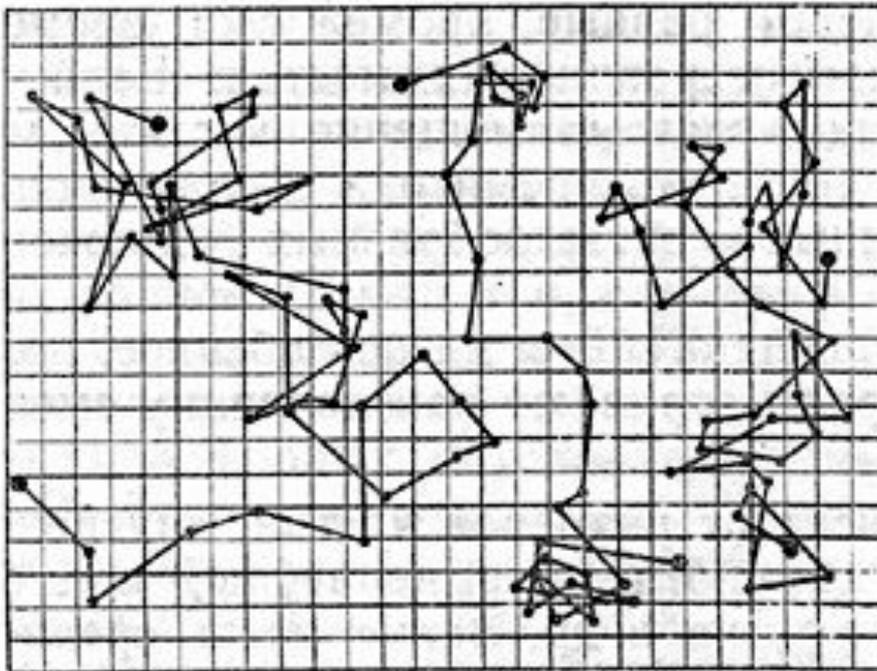


Молекулярно-кинетические свойства.

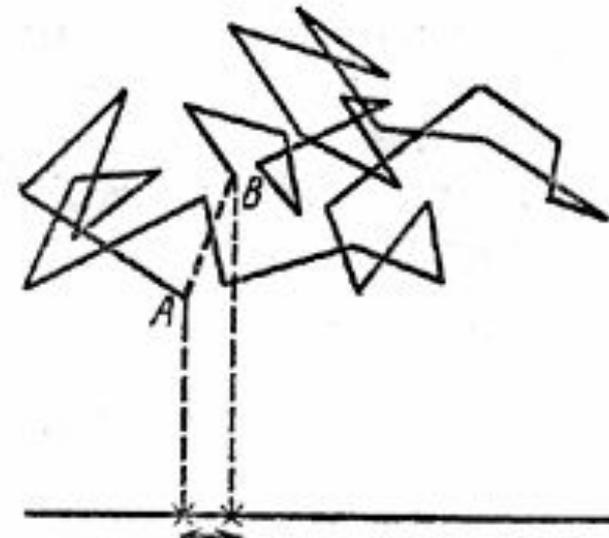
1. Броуновское движение

При рассматривании в микроскоп тонкой суспензии (мастика) или эмульсии (разбавленное водой молоко) наблюдается хаотическое, беспорядочное движения частиц.

Явление было открыто английским ботаником Р. Броуном (1827) и получило название броуновского движения.



Броуновское движение частиц



Определение величины смещения частицы при броуновском движении

Броуновское движение в коллоидах отражает характер и законы теплового движения обычных молекул и описывается уравнением А.Эйнштейна - М.Смолуховского (1906):

$$\frac{\Delta x^2}{t} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta r}$$

$$\Delta x = \sqrt{2Dt}$$

где **D** - коэффициент
диффузии, м²/с.



**Мариан Смолуховский
(1872-1917)**

Внес существенный вклад в кинетическую теорию материи, развив статистические идеи Больцмана. Предложил количественную теорию броуновского движения, объяснив его тепловым движением. Проводил теоретические исследования эмульсий и работал над теорией коагуляции.

2. Диффузия

– процесс направленного движения вещества из области бóльших концентраций в область меньших.

Закон Фика

$$\Delta m = -DS \frac{\Delta C}{\Delta x} \Delta t$$

Масса диффундирующего вещества прямо пропорциональна коэффициенту диффузии, площади поперечного сечения, градиенту концентрации и времени.

Формула Стокса-Эйнштейна

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

По коэффициенту диффузии (D) можно определить размеры коллоидных частиц и величину макромолекул

3. Седиментация

– процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием силы тяжести



Закон Стокса

$$V = \frac{2}{9} \cdot \frac{g(d_{\phi} - \rho_{\text{ср.}})}{\eta} r^2$$

Исследование седиментационного равновесия проводят в ультрацентрифугах, которые позволяют превышать ускорение силы тяжести в сотни тысяч раз.

Теодор Сведберг
30.08.1884 -26.02.1971

В Нобелевской лекции (1927) Сведберг описал большое потенциальное значение, какое, по его мнению будет иметь ультрацентрифуга для прогресса во многих областях, включая медицину, физику, химию и промышленность.

