

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ И СОЦИАЛЬНОГО РАЗВИТИЯ РФ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра общей химии

ЗАДАЧИ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

ЧАСТЬ 2. Коллоидная химия

Учебно-методическое пособие
для аудиторной и внеаудиторной работы
студентов II и III курсов
фармацевтического факультета КГМУ

**Рекомендовано Учебно-методическим объединением по
медицинскому и фармацевтическому образованию вузов
России в качестве учебного пособия для студентов, обу-
чающихся по специальности 060108 (040500) – Фармация**

Краснодар
2009

Составители:

доктор хим. наук, профессор **Н.В. Шельдешов**
ассистент, канд. пед. наук **О.В. Балачевская**;
канд. хим. наук, ассистент **Д.А. Хосроева**

Под редакцией зав. кафедрой общей химии КГМУ,
профессора, д.п.н., **Т.Н. Литвиновой**

Рецензенты:

- зав. кафедрой общей и биоорганической химии Волгоградской государственной медицинской академии, профессор, д.х.н. **А.К. Брель.**
- зав. кафедрой биоорганической и биофизической химии Ярославской медицинской академии, к.б.н. **Т.Ю. Широкова.**

Задачи по физической и коллоидной химии: часть II Коллоидная химия: Учебно-методическое пособие. – Краснодар, КГМУ, 2009 – 138 с.

Учебно-методическое пособие составлено на основе программы по физической и коллоидной химии, утвержденной в 2002 г., и предназначено для студентов II и III курсов фармацевтического факультета.

Рекомендовано к изданию ЦМС КГМУ

протокол № 5 от 10 мая 2007 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
2. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ	7
МОДУЛЬ 6	7
Дисперсные системы и их свойства	7
2.1. Дисперсные системы	7
2.1.1. Структура дисперсных систем	7
Примеры решения задач и упражнений	8
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ..	10
2.1.2. Классификация дисперсных систем.....	11
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ..	14
2.1.3. Методы получения и очистки дисперсных систем ..	15
Примеры решения задач и упражнений	23
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ..	24
2.2. Молекулярно-кинетические и оптические свойства коллоидных систем	24
2.2.1. Броуновское движение, диффузия, осмотическое давление. Их взаимосвязь	24
Примеры решения задач и упражнений	27
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ..	28
2.2.2. Седиментация	30
Примеры решения задач и упражнений	31
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ..	32
2.2.3. Рассеяние и поглощение света	33
Примеры решения задач и упражнений	36
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ..	37
2.3. Строение и электрический заряд коллоидных частиц. Электрокинетические явления	38
2.3.1. Строение и электрический заряд коллоидных частиц	38
Примеры решения задач и упражнений	41
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ..	42
2.3.2. Природа электрокинетических явлений	42
Примеры решения задач и упражнений	47

Задачи и упражнения для самостоятельного решения .	49
2.4. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем.....	50
2.4.1. Кинетическая и термодинамическая устойчивость коллоидных систем	50
Задачи и упражнения для самостоятельного решения .	52
2.4.2. Гелеобразование (желатинирование)	53
Упражнения для самостоятельного решения.....	57
2.4.3. Теории коагуляции	57
Примеры решения задач и упражнений	63
Задачи и упражнения для самостоятельного решения .	65
МОДУЛЬ 7	66
Разные классы дисперсных систем и их применение в фармации	66
2.5. Разные классы коллоидных систем	66
2.5.1. Аэрозоли и их свойства.....	66
Примеры решения задач и упражнений	71
Задачи и упражнения для самостоятельного решения .	72
2.5.2. Порошки и их свойства	73
Примеры решения задач и упражнений	75
Задачи и упражнения для самостоятельного решения .	76
2.5.3. Суспензии и их свойства.....	77
Примеры решения задач и упражнений	79
Задачи и упражнения для самостоятельного решения .	80
2.5.4. Эмульсии и их свойства	81
Примеры решения задач и упражнений	86
Задачи и упражнения для самостоятельного решения .	87
2.5.5. Пены и их свойства	88
2.5.6. Коллоидные системы, образованные поверхностно-активными веществами.....	91
Примеры решения задач и упражнений	102
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	105
2.5.7. Высокомолекулярные соединения (ВМС) и их растворы.....	106
2.5.8. Полимерные полиэлектролиты.....	108
2.5.9. Набухание и растворение ВМС	109

Примеры решения задач и упражнений	113
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	115
2.5.10. Вязкость растворов ВМС	117
Примеры решения задач и упражнений	121
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	123
2.5.11. Осмотические свойства растворов ВМС	124
Примеры решения задач и упражнений	126
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	127
2.5.12. Факторы устойчивости растворов ВМС	128
Предметный указатель.....	133
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	136
1. Основные единицы измерения физических величин	136
2. Основные физические постоянные.....	137
ЛИТЕРАТУРА.....	138

ВВЕДЕНИЕ

Провизор должен не только знать физико-химические законы, но и уметь применять их для решения конкретных задач. Расчетные задачи, содержащиеся в данных методических указаниях, позволяют глубже понять теоретический материал и получить практические навыки физико-химических расчетов.

Изучаемые в этом разделе коллоидной химии вопросы служат теоретическим обоснованием для расчета удельной и общей поверхности частиц различной формы, дисперсности, коэффициента диффузии, потенциалов течения и седиментации, скорости электрофореза и электроосмоса, электрофоретической и электроосмотической подвижности, осмотического давления, электрокинетического потенциала, коэффициента светорассеяния, порогов коагуляции золей различными электролитами, для расчета осмотического давления, различных видов вязкости (используя и графически методы), степени набухания, молекулярной массы полимеров, для определения концентраций веществ, находящихся по разные стороны мембраны при установлении равновесия, направления движения молекул при электрофорезе. Теоретический материал также позволяет понять строение мицелл и учит самостоятельно составлять их схемы.

В каждом разделе содержится краткое теоретическое введение, содержащее сведения, необходимые для решения задач, и основные расчетные формулы. Для облегчения расчетов даны также решения типовых задач. Приводятся задачи для самостоятельного решения с ответами, приложение, включающее в себя таблицы основных величин и справочные данные, а также список литературы.

2. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

МОДУЛЬ 6	Дисперсные системы и их свойства
----------	----------------------------------

2.1. Дисперсные системы

2.1.1. Структура дисперсных систем

В окружающей нас природе, как и в живом организме редко встречаются индивидуальные химические вещества. Чаще многообразие веществ, составляющих живую и неживую природу, представлено в виде растворов или в виде дисперсных систем.

- ❖ *Дисперсной системой* называется гетерогенная система, в которой одна из фаз представлена мелкими частицами, равномерно распределенными в объеме другой однородной фазы.

Всякая дисперсная система состоит из дисперсной фазы и дисперсионной среды.

- ❖ *Дисперсную фазу* составляют мелкораздробленные частицы, равномерно распределенные в дисперсной системе.
- ❖ *Дисперсионную среду* составляет однородная непрерывная фаза, в которой распределены частицы дисперсной фазы.

Дисперсность $\mathcal{D}$ является характеристикой дисперсной системы и мерой раздробленности вещества. Дисперсность определяют как величину, обратную размеру частицы:

$$\mathcal{D} = \frac{1}{a}, \quad (1)$$

где $\mathcal{D}$ – дисперсность, м^{-1} ; a – размер частицы (диаметр или длина ребра), м .

Наряду с дисперсностью используется величина *удельной поверхности* $S_{\text{уд}}$. Удельную поверхность можно найти как отношение поверхности S частицы к ее объему V или массе m :

$$S_{\text{уд}, V} = \frac{S}{V} \quad (2)$$

или

$$S_{\text{уд}, m} = \frac{S}{m}. \quad (3)$$

Если удельную поверхность определяют по отношению к объему частицы раздробленного вещества, то ее размерностью является м^{-1} , если же по отношению к массе, то – $\text{м}^2/\text{кг}$

Для сферических частиц:

$$S_{\text{уд}, \text{сф}} = \frac{3}{r}, \quad (4)$$

где r – радиус шарообразной частицы.

Удельная поверхность частиц кубической формы определяется по формуле:

$$S_{\text{уд}, \text{куб}} = \frac{6}{a}, \quad (5)$$

где a – длина ребра куба.

Примеры решения задач и упражнений

1. Рассчитать удельную поверхность частиц золя золота, полученного в результате дробления 0,5 г золота на частицы шарообразной формы диаметром 7 нм и плотностью 19,32 г/мл.

Решение:

Если раздробленные частицы имеют шарообразную форму, то удельную поверхность частиц определяем по формуле (4).

Рассчитываем радиус частицы золя золота:

$$r = \frac{d}{2} = \frac{7 \cdot 10^{-9}}{2} = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ м.}$$

Определяем объем, занимаемый 0,5 г золота:

$$V = \frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{19320} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{1,932 \cdot 10^4} = 2,58 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3.$$

Удельная поверхность раздробленных шарообразных частиц золота равна:

$$S_{\text{уд}} = \frac{3}{3,5 \cdot 10^{-9}} = 0,86 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}.$$

Находим общую площадь поверхности S частиц золя золота:

$$S = S_{\text{уд}} V = 0,86 \cdot 10^9 \cdot 2,58 \cdot 10^{-8} = 2,22 \text{ м}^2.$$

2. Эритроциты человека приблизительно имеют форму диска диаметром 7,5 мкм и толщиной 1,6 мкм. Вычислите удельную поверхность эритроцитов.

Решение:

Так как эритроцит человека приблизительно имеет форму диска (рис. 1),

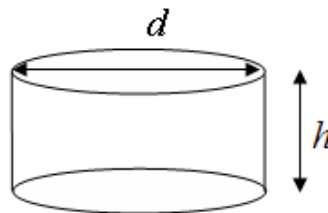


Рис. 1. Схематическое, упрощенное изображение формы эритроцита

поэтому его площадь равна сумме двух площадей круга и площади образующего цилиндра

$$S_{\text{yo}} = \frac{2\pi r^2 + 2\pi rh}{\pi^2 h} = \frac{2r + 2h}{rh} = \frac{7,5 + 3,2}{3,75 \cdot 1,6} = 1,78 \text{ мкм.}$$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Золь коллоидной камфоры содержит в 1 мл 200 млн. сферических частиц камфоры диаметром $1,00 \cdot 10^{-4}$ см. Найти общую площадь поверхности частиц камфоры в 200 мл такого раствора.

(Ответ: $1,912 \cdot 10^4$ см²)

2. Вычислите удельную поверхность суспензии каолина (плотность $2,5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³), если ее частицы считать шарообразными, а средний диаметр частиц равным $0,5 \cdot 10^{-6}$ м. Суспензия монодисперсна.

(Ответ: $4,8 \cdot 10^9$ м²/кг)

3. Определите удельную поверхность и суммарную площадь поверхности частиц золя серебра, полученного при дроблении 1,2 г серебра на частицы шарообразной формы с диаметром $1,0 \cdot 10^{-8}$ м. Плотность серебра 10500 кг/м³

(Ответ: $6 \cdot 10^{-8}$ м⁻¹; 68,4 м²)

4. Аэрозоль получен распылением 0,5 кг угля в 1 м³ воздуха. Частицы аэрозоля имеют шарообразную форму, диаметр частицы $8 \cdot 10^{-5}$ м. Определите удельную поверхность и число частиц в этом аэрозоле. Плотность угля 1,8 кг/м³.

(Ответ: $0,75 \cdot 10^5$ м⁻¹; $1,04 \cdot 10^{23}$)

5. Вычислите суммарную площадь поверхности шарообразных частиц золя ртути с диаметром $2,5 \cdot 10^{-8}$ м. Золь получен дроблением 5,2 г ртути. Плотность ртути 13546 кг/м³.

(Ответ: 92,2 м²)

6. Рассчитайте суммарную площадь поверхности частиц золя сульфида мышьяка и число частиц в 0,5 л золя, если 1 л золя содержит 2,25 г As₂S₃. Частицы золя имеют форму кубиков с длиной ребра $1,2 \cdot 10^{-7}$ м. Плотность As₂S₃ равна 3506 кг/м³.

(Ответ: 16,0 м², $1,85 \cdot 10^{14}$)

7. При дроблении 8,13 г металла на правильные кубические частицы с длиной ребра $4 \cdot 10^{-8}$ м получили дисперсную систему, которая может применяться в качестве адсорбента. Рассчитать удельную и общую поверхность адсорбента. Плотность металла $1,355 \cdot 10^3$ кг/м³.

(Ответ: 900 м²)

2.1.2. Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы в природе отличаются огромным разнообразием, поэтому невозможно составить для них единственную *классификацию*. Существуют общие признаки, которые характерны для всех дисперсных систем, и частные, распространяющиеся лишь на отдельные виды этих систем.

Классифицировать дисперсные системы можно на основе следующих общих признаков:

- агрегатное состояние дисперсной фазы и дисперсионной среды;
- размер и распределение частиц дисперсной фазы по размерам;
- вид дисперсной фазы.

Классификация дисперсных систем в зависимости от размера частиц дисперсной фазы (дисперсности)

Таблица 1.

Класс	Размер частиц		Дисперсность M^{-1}	Примеры
	нм	м		
Высокодисперсные	1 – 100	$10^{-9} – 10^{-7}$	$10^9 – 10^7$	Золь H_2SiO_3
Среднедисперсные	100 – 10000	$10^{-7} – 10^{-5}$	$10^7 – 10^5$	Растворимый кофе, сахарная пудра, сажа
Грубодисперсные	>10000	> 10^{-5}	< 10^5	Крупа, капли дождя, порошки, суспензии

Классификация по структурно-механическим свойствам

Все дисперсные системы можно подразделить на два класса: *свободнодисперсные*, в которых частицы дисперсной фазы слабо связаны между собой и они могут свободно перемещаться друг относительно друга. Подобные системы характеризуются текучестью (золи, эмульсии). В *связнодисперсных* системах частицы дисперсной фазы соединены теми или иными связями. В итоге

они образуют пространственные структуры – решетки, сетки и т.д. – и текучесть системы невелика (кремы, гели).

Таблица 2. Классификация по структурно-механическим свойствам

Класс дисперсных систем	Характеристика	Примеры
Свободнодисперсные	Дисперсная фаза подвижна, так как представлена отдельными не связанными между собой частицами, более или менее равномерно распределенными в объеме дисперсионной среды	Лиозоли, суспензии, эмульсии, кровь, аэрозоли (туманы, дымы, пыли)
Связнодисперсные	Дисперсная фаза практически не подвижна, так как образует сплошную структуру (сетку, каркас), внутри которой заключена дисперсионная среда	Лиогели, студни, волокнистые и пористые капиллярные системы (костная ткань), пены, гели, твердые растворы

Классификация по характеру взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды

По характеру взаимодействия между дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой различают лиофильные и лиофобные дисперсные системы.

- ❖ *Леофильные дисперсные системы* – термодинамически устойчивые системы, которые образуются самопроизвольно при приведении в контакт двух фаз, одна из которых – будущая дисперсная фаза, а другая – будущая дисперсионная среда.

Система «олеат натрия – вода» является лиофильной: если поместить достаточное количество кристаллов олеата натрия в воду, то через некоторое время они самопроизвольно диспергируются с образованием мутной мицеллярной системы. В таких

системах сильно выражено взаимодействие молекул дисперсной фазы и дисперсионной среды.

❖ *Лиофобные дисперсные системы* – термодинамически неустойчивые системы, которые не образуются самопроизвольно при приведении в контакт двух фаз, одна из которых будущая дисперсная фаза, а другая – будущая дисперсионная среда.

Система «кристаллы иодида серебра – вода» является лиофобной: если поместить в воду достаточное количество кристаллов иодида серебра, то самопроизвольное диспергирование не происходит. В таких системах взаимодействие молекул дисперсной фазы и дисперсионной среды выражено слабо.

Классификация по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Таблица 3.

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение системы	Примеры дисперсных систем
газ	газ	г/г	Атмосфера Земли
жидкость	газ	ж/г	Туман, облака, аэрозоли жидких лекарств
твердое тело	газ	т/г	Дым, пыль, порошки, аэрозоли твердых лекарств
газ	жидкость	г/ж	Пены, газовые эмульсии (мыльная пена)
жидкость	жидкость	ж/ж	Эмульсии (молоко, лекарственные эмульсии)
твердое тело	жидкость	т/ж	Суспензии
газ	твердое тело	г/т	Твердые пены, хлеб, пемза, силикагель, активированные угли
жидкость	твердое тело	ж/т	Жемчуг, минералы, капиллярные системы, гели
твердое тело	твердое тело	т/т	Цветные стекла, минералы, сплавы, самоцветы

Частицы, которые имеют размерность намного меньше, чем 10^{-10} м становятся незаметными в электронный микроскоп и их реальные размеры определить не удастся.

Характеристика дисперсных систем по виду дисперсной фазы

Таблица 4.

Дисперсная фаза		Примеры систем
Вид	Характеристика	
Одномерная	Пленки, мембраны	Жидкие пленки на жидких и твердых поверхностях
Двухмерная	Нити, волокна, капилляры, поры	Кожа, волосы, хлеб, древесина
Трехмерная	Капли, пузырьки, твердые частицы	Мука, молоко, порошок цемента, почва, растворимый кофе

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Каковы общие признаки, характеризующие все дисперсные системы?
2. Приведите по три примера дисперсных систем, применяемых в фармации, с различными размерами частиц дисперсной фазы.
3. Согласно классификации дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды определите, к какому типу относятся следующие лекарственные средства: 1) анальгин (в таблетках); 2) капли для носа «Пиносол»; 3) порошок для желудка «Смекта»; 4) средство от изжоги «Альмагель»; 5) сироп от кашля «Доктор Мом»; 6) аэрозоль «Гексорал»; 7) мазь «Левомиколь».
4. Опираясь на классификацию дисперсных систем по виду дисперсной фазы, укажите тип дисперсной фазы в системах: 1) нефтяная пленка на поверхности водоема; 2) мази, кремы; 3) гели; 4) лосьоны; 5) тонкий слой масла на стекле; 6) тесто; 7) ткань.
5. Классифицируйте следующие дисперсные системы на свободнодисперсные и связнодисперсные: 1) косметическое молоч-

ко; 2) мышечная ткань; 3) лимфатическая жидкость; 4) смог; 5) сироп от кашля «Пертуссин»; 6) тальк.

2.1.3. Методы получения и очистки дисперсных систем

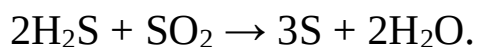
Все *методы получения* дисперсных систем сводятся либо к объединению молекул или ионов в агрегаты дисперсной фазы, либо к доведению частиц вещества до определенной степени дисперсности. В соответствии с этим получение дисперсных систем осуществляется конденсацией и диспергированием. В основе этих методов лежат два противоположных процесса – агрегация более мелких частиц (конденсация) и дробление более крупных частиц (диспергирование), приводящих к единому результату – образованию дисперсных систем.

Конденсационные методы получения коллоидных систем

Взаимодействие ионов и молекул с образованием частиц коллоидных размеров может быть достигнуто физическими и химическими методами.

Химическая конденсация

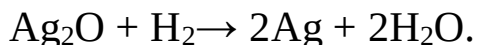
Метод окисления. В результате реакции окисления может быть получен коллоидный раствор, например



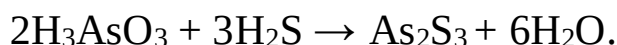
Образующиеся атомы нейтральной серы затем самопроизвольно конденсируются в коллоидные частицы серы.

Реакция восстановления. На реакции восстановления основан один из наиболее распространенных химических методов получения коллоидных растворов металлов. В качестве восстановителей обычно используются вещества, обладающие восстанавливающими свойствами, как, например, газообразный водород, формалин, танин.

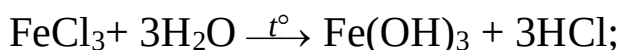
Например, реакции получения золя серебра восстановлением оксида:



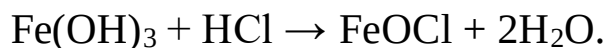
Реакция обмена. В результате реакции обмена образуется новое малорастворимое вещество, способное сохраняться в высокодисперсном состоянии при наличии ряда соответствующих благоприятных условий (концентрация реагирующих веществ, примеси и др.). Примером может служить получение золя сернистого мышьяка:



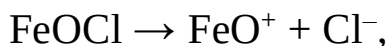
Реакция гидролиза. Гидролизом широко пользуются при получении зелей из солей, если в результате реакции гидролиза образуются плохо растворимые вещества. Так, например, нерастворимый гидроксид железа получается при гидролизе хлорного железа при температуре 373 К по уравнению:



Частично образующийся на поверхности его частиц оксид – хлорид железа



диссоциирует на ионы



которые образуют двойной электрический слой вокруг частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и удерживают их во взвешенном состоянии.

Физическая конденсация

Метод замены растворителя. Метод основан на выделении растворенного вещества из раствора в виде высокодисперсной нерастворимой фазы путем замены растворителя. Молекулы растворенного вещества, находящегося в состоянии молекулярной дисперсности в одном растворителе, попадая в условия плохой растворимости при замене растворителя, начинают конденсироваться в более крупные коллоидные частицы. Данным методом

можно приготовить золи серы, канифоли, мастики при вливании спиртовых растворов этих веществ в воду.

Диспергационные методы получения дисперсных систем

Диспергированием называют тонкое измельчение твердых материалов или жидкостей и распределение их частиц в жидкой или газообразной среде, в результате чего образуются порошки, суспензии, эмульсии, аэрозоли.

Механические методы. Для дробления веществ в лабораториях и на производствах применяются устройства, работающие по принципу ударного размельчения и растирания, диспергируемых материалов; к таким устройствам относятся шаровые и коллоидные мельницы.

В фармацевтическом производстве, где измельчению подвергаются главным образом растительные сырьевые материалы, используют траво- и корнерезки, машины с дисковыми пилами. После ряда стадий дробления получают порошки с размером частиц около 10^{-4} м.

Ультразвуковой метод. Ультразвуковые волны с частотой от 20 кГц до 1 МГц получают с помощью пьезоэлектрического излучателя. Диспергирующее действие ультразвука связано с тем, что при прохождении звуковой волны в жидкости происходят локальные быстро сменяющиеся сжатия и растяжения, которые создают разрывающее усилие и приводят к диспергированию взвешенных частиц. Решающую роль в этом методе играет явление кавитации; при чередовании сжатий и разрежений в жидкости непрерывно образуются и снова спадаются (захлопываются) пустоты (полости). При схлопывании полостей локально развиваются очень высокие давления. Это вызывает сильные механические разрушающие усилия, способные диспергировать не только жидкости, но и твердые частицы. Таким путем получают высокодисперсные эмульсии и суспензии, в том числе пригодные для внутривенного введения. Кроме того, при действии ультразвука на коллоидные растворы, эмульсии, суспензии происходит их стерилизация, так как кавитация вызывает разрушение тел микроорганизмов и их спор.

Метод пептизации. Пептизация – это процесс перехода вещества из геля в золь под влиянием пептизаторов, то есть диспергирующих средств.

Фактически пептизация – это не диспергирование, а дезагрегация имеющихся частиц. Различают три способа пептизации: 1) адсорбционная пептизация; 2) диссолюционная (или химическая) пептизация; 3) промывание осадка растворителем (дисперсионной средой).

Пептизаторами служат, главным образом, электролиты, которые способствуют дезагрегации осадков. Примером пептизации может быть получение золя гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при действии на его осадок небольшим количеством раствора FeCl_3 , взятом в качестве пептизатора, или получение золя берлинской лазури пептизацией его осадка раствором щавелевой кислоты.

Метод самопроизвольного диспергирования. Этот метод может быть использован для получения растворов высокомолекулярных веществ из твердых полимеров диспергированием их в соответствующих растворителях, как, например, при растворении в воде крахмала, гуммиарабика, желатина, сухого белка, агар-агара.

Метод самопроизвольного диспергирования твердого вещества в жидкой среде приводит к образованию двухфазной устойчивой коллоидной системы. Самодиспергирование совершается без внешних механических воздействий на этот процесс; так, например, некоторые масла могут самопроизвольно эмульгироваться в воде при наличии в среде стабилизатора (15 – 35% натриевого мыла).

Электрический метод. Метод получения коллоидных растворов при помощи электричества, который предложен Бредигом (1898), можно использовать главным образом, для приготовления гидрозолей благородных металлов. Этот метод основан на получении электрической дуги между электродами, состоящими из диспергируемого металла (серебра, золота). Под воздействием высокой температуры происходит испарение материала электродов в дисперсионной водной среде. Затем пары металла конденсируются в коллоидные частицы, образуя соответствующий золь. Процесс проводят при охлаждении.

Диспергирование характеризуется степенью раздробленности, или *степенью диспергирования*. Она определяется отношением размеров исходного продукта и частиц дисперсной фазы полученной системы:

$$\alpha_{\text{лин}} = \frac{d_{\text{н}}}{d_{\text{к}}}, \quad (6)$$

где $d_{\text{н}}$, $d_{\text{к}}$ – диаметр частиц до и после диспергирования, или отношением площадей частиц

$$\alpha_{\text{пов}} = \frac{S_{\text{н}}}{S_{\text{к}}}, \quad (7)$$

где $S_{\text{н}}$, $S_{\text{к}}$ – площадь поверхности частиц до и после диспергирования, или отношением их объемов

$$\alpha_{\text{об}} = \frac{V_{\text{н}}}{V_{\text{к}}}, \quad (8)$$

где $V_{\text{н}}$, $V_{\text{к}}$ – объем частиц до и после диспергирования.