Формула Сведберга

$$M = \frac{RTS}{D \left(1 - \frac{d_{\text{cp.}}}{d_{\varphi}} \right)}$$

Способность к седиментации выражают константой Сведберга (S) – отношением скорости оседания к ускорению свободного падения.

$$S = \frac{V}{g}$$

Единица измерения – Сведберг :

$$S = 1 \text{ Сб} = 10^{-13} \text{ сек}$$

Ультрацентрифуги широко используются в химии белков, нуклеиновых кислот, вирусов и других клеточных структур для определения размера частиц и их фракционного состава.

Разделение бактерий в ультрацентрифуге

Более высокие шансы “прицельного” зачатия дает техника разделения “мальчиковых” и “девочковых” сперматозоидов при помощи ультрацентрифугирования.

Отделяя такие «однополые» сперматозоиды, искусственно оплодотворяют яйцеклетки, повышая, таким образом, вероятность рождения малыша заданного пола. Но прибегнув к этой методике, Вам придется отказаться от возможности зачать кроху естественным путем, да еще и расстаться с солидной суммой денег.

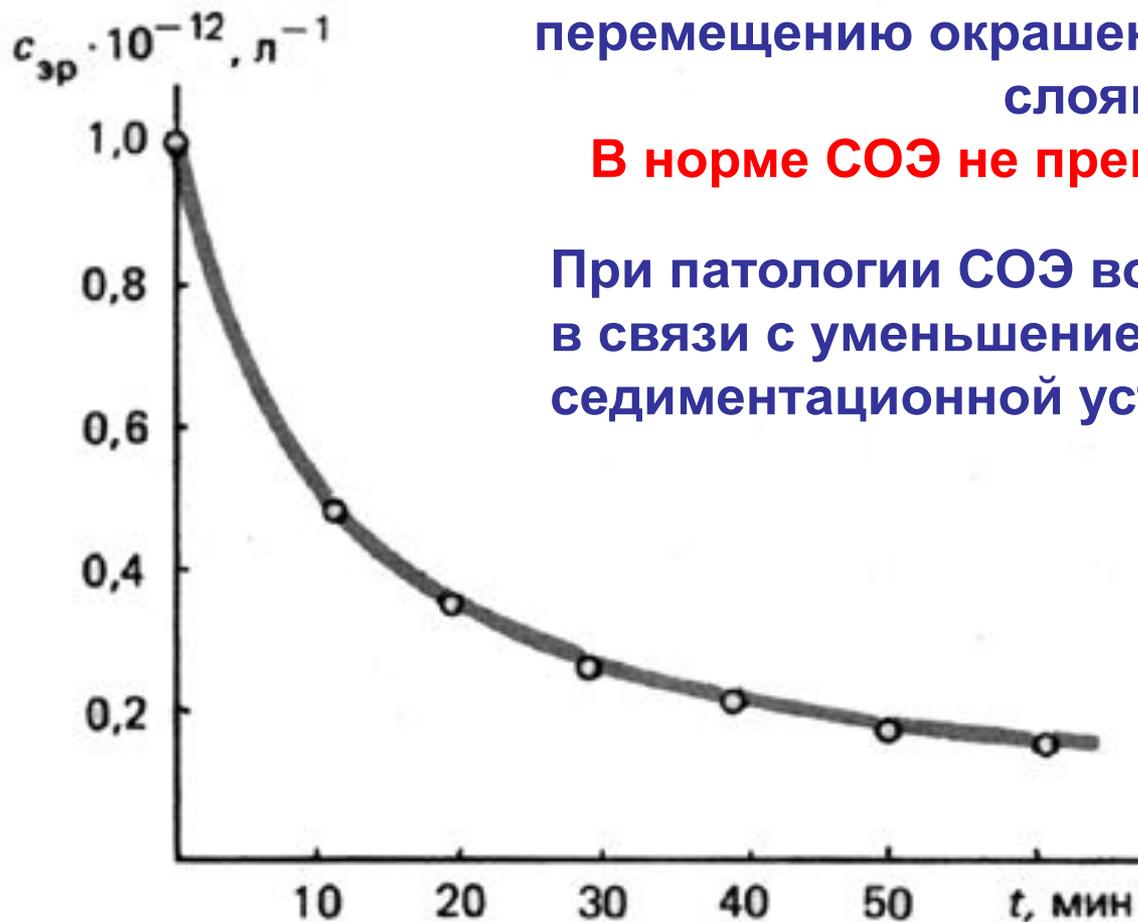
Скорость оседания эритроцитов (СОЭ)

– один из методов клинического анализа крови.

Проба свежей крови выдерживается в вертикально расположенном капилляре. Скорость оседания наблюдается визуально по перемещению окрашенной границы между слоями.

В норме СОЭ не превышает 10-12 мм/ч

При патологии СОЭ возрастает. в связи с уменьшением агрегативной и седиментационной устойчивости крови



Кинетика реакции оседания эритроцитов

4. Осмотическое давление

Осмотическое давление - величина, измеряемая минимальным гидравлическим давлением, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился.

Движущая сила осмоса - стремление к выравниванию концентраций. Растворитель устремляется в область повышенной концентрации вещества. Процесс прекращается, когда давление становится равным атмосферному.