Степень диспергирования может выражаться в единицах размера (6), площади поверхности (7) или объема (8) частиц дисперсной фазы.

Согласно представлениям П.А. Ребиндера, работа A , необходимая для диспергирования твердого тела или жидкости, затрачивается на деформирование тела $A_{\text{д}}$ и на образование новой поверхности раздела фаз $A_{\text{п}}$, которая измеряется работой адгезии.

Методы очистки дисперсных систем

Очистку дисперсных систем можно проводить либо методом диализа, либо ультрафильтрацией.

Диализ заключается очистке коллоидных систем от ионов и молекул низкомолекулярных веществ в результате их диффузии в чистый растворитель с помощью полупроницаемой перегородки (мембраны), через которую не проходят коллоидные частицы. Периодически или непрерывно сменяя растворитель в приборе для диализа – диализаторе (рис. 2), можно практически полно-

стью удалить из дисперсных систем примеси электролитов и низкомолекулярных неэлектролитов.

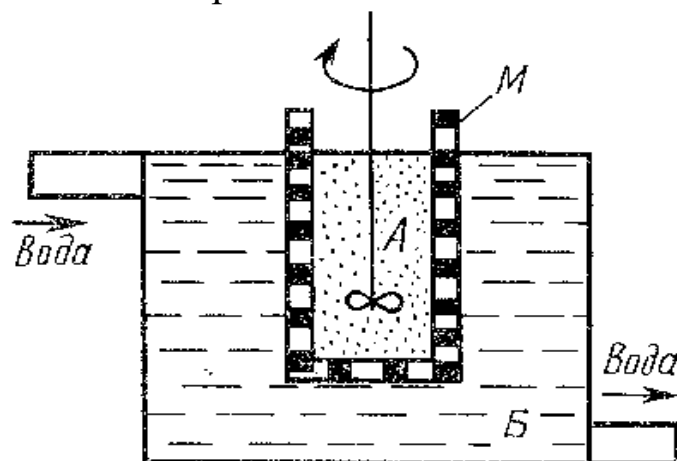


Рис. 2. Схема диализатора:

A – дисперсная система; *Б* – растворитель (вода); *М* – мембрана

Недостатком метода является большая длительность процесса очистки (недели, месяцы).

Электродиализ – это процесс очистки золя или раствора от низкомолекулярных электролитов в условиях наложения постоянного электрического поля, под действием которого катионы и анионы приобретают направленное движение к электродам. Прибор для его осуществления называют электродиализатором (рис. 3).

Простейший электродиализатор представляет собой сосуд, разделенный двумя мембранами на три камеры. В среднюю камеру наливают золь, который необходимо очистить, а в две боковые камер наливают среду. В катодную и анодную камеры ионы проходят сквозь поры в мембранах под действием приложенного электрического напряжения.

Первоначально для электродиализа использовали те же мембраны, что и для диализа, то есть коллодий, целлофан. Для ускорения очистки мембраны часто изготавливают из ионообменников (рис. 4).

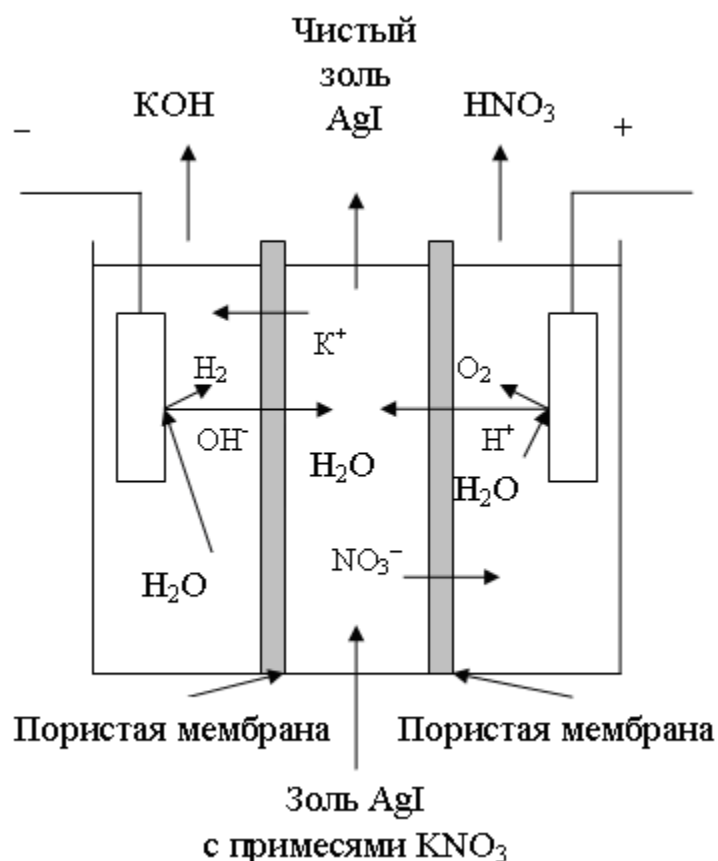


Рис. 3. Схема электродиализатора с пористыми мембранами

К преимуществам ионообменных мембран следует отнести высокую селективность, то есть избирательность к переносу катиона или аниона при наложении электрического поля. В электродиализаторах обычно с одной стороны камеры устанавливают анионообменную мембрану, а с другой – катионообменную. В анионообменных мембранах в матрице смолы фиксированы катионные группы, например $\text{--}\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$, заряд которых нейтрализован зарядом подвижных анионов. В водных растворах подвижные анионы могут замещаться (OH^- на Cl^- или SO_4^{2-}). Электростатическое отталкивание препятствует внедрению в анионообменную мембрану катионов. По тем же причинам в катионообменные мембраны, содержащие фиксированные группы типа $\text{--}\text{SO}_3^{2-}$, COO^- , затруднено внедрение анионов.

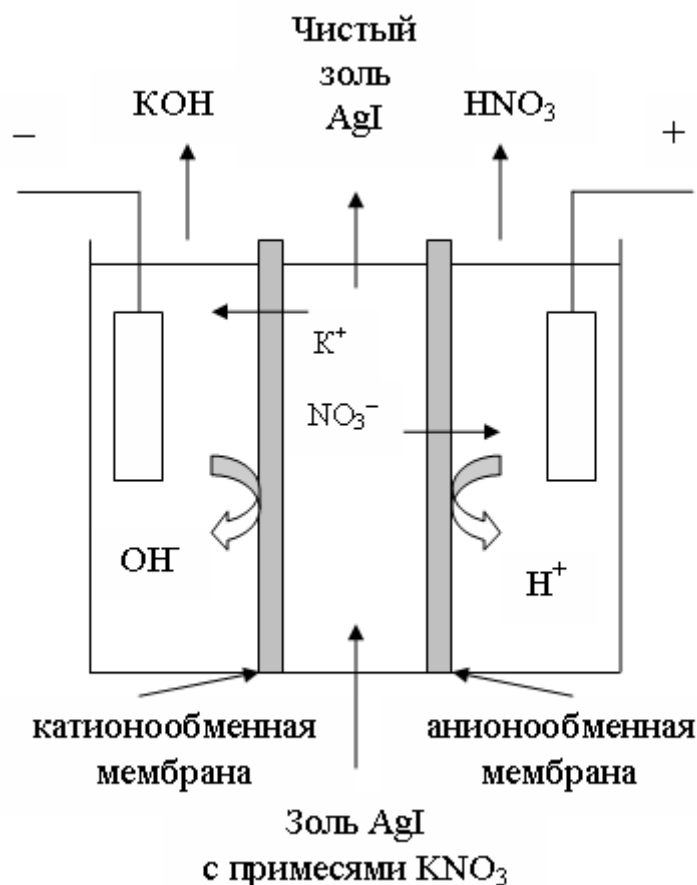


Рис. 4. Схема электродиализатора с ионообменными мембранами

Ультрафильтрация – фильтрование дисперсной системы через полупроницаемую мембрану, пропускающую дисперсионную среду с низкомолекулярными примесями и задерживающую частицы дисперсной фазы или макромолекулы. Для ускорения процесса ультрафильтрации ее проводят, создавая разность давления на мембране, понижая давление под мембраной (создавая разрежение, вакуумируя) или повышая давление над мембраной. Для предотвращения разрыва мембраны ее помещают на твердую пористую пластинку (рис. 5).

Ультрафильтрация позволяет быстрее очистить дисперсные систем от низкомолекулярных электролитов и неэлектролитов, чем это происходит при диализе. При ультрафильтрации достигают высокой степени очистки золь, периодически разбавляя последний водой.

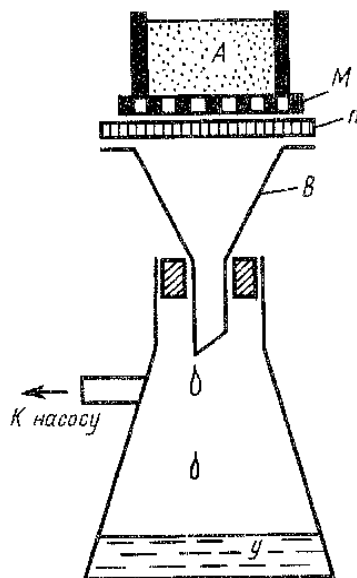


Рис. 5. Схема установки для ультрафильтрации:

A – дисперсная система; B – воронка;
 M – мембрана; Π – пластина с отверстиями; $У$ – ультрафильтрат

Примеры решения задач и упражнений

Определите линейную, поверхностную и объемную степени диспергирования при получении муки из зерна, считая, что размер частиц муки и зерна приведен к эквивалентному диаметру, равному 38 мкм и 2,27 мм соответственно.

Решение:

Используя формулы (6), (7) и (8), определим линейную, поверхностную и объемную степени диспергирования:

$$\alpha_{\text{лин}} = \frac{2,27 \cdot 10^3}{38} = 59,7;$$

$$\alpha_{\text{пов}} = \frac{(2,27 \cdot 10^3)^2}{38^2} = 3,518 \cdot 10^3;$$

$$\alpha_{\text{об}} = \frac{(2,27 \cdot 10^3)^3}{38^3} = 2,132 \cdot 10^5.$$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Определите линейную, поверхностную и объемную степени диспергирования при получении талька, полагая, что размер частиц талька и материала, из которого его производят, равен соответственно $3,0 \cdot 10^{-6}$ м и $5,0 \cdot 10^{-3}$ см соответственно.
(*Ответ:* 60; $3,6 \cdot 10^3$; $2,16 \cdot 10^6$)
2. Рассчитайте концентрацию силиката натрия, находящегося в растворенном состоянии в равновесии с частицами (удельная поверхность частиц $3,0 \cdot 10^5$ м²/кг) гидрозоль кремнезема при 298 К. Растворимость кремнезема в равновесии с макрофазой при этой же температуре составляет 0,015% (масс.). Плотность частиц SiO₂ 2,2 г/см³, поверхностное натяжение на границе кремнезема с раствором – 45 мДж/м².
(*Ответ:* 0,13 % масс.).

2.2. Молекулярно-кинетические и оптические свойства коллоидных систем

2.2.1. Броуновское движение, диффузия, осмотическое давление. Их взаимосвязь

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем, как и обычных растворов, обнаруживаются в таких явлениях, как броуновское движение, диффузия, осмотическое давление. Частицы ультрамикрорегетерогенных систем (золей, аэрозолей) участвуют в тепловом движении и подчиняются всем молекулярно-кинетическим законам, с помощью которых можно определить размер, массу и концентрацию частиц дисперсной фазы.

Броуновское движение проявляется в хаотическом и непрерывном движении частиц дисперсной фазы под действием ударов молекул растворителя (дисперсионной среды), находящихся в состоянии интенсивного молекулярно-теплового движения. Частицы дисперсной системы, испытывая с разных сторон многочисленные удары молекул жидкости, могут перемещаться поступательно в различных направлениях. Траектория движения таких частиц представляет собой ломаную линию (рис. 6).

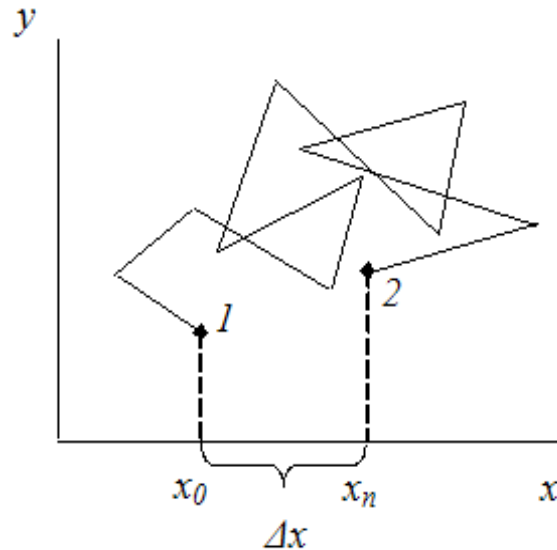


Рис. 6. Схема перемещения частицы при броуновском движении:

Δx – величина смещения от точки 1 до точки 2

В качестве характеристики движения принят *средний сдвиг частицы* $\overline{\Delta x}$ за время t , то есть отрезок прямой, соединяющий начальную точку движения (при $t = 0$) с положением частицы в момент t в плоскости горизонтальной проекции, наблюдаемой в микроскоп. Смещения одинаково вероятны как слева направо, так и в противоположном направлении.

Эйнштейном А. и Смолуховским М. было показано, что среднее значение квадрата смещения частицы для одномерного броуновского движения за время t равно:

$$\overline{\Delta x^2} = 2Dt, \quad (9)$$

где D – коэффициент диффузии.

Эйнштейн использовал для нахождения коэффициента трения уравнение Стокса, которое выводится следующим образом:

$$D = \frac{RT}{k_{\text{тр}}}, \quad (10)$$

$$k_{\text{тр}} = 6\pi\eta r N_A, \quad (11)$$

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}, \quad (12)$$

С помощью уравнения Эйнштейна можно определить размер частиц золь и молекулярную массу полимеров. Для этого надо лишь экспериментальным путем найти значение коэффициента диффузии D .

Поэтому уравнение (9) можно записать в следующем виде:

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{RT}{3\pi\eta r N_A} t, \quad (13)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; η – вязкость среды; r – радиус взвешенных частиц; N_A – постоянная Авогадро; t – время.

Из уравнения Эйнштейна – Смолуховского следует, что величина $\overline{\Delta x^2}$ обратно пропорциональна радиусу частицы r . Это означает, что чем крупнее частица, тем меньше величина ее смещения.

❖ *Диффузия* – это самопроизвольное перемещение частиц (молекул) в область с более низкой их концентрацией в результате теплового движения (или броуновского) движения.

Процесс диффузии идет самопроизвольно, поскольку он сопровождается увеличением энтропии системы. Равномерное распределение вещества в системе отвечает наиболее вероятному ее состоянию.

Диффузия может быть выражена уравнением *первого закона Фика* в дифференциальной форме:

$$j_{\text{дифф}} = -D \frac{dc}{dx}, \quad (14)$$

где dc/dx – градиент концентрации (знак минус указывает, что диффузия идет в сторону уменьшения концентрации), $j_{\text{дифф}}$ – диффузионный поток.

❖ *Осмотическим давлением* $p_{\text{осм}}$ называют избыточное внешнее давление, которое следует приложить к раствору, чтобы предотвратить осмотический перенос воды и восстановить одинаковый уровень раствора и растворителя, разделенных между собой полупроницаемой перегородкой.

Я. Вант-Гофф установил, что осмотическое давление зависит от внешних факторов:

$$p_{\text{осм}} = cRT, \quad (15)$$

где c – молярная концентрация вещества в растворе, моль/л; T – абсолютная температура, К; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); $p_{\text{осм}}$ – осмотическое давление, кПа.

Следовательно, осмотическое давление пропорционально числу частиц растворенного или диспергированного вещества в единице объема раствора и не зависит от природы и массы частиц.

Однако это уравнение в такой форме справедливо только для идеальных растворов.

Примеры решения задач и упражнений

1. Определите коэффициент диффузии D и среднеквадратичный сдвиг $\overline{\Delta x^2}$ частицы гидрозоля за время $\tau = 10$ с, если радиус частицы $r = 50$ нм, температура опыта 293 К, вязкость среды $\eta = 10^{-3}$ Па·с.

Решение:

Коэффициент диффузии D рассчитывается по уравнению Эйнштейна (12):

$$D = \frac{8,314 \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-9} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 4,29 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$$

Среднеквадратичный сдвиг частицы $\overline{\Delta x^2}$ за промежуток времени τ определяется по закону Эйнштейна – Смолуховского (13):

$$\overline{\Delta x^2} = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{2 \cdot 4,29 \cdot 10^{-12} \cdot 10} = 9,26 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 9,26 \text{ мкм}.$$

2. Вычислите радиус частиц золя AgI, если коэффициент диффузии частиц при температуре 298 К равен $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, а вязкость дисперсионной среды равна $1,0 \text{ мПа}\cdot\text{с}$.

Решение:

Из уравнения (12) найдем радиус частиц золя:

$$r = \frac{RT}{6\pi\eta DN_A} = \frac{8,314 \cdot 298}{6 \cdot 10^{-6} \cdot 3,14 \cdot 1,2 \cdot 10^{-13} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,819 \cdot 10^{-8} \text{ м}.$$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Среднеквадратичное значение проекции сдвига частицы гидрозоля SiO_2 за 3 с составляет 8 мкм. Определите радиус частицы, если вязкость дисперсионной среды равна $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ при 293 К.

(Ответ: $2 \cdot 10^{-8} \text{ м}$)

2. Определите величину среднеквадратичного смещения $\overline{\Delta x^2}$ для частиц гидрозоля за время 10 с, если радиус частиц 0,05 мкм, температура опыта 293 К, вязкость среды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

(Ответ: 9,26 мкм)

3. Осмотическое давление гидрозоля золота (форма частиц сферическая) с концентрацией 2 г/л при 293 К равно 3,74 Па. Рассчитайте коэффициент диффузии частиц гидрозоля при тех же условиях, если плотность золота $19,3 \text{ г/см}^3$, а вязкость дисперсионной среды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

(Ответ: $7,17 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$)

4. Коэффициент диффузии коллоидных частиц золота в воде при 298 К равен $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сут}$. Определите радиус и дисперсность частиц гидрозоля золота. Вязкость воды при 298 К равна $8,94 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

(Ответ: $7,8 \cdot 10^{-13} \text{ м}$; $6,4 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-1}$)

5. Определите частичную концентрацию золя Al_2O_3 , исходя из следующих данных: массовая концентрация 0,3 г/л, коэффициент диффузии сферических частиц золя $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сут}$, плотность Al_2O_3 4 г/см³, вязкость среды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, температура 293 К.

(Ответ: $2,25 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$)

6. Удельная поверхность сферических частиц гидрозоля кремнезема составляет: а) $1,1 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$; б) $1,1 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$; в) $1,1 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$. Плотность кремнезема 2,7 г/см³, вязкость дисперсионной среды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, температура 293 К. Определите среднее значение квадрата смещения частиц золя за время 4 с.

(Ответ: 4,12; 13,0 и 41,2 мкм)

7. Вычислить радиус частиц золя AgI, если коэффициент диффузии частиц при температуре 25°C равен $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, а вязкость дисперсионной среды равна 1,00 мПа·с.

(Ответ: $1,82 \cdot 10^{-9} \text{ м}$)

8. Удельная поверхность сферических частиц гидрозоля SiO_2 составляет $1,1 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$, плотность SiO_2 2,7 г/см³, вязкость дисперсионной среды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, температура 293 К. Определите среднее значение квадрата смещения $\overline{\Delta x^2}$ частиц золя за 4 с.

(Ответ: $1,7 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2$)

9. Определите коэффициент диффузии мицелл стеарата натрия в воде при 313 К и среднем радиусе мицелл $125 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Вязкость среды $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$, постоянная Больцмана $1,33 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$.

(Ответ: $2,8 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$)

10. Вычислите и сравните осмотическое давление двух монодисперсных гидрозолей золота одинаковой концентрации по массе, но различной дисперсности, если радиусы частиц в них равны $2,50 \cdot 10^{-8}$ и $5,0 \cdot 10^{-8} \text{ м}$.

(Ответ: 8)

11. Рассчитайте осмотическое давление 30%-ного гидрозоля SiO_2 при 293 К, если удельная поверхность частиц $S_{\text{уд}} = 2,7 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$. Плотность частиц гидрозоля $\rho = 2,2 \text{ г/см}^3$, плотность среды $\rho_0 = 1,15 \text{ г/см}^3$.

(Ответ: $1,37 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$)

12. Определите размеры частиц яичного альбумина, находящихся в воде при 293 К, если коэффициент диффузии частиц $D = 7,8 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, а вязкость воды равна $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

(Ответ: 2,75 нм)

2.2.2. Седиментация

Частицы веществ, находящихся во взвешенном состоянии в газообразной или жидкой среде, испытывают воздействие двух противоположно направленных сил. Это – силы тяжести, которые стремятся сконцентрировать частицы в нижних слоях, и силы диффузии, стремящиеся равномерно распределить дисперсную фазу в системе.

❖ *Седиментация* – процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием силы тяжести.

❖ *Обратная седиментация* – всплывание частиц (например, капель в эмульсиях)

Скорость оседания частиц не зависит от их природы, а определяется размером частиц, разностью плотностей частиц ρ и среды ρ_0 и вязкостью среды η . Скорость оседания шарообразных частиц с радиусом r можно рассчитать по закону Стокса:

$$v = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta}, \quad (16)$$

где g – ускорение силы тяжести.

Способность к седиментации часто выражают через константу седиментации, величина которой определяется как отношение скорости оседания v к ускорению свободного падения g :

$$S_{\text{сед}} = \frac{v}{g}, \quad (17)$$

Единицей *константы седиментации* является сведберг (1 Сб = 10^{-13} с) или просто секунда. Константа седиментации, как и скорость оседания, зависит от размеров частиц, их плотности и плотности среды, температуры.

Величина, обратная константе седиментации, является *мерой кинетической устойчивости дисперсной системы*:

$$\frac{1}{S_{\text{сед}}} = \frac{g}{v}, \quad (18)$$

Молекулярные смеси (газы, истинные растворы) обладают большой кинетической устойчивостью и, наоборот, грубодисперсные кинетически неустойчивы, так как скорости броуновского движения частиц слишком малы. Коллоидные системы занимают промежуточное положение.

Распределение частиц по высоте при установлении диффузионно-седиментационного равновесия описывается *гипсометрическим уравнением*:

$$\ln \frac{v_h}{v_0} = - \frac{Vg(\rho - \rho_0)h}{kT}, \quad (19)$$

где V – объем частицы, равный для сферических частиц $4/3\pi r^3$.

Примеры решения задач и упражнений

1. Определите радиус частиц гидрозоля золота, если после установления диффузионно-седиментационного равновесия при 293 К на расстоянии по высоте $h = 8,56$ см концентрация частиц изменяется в e раз. Плотность золота $\rho = 19,3$ г/см³, плотность воды $\rho_0 = 1,0$ г/см³.

Решение:

Согласно условию задачи $v_h = \frac{v_0}{e}$ и $\ln \frac{v_h}{v_0} = -1$. С учетом этого уравнение принимает вид:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3kT}{4\pi gh(\rho - \rho_0)}} =$$
$$= \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{4 \cdot 3,14 \cdot 9,81 \cdot 8,56 \cdot 10^{-2} \cdot (19,3 - 1) \cdot 10^3}} = 3,98 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 3,98 \text{ нм}.$$

2. Вычислить скорость оседания частиц аэрозоля хлорида аммония, имеющего сферические частицы с радиусом 10^{-7} м. Плотность дисперсной фазы равна $1,5 \cdot 10^3$ г/см³, вязкость воздуха – 10^{-5} Па·с, плотностью воздуха пренебречь.

Решение:

Скорость оседания сферических частиц можно рассчитать по закону Стокса (16):

$$v = \frac{2 \cdot 9,8 \cdot 1,5 \cdot 10^3 \cdot (10^{-7})^2}{9 \cdot 10^{-5}} = 3,26 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}.$$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Определить минимальный радиус дисперсной фазы в микстуре-суспензии CaCO₃, чтобы после взбалтывания частицы оседали в течение 1 часа на расстоянии не более 4 см, $\rho(\text{CaCO}_3) = 2,93$ г/см³, плотность и вязкость среды равны соответственно 1 г/см³ и $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Условно принять, что частицы имеют сферическую форму.

(Ответ: $5,1 \cdot 10^{-8}$ м)

2. Вычислить скорость оседания капли водяного тумана с радиусом $r = 2 \cdot 10^{-4}$ м. Вязкость воздуха $\eta = 1,7 \cdot 10^{-5}$ Па·с, $\rho(\text{воды}) = 1$ г/см³, плотностью воздуха пренебречь.

(Ответ: $5,12 \cdot 10^{-3}$ м/с)

3. Рассчитайте время, за которое сферические частицы стекла в воде оседают на расстояние 1 см, если дисперсность частиц составляет: а) $0,1 \text{ мкм}^{-1}$; б) 1 мкм^{-1} ; в) 10 мкм^{-1} . Плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды равны соответственно 2,4 и $1,0 \text{ г/см}^3$. Вязкость дисперсионной среды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

(Ответ: 131 с; 3,64 ч; 364 ч.)

4. Определите удельную поверхность порошка сульфата бария (в расчете на единицу массы), если частицы его оседают в водной среде на расстояние 0,226 м за 1350 с (предполагая, что частицы имеют сферическую форму). Плотность сульфата бария и воды равны соответственно 4,5 и 1 г/см^3 , вязкость воды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

(Ответ: $142 \text{ м}^2/\text{кг}$)

5. Вычислите эффективный радиус r частиц суспензии глины в воде, если известно, что скорость их оседания равна $4 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$, плотность глины $2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, вязкость воды $0,001 \text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$, плотность воды $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

(Ответ: $4,29 \cdot 10^{-6} \text{ м}$)

6. Определить степень дисперсности и радиус частиц микстуры-суспензии оксида магния, чтобы после взбалтывания частицы оседали в течение 2 часов на расстоянии не более 2 см. Плотность оксида магния равна $\rho(\text{MgO}) = 3,65 \text{ г/см}^3$, плотность и вязкость среды равны соответственно 1 г/см^3 и $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

(Ответ: $6,9 \cdot 10^{-7} \text{ м}$; $7,2 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$)

2.2.3. Рассеяние и поглощение света

Специфическим свойством коллоидных растворов является их способность рассеивать свет. Это обусловлено гетерогенностью коллоидных систем и размерами коллоидных частиц.

Рассеяние света в какой-либо степени свойственно любой среде. Но наиболее интенсивное светорассеяние происходит в условиях, когда луч света проходит через дисперсную систему, частицы которой имеют размеры меньше длины волны падающего света и удалены друг от друга на расстояния, значительно превосходящие длину волны. Сущность процесса светорассеяния со-

стоит в том, что световой луч, встречая на своем пути частицу, как бы огибает ее и несколько изменяет свое направление.

В коллоидных растворах светорассеяние проявляется в виде *опалесценции* – матового свечения, чаще всего голубоватых оттенков, которое можно наблюдать при боковом освещении золя на темном фоне. Причиной опалесценции является рассеяние света вследствие его дифракции в микронеоднородной среде коллоидного раствора.

Благодаря светорассеянию коллоидные растворы легко отличить от молекулярных и ионных растворов при помощи *эффекта Тиндаля* – образования светящегося конуса (рис. 7) при боковом освещении коллоидного раствора. Эффект Тиндаля наблюдается только в разбавленных золях, в густых концентрированных золях этот эффект не наблюдается.

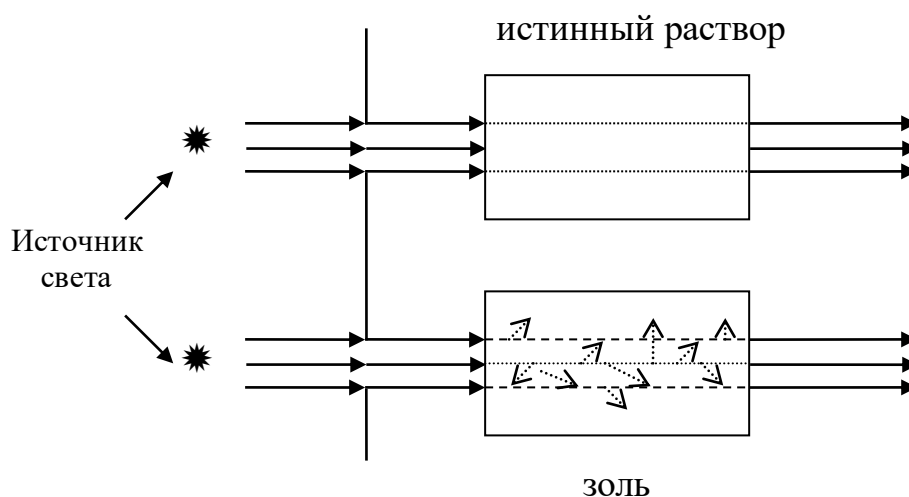


Рис. 7. Эффект Тиндаля

Согласно *закону Рэля* интенсивность рассеянного света I зависит от интенсивности I_0 и длины волны λ падающего света, объема частицы V и их концентрации c :

$$I = I_0 K \frac{cV}{\lambda^4}, \quad (20)$$

где K – константа, зависящая от соотношения коэффициентов преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Из этого выражения следует, что чем меньше длина волны падающего излучения, тем больше будет рассеяние. На способности зольей рассеивать свет основаны такие методы анализа, как нефелометрия и ультрамикроскопия, которые используют для определения концентрации частиц и их размеров в гетерогенных биологических средах.

Закон Рэлея можно выразить и другим уравнением:

$$I = k_0 \nu_m \frac{4\pi^3}{3\rho} I_0, \quad (21)$$

Интенсивность I_{Π} света, прошедшего через какую-то однородную среду – жидкость или раствор, всегда меньше интенсивности падающего света I_0 . Это объясняется явлением поглощения (абсорбции) света средой. Каждая среда в зависимости от своих физических и химических свойств избирательно поглощает определенную часть спектра падающего света. Установлено, что высокодисперсные золи также поглощают часть проходящего света и для них, как и для молекулярных растворов, справедлив закон Бугера – Ламберта – Бера. Однако в дисперсных системах возможны отклонения от этого закона, так как интенсивность проходящего света уменьшается не только в результате его поглощения, но и за счет рассеяния света частицами дисперсной фазы. Вследствие этого для окрашенных коллоидов в уравнение Бугера – Ламберта – Бера кроме коэффициента светопоглощения ε_{λ} вводят коэффициент светорассеяния A :

$$I_{\Pi} = I_0 e^{-(\varepsilon_{\lambda} + A)cl}. \quad (22)$$

Максимум поглощения может зависеть от дисперсности, а именно: чем меньше размер частиц золя, тем сильнее поглощаются более короткие волны. Поэтому золи одного и того же вещества, например, золота, имеют разную окраску при различной дисперсности: высокодисперсный золь золота поглощает синюю часть спектра и пропускает красную, поэтому окрашен в красный цвет; с увеличением размеров частиц золи золота начинают поглощать красную часть спектра и приобретают синюю окраску в проходящем свете. Белые золи не поглощают света. Окраска многих минералов, цветных стекол, драгоценных камней и самоцветов

тов, содержащих включения из высокодисперсных металлов, также связана с явлениями избирательного поглощения и рассеяния света. Так, рубин представляет собой золь Cr и Au в Al_2O_3 .

Примеры решения задач и упражнений

1. Как изменится интенсивность рассеянного света, если увеличить длину волны падающего на золь света в 2 раза при остальных равных условиях?

Решение:

Запишем уравнение Рэлея (20) для 1 и 2 случаев:

$$I_1 = I_0 K \frac{cV}{\lambda^4}; \quad I_2 = I_0 K \frac{cV}{(2\lambda)^4};$$

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\lambda^4}{(2\lambda)^4} = \left(\frac{1}{2}\right)^4 = \frac{1}{16}.$$

Интенсивность рассеянного света уменьшается в 16 раз.

2. Как изменится интенсивность рассеянного света при увеличении размера частиц с 20 до 80 нм, если концентрация и плотность материала частиц, а также интенсивность падающего света остались постоянными?

Решение:

Уравнение Рэлея (21) для частиц разного размера можно представить в виде:

$$I_1 = k_0 \nu_m \frac{4\pi r_1^3}{3\rho} I_0; \quad I_2 = k_0 \nu_m \frac{4\pi r_2^3}{3\rho} I_0;$$

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{20^3}{80^3} = 0,0156 \text{ или } \frac{I_2}{I_1} = 64.$$

Интенсивность рассеянного света увеличится в 64 раза.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Как изменится интенсивность рассеянного света, если радиус коллоидных частиц увеличивается в 2 раза?

(*Ответ:* увеличится в 8 раз)

2. Определите диаметр частиц аэрозоля, используя результат исследования методом поточной ультрамикроскопии: в объеме $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ мм}^3$ подсчитано 87 частиц аэрозоля. Концентрация аэрозоля $1 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^3$, плотность дисперсной фазы 2 г/см^3 , форма частиц сферическая.

(*Ответ:* 0,282 мкм)

3. Покажите, в каком случае и во сколько раз интенсивность рассеянного дисперсной системой света больше: при освещении синим светом ($\lambda_1 = 410 \text{ нм}$) или красным светом ($\lambda_2 = 630 \text{ нм}$). Светорассеяние происходит в соответствии с уравнением Рэлея, и интенсивности падающих монохроматических пучков света равны.

(*Ответ:* при синем свете интенсивность в 5,58 раз больше, чем при красном)

4. Золь гумуса освещается в одном случае светом с $\lambda = 4000 \text{ А}$, в другом – с $\lambda = 7000 \text{ А}$. Где интенсивность рассеянного света больше? Во сколько раз?

(*Ответ:* интенсивность снизится в 6,25 раза)

5. Как изменится интенсивность рассеянного света, если лекарственный сироп «Пертуссин», являющийся дисперсной системой, подвергнуть воздействию света длиной волны $\lambda_1 = 430 \text{ нм}$ и $\lambda_2 = 680 \text{ нм}$?

(*Ответ:* в первом случае интенсивность больше в 10 раз)

6. Сравните интенсивность светорассеяния санорина в красном ($\lambda = 700 \text{ нм}$) и в синем ($\lambda = 436 \text{ нм}$) свете. Сделайте вывод, какой свет лучше применять при нефелометрии.

(*Ответ:* интенсивность светорассеяния в синем свете больше в 6,6 раза)

2.3. Строение и электрический заряд коллоидных частиц. Электрокинетические явления

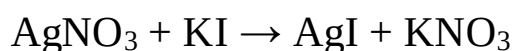
2.3.1. Строение и электрический заряд коллоидных частиц

Все электрокинетические явления основаны на наличии двойного электрического слоя на границе твердой и жидкой фаз.

Золи обязательно требуют присутствия специального *стабилизатора*. Ионы стабилизатора адсорбируются на частицах дисперсной фазы, образуя на их поверхности двойной электрический слой (ДЭС), и тем самым обеспечивают устойчивость дисперсной системы. Образовавшиеся при этом микроструктуры представляют собой мицеллы золя.

❖ *Мицеллой* лиофобной системы называется гетерогенная микросистема, которая состоит из микрокристалла дисперсной фазы, окруженного сольватированными ионами стабилизатора.

Рассмотрим образование мицеллы золя иодида серебра при взаимодействии разбавленных водных растворов нитрата серебра и иодида калия, взятого в избытке, который выполняет роль стабилизатора. Реакция протекает по уравнению:



Основу коллоидных частиц составляют микрокристаллы малорастворимого AgI, включающие в себя m «молекул» AgI. Эти кристаллы называют *агрегатами*. Если реакция протекает в присутствии избытка иодида калия, то на поверхности агрегата возникает отрицательно заряженный слой в результате избирательной адсорбции n ионов I^- . Ионы иода в таком случае являются *потенциалопределяющими* (сокращенно ПОИ). Агрегат вместе с *потенциалопределяющими* ионами является частицей твердой фазы и его называют *ядром*. Под действием электростатических сил к ядру притягивается n ионов противоположного знака — *противоионов*, компенсирующих заряд ядра. В данном случае эту

роль выполняют ионы K^+ , часть противоионов ($n - x$), наиболее близко расположенных к ядру, находится в слое жидкости, смачивающей поверхность твердого ядра. Эти ионы испытывают действие не только электростатических, но и ван-дер-ваальсовых сил ядра, поэтому прочно удерживаются около него и образуют так называемый *адсорбционный слой* противоионов. Остальные x противоионов, слабее связанных с ядром (только электростатически), под влиянием теплового движения располагаются в жидкой фазе диффузно, почему и носят название *диффузного слоя*. Все это образование вместе и является *мицеллой*. Мицеллы золей электронейтральны.

Структуру мицеллы можно изобразить схемой (рис. 8) и записать в виде формулы:

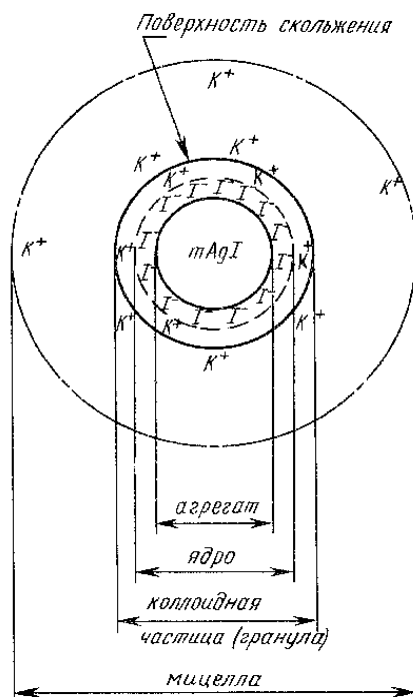


Рис. 8 Схема строения мицеллы золя иодида серебра с отрицательно заряженными частицами

Ядро вместе с адсорбционным слоем образуют собственно коллоидную частицу, или *гранулу*. В отличие от электронейтральной мицеллы коллоидная частица имеет заряд, в данном случае — отрицательный. Граница между коллоидной частицей и диффузным слоем носит название *границы (или поверхности) скольжения*. В формуле мицеллы этой границе соответствует фи-

гурная скобка между адсорбционным и диффузным слоями. Граница скольжения обозначает ту геометрическую поверхность, по которой происходит разделение («разрыв») мицеллы на коллоидную частицу и диффузный слой в случае ее перемещения относительно дисперсионной среды.

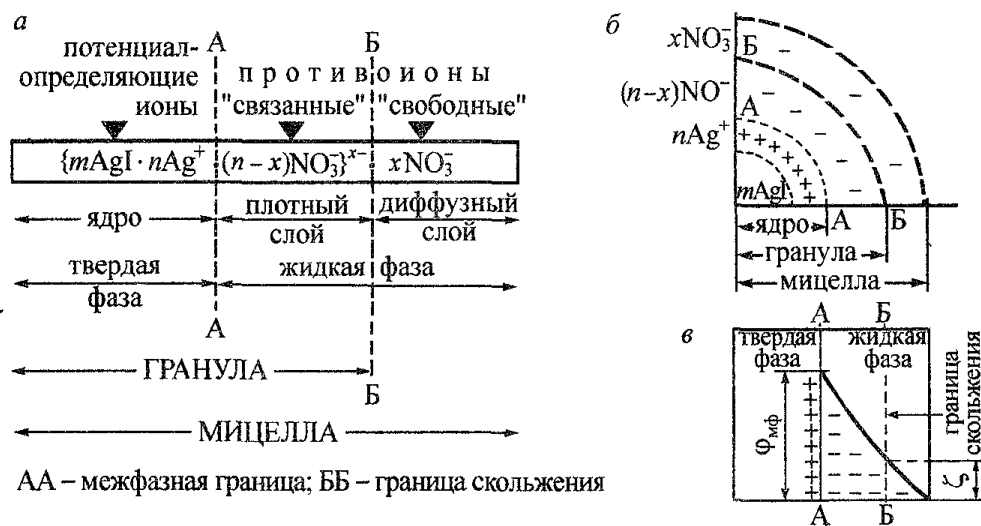


Рис. 9. Схемы строения мицеллы золя иодида серебра и ее двойного электрического слоя

Значение потенциала на границе скольжения ББ (рис. 10 и 11) между адсорбционным и диффузным слоями ДЭС мицеллы называется *электрокинетическим потенциалом* ξ .

Электрокинетический потенциал является характеристикой ДЭС: он определяет возможность и скорость относительного перемещения дисперсной фазы и дисперсионной среды, интенсивность электрокинетических явлений, устойчивость золь и разрушение дисперсных систем электролитами. Изменение ξ -потенциала зависит от свойств среды и наличия в ней противоионов. Добавление в дисперсионную среду одновалентных противоионов приводит к сжатию диффузного слоя и снижению ξ -потенциала. Добавление многовалентных катионов, например Fe^{3+} , может привести к адсорбции противоионов в сверхэквивалентных количествах. В этих условиях произойдет *перезарядка поверхности* (рис. 11, линия 2) и изменение знака ξ -потенциала: из отрицательного (рис. 10) он становится положительным (рис. 11).

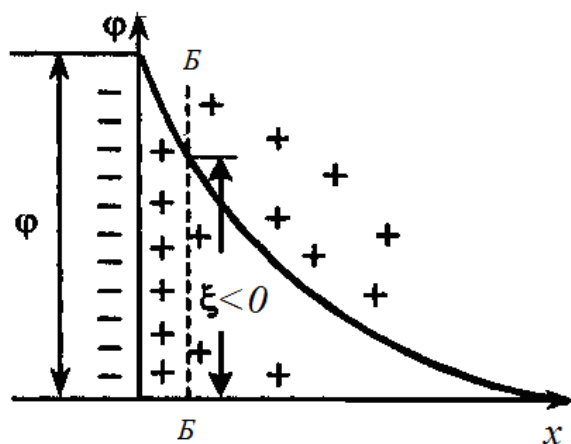


Рис. 10. Изменение ϕ -потенциала (ББ – граница скольжения)

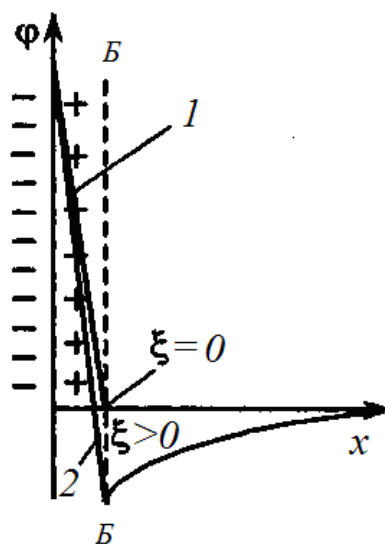


Рис. 11. Изоэлектрическая точка (ИЭТ) и перезарядка поверхности

Таким образом, значение ξ -потенциала могут быть отрицательными или положительными, а в определенных условиях он становится равным нулю.

Примеры решения задач и упражнений

Каково строение мицеллы золя иодида серебра, полученного добавлением 40 мл раствора нитрата серебра калия с концентрацией 0,004 моль/л к 30 мл раствора иодида калия с концентрацией 0,006 моль/л?

Решение:

Золь получен конденсационным методом по реакции обмена: $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{AgI} + \text{KNO}_3$.

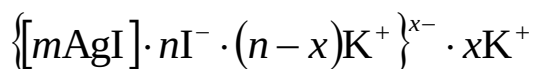
Для того, чтобы вместо осадка AgI образовался золь, необходимо условие: один из реагентов должен быть в избытке.

Рассчитаем количество ионов серебра и иода:

$$n(\text{Ag}^+) = cV = 40 \cdot 10^{-3} \cdot 0,004 = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль};$$

$$n(\text{I}^-) = cV = 30 \cdot 10^{-3} \cdot 0,006 = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль},$$

следовательно, KI находится в избытке. В этом случае мицелла имеет следующее строение:



Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Какое строение имеет мицелла золя йодида серебра, полученная добавлением 10 мл 1 М AgNO_3 к 60 мл 1 М раствора KI.

2. Золь AgI получен при добавлении 8 мл водного раствора KI концентрацией 0,05 моль/л к 10 мл водного раствора AgNO_3 концентрацией 0,02 моль/л. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя.

2.3.2. Природа электрокинетических явлений

К электрокинетическим явлениям относят эффекты, связанные либо с относительным движением двух фаз под действием постоянного электрического поля, либо с возникновением разности потенциалов при относительном смещении двух фаз, на границе между которыми существует двойной электрический слой.

Электрокинетические явления основаны на взаимосвязи между электрическими и кинетическими свойствами дисперсных систем. Эти явления подразделяют на две группы: прямые и обратные. К *прямым* относят те электрокинетические явления, которые возникают под действием внешнего электрического поля (электрофорез и электроосмос). *Обратными* называют электро-

кинетические явления, в которых при механическом перемещении одной фазы относительно другой возникает электрический потенциал (потенциал течения и потенциал седиментации).

Электрокинетические явления были открыты профессором Московского университета Ф.Ф. Рейссом в 1806 г. при исследовании электролиза воды. Он обнаружил, что если во влажную глину погрузить две стеклянные трубки, заполнить их водой и поместить в них электроды, то при пропускании постоянного электрического тока происходит движение частичек глины к одному из электродов (рис. 12).

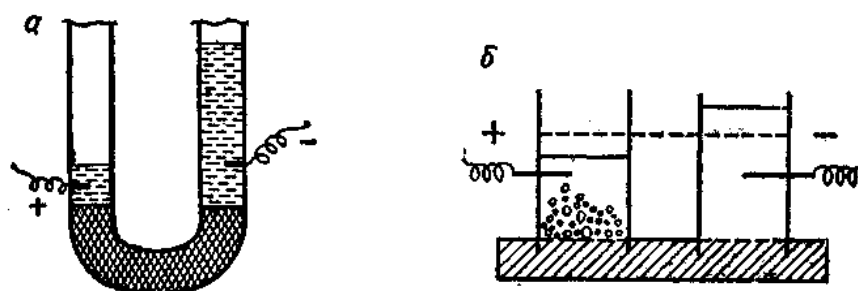


Рис. 12. Схематическое изображение опытов Рейсса по электроосмосу (а) и электрофорезу (б)

Это явление перемещения частиц дисперсной фазы в постоянном электрическом поле было названо *электрофорезом*.

❖ *Электрофорез* – направленное движение заряженных частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием электрического тока

Для скорости электрофореза получено уравнение:

$$u_{\text{эф}} = \frac{\zeta \varepsilon \varepsilon_0 E}{\eta}, \quad (23)$$

где ζ – электрокинетический потенциал, ε – электрическая постоянная, ε_0 – диэлектрическая проницаемость среды, η – вязкость раствора.

Электрофорез можно наблюдать в седиментационно устойчивых дисперсных системах. Диффузная часть ДЭС, слабо связанная с частицей, движется в одну сторону, а дисперсная части-

ца, которая несет на себе противоположный заряд, — в другую сторону. При электрофорезе можно непосредственно измерять скорость движения частиц. Электрофорез удобно наблюдать с помощью прибора, изображенного на рисунке 13.

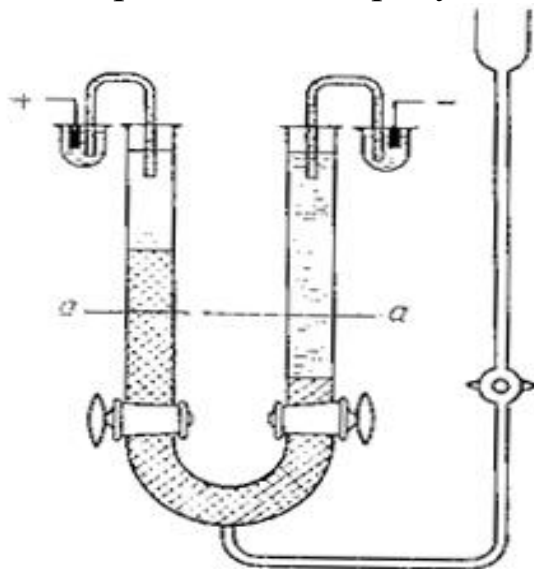


Рис. 13. Прибор для наблюдения электрофореза

Прибор представляет собой U-образную трубку, в колена которой вставлены электроды. Трубку заполняют до уровня $a - a$ исследуемым золем, на поверхность которого наливают контактную жидкость, имеющую одинаковую с золем электропроводность, и на электроды подают напряжение. Через определенные промежутки времени отмечают уровень золя в обоих коленах трубки. Скорость перемещения частиц дисперсной фазы определяется значением ζ — потенциала на частицах твердой фазы. Отношение скорости движения дисперсной фазы к напряженности электрического поля u/E при электрофорезе называют *электрофоретической подвижностью*:

Релаксационный эффект проявляется в нарушении симметрии диффузного слоя вокруг частицы при относительном движении фаз в противоположные стороны. Возникает внутреннее электрическое поле (диполь), направленное против внешнего поля (рис. 14). Для восстановления равновесного состояния системы требуется некоторое время, называемое временем релаксации. Время релаксации достаточно велико, и система не успевает прийти в равновесие, в связи с чем эффективная напряженность

электрического поля E уменьшается, а, следовательно, определяемое экспериментально значение $u_{эф}$ и расчетное значение ζ – потенциала получаются заниженными.