Закон Вант-Гоффа

Осмотическое давление пропорционально числу частиц растворенного вещества в единице объема раствора и не зависит от природы и массы частиц.

$$P = C_M RT$$

**Якоб Гендрик Вант-Гофф
(1852–1911)**

**Первая Нобелевская премия по химии
(1901 год)**

Теоретические работы Вант-Гоффа внесли существенный вклад в развитие учения о химической кинетике, химическом равновесии, о свойствах растворов. Разработал основы стереохимии.

Закон Вант-Гоффа

Осмотическое давление вещества в растворе равно тому давлению, которое оно оказывало, если бы находилось в том же объеме, будучи в газообразном состоянии.

$$P = \frac{n}{N_A} RT$$

$$P = \frac{C_{\text{вес.}}}{M} RT$$

Для 1М раствора любого вещества при $T = 273 \text{ K}$

$$P_{\text{осм}} = 2,27 \cdot 10^6 \text{ Па (22,4 атм.)}$$

Осмотическое давление коллоидных растворов незначительно и проводить наблюдения в обычных условиях очень трудно.

Коллоидная частица по сравнению с обычной молекулой обладает очень большой массой, поэтому при одинаковой массовой концентрации в коллоидном растворе содержится во много раз меньшее число частиц коллоида, чем в истинном растворе

1%-ный коллоидный раствор золя золота с частицами в 1 *ммкм* имеет осмотическое давление, примерно в 20 раз меньше, чем 1%-ного раствора сахара при этих же условиях.

Лизис, плазмолиз, гемолиз.

Лизис - разрыв клетки при введении гипотонического по отношению к крови раствора

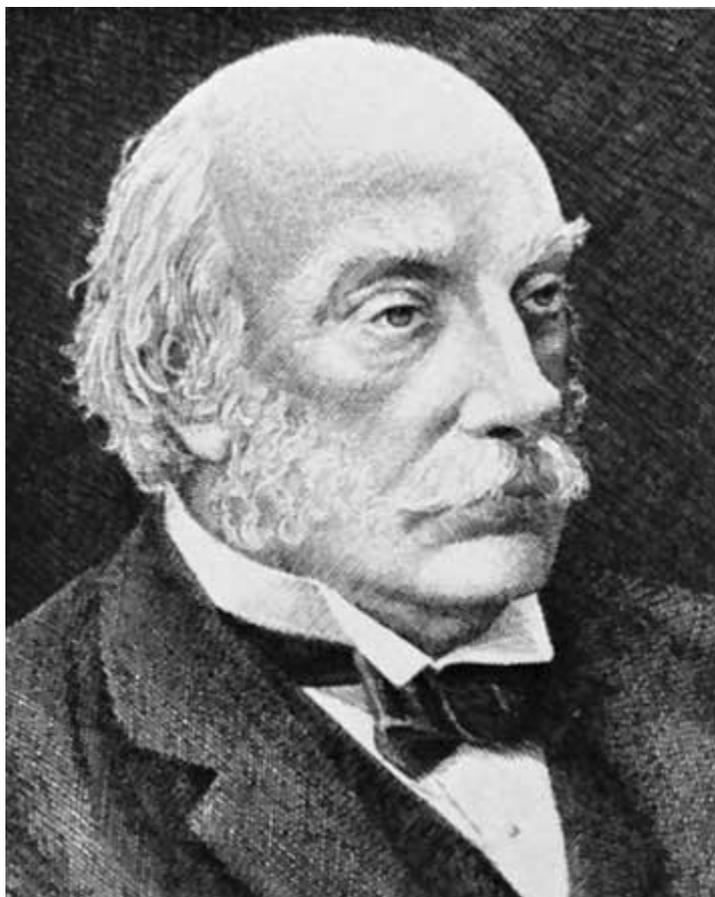
Гемолиз - разрыв эритроцитных оболочек при введении гипотонического по отношению к крови раствора

Плазмолиз - обезвоживание эритроцитов при введении гипертонического по отношению к крови раствора

Осмотическое давление крови человека составляет 7.4-7.8 атм.

Начальная стадия гемолиза происходит при местном снижении осмотического давления до 3,5–3,9 атм, а полный гемолиз при 2,5- 3,0 атм.

Оптические свойства коллоидных растворов



**Джон Уильям Стретт,
третий барон Рэлей
(12.11.1842 – 30.06.1919)**



Закон Рэля

Изучал световые и звуковые волны электромагнетизм, механику, капиллярность, термодинамику.

Нобелевская премия (1904) «за исследования плотностей наиболее распространенных газов и за открытие аргона в ходе этих исследований».