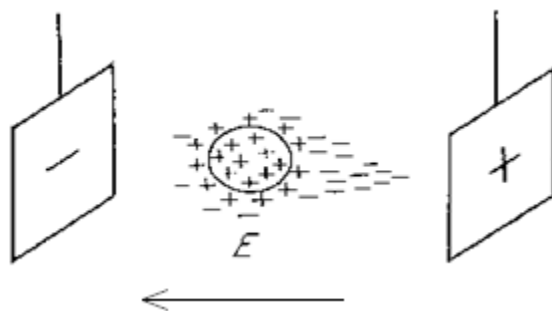


Рис. 14. Схема, иллюстрирующая релаксационный эффект при электрофорезе

Электрофоретическое торможение обусловлено сопротивлением движению частицы обратным потоком противоионов, который увлекает за собой жидкость. Вследствие этого электрофоретическая скорость уменьшается.

Электрофорез применяют для очистки различных фармацевтических препаратов, установления степени чистоты по электрофоретической однородности ряда антибиотиков, витаминов и других веществ. Электрофорез (ионофорез) является одним из методов введения лечебных препаратов в организм человека. Широкое применение как аналитический и препаративный метод разделения и выделения различных лекарственных веществ и биологически активных соединений нашел электрофорез на бумаге, а также в агаровом или крахмальном геле. Эти методы применяют также при диагностике ряда заболеваний путем сравнения фракционного состава (по числу и интенсивности зон на электрофореграмме) нормальных и патологических биологических жидкостей.

В другом опыте Рейса средняя часть U-образной трубки, содержащей воду, была заполнена толченым кварцем, в каждое колено трубки помещен электрод и пропущен электрический ток. Через некоторое время в колене, где находился отрицательный электрод, наблюдалось поднятие уровня воды, в другом – опускание. После выключения электрического тока уровни воды в коленах трубки уравнивались. Это явление перемещения дисперси-

онной среды относительно неподвижной дисперсионной фазы в постоянном электрическом поле названо *электроосмосом*.

❖ *Электроосмос* – направленное движение дисперсионной среды (жидкости) в капиллярной системе под действием электрического тока

Электроосмос удобно изучать с помощью прибора, схематически показанном на рисунке 15. Прибор представляет собой U-образную трубку, в одно колено которой впаян капилляр 1 для точного определения количества протекающей жидкости, в другом – между электродами располагается пористое тело 2 (мембрана) из силикагеля, глинозема и других материалов.

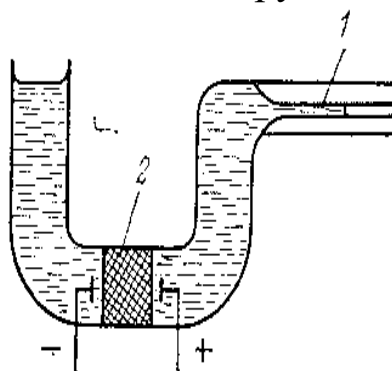


Рис. 15. Прибор для наблюдения электроосмоса:
1 – капилляр; 2 – мембрана

В прибор наливают воду или водный раствор и отмечают уровень жидкости в капилляре. Если к электродам приложить разность потенциалов, то противоионы диффузного слоя, слабо связанные с поверхностью твердой фазы (мембрана), будут перемещаться к соответствующему электроду и благодаря молекулярному трению увлекать за собой дисперсионную среду (водный раствор). Таким образом, качественное изучение электроосмоса позволяет однозначно определить знак ζ – потенциала, а количественные измерения – установить зависимость между скоростью переноса жидкости и ζ – потенциалом.

Выражение для линейной скорости жидкости относительно мембраны:

$$u_0 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon E \xi}{\eta}, \quad (24)$$

где ξ – электрокинетический потенциал, E – напряженность электрического поля; ε – электрическая постоянная, ε_0 – диэлектрическая проницаемость среды, η – вязкость раствора.

Это уравнение носит название *уравнения Гельмгольца – Смолуховского* для электроосмоса.

Скорость движения дисперсионной среды, отнесенная к единице напряженности электрического поля, называется *электроосмотической подвижностью*:

$$u_{\infty} = \frac{u_0}{E} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \xi}{\eta}, \quad (25)$$

Также для расчета электрокинетического потенциала можно применять уравнение Эйнштейна – Смолуховского для электроосмоса:

$$\xi = \frac{\eta v \kappa}{\varepsilon \varepsilon_0 I}, \quad (26)$$

где v – скорость электроосмоса, κ – удельная электрическая проводимость, I – сила тока.

Метод электроосмоса имеет большое практическое применение в процессах обезвоживания и сушки многих пористых материалов или весьма концентрированных коллоидных систем.

Примеры решения задач и упражнений

1. Вычислите скорость электрофореза частиц гидрозоля платины при градиенте внешнего поля 1200 В/м, если электрокинетический потенциал их равен 0,04 В, диэлектрическая проницаемость среды 81, вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Решение:

Скорость электрофореза определяется по формуле (23):

$$u_{\text{эф}} = \frac{u}{E} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \xi}{\eta} = \frac{0,04 \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 1200}{1 \cdot 10^{-3}} = 3,44 \cdot 10^{-5} \text{ м/с.}$$

2. Рассчитайте электрокинетический потенциал поверхности кварца при изучении электроосмоса через кварцевую мембрану: сила тока $2 \cdot 10^{-3}$ А, объемная скорость раствора KCl, переносимого через мембрану, 0,02 мл/с, удельная электрическая проводимость раствора $1,2 \cdot 10^{-2}$ См/м, вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 80,1.

Решение:

Согласно уравнению Эйнштейна – Смолуховского (26), электрокинетический потенциал поверхности кварца равен:

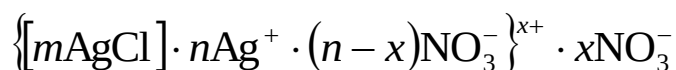
$$\xi = \frac{10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-8} \cdot 1,2 \cdot 10^{-2}}{80,1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 2 \cdot 10^{-3}} = 1,69 \text{ В.}$$

3. При электрофорезе частицы золя хлорида серебра, полученного смешиванием равных объемов раствора нитрата серебра с концентрацией 0,005 моль/л и хлорида натрия, перемещаются к катоду. В каком диапазоне находилось значение концентрации раствора хлорида натрия?

Решение:

Из анализа результатов электрофореза можно сделать вывод, что гранула мицеллы заряжена положительно.

Формула мицеллы с положительным зарядом гранулы имеет вид:



Чтобы образовалась мицелла подобного строения, хлорид натрия должен быть в недостатке. Так как объемы смешиваемых растворов одинаковы, то концентрация NaCl должна быть меньше концентрации AgNO₃, т.е. меньше 0,005 М.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Определите электрокинетический потенциал суспензии кварца в воде. При электрофорезе частицы перемещаются к аноду; смещение границы составило $7 \cdot 10^{-3}$ м за 200 с, $E = 12 \cdot 10^2$ В/м, $\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².
(Ответ: 41 мВ)

2. Электрокинетический потенциал частиц гидрозоля, найденный методом электрофореза, равен 50 мВ. Градиент потенциала 6 В/см. Диэлектрическая постоянная воды 81, ее вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Вычислите электрофоретическую скорость частиц золя.
(Ответ: $2,15 \cdot 10^{-5}$ м/с)

3. Рассчитать электрофоретическую подвижность частиц карбоната стронция в воде, если электрокинетический потенциал, рассчитанный по скорости электрофореза, равен $50 \cdot 10^{-3}$ В; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $E = 4 \cdot 10^2$ В/м; $\varepsilon = 81$; $r = 2 \cdot 10^{-8}$ м; $k = 1,5 \cdot 10^8$ м⁻¹.
(Ответ: $1,43 \cdot 10^{-5}$ м/с)

4. Какой объем 0,002 М раствора BaCl₂ надо добавить к 0,03 л 0,0006 М Al₂(SO₄)₃, чтобы получить положительно заряженные частицы золя сульфата бария. Напишите формулу мицеллы золя BaSO₄.
(Ответ: более 9 мл)

5. Золь кремниевой кислоты H₂SiO₃ был получен при взаимодействии растворов K₂SiO₃ и HCl. Напишите формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов был в избытке, если противоионы в электрическом поле движутся к катоду.
(Ответ: более 9 мл)

6. Вычислите ξ – потенциал и электрофоретическую подвижность $u_{эф}$ частиц оксида железа по имеющимся экспериментальным данным: скорость электроосмоса через мембрану равна $2 \cdot 10^{-10}$ м³/с, $\kappa = 1,2 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹, $E = 1 \cdot 10^2$ В/м, $I = 1,6 \cdot 10^{-2}$ А, $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.
(Ответ: 2,6 мВ; $1,242 \cdot 10^{-9}$ м²/(В·с))

7. Рассчитать скорость электроосмоса для коллоидного раствора BaSO₄ через кварцевую мембрану, если известно, что ξ –

потенциал, рассчитанный по скорости электрофореза частиц дисперсной фазы равен $45 \cdot 10^{-3}$ В, $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, $E = 2 \cdot 10^2$ В/м, $I = 2 \cdot 10^{-2}$ А, $\kappa = 2 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹.

(Ответ: $6,45 \cdot 10^{-3}$ м/с)

8. Вычислить ξ – потенциал золя AgI. Процесс электроосмоса характеризовался следующими данными: сила тока $I = 4 \cdot 10^{-2}$ А, время переноса $1,5 \cdot 10^{-8}$ м³ раствора $\tau = 13,8$ с, удельная электропроводность среды $\kappa = 1,9 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹, вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², абсолютная диэлектрическая проницаемость.

(Ответ: $9 \cdot 10^{-3}$ В)

2.4. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

2.4.1. Кинетическая и термодинамическая устойчивость коллоидных систем

Почти все известные в настоящее время лекарственные формы изготавливают с использованием вспомогательных дополнительных веществ. При использовании вспомогательных веществ можно регулировать фармакодинамику лекарственных веществ (совокупность эффектов, вызываемых лекарственным веществом) и их фармакокинетику (изменение во времени концентрации лекарственных веществ в биологических жидкостях, органах и тканях). Вспомогательные вещества влияют не только на терапевтическую эффективность лекарственного вещества, но и на физико-химические характеристики лекарственных форм в процессе их изготовления и хранения. Добавление различных стабилизирующих веществ обеспечивает высокую эффективность лекарственных препаратов в течение длительного времени, предотвращают седиментацию, коагуляцию, коалесценцию, агрегацию и конденсацию. Например, 10% раствор крахмала используют в качестве стабилизатора суспензий и эмульсий, эмульгатор Т-2 (смесь полных и неполных эфиров стеариновой кислоты и ди- или триглицерина) используют для стабилизации эмульсии бензилбензоата, эмульсионных линиментов и мазей, входит в со-

став суппозиторных основ (суппорин М, твердый жир тип В), кислота альгиновая представляет собой ВМС из морских водорослей (ламинарий) и широко используется в составе различных фармацевтических препаратов в качестве разрыхляющих, эмульгирующих, пленкообразующих вспомогательных веществ.

Биологические жидкости живого организма, такие как кровь, плазма, лимфа, спинномозговая жидкость, моча, представляют собой коллоидные системы. О состоянии организма можно судить по многочисленным показателям этих жидкостей, и, прежде всего крови. Наличие патологических процессов сопровождается изменением количества форменных элементов крови (эритроцитов, лейкоцитов), скорости оседания эритроцитов (СОЭ), свертываемости крови. Все эти свойства связаны с устойчивостью биологических жидкостей, поэтому изучение устойчивости коллоидных растворов и факторов, влияющих на нее, очень важно.

Под *устойчивостью дисперсных систем* понимают постоянство их свойств во времени и в первую очередь дисперсности, распределения по объему частиц дисперсной фазы и межчастичного взаимодействия.

Н.П. Песков (1920) ввел понятие о двух видах устойчивости дисперсных систем: седиментационной (кинетической) и агрегативной (термодинамической).

- ❖ *Седиментационная устойчивость* характеризует способность частиц дисперсной фазы находиться во взвешенном состоянии и не оседать под действием сил тяжести.

Основными условиями этой устойчивости являются высокая дисперсность и участие частиц дисперсной фазы в броуновском движении.

- ❖ *Агрегативная устойчивость* характеризует способность частиц дисперсной фазы противодействовать их слипанию между собой и тем самым сохранять неизменными свои размеры.

Факторы агрегативной устойчивости дисперсных систем подразделяют на термодинамические и кинетические.

К *термодинамическим факторам* относятся следующие:

- 1) электростатический – обусловлен силами электростатического отталкивания;
- 2) адсорбционно-сольватный – данный барьер окружает частицу и препятствует ее сближению с другими частицами.
- 3) энтропийный – является дополнительным к двум первым факторам, проявляется, когда частицы сближаются друг с другом на такие расстояния, при которых адсорбированные на них вещества начинают задевать друг друга углеводородными цепями, находящимися в состоянии микроброуновского движения.

Кинетической (седиментационной) устойчивостью называется устойчивость дисперсной фазы по отношению к силе тяжести. К *кинетическим факторам* устойчивости относятся:

- 1) структурно-механический – связан с образованием на поверхности частиц защитных слоев (пленок), обладающих упругостью и механической прочностью, стойких к разрушению;
- 2) гидродинамический – снижает скорость агрегации.

В реальных системах агрегативная устойчивость обычно обуславливается одновременным действием нескольких факторов.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Чем определяется агрегативная устойчивость лиофобных коллоидов, чем она отличается от кинетической устойчивости?

2. Почему при длительном отмывании многих осадков (сульфидов тяжелых металлов, гидроксидов металлов) они начинают проходить через фильтр?

3. Какие виды устойчивости характерны для гидрофобных золей? Какими факторами обусловлены различные виды устойчивости?

2.4.2. Гелеобразование (желатинирование)

В свобододисперсной системе при определенных условиях вследствие взаимодействия частиц дисперсной фазы происходит их агрегация с возникновением сплошной пространственной сетки, в которую заключена дисперсионная среда (рис. 16). В этом случае возникает связнодисперсная система, которую называют – гель (от лат. *gelo* – застываю).

❖ *Гель* – связнодисперсная система, содержащая сплошную пространственную сетку из частиц дисперсной фазы, в ячейках которой заключен растворитель.

Гелеобразование происходит в процессе перехода золя в гель и обусловлено возникновением пространственной структуры (рис. 16, 17, 18).

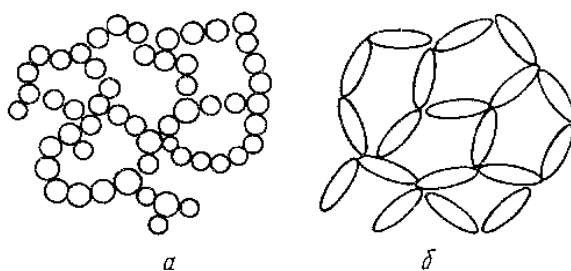


Рис. 16. Схемы строения пространственной сетки геля:
а – из сферических частиц; б – из удлиненных частиц

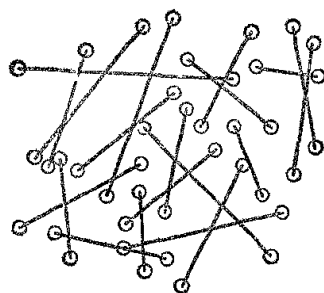


Рис. 17. Образование внутренних структур в студне

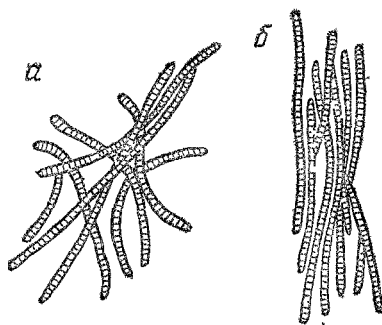


Рис. 18. Схема структуры геля желатины:
a – в обычном состоянии; *б* – при растяжении

Гели отличаются как от компактных коагулятов или твердых полимеров, так и от разбавленных растворов, в которых каждая коллоидная частица или макромолекула являются кинетически индивидуальными частицами. Занимая промежуточное положение между растворами и твердыми полимерами, гели обладают и своеобразными свойствами. В зависимости от природы образующих их веществ различают гели, построенные из жестких частиц, или хрупкие гели, и гели, образованные гибкими макромолекулами, или эластичные гели (студни).

Хрупкие гели образуются коллоидными частицами SiO_2 , Fe_2O_3 , бензопурпурина, типичный их представитель – гель кремнекислоты.

Из-за жесткости частиц и каркаса хрупкого геля его объем при высушивании или оводнении мало изменяется, поэтому хрупкие гели называют ненабухающими. Хрупкие гели имеют гетерогенную (двухфазную) структуру с множеством узких жестких капилляров. Хрупкие гели при слабых силах взаимного сцепления разрушаются при небольшом механическом воздействии, но могут легко восстанавливаться после прекращения воздействия, такое свойство называется *тиксотропией*.

Эластичные гели (студни) образуются макромолекулами желатина, агара, каучука. Они отличаются от хрупких гелей. Студни – однофазные системы, они легко изменяют свой объем при поглощении или отдаче растворителя и сохраняют эластичность при высушивании. Эластичные гели также называют набухающими гелями. Набухание студней является результатом сольватации и осмотического поглощения растворителя; неограни-

ченное набухание – лишь первая стадия растворителя; ограниченное набухание происходит при ограниченном смешении или наличии в полимере прочной пространной сетки.

Образование геля с участием водной среды характерно для всех биополимеров организма, так как их длинные цепи содержат много полярных групп и имеют большую молекулярную массу.

С одной стороны, гель можно рассматривать как коллоидный раствор ВМС, который под действием внешних факторов потерял свою текучесть, а с другой стороны – гель образуется в процессе ограниченного набухания. В основе всех переходов лежат два противоположных процесса: агрегация и дезагрегация макромолекул ВМС при участии растворителя.

Повышение концентрации коллоидного раствора увеличивает количество столкновений частиц при броуновском движении, что способствует структурообразованию и ускоряет процесс желатинирования.

Существенное значение для желатинирования имеет также природа вещества как гидрофобных зольей, так и растворов полимеров. Не все гидрофобные золи могут переходить в гели; так, например, золи благородных металлов (золота, платины, серебра) не способны застудневать, что объясняется своеобразным строением этих коллоидных частиц и низкой концентрацией их зольей. При застудневании разделения на фазы не происходит, так как растворитель вместе с дисперсной фазой составляет одно целое – гель или студень (рис. 19).

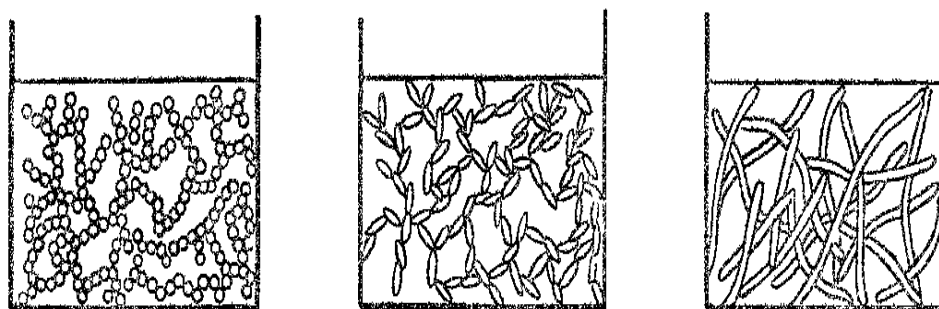


Рис. 19. Схема объединения частиц различной формы при желатинировании

Для каждого полимера существует *точка гелеобразования*, которая соответствует определенному пороговому значению

концентрации раствора данного полимера, ниже которого раствор не переходит в гель. Так, для водного раствора агар-агара (полисахарид) при комнатной температуре она равна 1,2%, а для желатина (белок) – 0,5%.

Гелями в клетках являются внешние слои цитоплазмы, а в организме – мозг, кожа, хрящи, глазное яблоко.

Свойства гелей

Большинство гелей проявляют эластичность, которая обусловлена конформационными изменениями фрагментов цепей между сшивками под действием внешней нагрузки. Кроме того, большое влияние на эластичность геля оказывает характер контакта частиц в узлах сетки. Если между макромолекулами или их ассоциатами возникает соприкосновение непосредственно, то это увеличивает жесткость геля, а если соприкосновение происходит через тончайшие прослойки растворителя, то эластичность геля повышается.

Резкое механическое воздействие на гель приводит к его разжижению этот процесс обратим, и в состоянии покоя получившийся раствор снова превращается в гель. В живых системах тиксотропия наблюдается, например, при сотрясении мозга и последующем восстановлении его исходных структур. Аналогичное явление имеет место после встряхивания кефира в бутылке.

Другим примечательным свойством гелей является синерезис (рис. 20).

- ❖ *Синерезис* – необратимый процесс старения геля, сопровождаемый упорядочением структуры с сохранением первоначальной формы, сжатием сетки и выделением из нее растворителя.

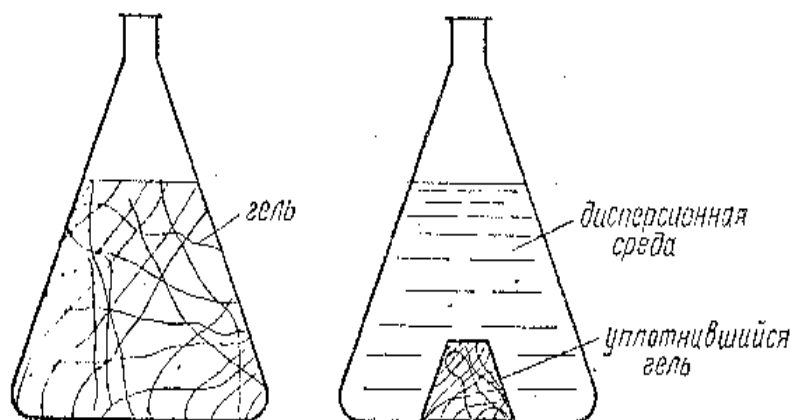


Рис. 20. Синерезис

Этот процесс наблюдается при продолжительном стоянии геля и объясняется медленным «углублением» его структурирования, которое началось еще при гелеобразовании в свободно-дисперсной системе, содержащей полимер. При этом происходит стягивание молекул полимера, цепи его становятся жесткими, вследствие чего выделяется плотное тело, копирующее форму сосуда, в котором находится гель, и окруженное разбавленным раствором полимера.

Синерезис характерен для живых тканей, с ним связан процесс старения. Ускорению процесса синерезиса способствуют низкие температуры и отсутствие механических вибраций.

Упражнения для самостоятельного решения

1. Что такое гели? Какие виды гелей существуют?
2. Каковы свойства хрупких гели?
3. Что такое тиксотропия и синерезис?
4. Понятие «точка гелеобразования».

2.4.3. Теории коагуляции

Все теории коагуляции можно в основном подразделить на адсорбционные и электростатические. Лифобные коллоидные растворы, как термодинамически неустойчивые системы, могут разрушаться самопроизвольно или под влиянием внешних воз-

действий. Разрушение коллоидных растворов начинается с их коагуляции.

❖ *Коагуляция* – процесс слипания коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов из-за потери коллоидным раствором агрегативной устойчивости

В результате коагуляции укрупненные частицы дисперсной фазы легко седиментируют, и происходит расслоение системы. Таким образом, причиной коагуляции является потеря агрегативной устойчивости коллоидным раствором, а следствием коагуляции – уменьшение его седиментационной устойчивости.

Практически коагуляцию можно вызвать различными внешними воздействиями: добавлением небольших количеств электролита, концентрированием коллоидного раствора, изменением температуры, действием ультразвука, электромагнитного поля.

При коагуляции происходит нарушение агрегативной устойчивости коллоидных систем в сторону укрупнения частиц, и золь разделяется на две самостоятельные фазы (жидкую и твердую) (рис. 21).

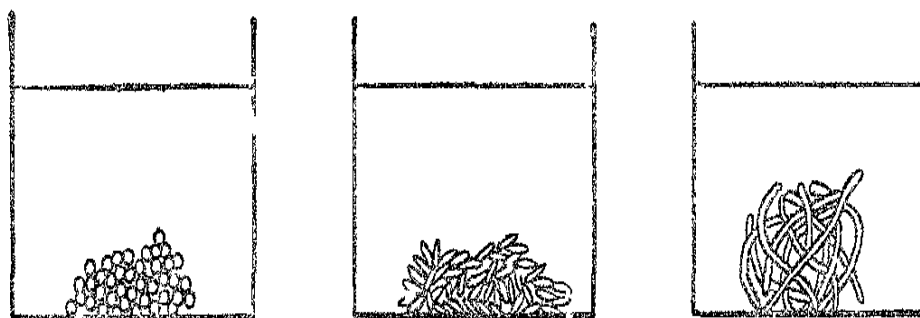


Рис. 21. Схема объединения частиц различной формы при коагуляции

Явление коагуляции лежит в основе многих патологических процессов, протекающих в живых системах: гемостаз (свертывание крови при повреждениях), коагуляция белков тканей при ожогах и т.д.

Адсорбционная теория коагуляции Г. Фрейндлиха

Эта теория исходит из положения, что при коагуляции золь ионы-коагуляторы адсорбируются коллоидными частицами в соответствии с изотермой адсорбции. При этом Фрейндлих считал, что коагуляция наступает при одинаковом понижении ζ – потенциала, которое достигается при адсорбции эквивалентных количеств различных ионов.

Адсорбционная теория коагуляции объясняла снижение ζ – потенциала до критического значения уменьшением числа зарядов потенциалообразующих ионов вследствие нейтрализации их адсорбирующимися ионами-коагуляторами. Однако дальнейшие исследования показали, что эта теория имеет ограниченное применение, так как далеко не всегда наблюдались эквивалентность адсорбции разных электролитов и совпадение изотерм адсорбции различных ионов.

Электростатическая теория коагуляции Г. Мюллера

В отличие от адсорбционной теории эта теория исходила из того, что введение электролита в золь не изменяет общего заряда в двойном слое частицы, а вызывает сжатие диффузного слоя. Уменьшение толщины ионной атмосферы приводит к снижению ζ – потенциала, которое может быть вычислено на основе теории сильных электролитов Дебая – Хюккеля. Вследствие снижения ζ – потенциала уменьшается стабильность золя.

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

Теория устойчивости лиофобных дисперсных систем ДЛФО

Современная физическая теория устойчивости коллоидных систем была развита Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау (1937), Э. Фервеем и Я. Овербеком (1941). В соответствии с первыми буквами фамилий авторов теория носит название ДЛФО. Согласно этой теории, 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 системы. Преобладание энергии притяжения вызывает нарушение агрегативной устойчивости, то есть коагуляцию.

Изменение энергии взаимодействия между двумя частицами при их сближении можно изобразить графически (рис. 22). На оси абсцисс откладывают расстояние между частицами. Энергию отталкивания принимают за положительную и откладывают на оси ординат вверх от начала координат. Изменение этой энергии с расстоянием выражает кривая 1. Энергию притяжения, как отрицательную, откладывают вниз от оси абсцисс. Ее зависимость от расстояния выражает кривая 2. Суммарную энергию системы из двух частиц получают сложением энергии отталкивания и энергии притяжения:

$$U = U_{\text{отт}} + U_{\text{пр}} = Be^{-\chi h} - \frac{A}{h^2}, \quad (27)$$

где $U_{\text{отт}}$ – энергия отталкивания частиц; $U_{\text{пр}}$ – энергия притяжения частиц; B – множитель, зависящий от значений электрических потенциалов ДЭС, свойств среды, температуры; e – основание натурального логарифма; h – расстояние между частицами; A – константа молекулярных сил притяжения.

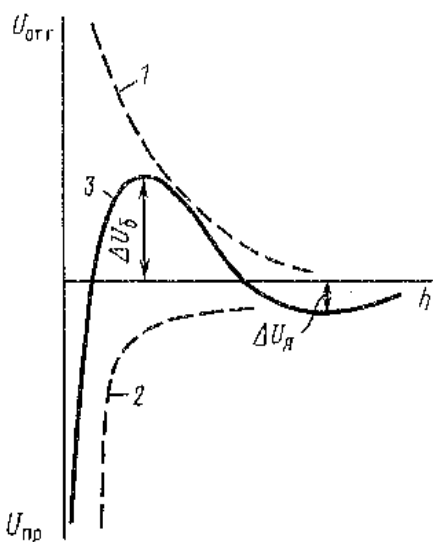


Рис. 22. Зависимость энергии взаимодействия между двумя частицами при их сближении: 1 – энергия отталкивания; 2 – энергия притяжения; 3 – результирующая кривая

В биологических системах наибольшее практическое значение имеет коагуляция при добавлении небольших количеств электролита, поскольку золи клеток находятся в соприкосновении с электролитами. Однако для каждого электролита необходима своя минимальная концентрация, называемая порогом коагуляции золя электролитом ($c_{\text{пк}}$).

❖ *Порог коагуляции* – минимальная концентрация электролита, которую надо добавить к золю, чтобы вызвать явную коагуляцию (заметную на глаз) – помутнение раствора или изменение его окраски.

Порог коагуляции можно рассчитать по формуле:

$$c_{\text{пк}} = \frac{c_{\text{эл}} V_{\text{эл}}}{V_{\text{золя}} + V_{\text{эл}}}, \quad (28)$$

где $c_{\text{эл}}$ – исходная концентрация раствора электролита; $V_{\text{эл}}$ – объем раствора электролита, добавленного к золю; $V_{\text{золя}}$ – объем исходного золя. Коагулирующее действие электролитов на коллоидные растворы с ионным стабилизатором подчиняется *правилу Шульце – Гарди*:

❖ Коагуляцию зольей вызывают любые ионы, которые имеют знак заряда, противоположный заряду гранул. Коагулирующая способность ионов тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулянта.

По теории ДЛФО порог коагуляции можно рассчитать по уравнению:

$$c_{\text{пк}} = \frac{\text{const}}{z^6}. \quad (29)$$

На основании опытных данных правило Шульце – Гарди дает соотношение для порогов коагуляции одно-, двух- и трехзарядных ионов:

$$c_{\text{пк}}^I : c_{\text{пк}}^{II} : c_{\text{пк}}^{III} = 500 : 25 : 1. \quad (30)$$

При изучении коагуляции можно наблюдать два процесса: так называемую *медленную коагуляцию*, если не каждое столкновение между частицами приводит к их слипанию, и *быструю коагуляцию*, когда эффективными являются все столкновения частиц.

Устойчивость коллоидных растворов можно повысить добавлением к ним некоторых высокомолекулярных соединений (ВМС). Это явление получило название *коллоидной защиты*.

❖ *Коллоидная защита* – повышение агрегативной устойчивости лиофобных золь при добавлении к ним высокомолекулярных соединений

Механизм защитного действия заключается в том, что вокруг мицелл золя образуются адсорбционные оболочки из гибких макромолекул высокомолекулярных соединений. В водных золях дифильные молекулы высокомолекулярных соединений, адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц, ориентируются таким образом, что их гидрофобные участки (углеводородные радикалы) обращены к частицам дисперсной фазы, а гидрофильные фрагменты (полярные и ионогенные группы) обращены наружу, к воде. При этом система лиофилизируется, мицеллы приобретают дополнительный фактор агрегативной устойчивости за счет собственных оболочек макромолекул (рис. 23).

Принцип коллоидной защиты используют при получении колларгола, золь серебра, золота. Частицы колларгола так хорошо защищены, что не коагулируют даже при высушивании. Белки крови защищают капельки жира, холестерин и другие гидрофобные вещества от коагуляции. Ослабление защитных функций белков крови приводит к отложению холестерина на стенках сосудов, образованию камней в почках, печени. В фармацевтической промышленности защитные свойства ВМС широко используются для получения высокоустойчивых лекарственных препаратов, находящихся в коллоидном состоянии.

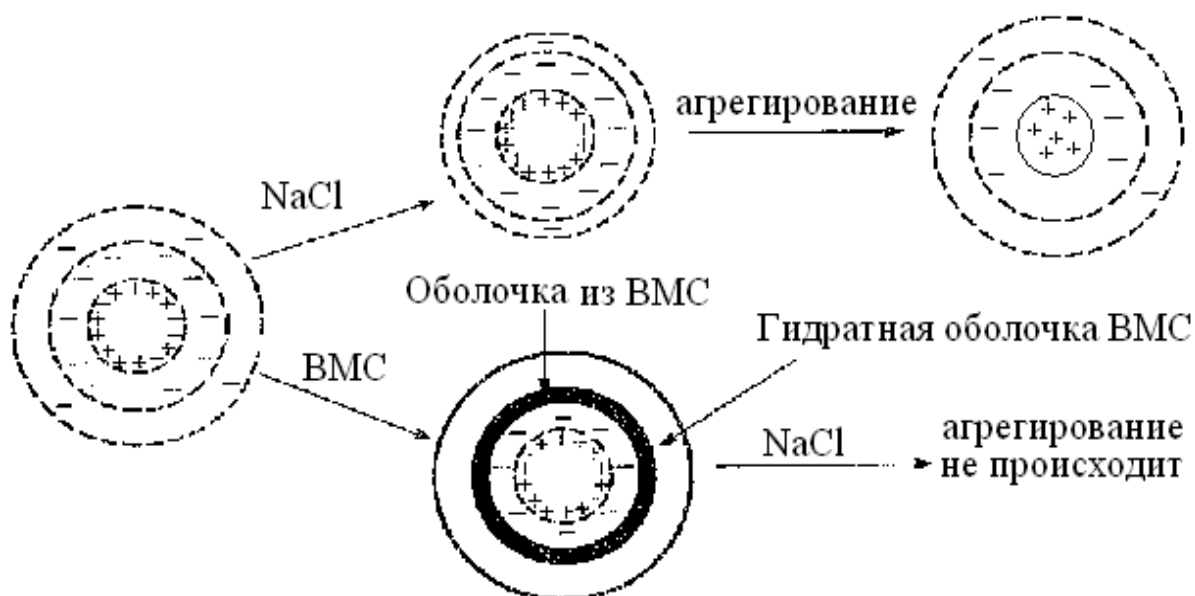


Рис. 23. Защитное действие макромолекул ВМС на частицы коллоидного раствора

Примеры решения задач и упражнений

1. Какой объем раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 0,05 М требуется для коагуляции 1 л золя AgI ? Порог коагуляции $2 \cdot 10^{-3}$ М.

Решение:

Порог коагуляции рассчитываем по формуле (28). Пусть $V_{\text{эл}} = x$, тогда

$$2 \cdot 10^{-3} = \frac{0,05 \cdot x}{1 + x}.$$

Решая данное уравнение относительно x , получаем:

$$0,002 \cdot (1 + x) = 0,05 x$$

$$0,002 + 0,002 x = 0,05 x$$

$$x = 0,042 \text{ л}$$

2. Коагуляция 10 мл золя AgI наблюдается при добавлении к нему 5 мл электролита $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией 0,01 М. На основании теории ДЛФО определите концентрацию электролита.

Решение:

Порог коагуляции рассчитываем по формуле (28):

$$c_{ПК} = \frac{0,01 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{(5 + 10) \cdot 10^{-3}} = 0,0033 \text{ моль/л.}$$

По теории ДЛФО (29):

$$c_{ПК} = \frac{0,0033}{3^6} = \frac{0,0033}{729} = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.};$$

$$c_{ПК}(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = \frac{4,62 \cdot 10^{-8}}{1 \cdot 10^{-3}} = \frac{c(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)}{(1 + 10) \cdot 10^{-3}};$$

$$c_{ПК}(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = \frac{4,62 \cdot 10^{-8}}{1 \cdot 10^{-3}} = 4,62 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

3. Рассчитать пороговые концентрации электролитов Na_2SO_4 с $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01$ моль/л и KCl с $c(\text{KCl}) = 2$ моль/л, если для коагуляции 10 мл золя потребовалось соответственно 2,8 и 0,7 мл указанных электролитов. Сделать вывод о знаке заряда гранулы золя.

Решение:

Пороговые концентрации рассчитываем по формуле (28):

$$c_{ПК}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{0,01 \cdot 2,8}{10 + 2,8} = 0,00219 \text{ моль/л.};$$

$$c_{ПК}(\text{KCl}) = \frac{2 \cdot 0,7}{10 + 0,7} = 0,131 \text{ моль/л.}$$

Так как $c_{ПК}(\text{Na}_2\text{SO}_4) < c_{ПК}(\text{KCl})$, то правило Шульце-Гарди выполняется для отрицательных ионов (анионов): с увеличением заряда иона пороговая концентрация уменьшается, следовательно, коагуляцию вызывают отрицательные ионы. Золь заряжен положительно.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. К 5 мл золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ для начала явной коагуляции необходимо добавить один из следующих растворов: 4 мл 3 М KCl ; 0,5 мл 0,01 М K_2SO_4 ; 3,9 мл 0,0005 М $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Вычислите пороги коагуляции и определите какой из электролитов имеет максимальную коагулирующую способность.

(Ответ: 1,33; $9,1 \cdot 10^{-4}$; $2,19 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)

2. Пороговые концентрации электролитов KI и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ для золя серы соответственно равны 10,0 и 0,195 ммоль/л. Во сколько раз коагулирующая способность $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ больше, чем KI ?

(Ответ: в 51,28 раз)

3. Пороговые концентрации электролитов для золя BaSO_4 оказались равными: $c(\text{KCl}) = 256$ ммоль/л, $c(\text{KNO}_3) = 260,0$ ммоль/л, $c(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 6,0$ ммоль/л, $c(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 7,0$ ммоль/л, $c(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,067$ ммоль/л. Определите знак заряда частиц данного золя? Какой из реагентов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ или H_2SO_4 взят в избытке при получении золя?

(Ответ: заряд отрицательный, избыток $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)

4. Вычислите порог коагуляции раствора сульфата натрия, если добавление 3 мл 0,1 М Na_2SO_4 вызывает коагуляцию 15 мл золя.

(Ответ: 16,67 ммоль/л)

5. При коагуляции золя иодида серебра, частицы которого заряжены отрицательно. Порог коагуляции золя нитратом лития равен 165 ммоль/л. Вычислите порог коагуляции золя $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ для этого золя.

(Ответ: 0,226 и 2,486 моль/л)

6. Порог коагуляции золя оксида мышьяка хлоридом алюминия равен 0,093 ммоль/г. Рассчитайте концентрацию 8 мл раствора AlCl_3 , необходимую для коагуляции 0,125 л золя?

(Ответ: 0,015 моль/л)

2.5. Разные классы коллоидных систем

Дисперсные системы более грубой дисперсности, чем золи, относят к разряду микрогетерогенных систем. Размер частиц в таких системах от 10^{-7} до 10^{-4} м. В большинстве случаев частицы дисперсной фазы можно наблюдать в обычный световой микроскоп, почему эти системы и названы микрогетерогенными.

К микрогетерогенным системам относят системы с газообразной дисперсионной средой (аэрозоли, порошки) и с жидкой дисперсионной средой (суспензии, эмульсии, пены).

Значение суспензий, эмульсий и пен в фармации заключается в том, что они входят в обязательный ассортимент лекарств, выпускаемых как по заводской технологии, так и методами аптечной технологии. К ним относятся эмульсии альбихоловая и нафталановая, масляные эмульсии, эмульсии для внутреннего применения; суспензии – линименты синтомициновый, стрептоцидовый, новоциллин; взвеси лиофильных набухающих веществ (танальбин) и лиофобных веществ (камфары, фенилсалицилата, ментола, серы), пенные препараты против воспаления кожных покровов, ожогов, в качестве кровеостанавливающих средств.

2.5.1. Аэрозоли и их свойства

- ❖ *Аэрозоли* – дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является газ (воздух), а дисперсная фаза представлена твердыми или жидкими частицами с размером $10^{-7} - 10^{-4}$ м.

Роль аэрозолей в природе, быту и промышленности чрезвычайно велика. Например, влияние облаков и туманов на климат, перенос ветром семян и пыльцы растений, пневматические способы окраски и покрытие поверхностей распыленными металлами.

ми, применение распыленного топлива, внесение удобрений, тепловая защита садов дымами.

Аэрозоли нашли широкое применение в медицине и фармации. Аэрозоли применяют для стерилизации операционного поля, ран и ожогов; ингаляционные аэрозоли, содержащие антибиотики и другие лекарственные вещества, применяют для лечения дыхательных путей; аэрозоли локального применения используют вместо перевязочных средств; аэрозоли, которые при застывании дают пленку в виде клея, применяют в хирургической практике для склеивания ран, кожи, бронхов, сосудов.

Аэрозоли с жидкой дисперсной фазой называются туманами, а с твердой дисперсной фазой – дымами (размер частиц $10^{-7} - 10^{-6}$ м) или пылями ($10^{-6} - 10^{-4}$ м).

Основные источники образования аэрозолей:

- природные аэрозоли – туманы, различные дымы и пыли;
- выбросы мелкодисперсных частиц промышленными предприятиями;
- биологические аэрозоли – сложные системы, в состав которых входят вирусы и бактерии, адсорбированные на поверхности твердых или жидких частиц дисперсной фазы;
- аэрозоли, получаемые искусственным путем для практического использования в промышленности, сельском хозяйстве и медицине.

Аэрозоли, как и другие виды дисперсных систем, могут быть получены методами диспергации и конденсации. Соответственно различают диспергационные и конденсационные аэрозоли.

Конденсационный способ образования аэрозольных частиц может осуществляться двумя путями: гомогенной или гетерогенной конденсацией.

В основе *гомогенной конденсации* лежит образование твердых или жидких частиц из одинаковых молекул. В процессе теплового движения за счет межмолекулярных сил из нескольких молекул могут образоваться ассоциаты, называемые кластерами.

- ❖ *Кластеры* – строго упорядоченные молекулярные ассоциаты, возникающие в гомогенной системе и включающие от нескольких до сотен и тысяч молекул.

Кластерное состояние вещества по физико-химическим параметрам отличается как от газообразного состояния, так и от конденсированного. Его можно рассматривать как переходную стадию при гомогенной конденсации с образованием аэрозолей в виде облаков и туманов.

В основе *гетерогенной конденсации* аэрозольных частиц лежит межмолекулярное взаимодействие молекул газа или жидкости с поверхностью уже существующих твердых или жидких микрочастиц. Такая микрочастица играет роль ядра, на поверхности которого адсорбируются молекулы газа (пара). В результате гетерогенной конденсации обычно образуются аэрозольные частицы, более сложные по химическому составу, чем при гомогенной конденсации. Примером может служить образование токсического смога из молекул SO_2 , паров воды (тумана) и мельчайших частиц несгоревшего углерода или оксидов металлов (дыма).

Диспергационные методы получения аэрозолей связаны с измельчением твердых тел или распылением жидкостей:

- *разбрызгивание в электрическом поле* – по этому способу аэрозоли получают распылением вещества, например, из пульверизатора, соединенного с одним из полюсов источника электрического напряжения. Получающиеся аэрозоли достаточно устойчивы. В настоящее время выпускаются промышленные аппараты для получения аэрозолей лекарственных веществ таким способом.
- *распыление раствора сжатым воздухом*;
- *разбрызгивание с помощью ультразвука* – этот метод позволяет получать аэрозоли с высокой концентрацией дисперсной фазы. Его используют для генерирования в воде аэрозолей водных растворов антибиотиков.
- *разбрызгивание жидкостей ультрацентрифугой* – таким способом можно получать аэрозоли различных водных растворов в значительных объемах.

В природных условиях диспергационные аэрозоли образуются в результате вулканических и других взрывов.

Свойства аэрозолей в большей степени определяются свойствами газообразной дисперсионной среды.

По *оптическим свойствам* аэрозоли похожи на коллоидные растворы (лиозоли): для них также характерно светорассеяние. Но из-за большой разницы в показателях преломления света дисперсной фазы и дисперсионной среды светорассеяние в аэрозолях проявляется значительно ярче, и они дают более четкий конус Тиндаля, чем лиозоли. Благодаря способности рассеивать свет аэрозоли, находящиеся в верхних слоях атмосферы, уменьшают интенсивность солнечной радиации, попадающей на поверхность Земли.

Молекулярно-кинетические свойства аэрозолей имеют ряд особенностей, которые также связаны с сильно разреженной газовой фазой, представляющей дисперсионную среду. Для них характерны явления термофореза, фотофореза, термопреципитации.

❖ *Термофорез* – движение частиц аэрозоля в направлении от теплового источника.

Термофорез можно объяснить тем, что, сталкиваясь с более нагретой стороной твердой или жидкой частицы, молекулы газа приобретают большую скорость, так как обладают большей кинетической энергией, сообщая при этом аэрозольной частице импульс в направлении понижения температуры.

❖ *Фотофорез* – направленное движение аэрозольных частиц под действием светового излучения.

Фотофорез является частным случаем термофореза. Он обусловлен неравномерным нагревом частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды, главным образом из-за различной их способности поглощать свет.

Термофорез и фотофорез имеют большое значение в процессе движения атмосферных аэрозолей, например при образовании облаков, токсического и фотохимического смога.

❖ *Термопреципитация* – осаждение аэрозольных частиц на холодных поверхностях вследствие потери ими кинетической энергии при соприкосновении с такими поверхностями.

Осаждение пыли на стенках и потолке вблизи печей, радиаторов отопления, электронагревателей объясняется явлением термопреципитации. Осаждение аэрозольных частиц подчиняются закономерностям седиментации.

Аэрозоли – системы нестабильные. Частицы не только могут осаждаться под действием сил гравитации, но и способны к коагуляции. Как и в коллоидных растворах, в аэрозолях различают два вида устойчивости: *седиментационную* и *агрегативную*. Седиментационная устойчивость, несмотря на относительно крупные размеры аэрозольных частиц, обеспечивается высокой интенсивностью броуновского движения этих частиц в газовой среде. Вместе с тем агрегативная устойчивость аэрозолей гораздо меньше, чем коллоидных растворов, что связано с отсутствием сольватных оболочек на поверхности аэрозольных частиц, которые могли бы создать расклинивающее давление между частицами при их сближении. Поэтому столкновение частиц, как правило, приводит к их слипанию – коагуляции.

Принципиальное отличие аэрозолей от систем с жидкой дисперсионной средой заключается в том, что длина свободного пробега молекул в газе может быть больше размеров частиц дисперсной фазы.

Согласно молекулярно-кинетической теории газов *длину свободного пробега* молекулы, равную среднему пути между столкновением ее с другими молекулами, вычисляют по уравнению:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}, \quad (31)$$

где d – диаметр молекул; $n = p/kT$ – число молекул в единице объема (k – константа Больцмана, T – температура; p – давление). Следовательно,

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2\pi d^2 p}}. \quad (32)$$

При изучении молекулярно-кинетических свойств аэрозолей последние целесообразно разделить на два класса: аэрозоли с отношением длины пробега к размерам частиц $\lambda/r \gg 1$ и аэрозоли с $\lambda/r \ll 1$.

Экспериментальные исследования подтверждают применимость теории броуновского движения Эйнштейна и Смолуховского:

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{kT}{3\pi\eta r} t. \quad (33)$$

Для меньших частиц вводится поправка Кенингема, и формула приобретает вид:

$$\overline{\Delta x_K^2} = \frac{kT \left(1 + A \frac{\lambda}{r}\right)}{3\pi\eta r} t. \quad (34)$$

Значение постоянной A , входящей в уравнение, было найдено Милликеном ($A = 0,864$).

Электрические свойства аэрозолей. Аэрозольные частицы приобретают электрический заряд либо в процессе своего образования, либо находясь во взвешенном состоянии.

Электризация аэрозолей в процессе получения придает им устойчивость, так как взаимное отталкивание одноименно заряженных частиц предотвращает коагуляцию. Аэрозоли, частицы которых имеют одинаковый по знаку заряд, называют униполярными. Униполярно заряженные аэрозоли применяются в медицине, сельском хозяйстве, промышленности (окраска в электростатическом поле и т.п.).

Примеры решения задач и упражнений

1. С какой скоростью осаждаются частицы аэрозоля ($\rho = 1,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$), имеющие радиус $2,7 \cdot 10^{-7} \text{ м}$? Вязкость воздуха принять равной $1,68 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$, плотность воздуха по сравнению с плотностью частиц пренебречь.

Решение:

Используем для расчета скорости уравнение Стокса (16). Плотностью воздуха пренебрегаем, поэтому

$$u = \frac{2\rho g r^2}{9\eta} = \frac{2 \cdot 1,8 \cdot 10^3 \cdot 9,81 \cdot (2,7 \cdot 10^{-7})^2}{9 \cdot 1,68 \cdot 10^{-5}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ м/с.}$$

2. Найдите длину свободного пробега молекулы аэрозоля «Каметон», если диаметр молекулы $5 \cdot 10^{-6}$ м, давление 5 атм, температура 25°C .

Решение:

Длину свободного пробега находим по формуле (32):

$$\lambda = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{\sqrt{2 \cdot 3,14 \cdot (5 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 5 \cdot 10^{13} 25}} = 4,6 \cdot 10^{-19} \text{ м.}$$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. С какой скоростью осаждаются частицы аэрозоля NH_4Cl ($\rho = 1,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$), имеющие радиус $4,5 \cdot 10^{-7}$ м? Вязкость воздуха принять равной $1,76 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$, плотность воздуха по сравнению с плотностью частиц пренебречь.

(Ответ: $3,762 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$)

2. Рассчитайте радиус шарообразных частиц аэрозоля ($\rho = 1,72 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$), которые оседают со скоростью $4,522 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$? Вязкость воздуха принять равной $1,77 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$, плотность воздуха по сравнению с плотностью частиц пренебречь.

(Ответ: $0,46 \cdot 10^{-7} \text{ м}$)

3. Найдите длину свободного пробега частиц аэрозоля «Гексорал», если радиус молекулы 3,5 мкм, давление 4,8 атм, температура 30°C .

(Ответ: $4,43 \cdot 10^{-19} \text{ м}$)

4. Определите радиус частиц аэрозоля «Пантенол», если длина свободного пробега ее составляет $5 \cdot 10^{-10}$ нм в стандартных условиях.

(Ответ: $5 \cdot 10^{-6}$ м)

2.5.2. Порошки и их свойства

Многие вещества применяются в сельском хозяйстве и промышленности в порошкообразном состоянии, например, минеральные удобрения, пылевидные топлива, сухие краски, сажа, цемент, мел, мука.