Закон Рэлея

$$I = I_0 \cdot K \frac{vV^2}{\lambda^4}$$

I и **I₀** - интенсивности рассеянного и падающего света,
v - число частиц в 1 м³ золя
V - объем отдельной частицы,
K - константа, зависящая от коэффициентов преломления фазы и среды.

$$I = I_0 \cdot K \frac{vV^2}{\lambda^4}$$

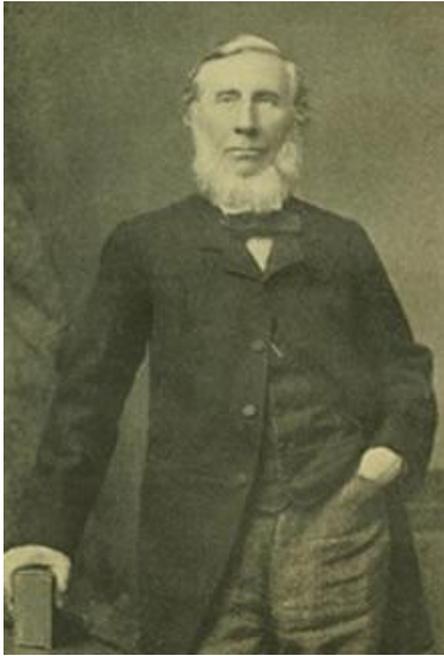
$$V = \frac{4\pi r^3}{3}$$

Из уравнения следует, что короткие волны (синяя и фиолетовая часть спектра) рассеиваются сильнее, чем длинные волны (желто-красная часть спектра).

Опалесценция -

явление рассеяния света мутной средой, обусловленное её оптической неоднородностью.

Наблюдается матовое свечение (чаще всего голубоватых оттенков) при освещении большинства коллоидных растворов.



**Джон Тиндаль
(1820 –1893)**

Джон Тиндаль родился в 1820 году к югу от Дублина, в графстве Карлоу. Затем он переехал в Англию, а потом — в Германию, которая в то время считалась лидером по части экспериментальных наук. Среди его учителей был великий химик Роберт Бунзен.

Исследовал явления магнетизма, рассеяние света в мутных растворах, строение и движение ледников в Альпах.

Прославился как блестящий лектор, экспериментатор.

Автор книги «Фарадей как исследователь».

Конус Тиндаля

В основе эффекта лежит рассеяние видимого света коллоидными частицами, которое связано с размерами коллоидных частиц и длиной волны падающего света.

Частицы, размеры которых соизмеримы с длиной полуволны $r=1/2\lambda$, а именно такими являются коллоидные частицы, рассеивают свет во все стороны: световые волны, наталкиваясь на подобные частицы, огибают их, и луч отклоняется от прямой линии (явление дифракции света).



Конус Тиндаля тем ярче, чем выше концентрация и больше размер частиц. Интенсивность светорассеяния резко увеличивается с уменьшением длины световой волны.

Высокодисперсные системы рассеивают более короткие световые волны и поэтому имеют голубоватую окраску.

Путем несложного эксперимента легко установить, является ли раствор коллоидным или истинным - молекулярным, ионным.

**Спектры рассеяния света позволяют изучать
размеры и формы коллоидных частиц.**

Нефелометрия

Нефелометр имеет два одинаковых цилиндрических сосуда, один из которых наполняется исследуемым коллоидным раствором, а другой стандартным. Сосуды освещаются сбоку сильным пучком параллельных лучей, при этом наблюдается явление Фарадея–Тиндаля.

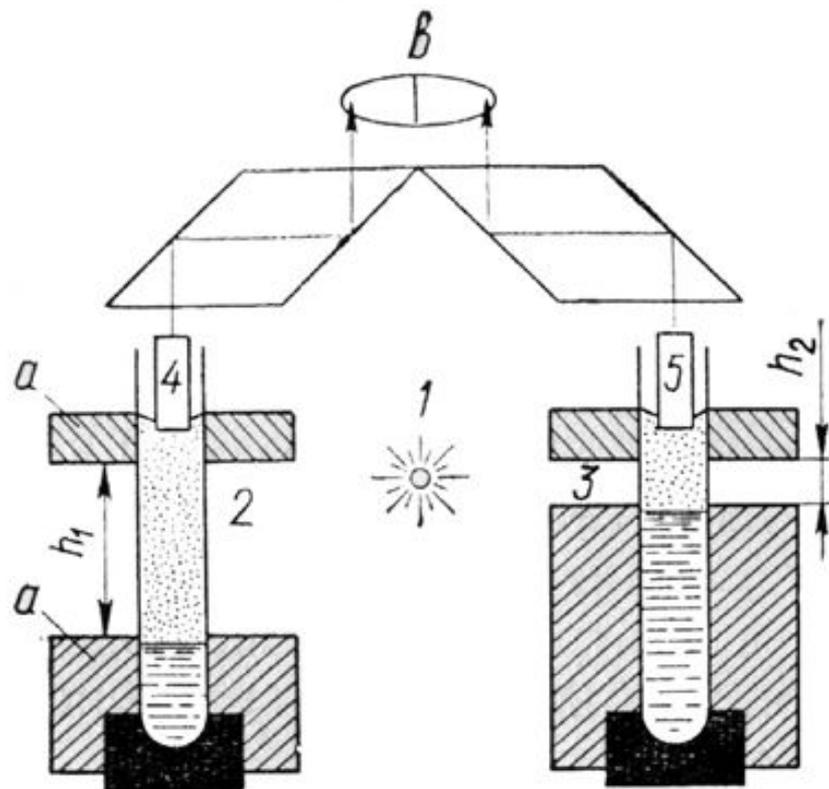


Схема нефелометра:
1 - источник света;
2 и 3 - раздвигающиеся щели;
4 и 5 - стеклянные цилиндрики

Интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна числу частиц в единице объема, поэтому отношение высот обратно пропорционально числу частиц в единице объема:

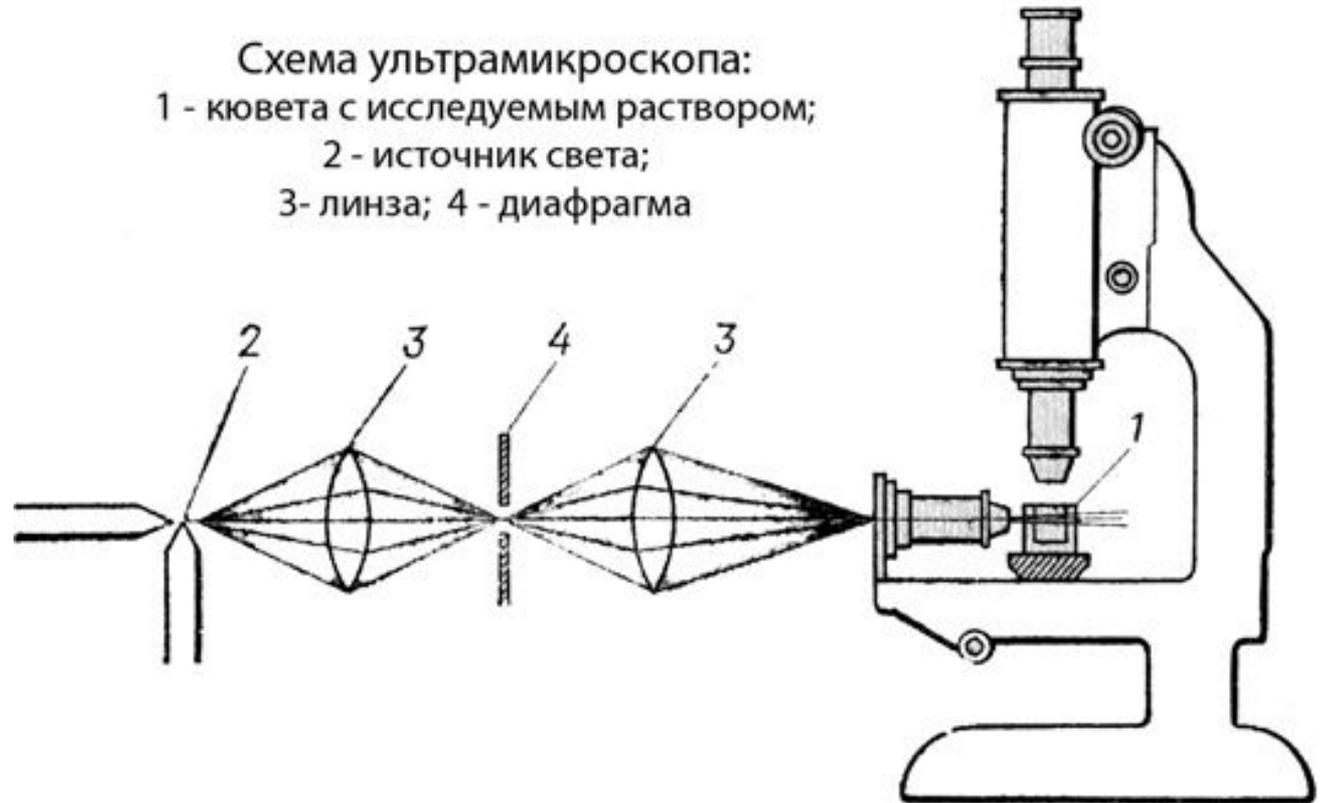
$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{C_2}{C_1},$$

h_1, h_2 — высота жидкости в сосудах;
 C_1 и C_2 — концентрация золь.

Ультрамикроскопия

Дифракционное светорассеяние коллоидных систем используется в ультрамикроскопе. В обычном микроскопе луч света попадает в глаз наблюдателя, в ультрамикроскопе - лучи от источника света падают на исследуемый раствор под прямым углом к тубусу, не попадая в глаз.

Схема ультрамикроскопа:
1 - кювета с исследуемым раствором;
2 - источник света;
3 - линза; 4 - диафрагма