Порошки широко используются в фармацевтической промышленности. Многие лекарственные формы представляют собой гранулы – промежуточные продукты, из которых путем прессования получают таблетки.

Порошки можно рассматривать как осажденные аэрозоли с твердыми частицами. Однако частицы в них могут быть более крупными и достигать в диаметре до 1 – 2 мм. Порошки обычно полидисперсны.

❖ *Порошки* – свободно-дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой, которая состоит из частиц размером 10^{-8} – 10^{-4} м.

В зависимости от свойств материала, назначения и экономических соображений порошки получают разными способами, которые подразделяют на физико-механические и физико-химические.

Физико-механические способы получения порошков основаны на процессах измельчения твердых материалов дроблением, а жидких материалов – распылением.

В основе *физико-химических способов* производства порошков лежат процессы окисления, восстановления, электролиза, поэтому химический состав исходных материалов и порошков не одинаков.

Газообразный характер дисперсионной среды и высокая концентрация твердых частиц придают порошкам свойства сыпучих тел. С другой стороны, поскольку между частицами порошка площадь контактов мала, в системе имеются каналы и пустоты, поэтому в целом порошки имеют капиллярную структуру.

Размеры частиц порошков изменяются в широком диапазоне и в зависимости от размеров частиц порошкам дают разные названия: при диаметре частиц 0,02 – 0,1 мкм – песок; 0,2 – 1 мкм – пыль; менее 2 мкм – пудра.

Для фармацевтических порошков наиболее тонкий помол соответствует размерам частиц 10 – 20 мкм (гризеофульвин, ксероформ).

Порошки характеризуются следующими свойствами:

- *насыпная плотность* – масса единицы объема порошка, свободно насыпанного в какую-либо емкость;
- *слипаемость* – склонность частиц порошка к образованию агрегатов;
- *сыпучесть* – подвижность частиц порошка относительно друг друга и способность перемещаться под действием внешней силы;
- *текучесть* – как и сыпучесть, зависит от характера контакта между частицами порошка;
- *гигроскопичность* и *смачиваемость* – способность порошка поглощать влагу из окружающей среды;
- *влажность* – отношение массы влаги в материале ко всей массе материала (сухому веществу вместе с влагой);
- *абразивность* – характеризует твердость частиц, их форму, размер и плотность, имеет значение в технологических процессах для расчетов времени износа оборудования и разработки мер предупреждения истирания стенок аппаратов и трубопроводов;
- *электрическая проводимость* – характеризуется величиной удельного электрического сопротивления слоя порошка, которое равно электрическому сопротивлению при прохождении тока через куб порошка со стороной, равной 1 м;

- *горючесть* и *взрываемость* – характеризуются такими данными, как температура самовоспламенения в слое порошка, температура вспышки, максимальное давление взрыва, минимальное взрывоопасное содержание кислорода (окислителя) в пыли;
- *гранулирование* – процесс образования в порошкообразной массе конгломератов (гранул) шарообразной или цилиндрической формы, более или менее однородных по величине.

Примеры решения задач и упражнений

1. Какие процессы можно отнести к физико-химическим и физико-механическим методам получения порошков: дробление с помощью специальных аппаратов, распыление в воздухе.

Ответ на вопрос:

К физико-механическим методам получения порошков относится дробление, в результате которого химический состав вещества не изменяется, а к физико-химическим – распыление, в результате которого изменяется химический состав соединения.

2. Определите удельную поверхность порошка (в расчете на единицу массы), если частицы его оседают в водной среде со скоростью $2,67 \cdot 10^{-4}$ м/с, предполагая что частицы имеют сферическую форму. Плотность порошка и воды соответственно равны 3,7 и 1 г/см³, вязкость воды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Решение:

По закону Стокса (16) найдем радиус частиц порошка:

$$r = \sqrt{\frac{u9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}} = \sqrt{\frac{2,67 \cdot 10^{-4} \cdot 9 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{2(3,7 - 1) \cdot 10^3 \cdot 9,81}} = 0,67 \cdot 10^{-5} \text{ м.}$$

Диаметр равен:

$$d = 2r = (0,67 \cdot 10^{-5}) \cdot 2 = 1,347 \cdot 10^{-5} \text{ м.}$$

Рассчитываем удельную поверхность сферических частиц порошка:

$$S_{\text{уд}} = \frac{6}{1,347 \cdot 10^{-5} \cdot 3,7 \cdot 10^{-6}} = 1200 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. К каким методам можно отнести следующие процессы:

- 1) при получении чешуйчатых порошков, которые вводят в состав красок и пиротехнических средств, используют шаровую мельницу. Шары расплющивают и прокатывают частицы пластических материалов, в частности, металлов (алюминий, бронза);
- 2) порошки с частицами сферической формы из тугоплавких металлов (вольфрам, молибден, ниобий) получают в низкотемпературной плазме дугового и высокочастотного разряда. Проходя зону плазмы, частицы плавятся, округляются под действием поверхностного натяжения, затем охлаждаются и затвердевают;
- 3) металлические порошки получают восстановлением оксидов металлов;
- 4) высокодисперсные и чистые порошки металлов и сплавов получают электролизом водных растворов солей.

Дайте характеристику физико-химическим и физико-механическим методам получения порошков.

2. Приведите примеры нескольких порошков, применяемых в фармации и медицине, которые вам известны. Какими свойствами их можно охарактеризовать?

3. Определите удельную поверхность порошка сульфата бария (в расчете на единицу массы), если частицы его оседают в водной среде на высоту 0,226 м за 1350 с, предполагая что частицы имеют сферическую форму. Плотность сульфата бария и воды соответственно 4,5 и 1 г/см³, вязкость воды 1·10⁻³ Па·с.
(Ответ: 142 м²/кг)

4. Вычислите дисперсность и удельную поверхность сахарного песка/сахарной пудры (плотность $1,580 \text{ г/м}^3$) полагая, что частицы имеют сферическую форму, если средний радиус частиц:

№	1	2	3	4	5	6	7	8
Средний радиус частиц r , (мм)	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,175	0,200	0,225

Постройте график зависимости « $S_{\text{уд}} - r$ » и сделайте вывод, как изменяется величина удельной поверхности по мере измельчения порошка.

(Ответ: увеличивается)

5. Размер частиц рисового крахмала 10 мкм, а картофельного – около 20 мкм. У какого крахмала выше удельная поверхность?

(Ответ: рисового крахмала)

2.5.3. Суспензии и их свойства

В медицинской практике при лечении ряда кожных заболеваний используют суспензии, содержащие кальциевые, магниевые, цинковые и другие препараты, а также пасты – предельно концентрированные суспензии (рис. 24). Высокая концентрация дисперсной фазы в пастах препятствует свободной седиментации частиц, и этим обеспечивается устойчивость паст и длительность их хранения. Суспензии ядохимикатов, пестицидов, минеральных удобрений применяют в сельском хозяйстве. Многие продукты питания и лекарственные средства представляют собой суспензии и пасты.

❖ *Суспензии* – микрогетерогенные дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является жидкость, а дисперсная фаза представлена твердыми частицами с размером $10^{-6} - 10^{-4} \text{ м}$.

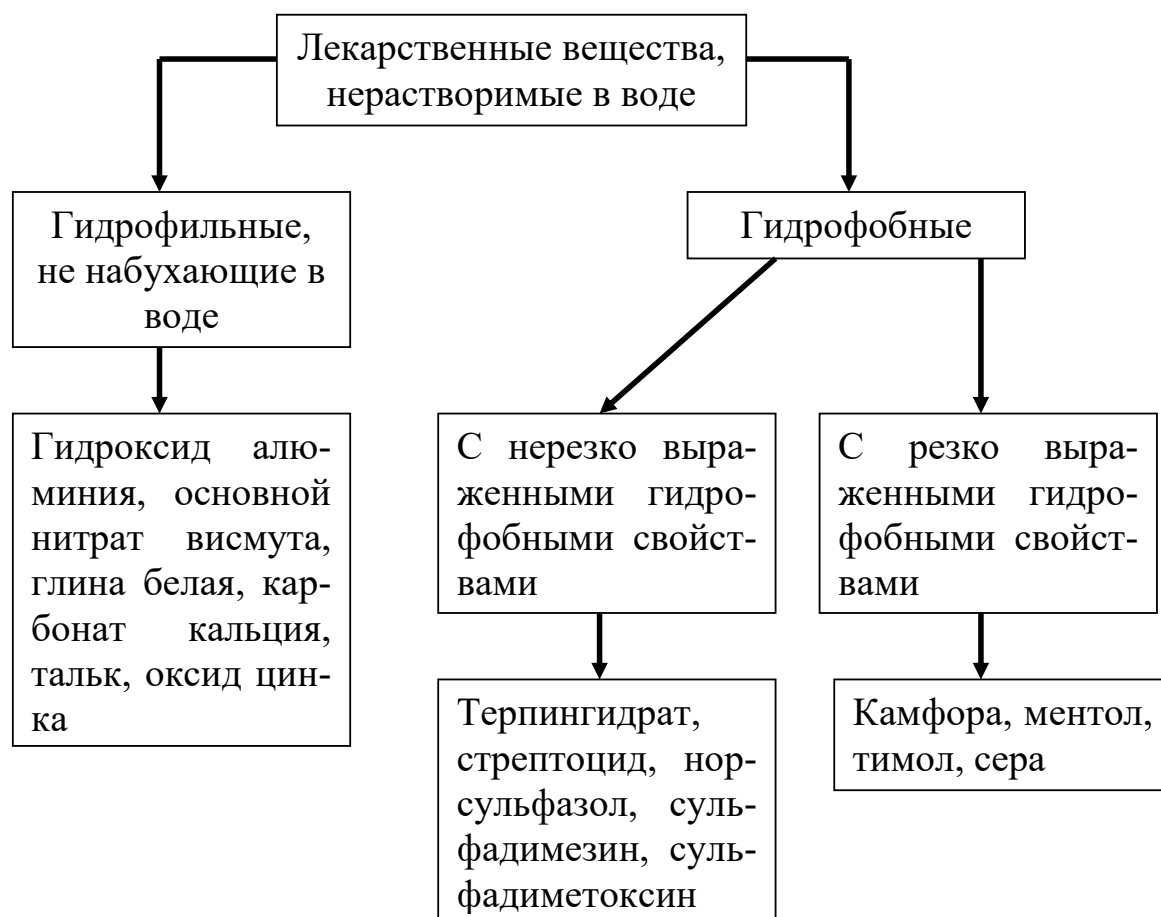


Рис. 24. Классификация лекарственных средств, образующих суспензии

Суспензии – жидкая лекарственная форма, представляющая собой мелкодисперсную систему, в которой твердое вещество взвешено в жидкости.

Наиболее грубодисперсные системы называют *взвесями*.

Суспензии отличаются от коллоидных растворов (золей) значительно большими размерами частиц дисперсной фазы, и этим обусловлена разница в их свойствах. Относительно крупные частицы дисперсной фазы в суспензиях практически не подвержены броуновскому движению, и поэтому они не проявляют способность к диффузии, а также не способствуют явлению осмоса в системе.

Суспензии отражают видимый свет: при прямом освещении они мутны, в то время как коллоидные растворы при прямом освещении прозрачны.

Суспензии являются седиментационно неустойчивыми системами вследствие относительно крупных размеров частиц, которые оседают или всплывают в зависимости от соотношения плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы. В то же время удельная поверхность раздела фаз, а значит, и свободная поверхностная энергия в суспензиях существенно меньше, чем в золях (при одинаковой массовой концентрации дисперсной фазы в обеих системах). Агрегативная устойчивость суспензий обеспечивается, как и у коллоидных растворов, расклинивающим давлением в тонких слоях жидкости между частицами.

Стабилизацию суспензий можно производить полимерами. При этом не только повышается агрегативная устойчивость, но и замедляется седиментация, так как повышается вязкость дисперсионной среды.

Примеры решения задач и упражнений

1. Вычислите электрокинетический потенциал частиц суспензии, если электрофоретическая скорость их равна $1,87 \cdot 10^{-4}$ см/с, напряженность электрического поля 300 В/м, диэлектрическая проницаемость 81, вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Решение:

Рассчитаем электрокинетический потенциал по формуле (23):

$$\xi = \frac{\eta u_{\text{эф}}}{\varepsilon \varepsilon_0 E} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,87 \cdot 10^{-4}}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 300} = 0,87 \text{ В.}$$

2. Вычислить ξ -потенциал частиц суспензии, если при измерении электрофоретической скорости частиц разность потенциалов равна 139 В, расстояние между электродами 27 см, перемещение частиц за 10 мин составляет 14,36 мм. Диэлектрическая проницаемость 80,1; вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Решение:

Рассчитываем электрофоретическую скорость:

$$u_{\text{эф}} = \frac{sl}{\tau E} = \frac{5 \cdot 27 \cdot 10^{-3}}{180 \cdot 139} = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ м/с.}$$

Электрокинетический потенциал равен (23):

$$\xi = \frac{\eta u_{\text{эф}}}{\varepsilon \varepsilon_0 E} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 5,4 \cdot 10^{-6}}{80,1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} = 7,6 \text{ В.}$$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Составьте сравнительную характеристику (седиментационная устойчивость, молекулярно-кинетические свойства, электрокинетические явления, рассеяние света, связнодисперсные системы) золь и суспензий.

2. Вычислите удельную поверхность суспензии каолина (плотность $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$), если ее частицы считать шарообразными, а средний диаметр частиц равным 0,5 мкм. Суспензия монодисперсна.

(Ответ: $4,8 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$)

3. Вычислите электрокинетический потенциал частиц суспензии, если электрофоретическая скорость их равна $1,99 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}$, напряженность электрического поля – 0,57 В/см, диэлектрическая проницаемость 81, вязкость $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

(Ответ: 0,487 В)

4. Вычислить ξ -потенциал частиц суспензии, если при измерении электрофоретической скорости частиц внешняя разность потенциалов равна 240 В, расстояние между электродами 30 см, перемещение частиц за 10 мин составляет 14,36 мм. Диэлектрическая проницаемость 81, вязкость $1,005 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

(Ответ: 2,52 мВ)

5. Суспензия протаргола содержит 0,08% коллоидного серебра. Осмотическое давление суспензии равно 0,08 Па при 37°C.

Рассчитать средний диаметр сферических коллоидных частиц золя. Плотность серебра $10,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$.

(Ответ: $17,8 \cdot 10^{-9} \text{ м}$)

2.5.4. Эмульсии и их свойства

Эмульсии широко распространены в природе и играют большую роль в медицине и фармации. Многие лекарства готовят в виде эмульсий (рис. 25). Как правило, внутрь принимают эмульсии типа *м/в*, а наружные лекарственные препараты представляют собой эмульсии типа *в/м*.

К эмульсиям относится ряд важнейших жиросодержащих продуктов питания: молоко, сливки, сметана, сливочное масло, маргарин, майонез.

- ❖ *Эмульсии* – микрогетерогенные системы из несмешивающихся жидкостей, состоящие из мельчайших капелек одной жидкости, размерами $10^{-6} - 10^{-4} \text{ м}$ (дисперсная среда), распределенных в объеме другой жидкости (дисперсионной среды).

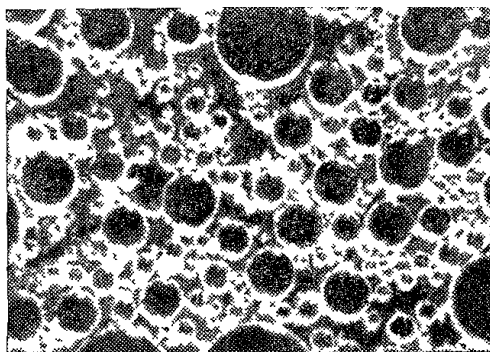


Рис. 25. Микрофотография эмульсии

Нерастворимые в воде жидкие растительные и твердые животные жиры, попадая в организм, переводятся в эмульгированное состояние под действием желчных кислот. Затем капельки водной эмульсии жира подвергаются воздействию ферментов желудочного сока и при большой поверхности соприкосновения с желудочным соком легко усваиваются организмом.

Эмульсии образуются из двух несмешивающихся жидкостей, сильно различающихся по полярности. Практически всегда одной из жидкостей является вода (полярная жидкость), а другой – какая-либо неполярная жидкость, обычно называемая маслом. Это могут быть растительные или нефтяные масла и другие неполярные жидкие органические вещества (бензол, хлороформ) (рис. 26).

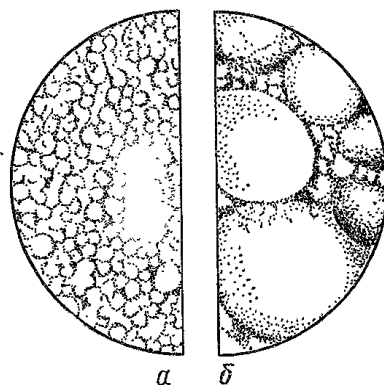


Рис. 26. Микрофотография майонеза машинного (а) и ручного (б) эмульгирования

Высококонтрированные эмульсии с концентрацией дисперсной фазы более 74% называют *желатинированными*. В подобных эмульсиях капельки дисперсной фазы сильно деформированы. Из шариков они превращаются в многогранники, последние могут быть плотнее упакованы. Поэтому высококонцентрированные эмульсии могут содержать дисперсной фазы до 99%. Дисперсионная среда в таких эмульсиях превращается в тонкие пленки, разделяющие дисперсную фазу на многогранники (рис. 27). Желатинированные эмульсии твердообразны: сохраняют свою форму, не растекаются. Примером таких эмульсий могут служить сливочное масло, маргарин, майонез, густые кремы.

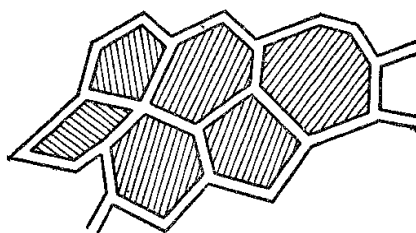


Рис. 27. Схема желатинированной эмульсии

В зависимости от того, какая жидкость является дисперсионной средой (непрерывной фазой), а какая – дисперсной фазой (отдельные капельки жидкости), эмульсии делят на два типа: *прямые* – «масло в воде» (м/в) и *обратные* – «вода в масле» (в/м) (рис.28).

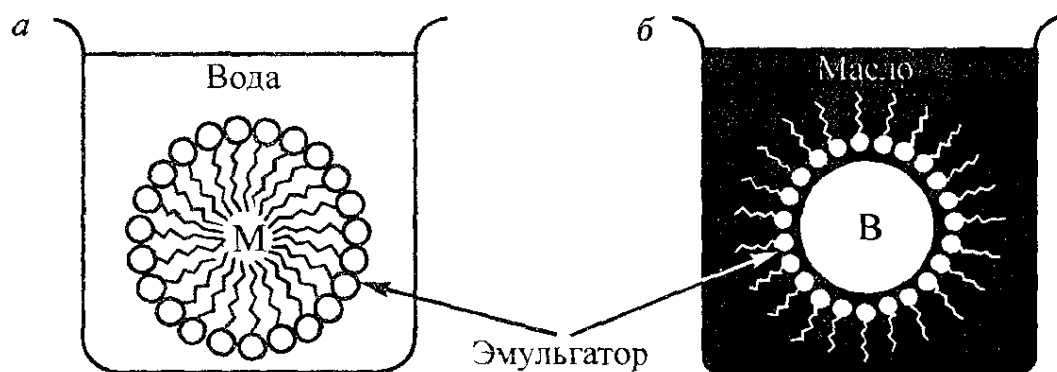


Рис. 28. Типы эмульсий:

а – прямая эмульсия (м/в); *б* – обратная (в/м)

Тип эмульсии можно установить следующими способами:

- *измерением электрической проводимости* – для прямых эмульсий характерна высокая электрическая проводимость, а для обратных – низкая;
- *смешением* с избытком полярной или неполярной жидкости;
- *окрашиванием* водорастворимыми или жирорастворимыми красителями;
- *по смачиванию*, то есть растеканию капли эмульсии на гидрофобной или гидрофильной поверхности.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы различают эмульсии:

- разбавленные (не более 1,0 %),
- концентрированные (не более 75 %),
- высококонцентрированные или кремы (более 75 %) (рис. 29).

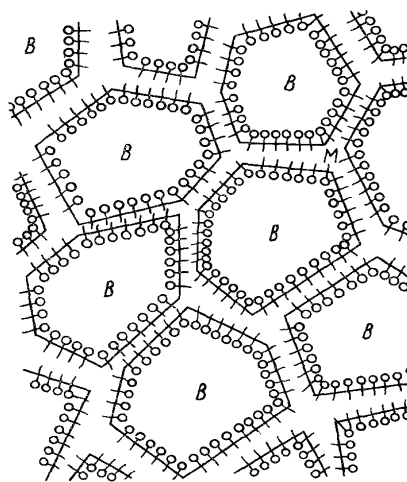


Рис. 29. Высококцентрированная эмульсия
вода/масло

Эмульсии относятся к лиофобным дисперсным системам, поэтому они требуют присутствия специального стабилизатора, который называется *эмульгатором*. Хорошими эмульгаторами являются поверхностно-активные вещества и некоторые высокомолекулярные соединения, дифильные молекулы которых, адсорбируясь на границе раздела масло/вода и ориентируясь в соответствии с правилом уравнивания полярностей, снижают межфазное натяжение. При этом вокруг мельчайших капелек дисперсной фазы образуется прочный слой из молекул эмульгатора, который увеличивает сродство дисперсной фазы к дисперсионной среде, то есть лиофилизует эмульсию. В качестве эмульгаторов возможно также использование тонкоизмельченных до мелкого порошка нерастворимых минералов: глины, гипса, сажи, оксидов и сульфидов некоторых металлов. Эмульгирующая способность порошков (рис. 30) значительно меньше, чем растворимых эмульгаторов, и объясняется в основном созданием на поверхности капель структурно-механического барьера, ограждающего капли от слияния.

Агрегативная устойчивость эмульсий обеспечивается присутствием эмульгатора. Понижение агрегативной устойчивости эмульсии приводит к самопроизвольному слиянию капель дисперсной фазы – *коалесценции*. Коалесценция в свою очередь может привести к разрушению эмульсии, то есть разделению ее на два жидких слоя.

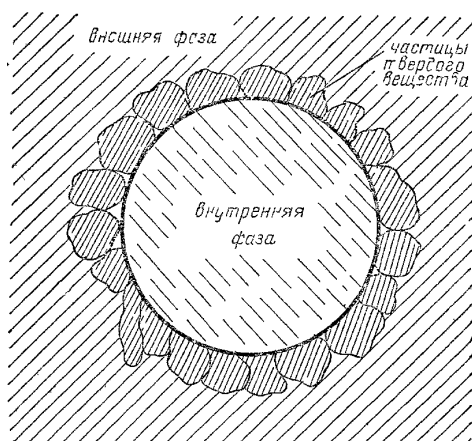


Рис. 30. Стабилизация эмульсий твердыми эмульгаторами

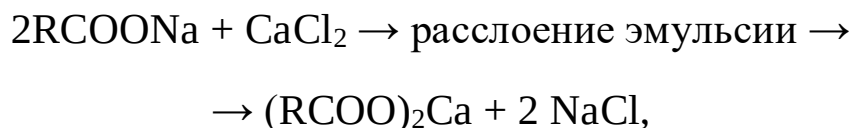
Эмульсии – седиментационно неустойчивые системы. При их разрушении происходит оседание или всплывание капелек дисперсной фазы.

Выбор эмульгатора можно производить, основываясь на его *гидрофильно-липофильном балансе* (ГЛБ). Молекулы поверхностно-активных веществ, для которых $N_{\text{ГЛБ}} = 10 - 18$, имеют сильные гидрофильные свойства и стабилизируют прямые эмульсии (мыла щелочных металлов, алкилсульфаты, алкилсульфонаты). Если $N_{\text{ГЛБ}} = 3 - 8$, то у молекул ПАВ преобладают гидрофобные свойства (мыла щелочноземельных и поливалентных металлов). Такие ПАВ используют для получения эмульсий обратного типа.

❖ *Обращение фаз эмульсий* – переход эмульсии из прямого типа в эмульсию обратного типа, и наоборот

Обращение фаз эмульсий вызывается различными способами. Важнейший из них – добавка эмульгатора противоположного действия (эмульгатора – антагониста), введение в эмульсию веществ, взаимодействующих с эмульгатором, добавка электролита, повышение концентрации дисперсной фазы. Наиболее эффективным методом является изменение природы эмульгатора путем воздействия на него химическими реагентами. Например, если прямая эмульсия, стабилизированная Na–мылом (олеатом

натрия), разрушается, а затем переходит в эмульсию обратного типа при добавлении раствора CaCl_2 по схеме



то типичный эмульгатор для эмульсий прямого типа (Na–мыло) превращается в эмульгатор для эмульсий обратного типа (Ca–мыло) (рис. 31).

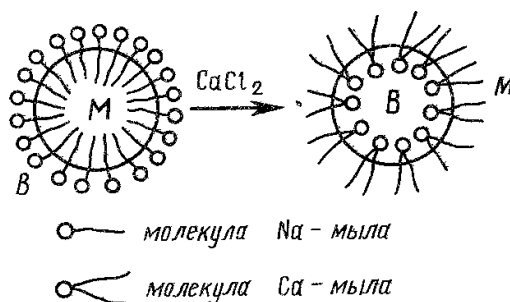


Рис. 31. Обращение фаз эмульсий

Примеры решения задач и упражнений

Определите средний квадратичный сдвиг за 3 секунды и коэффициент диффузии для капель эмульсии масло/вода, если радиус капли равен 15 нм, вязкость дисперсионной среды $1,792 \cdot 10^{-3}$ Па·с при 273 К.

Решение:

Используя уравнение Эйнштейна – Смолуховского (13) рассчитываем величину среднего значения квадрата смещения:

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{8,314 \cdot 273}{3 \cdot 3,14 \cdot 1,792 \cdot 10^{-3} \cdot 15 \cdot 10^{-9} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 3 = 0,0447 \text{ нм}.$$

Для одномерного (9) броуновского движения $\overline{\Delta x^2} = 2Dt$, отсюда

$$D = \frac{\overline{\Delta x^2}}{2t} = \frac{4,47 \cdot 10^{-11}}{2 \cdot 3} = 0,7445 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. В две пробирки наливают по 5 мл масла, окрашенного красителем суданом III в ярко-красный цвет. В первую пробирку добавляют 5 мл дистиллированной воды, во вторую – 5 мл 2% водного раствора олеата натрия. Пробирки плотно закрывают пробками и интенсивно встряхивают до получения эмульсии. Каким методом получены эмульсии? Что является признаком устойчивости эмульсии? Какова причина различной устойчивости полученных эмульсий? Чем объясняется стабилизирующее действие эмульгатора? Какого типа полученные эмульсии?

2. По одной капле стабилизированной эмульсии наносят на предварительно обезжиренную поверхность стекла и на пластинку, покрытую ровным слоем парафина. Отрыв капли осуществляют легким прикосновением нижнего края капли к поверхности. На какой поверхности – стекла или парафина – капля растекается, а на какой сохраняет сферическую форму? Объясните свой ответ.

3. Стабилизированную эмульсию разделили на три пробирки. На разрушение эмульсии израсходовано 2 мл 1 М раствора NaCl, 1 мл 1 М раствора $MgCl_2$ и 0,2 мл 1 М раствора $AlCl_3$. По какому признаку можно судить о разрушении эмульсии? Как объяснить разрушение эмульсии в присутствии электролитов и различный объем растворов электролитов, пошедший на разрушение?

4. Определите средний квадратичный сдвиг за 5 секунд и коэффициент диффузии капель эмульсии масло/вода, исходя из следующих данных:

№	r , нм	T , К	$\eta \cdot 10^3$, Па·с
1	15	283	1,308
2	20	293	1,005
3	25	303	0,801
4	30	323	0,469
5	35	283	1,308
6	40	298	0,894
7	45	313	0,656

5. К 2 мл эмульсии, стабилизированной олеатом натрия, добавляют при встряхивании 0,1 мл электролита – 30% раствор

MgCl_2 . Что происходит с эмульсией при смене стабилизатора? Напишите соответствующие уравнения реакций и нарисуйте схематично эмульсию до и после добавления раствора MgCl_2 .

2.5.5. Пены и их свойства

❖ *Пены* – высококонцентрированные гетерогенные системы, в которых дисперсная фаза состоит из пузырьков газа, а дисперсионная среда (жидкая или твердая) образует тонкие пленки между пузырьками газа.

Структура пен (рис. 32) сближает их с высококонцентрированными эмульсиями. Однако, несмотря на сходство структуры, устойчивость пен значительно ниже, чем эмульсий.

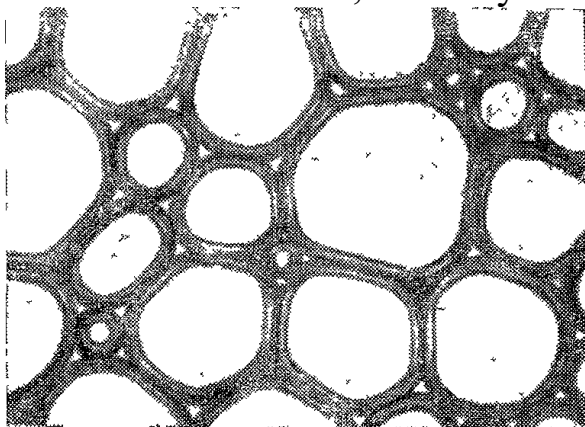


Рис. 32. Увеличенная фотография пены вскоре после ее образования

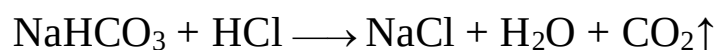
В качестве пенообразователей можно использовать различные поверхностно-активные вещества (в том числе мыла, жирные кислоты, спирты).

Пенообразователи делят на два типа:

- 1) *первого рода* (низшие спирты, кислоты), которые находятся в объеме раствора и в адсорбционном слое в молекулярном состоянии. Пены, содержащие эти ПАВ, быстро распадаются.
- 2) *второго рода* – мыла, мицеллярные растворы ПАВ. Пены с этими ПАВ высокоустойчивы, поскольку на по-

верхности раздела образуются прочные гелеобразные пленки.

Как и все дисперсные системы, пены получают методами диспергирования и конденсации. Методом диспергирования пены получают посредством перемешивания или барботирования газов в жидкость. Конденсационный метод основан на изменении физического состояния раствора (при повышении температуры раствора или уменьшении внешнего давления), приводящем к пересыщению его газом. Используют также химические реакции с выделением газа. В качестве примера приведем реакцию, лежащую в основе приготовления пены в огнетушителях:



Первой стадией процесса пенообразования является образование газовой эмульсии (эмульсии газ – раствор ПАВ). На межфазной поверхности пузырьков (рис. 33) образуется адсорбционный слой ПАВ. При флокуляции пузырьков на поверхности раствора формируется пленочный каркас пены, характеризующийся тем, что прослойки жидкости между адсорбционными слоями ПАВ на пузырьках пены взаимосвязаны, благодаря чему образуется единая структура.

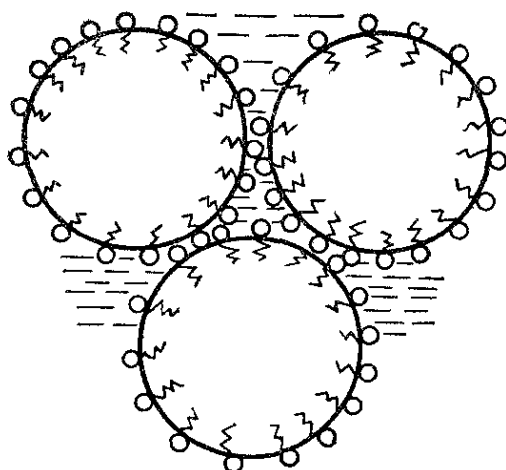


Рис. 33. Элемент шаровой пены из трех пузырьков

Структура пены определяется соотношением объемов газовой и жидкой фаз, и в зависимости от этого соотношения пены

могут иметь сферическую форму ячейки (шаровая пена), полиэдрическую или переходную ячеистую.

Шаровая пена образуется, если объем жидкой фазы $V_{\text{ж}}$ превышает объем газовой фазы $V_{\text{г}}$ более чем 10 – 15 раз. Пленки пузырьков этой пены имеют относительно большую толщину. Чем меньше отношение $V_{\text{ж}}/V_{\text{г}}$, тем меньше толщина пленки. По мере старения пены пленки утончаются и шаровая пена превращается в *полиэдрическую* (рис. 34).

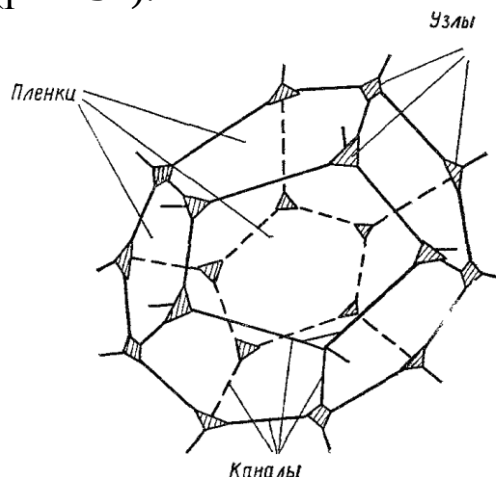


Рис. 34. Элементарная ячейка полиэдрической пены

Пены характеризуются дисперсностью, устойчивостью и кратностью.

Для шаровых пен различают седиментационную и агрегативную устойчивость. По мере превращения шаровой пены в связную, полиэдрическую, понятие седиментационной устойчивости применительно к ней теряет обычный смысл.

Дисперсность пен определяют методом микрофотографирования с последующим подсчетом числа пузырьков различных фракций.

Кратность пены β определяют как отношение объема пены $V_{\text{п}}$ к объему раствора ПАВ ($V_{\text{ж}}$), пошедшего на ее образование:

$$\beta = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{ж}}}, \quad (35)$$

и его значение достигает 10 – 100.

Пенообразование может быть нежелательным в производственных процессах. В таких случаях применяют способы пено-

гашения, в основе которых лежит разрушение адсорбционных слоев, стабилизирующих пену. В качестве *пеногасителей* используют вещества с высокой поверхностной активностью (жиры, масла, воски, высшие спирты, эфиры), но не способные стабилизировать пену. Существуют также механические, термические, ультразвуковые и другие способы пеногашения.

Практическое значение процессов пенообразования достаточно велико. Их используют в процессах флотации, при интенсификации производственных процессов, при тушении пожаров, в процессах очистки поверхностей от загрязнений, в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности. Пенные аэрозоли используют в качестве кровеостанавливающих средств. Широко применяются твердые пены: пенопласты, пеностекло; природная твердая пена – пемза.

2.5.6. Коллоидные системы, образованные поверхностно-активными веществами

В настоящее время коллоидные поверхностно-активные вещества применяют для стирки и обработки тканей как средства, облегчающие диспергирование твердых веществ, как эмульгаторы в производстве фармацевтических и косметических препаратов, как пенообразователи в противопожарной технике и во многих других случаях. Они нашли применение в биологических исследованиях, например, для деструкции биологических мембран (дезоксихолат натрия), эмульгирования нерастворимых жидкостей.

К ПАВ относят органические соединения с несимметричным строением молекул, состоящих из полярных и неполярных групп. Полярная группа, обладающая дипольным моментом и достаточно интенсивным силовым полем, имеет сродство к полярной фазе. Полярными свойствами обладают такие атомные группировки, как $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$.

Все эти группы способны к гидратации и являются гидрофильными. Неполярная часть молекул ПАВ представляет собой гидрофобную углеводородную цепь или радикал. Молекулы, в

которых имеются гидрофильная и гидрофобная (или липофильная) группировки, называют *дифильными*.

Для изображения ПАВ приняты условные обозначения. Прямая или волнистая линия обозначает углеводородный радикал, а кружок – полярную группу. Благодаря дифильному строению ПАВ их молекулы самопроизвольно образуют ориентированный монослой на поверхности раздела фаз в соответствии с условием уменьшения энергии Гиббса системы: полярные группы («головы») молекул располагаются в водной (полярной) фазе, а гидрофобные радикалы («хвосты») вытесняются из водной среды и переходят в менее полярную фазу, например, в воздух. Причиной такой ориентации является то, что с гидрофобными частями молекул ПАВ: $E_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} > E_{\text{H}_2\text{O}-\text{ПАВ}}$.

- ❖ *Коллоидными поверхностно-активными веществами* называют соединения, способные не только концентрироваться на границе раздела фаз, но и образовывать мицеллярные системы

Термином ПАВ обозначают обычно вещества с высокой поверхностной активностью. Особенно большое практическое значение имеют мицеллообразующие ПАВ, например, мыла. Их молекулы содержат большой гидрофобный радикал, часто сложного строения, и сильно гидратирующую полярную группу, диссоциирующую или недиссоциирующую, например, цепь полиоксиэтилена – $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ –. В растворах таких соединений с повышением концентрации до некоторой критической величины, называемой критической концентрации, называемой *критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)* (рис. 35), могут самопроизвольно образоваться мицеллы – агрегаты из ориентированных молекул.

- ❖ *Мицеллы лиофильных коллоидных растворов* – ассоциаты из молекул ПАВ, возникающие самопроизвольно при концентрации, равной или большей ККМ, и образующие в растворе новую фазу.

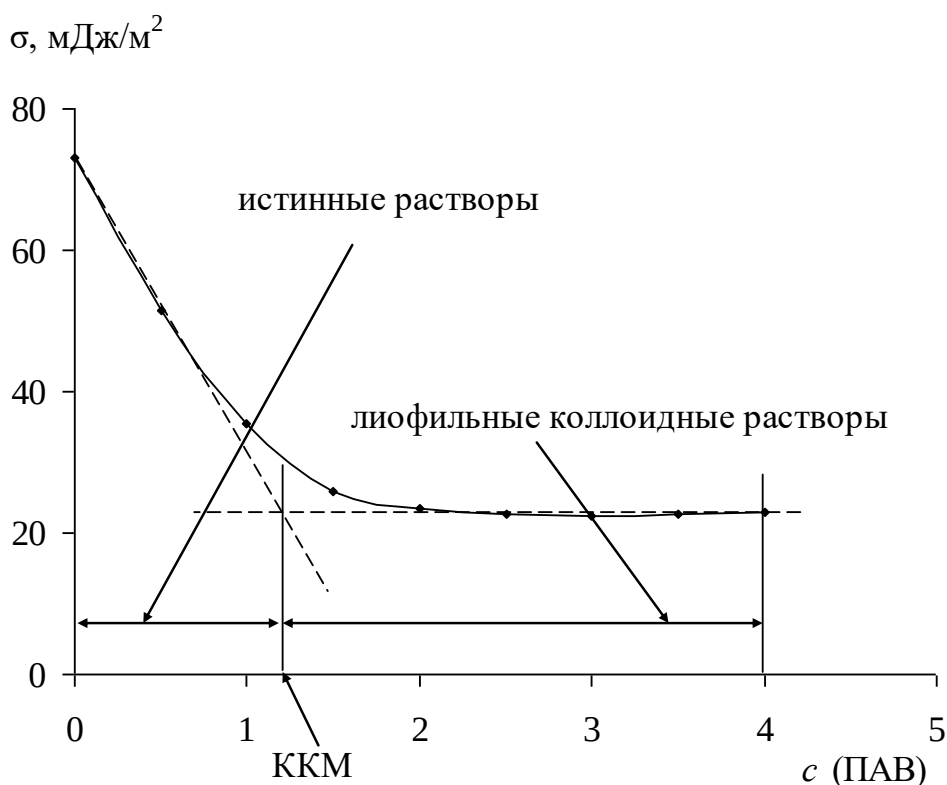


Рис. 35. Пример графического определения критической концентрации мицеллообразования ПАВ

Мицеллообразование надо рассматривать как процесс, аналогичный фазовому переходу от истинного раствора ПАВ к ассоциированному состоянию в мицеллах; при этом мицеллообразование идет самопроизвольно. В области ККМ резко меняются поверхностные и объемные свойства растворов. Способностью к мицеллообразованию обладают не все поверхностно-активные вещества, а только те, которые имеют оптимальную величину гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) для данного растворителя. В водных растворах к мицеллообразующим соединениям относятся соли жирных и желчных кислот, синтетические моющие вещества, фосфолипиды, гликолипиды и другие вещества.

Величину ГЛБ находят по групповым числам атомных группировок, входящих в молекулу поверхностно-активные вещества. Групповые числа отражают сродство данной группировки к воде, они приводятся в таблице 5.

Таблица 5. Групповые числа атомных группировок

Гидрофильные группы	Групповое число
–OSO ₃ Na	38,7
–COONa	19,1
–COOH	2,1
ОН	1,9
–CH ₂ –	–0,475
–CH ₃	–0,475
–CH=	–0,475
–(CH ₂ –CH ₂ –O)–	–0,15

Расчет числа ГЛБ ($N_{\text{ГЛБ}}$) проводят по эмпирической формуле Дэвиса:

$$N_{\text{ГЛБ}} = 7 + \sum n_i \Delta_i, \quad (36)$$

где 7 – уровень отсчета; n_i – число одинаковых групп; Δ_i – групповое число.

В таблице 6 приведены примерные области применения ПАВ в зависимости от значения ГЛБ.

Таблица 6. Зависимость области применения ПАВ от значения ГЛБ

$N_{\text{ГЛБ}}$	<i>Применение ПАВ</i>
1 – 4	Пеногасители
3 – 6	Эмульгаторы II рода (для эмульсий масло – вода)
6 – 8	Смачиватели
8 – 13	Эмульгаторы I рода (для эмульсий вода – масло)
13 – 20	Эмульгаторы I рода (для эмульсий вода – масло)
Больше 20	Солубилизаторы

ККМ – одна из наиболее легко определяемых на опыте и полезных количественных характеристик растворов ПАВ с гибкими цепями.

Методы определения ККМ основаны на резком изменении физико-химических свойств растворов ПАВ в области ККМ.

Так, кривые зависимости эквивалентной электрической проводимости (рис. 36, кривая 1) при малых концентрациях не отличаются от типичных кривых для сильных электролитов. Однако при некотором критическом значении (ККМ), отвечающем излому кривой, значение эквивалентной электрической проводимости резко падает.

Аналогично, на кривой зависимости поверхностного натяжения от логарифма концентрации (рис. 36, кривая 2) наблюдается в области ККМ выход на горизонтальный участок.

При этой характерной концентрации происходят такие же резкие, похожие на фазовые переходы, изменения других свойств, и, в частности, моющей способности (рис. 36, кривая 3), осмотического давления (рис. 36, кривая 4), увеличения светорассеяния, изменения показателей преломления.

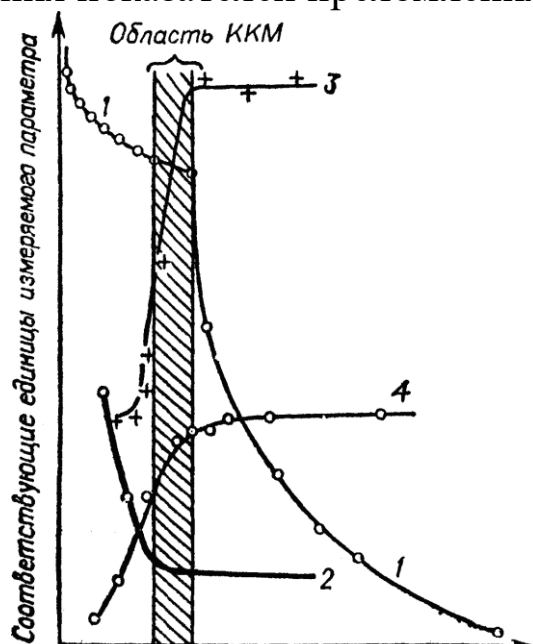


Рис. 36. Свойства растворов коллоидного электролита: 1 – эквивалентная электрическая проводимость; 2 – поверхностное натяжение; 3 – моющая способность; 4 – осмотическое давление

Определение мицеллярной массы ПАВ можно проводить нефелометрическим методом.

Исходя из флуктуационной теории светорассеяния, Дебай получил соотношение между мутностью τ раствора ПАВ, содержащим мицеллы, его массовой концентрации c и мицеллярной массой ПАВ, если раствор достаточно разбавленный.

В этом случае уравнение Дебая принимает вид:

$$\frac{H(c - \text{ККМ})}{\tau - \tau_{\text{ККМ}}} = \frac{1}{M_m} + 2A_2(c - \text{ККМ}), \quad (37)$$

H – константа для данной системы ПАВ – растворитель; A_2 – второй вириальный коэффициент в уравнении состояния растворов ПАВ; τ и $\tau_{\text{ККМ}}$ – мутность раствора и мутность его при ККМ соответственно; M_m – молярная масса мицеллы ПАВ.

С помощью этого уравнения можно найти M_m и вириальный коэффициент A_2 , позволяющий оценить взаимодействие мицеллы с растворителем. Значение M_m определяется как величина, обратная отрезку, отсекаемому на оси ординат на графике зависимости $\frac{H(c - \text{ККМ})}{\tau - \tau_{\text{ККМ}}} - (c - \text{ККМ})$. Зная молекулярную массу M_m ПАВ, можно рассчитать также *число агрегации*:

$$n = \frac{M_m}{M}, \quad (38)$$

В лиофильных коллоидных растворах ПАВ при концентрациях, равных ККМ и более высоких, имеет место равновесие:

истинный раствор ↔ коллоидный раствор

Таким образом, ККМ является границей появления растворенного вещества в коллоидном состоянии, то есть образования коллоидного раствора.

Энтальпия мицеллообразования q определяем по температурной зависимости ККМ:

$$\ln KKM = \frac{\Delta H_M^0}{RT} + const, \quad (39)$$

или

$$\ln KKM = -\frac{q}{RT} + const. \quad (40)$$

Энергию Гиббса можно определить через ККМ по уравнению:

$$\Delta G_M^0 = RT \ln KKM. \quad (41)$$

Энтропию мицеллообразования рассчитываем, пользуясь термодинамическим уравнением:

$$\Delta G_M^0 = \Delta H_M^0 - T\Delta S_M^0. \quad (42)$$

В зависимости от свойств дисперсионной среды из молекул ПАВ могут формироваться мицеллы с различной структурой. Важнейшее свойство мицелл заключается в том, что они имеют высокоорганизованную внутреннюю структуру (рис. 37). При этом в соответствии с правилом уравнивания полярностей гидрофильные молекулы поверхностно-активные вещества, образуя мицеллу, ориентируются так, чтобы поверхность мицеллы по полярности была близка дисперсионной среде.

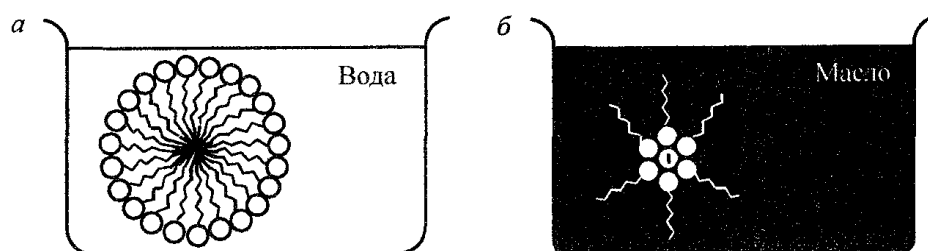


Рис. 37. Структура мицелл ПАВ в полярной (а) и неполярной (б) среде

В прямых мицеллах неполярные части молекул поверхностно-активных веществ (обычно углеводородные цепи) располагаются во внутренней части мицеллы (рис. 38). Они образуют так называемое *ядро прямой мицеллы*. Наружную часть мицеллы называют *оболочкой*. В прямой мицелле оболочка образована по-

лярными группами. При такой структуре полярные группы молекул ПАВ обращены в сторону полярной дисперсионной среды (водный раствор), а неполярные (гидрофобные) группы экранируются полярной оболочкой от прямого контакта с водой.

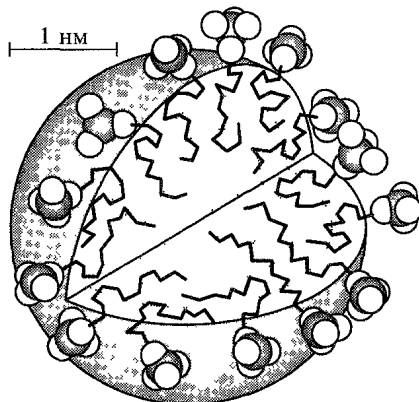


Рис. 38. Схема прямой мицеллы ПАВ сферической формы

В обратных мицеллах расположение ПАВ диаметрально противоположно по сравнению с прямыми мицеллами. Ядро обратной мицеллы состоит из полярных групп, а в сторону неполярной дисперсионной среды обращены углеводородные цепи. Такое строение обратных мицелл также соответствует правилу уравнивания полярностей.

С повышением концентрации ПАВ форма мицелл изменяется от сферической до пластинчатой. Когда весь объем раствора занимают мицеллярные структуры, раствор теряет текучесть и превращается в гель (рис. 39).

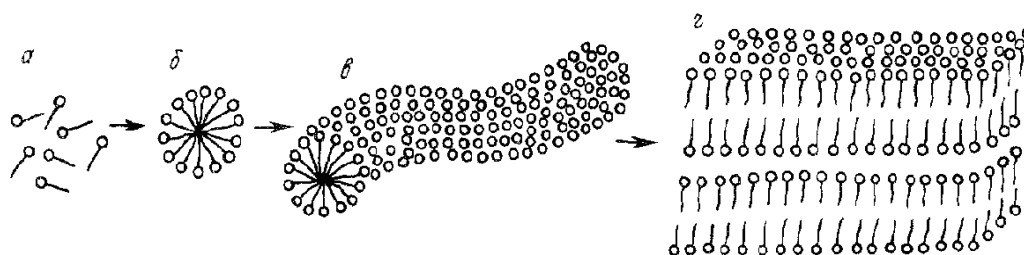


Рис. 39. Различные стадии мицеллообразования в растворе ПАВ:

- a – мономеры; b – сферическая мицелла;
- $в$ – цилиндрическая мицелла;
- $г$ – пластинчатая мицелла

В неводных (неполярных) средах к агрегации молекул ПАВ приводит взаимодействие их полярных групп. Образуются полярные мицеллы (рис. 40), в которых молекулы ПАВ обращены своими гидрофобными частями к растворителю.