Строение коллоидных частиц

Золи имеют
мицеллярное строение

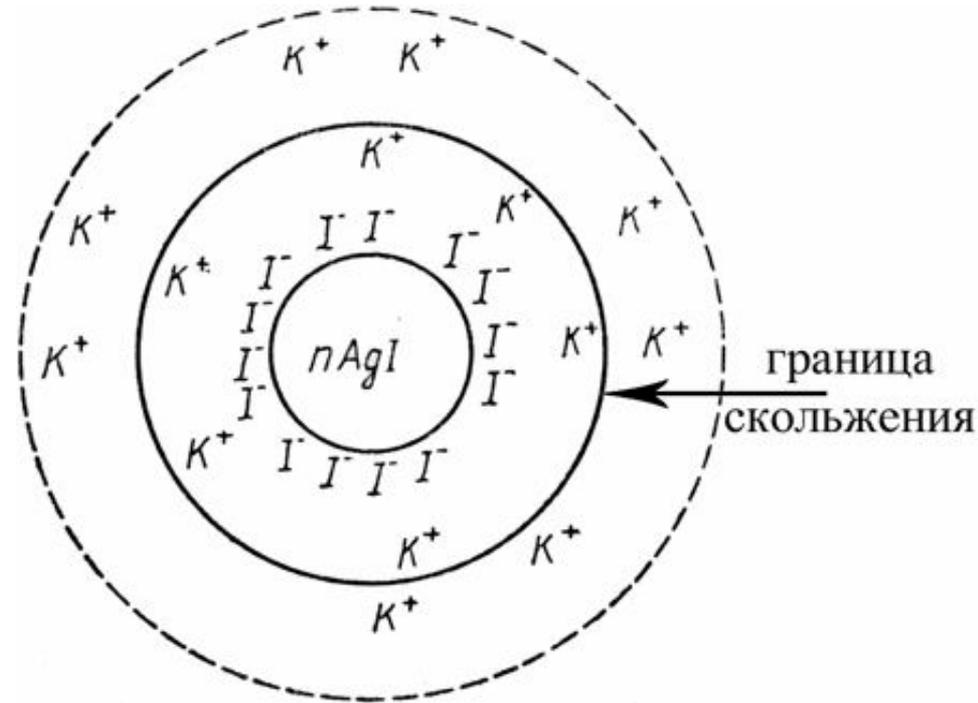
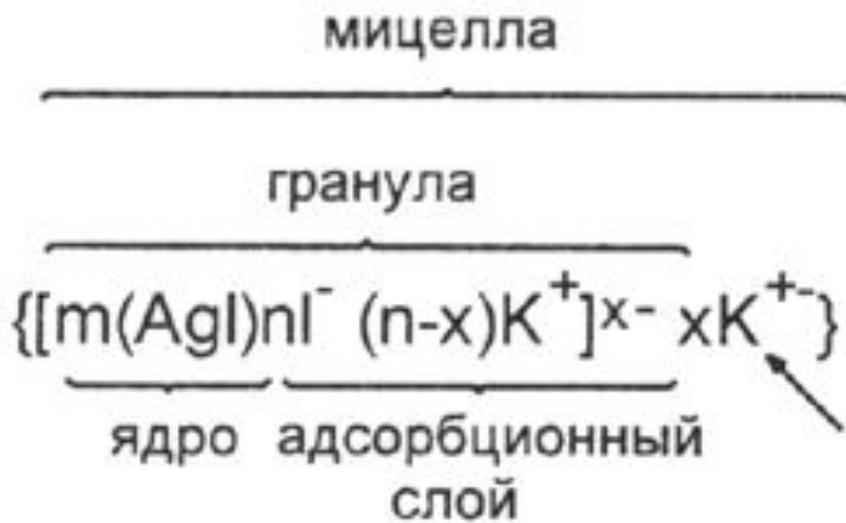
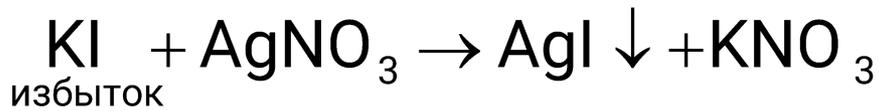
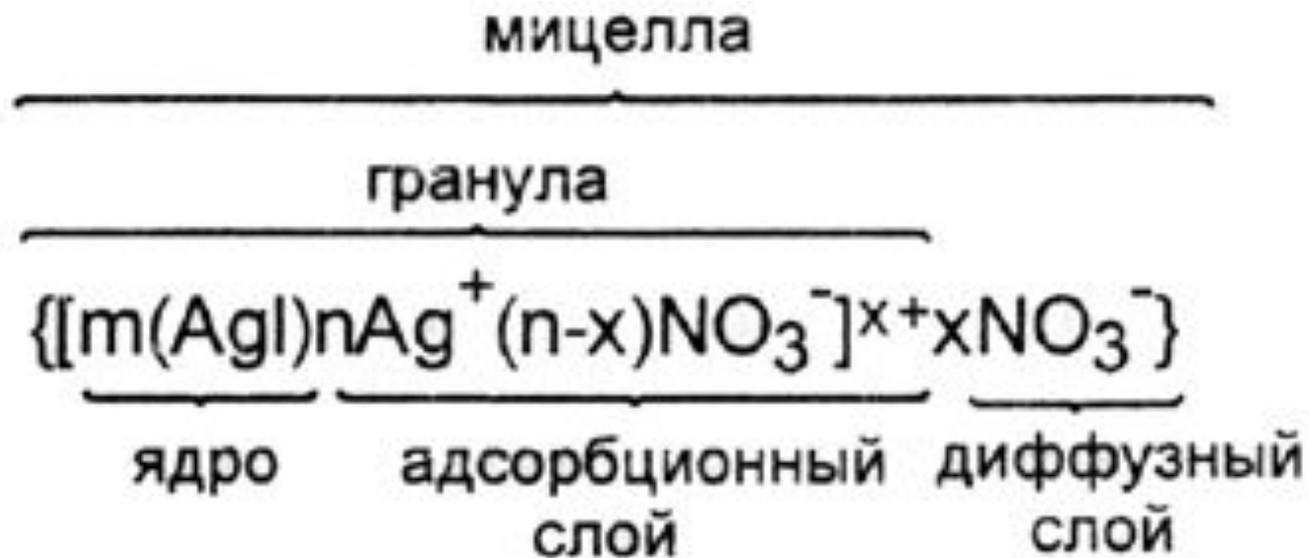
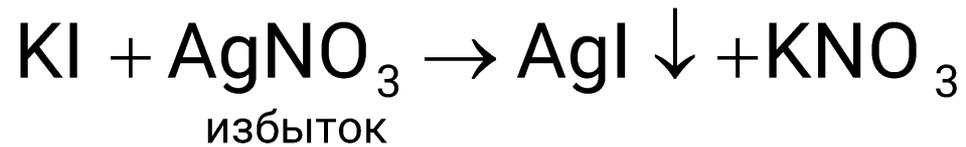


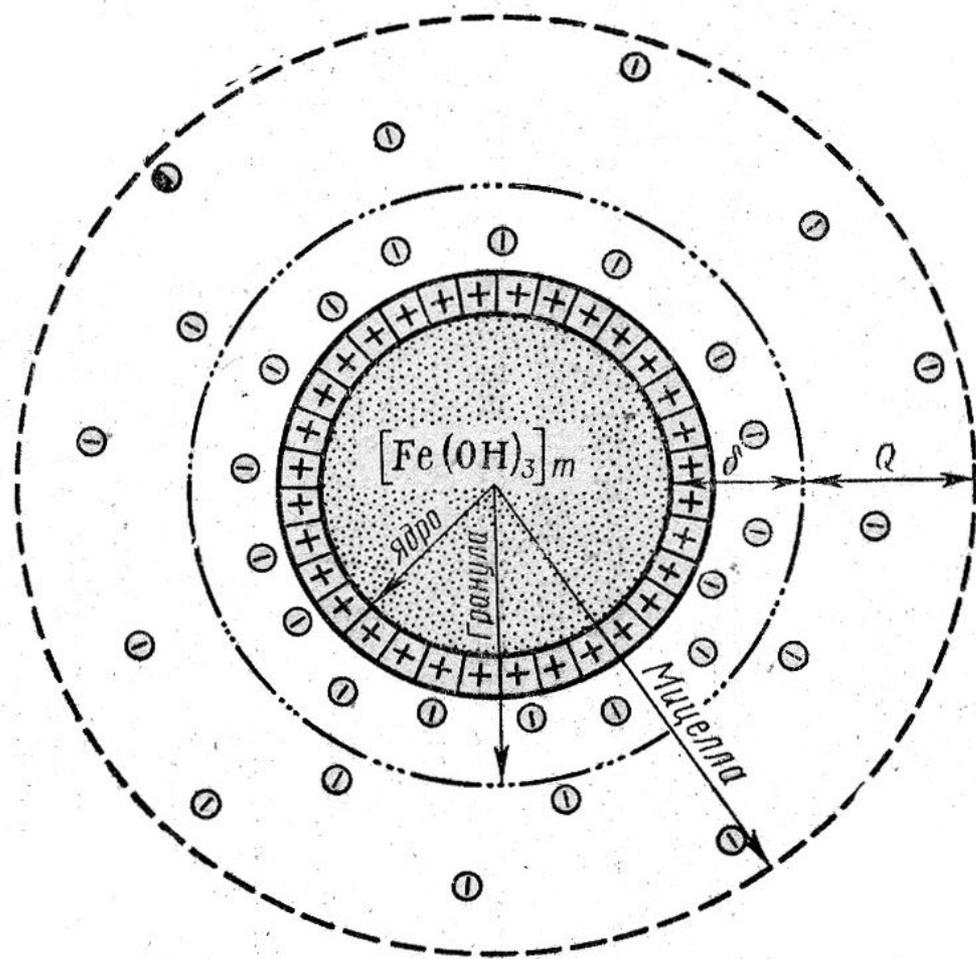
Схема строения коллоидной частицы иодида серебра

При электрофорезе золь перемещается к аноду (+)



При электрофорезе золь перемещается к катоду (-)

Схема мицеллы золя гидроксида железа

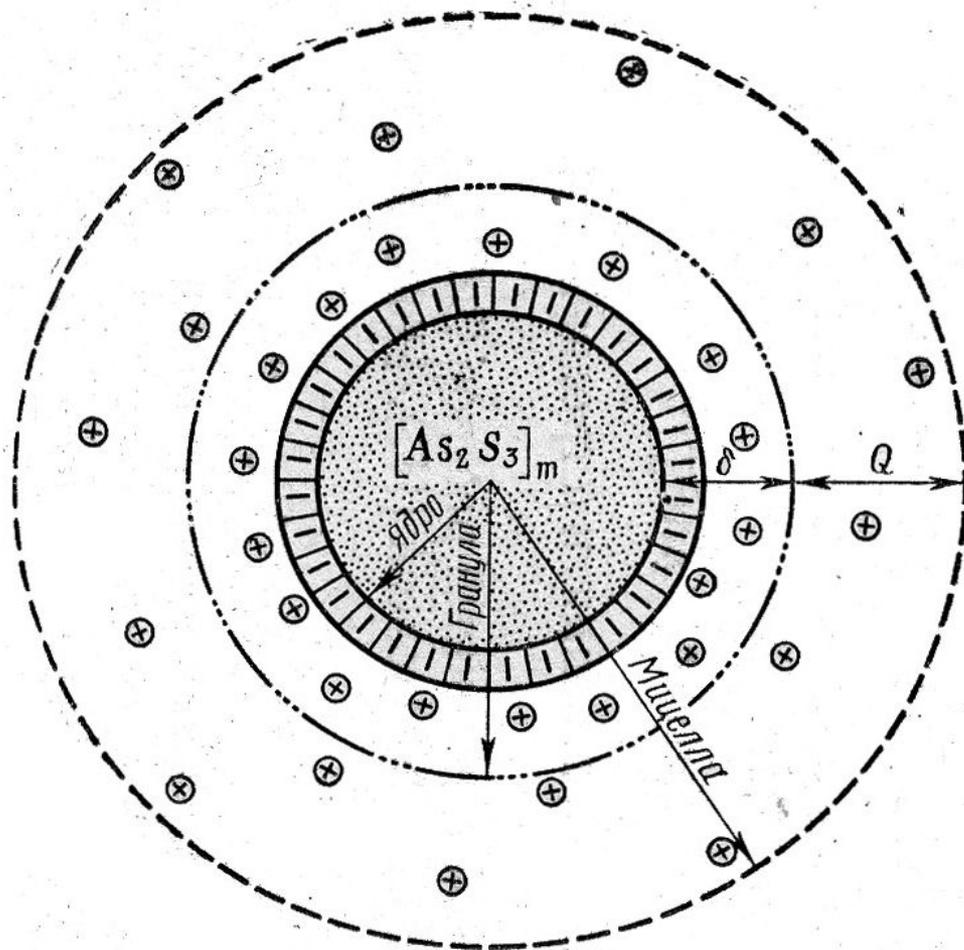


$\boxed{+}$ FeO^+ - потенциалопределяющие ионы

\ominus Cl^- - противоионы

— ... — поверхность скольжения

Схема мицеллы золя сульфида мышьяка



$\boxed{+}$ H^+ - потенциалопределяющие ионы

\ominus HS^- - противоионы

— ... — поверхность скольжения

Значение коллоидных растворов

Не случайно Оствальд назвал коллоидные системы «миром обойденных величин» — в его время коллоидные растворы были мало изучены и плохо использовались человеком.

В широком смысле слова коллоидами являются все живые и растительные организмы.

Большую часть пищи мы принимаем в коллоидном состоянии.

**Коллоиды — это разнообразные
строительные материалы, многие
лекарства, краски.**

**Штамповка печатной краской,
которая представляет собой
коллоидную систему.**

- ✓ **Использование коллоидов в промышленности:**
пищевой, текстильной, резиновой, кожевенной, лакокрасочной, керамической, строительных материалов (цемент, бетон, пенобетон, вяжущие растворы), угольной, торфяной, горнорудной и нефтяной (брикеты угольной и торфяной пыли, суспензии и пены на обогатительных фабриках, нефтяные эмульсии и промывочные растворы при бурении скважин).

- ✓ **Обогащение полезных ископаемых**
(процессы дробления и измельчения, флотации)

✓ Разрушение горных пород.

- ✓ При образовании дымовых завес, распылении химикатов токсичных дымов и туманов
- ✓ При очистке воздуха (построена на закономерностях, установленных при исследовании аэрозолей)
- ✓ В технологии фотографических процессов, искусственного волокна, пластических масс, смазочных и горючих материалов
- ✓ При приготовлении дезинфицирующих растворов.

✓ При механической и термической обработке металлов и их сплавов.

✓ При очистке питьевой воды (основана на процессах адсорбции и взаимной коагуляции)

✓ Коллоидам принадлежит решающая роль в плодородии почв

✓ Пектины слизи у растений находятся в коллоидном состоянии

Медико-биологическое значение

- 1. Коллоидные растворы способствуют усвоению пищи**
Хлеб, молоко, масло - коллоидные системы. Тонко раздробленный жир в молоке и сливочном масле усваивается организмом лучше, чем жир в сплошной массе, например, сало.

2. Внутривенное вливание жировых эмульсий на основе хлопкового, соевого и оливкового масел применяются для энергетического обеспечения голодающего или ослабленного организма.

**Прямые эмульсии – среда полярна, фаза неполярна (масло/вода)
Обратные эмульсии - среда неполярна, фаза полярна (вода/масло)**

Помним, что при введении эмульсионных лекарственных препаратов в организм через кожу используют обратные эмульсии (вода/масло)

При введении эмульсионных лекарственных препаратов в организм перорально используют прямые эмульсии (масло/вода)

3. Применение антибиотиков в качестве аэрозолей при лечении инфекционных и аллергических заболеваний дыхательных путей и легких.

4. Использование лекарственных веществ в виде суспензий, эмульсий, мазей, кремов , паст. Сильно раздробленные вещества легче проникают через поры кожи, эффективнее действуют на организм

5. Реконструкция поврежденных костей

Пористый биокерамический стержень (гидроксиапатит) с введенными в него стволовыми клетками превращается в нормальную костную ткань

6. Биологические жидкости- кровь, плазма, лимфа, спинномозговая жидкость представляют собой коллоидные системы, в которых ряд веществ - белки, холестерин, гликоген и многие другие находятся в коллоидном состоянии.



Спасибо за внимание!