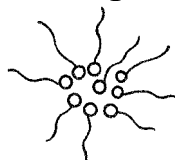


Рис. 40. Строение обратной мицеллы ПАВ

Среди поверхностно-активных веществ, встречающихся в живом организме, к формированию бислоя в водных системах наиболее способны фосфо- и сфинголипиды, гидрофобный фрагмент которых состоит из двух углеводородных радикалов («двухвостые» молекулы). Молекулы этих биосубстратов даже при очень низких концентрациях всегда образуют бислой, из которого самопроизвольно образуются пластинчатые мицеллы, а при увеличении их концентрации ламеллярная фаза (объемная упорядоченная многослойная структура). При встряхивании или перемешивании таких коллоидных растворов, особенно под действием ультразвука, в них возникают замкнутые бислойные микрокапсулы (полости), содержащие воду. Такие структуры называют липосомами, они бывают простыми и сложными (рис. 41).

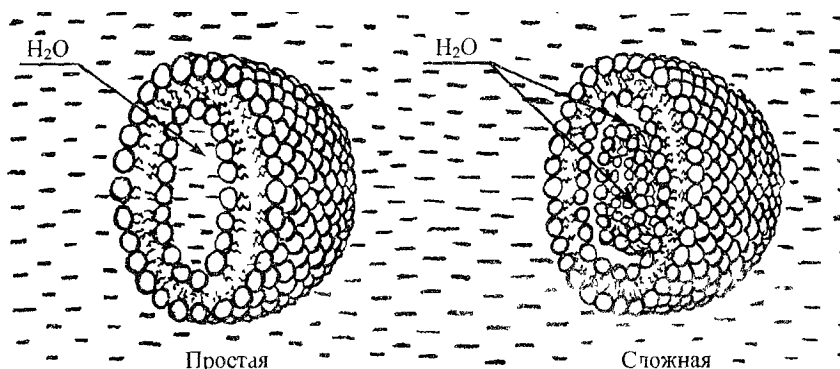


Рис. 41. Структура липосом

- ❖ *Липосомы* представляют собой микрокапсулы диаметром $10^{-7} - 10^{-5}$ м, содержащие внутри воду, окруженную одним или несколькими бислоями из молекул фосфолипидов или сфинголипидов

Свойства коллоидных растворов ПАВ

Дифильные молекулы ПАВ и ВМС отличаются от молекул остальных веществ тем, что они имеют гидрофильные и гидрофобные фрагменты. Подобные особенности не только сохраняются, но и усиливаются при переходе от отдельных молекул к их *ассоциатам*, то есть мицеллам анизометрической формы (эллипсоидной, цилиндрической, пластинчатой). Поэтому в таких лиофильных коллоидных системах при определенной концентрации дифильных веществ может возникать ориентационно упорядоченное движение анизометрических мицелл с образованием гексагональной или ламеллярной фаз (рис. 42). Это делает такие системы еще более уникальными, так как они приобретают чувствительность к воздействию направленных потоков частиц особенно к изменениям в их движении во времени и пространстве.

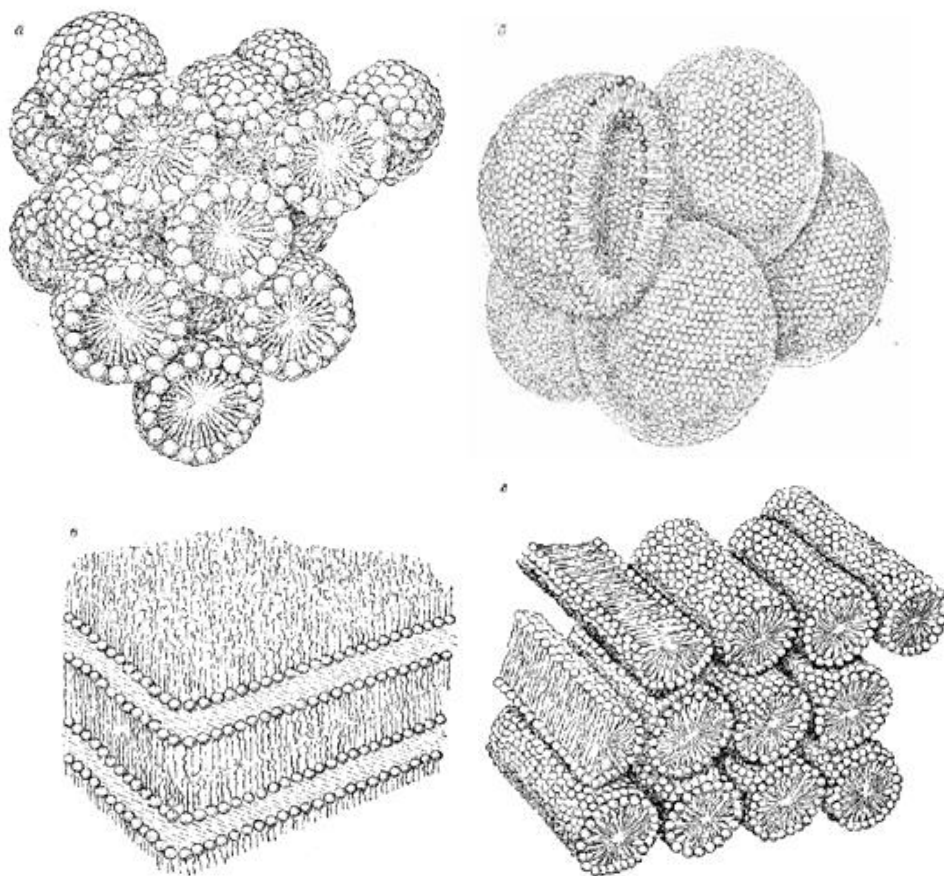


Рис. 42. Простейшие структуры жидких кристаллов:

a — мицелла; *б* — везикула («пузырек»);

в — ламелла; *г* — стержень.

Молекулярно-кинетические и оптические свойства. Эти свойства коллоидных растворов ПАВ обусловлены размерами частиц дисперсной фазы (мицелл из молекул ПАВ), которые соответствуют ультрамикроразмерным системам. Для них, как и для лиофобных золь, характерны слабое броуновское движение частиц дисперсной фазы, малая скорость диффузии и низкое осмотическое давление, а также способность рассеивать свет.

Как и в лиофильных золях, мицеллы ПАВ не проходят через поры животных и растительных мембран. Поэтому очистка таких растворов от ионов и молекул низкомолекулярных веществ осуществляется методом диализа или электродиализа.

Моющее действие ПАВ. К поверхностно-активным веществам, которые обладают моющим действием, относятся мыла и различные синтетические ПАВ, являющиеся основой синтетических моющих средств (СМС).

Обычно частицы загрязняющих веществ не смачиваются водой, так как они имеют гидрофобные свойства, поскольку содержат жиры или минеральные масла. Поэтому моющее действие чистой воды очень мало. Его можно усилить, применяя растворы мыл или СМС. При контакте с загрязненной поверхностью молекулы ПАВ адсорбируются на частицах грязи, ориентируясь гидрофобными участками к поверхности частиц, а гидрофобными фрагментами – к воде (рис. 43). При этом молекулы ПАВ постепенно проникают между загрязняющими частицами и очищаемой поверхностью, увлекая за собой молекулы воды. В результате возникает расклинивающий эффект, отторгающий частицы грязи от поверхности. Перемешивание, механическое воздействие и увеличение температуры усиливают моющее действие растворов ПАВ, так как способствуют измельчению и отделению грязи.

Отдельные частицы грязи, перешедшие в водную фазу, образуют эмульсию или суспензию, стабилизированную молекулами ПАВ. Последние, адсорбируясь на частицах дисперсной фазы (грязи), препятствуют их слипанию и оседанию на очищаемую поверхность. Стабилизация частиц грязи в водной среде при использовании СМС достигается введением в их состав полиэлектролитов, обычно фосфатов и полифосфатов, которые, адсорбируясь на эмульгированных или суспендированных частицах гря-

зи, увеличивают их устойчивость за счет появления одноименных зарядов на поверхности частиц и тем самым увеличивают моющее действие СМС.

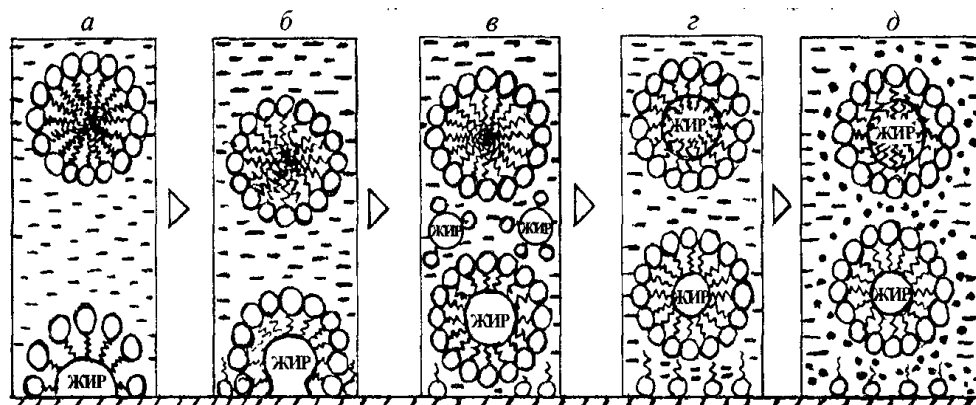


Рис. 43. Схема моющего действия растворов ПАВ:
а, б – адсорбция ПАВ и отделение жира от ткани;
в, г – диспергирование, эмульгирование и солюбилизация жира в мицеллах ПАВ;
д – стабилизация полиэлектролитом мицелл ПАВ с жиром и поверхности ткани

Наиболее эффективная стабилизация масляных загрязнений, перешедших с очищаемой поверхности в водную фазу, обеспечивается солюбилизацией загрязняющих масел в структуре мицелл ПАВ. Именно поэтому моющее действие ПАВ проявляется при концентрациях, превышающих ККМ. Таким образом, моющее действие растворов ПАВ обусловлено не только дифильностью молекул ПАВ и полярностью молекул воды, но и наличием в этих растворах лиофильной коллоидной системы.

Примеры решения задач и упражнений

1. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) додецилсульфата натрия при 20, 40 и 60°C составляет соответственно $1,51 \cdot 10^{-3}$; $1,62 \cdot 10^{-3}$ и $1,87 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Рассчитайте стандартную теплоту, энергию Гиббса и энтропию мицеллообразования при 20°C.

Решение:

Теплоту мицеллообразования q определяем по уравнению (39). Рассчитываем значения $\ln KKM$ и $1/T$:

$\ln KKM$	- 6,50	- 6,42	- 6,28
$1/T$	3,41	3,19	3,00

Строим график зависимости $\ln KKM$ от $1/T$ (рис. 44).

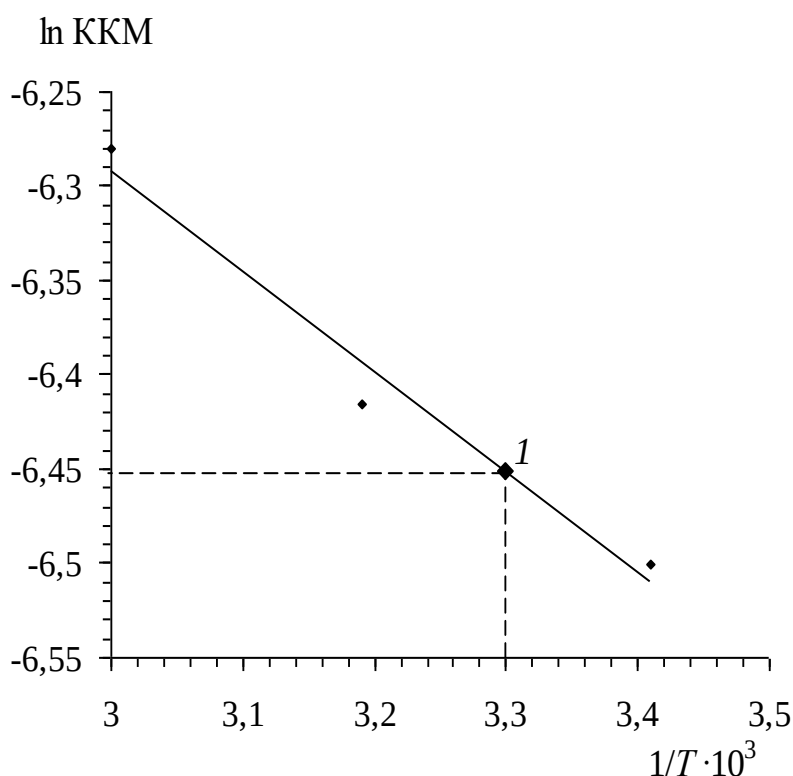


Рис. 44. Зависимость $\ln KKM$ от $1/T$

Определяем теплоту мицеллообразования, используя координаты любых двух точек на прямой, не слишком близко расположенных друг к другу (См. Вводный блок. Основы математической обработки экспериментальных данных. 5. Расчет коэффициентов прямой):

$$-\frac{q}{R} = \frac{-6,29 - (-6,45)}{(3 - 3,3) \cdot 10^{-3}} = -533,$$

отсюда $q = 8,314 \cdot 533 = 4,43$ кДж/моль.

Энергию Гиббса рассчитываем по уравнению (41):

$$\Delta G_M^0 = 8,314 \cdot 293 \cdot \ln 1,51 \cdot 10^{-3} = -15,83 \text{ кДж/моль.}$$

Энтропию мицеллообразования находим, пользуясь уравнением (42):

$$\Delta S_M^0 = \frac{\Delta H_M^0 - \Delta G_M^0}{T} = \frac{-4,43 - (-15,83)}{293} = 0,039 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К).}$$

2. Используя уравнение Дебая, рассчитайте мицеллярную массу ПАВ по следующим данным:

Концентрация раствора c , г/л	0,5	1,0	1,5	2,0	4,0
Мутность раствора $\tau \cdot 10^9 \text{ см}^{-1}$	2,00	2,88	3,54	3,85	5,09

Константа в уравнении Дебая $H = 3 \cdot 10^{-11}$; ККМ = 0,1 г/л; $\tau_{\text{ККМ}} = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$.

Решение:

Составим таблицу для построения графика для определения мицеллярной массы ПАВ методом Дебая:

$\frac{H(c - \text{ККМ})}{\tau - \tau_{\text{ККМ}}} \cdot 10^5$	1,21	1,44	1,65	2,00	2,86
$(c - \text{ККМ}) \cdot 10^3$	0,4	0,9	1,4	1,9	3,9

Строим график зависимости $\frac{H(c - \text{ККМ})}{\tau - \tau_{\text{ККМ}}} - (c - \text{ККМ})$.

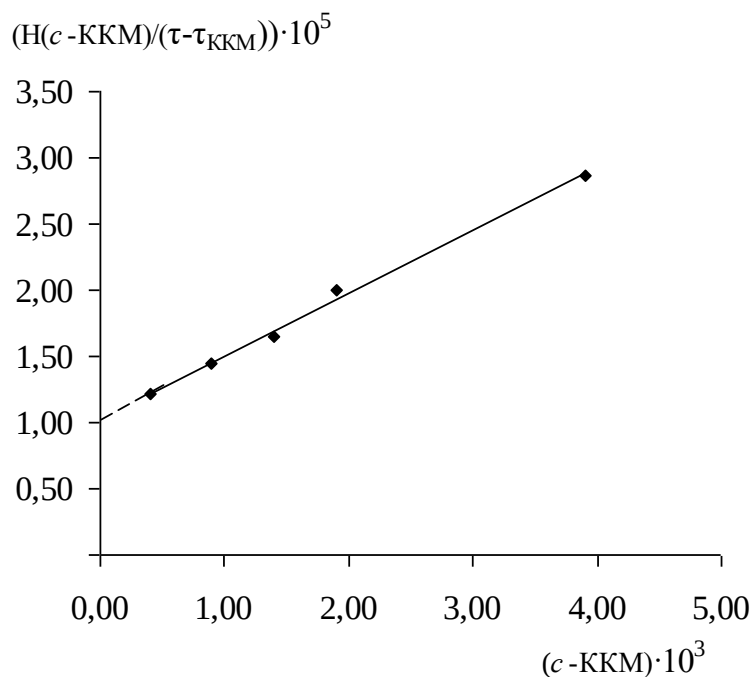


Рис. 45. Определение мицеллярной массы ПАВ методом Дебая

Согласно графику, $M_M = 1 \cdot 10^{-5}$ г.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Рассчитайте теплоту процесса мицеллообразования при 293 К, энергию Гиббса и энтропию по следующим данным для додецилсульфата натрия в растворе NaCl:

T , К	293	311	333
ККМ в 0,01 М растворе NaCl, ммоль/л	5,13	5,37	6,17

(Ответ: 2,702 кДж/моль; –12,844 кДж/моль; 34,6 Дж/(моль·К))

2. Рассчитайте теплоту процесса мицеллообразования при 293 К по следующим данным для додецилсульфата натрия в растворе NaCl:

T , К	293	311	333
ККМ в 0,2 М растворе NaCl, ммоль/л	0,76	0,87	1,45

(Ответ: 12,24 кДж/моль; –17,490 кДж/моль; 17,92 Дж/(моль·К))

3. Мыло образует в воде мицеллы, радиус которых равен 12,5 нм. Определите коэффициент диффузии мицелл при 313 К, если вязкость раствора равна $6,5 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

(Ответ: $2,8 \cdot 10^{-11}$ м²/с)

4. Оцените поверхностную активность лаурилсульфата на границе его водного раствора с воздухом, если известно, что при ККМ, равной 0,015 моль/л, поверхностное натяжение составляет 30 мДж/м². Поверхностное натяжение воды 71,96 мДж/м².

(Ответ: $1,69 \cdot 10^{-5}$ моль/м²)

5. По уравнению Дебая рассчитайте мицеллярную массу полистирола, используя данные по измерению светорассеяния растворов полистирола в толуоле:

Концентрация раствора c , г/л	0,6	1,1	1,6	2,1	3,3
Мутность раствора $\tau \cdot 10^9$ см ⁻¹	2,10	2,63	3,05	3,46	5,61

Константа в уравнении Дебая $H = 3 \cdot 10^{-13}$; ККМ = 0,2 г/л; $\tau_{\text{ККМ}} = 1,5 \cdot 10^{-8}$ м⁻¹

(Ответ: $M_M = 1,8 \cdot 10^{-5}$ г)

2.5.7. Высокомолекулярные соединения (ВМС) и их растворы

Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) – гомогенные термодинамически устойчивые обратимые системы, которые образуются самопроизвольно и по своей природе являются истинными молекулярными растворами. Однако при всех различиях их объединяет с коллоидными системами такой важный признак, как размер частиц. Молекулы ВМС – макромолекулы; как и коллоидные частицы, состоят из многих тысяч атомов.

К высокомолекулярным веществам относят соединения с молекулярной массой порядка $10^4 - 10^6$ и выше. Они могут быть природного происхождения (белки, высшие полисахариды, пектины, натуральный каучук) или получаются синтетически в процессах полимеризации и поликонденсации (полимеры). Практи-

чески важные свойства ВМС тесно связаны с их строением. Различают три основных типа структуры цепей: линейная, разветвленная, пространственная.

Линейные полимеры (натуральный каучук) построены из длинных цепей одномерных элементов (рис. 46, а).

Разветвленные полимеры имеют цепи с боковыми ответвлениями (рис. 46, б). Так построены молекулы крахмала.

Пространственные полимеры представляют собой трехмерную сетку (рис. 46, в), которая образуется при соединении отрезков цепей химическими связями (например, фенолформальдегидные смолы). Из пространственных полимеров в особую группу выделяют полимеры со сшитой структурой, цепи которых сшиты короткими мостиковыми химическими связями через атомы кислорода или серы (рис. 46, г). Такую структуру имеет, например, резина.

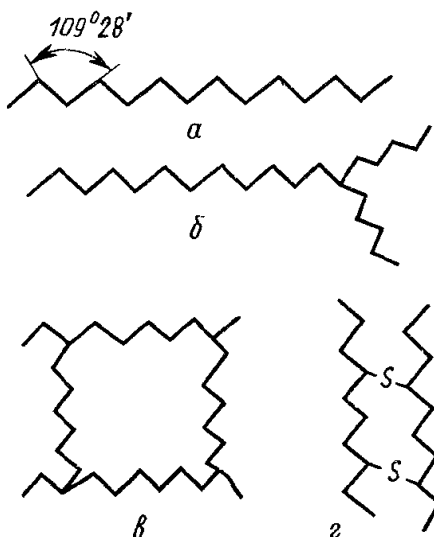


Рис. 46. Схемы строения макромолекул полимеров:

а – линейного; б – разветвленного;
в – пространственного; г – сшитого.

Специфические свойства полимеров обусловлены главным образом двумя особенностями:

1) существованием двух типов связей – химических и межмолекулярных, удерживающих макромолекулярные цепи друг около друга;

2) гибкостью цепей, связанной с внутренним вращением звеньев.

2.5.8. Полимерные полиэлектролиты

❖ *Полиэлектролиты* – высокомолекулярные соединения, имеющие ионогенные группы

Полимеры этого типа отличаются от полимеров-неэлектролитов так же, как низкомолекулярные электролиты от неэлектролитов. Они растворимы в полимерных растворителях, электропроводны, и на их свойствах сильно отражается кулоновское взаимодействие зарядов.

По характеру образуемых ионов полиэлектролиты делят на три группы:

1. Полиэлектролиты *кислотного* типа, содержащие группы – COO^- (гуммиарабик, альгинаты, растворимый крахмал) или $-\text{OSO}_3^-$ (агар – агар).
2. Полиэлектролиты *основного* типа, имеющие, например, группу $-\text{NH}_3$. Такие полимеры получают синтетическим путем.
3. *Полиамфолиты* – высокомолекулярные соединения, содержащие и кислотную, и основную группы (белки с группами $-\text{COO}^-$ и $-\text{NH}_3^+$ и синтетические полимеры).

Белки в их естественном состоянии называют *нативными*, а их коллоидные свойства зависят от структуры макромолекул; различают *глобулярную* и *фибриллярную* структуру белков.

Макромолекулы фибриллярных белков представляют собой полипептидные цепи, вытянутые вдоль одной оси. Фибриллярные белки обычно нерастворимы в воде. В организме фибриллярные белки часто выполняют механические функции. Так, например, к фибриллярным белкам относятся коллаген и желатин – составные части кожи и сухожилий, а также миозин, входящий в состав мышц.

Белки, которые способны к образованию глобул, называют глобулярными. Глобулярные белки характеризуются специфической формой свертывания полипептидной цепи в пространстве. Коллоидно-химические свойства у глобулярных белков проявляются в большей степени, чем у фибриллярных. Большая часть полярных гидрофильных центров макромолекул белков находит-

ся снаружи глобул, что и определяет их гидрофильность, хорошую растворимость в воде и высокую реакционную способность.

Глобулярные белки содержатся в крови, лимфе, протоплазме клеток. К белкам этой группы относятся альбумины и глобулины яичного белка, молока, сыворотки крови, пепсин желудочного сока.

В зависимости от pH раствора макроионы белков имеют положительный заряд (в кислой среде за счет групп $-\text{NH}_3^+$) или отрицательный заряд (за счет групп $-\text{COO}^-$ в щелочной среде). Между этими состояниями белка существует состояние, при котором число ионизированных основных групп равно числу ионизированных кислотных групп. Это равнозарядное состояние называют *изоэлектрическим*, а значение pH, отвечающее этому состоянию, – *изоэлектрической точкой (ИЭТ)*.

Для ИЭТ характерно свертывание макромолекул белка в клубки; в заряженном состоянии цепи белков имеют вытянутую форму.

ИЭТ может быть измерена однозначно с помощью электрофореза, поскольку в этой точке подвижность становится равной нулю. Для определения ИЭТ могут быть использованы данные по набуханию полиамфолитов в растворах с различными значениями pH.

2.5.9. Набухание и растворение ВМС

В отличие от процесса растворения низкомолекулярного вещества, при котором происходит в основном диффузия растворимого вещества в растворитель, начальная стадия процесса растворения ВМС заключается в диффузии молекул растворителя в объем полимера. Проникновение молекул растворителя в объем полимера сопровождается процессом набухания.

- ❖ *Набухание* – самопроизвольный процесс поглощения полимером растворителя, сопровождаемый увеличением объема и массы взятого образца ВМС

Процесс растворения можно условно разделить на четыре стадии. В первой стадии (рис. 47, а) до начала растворения система состоит из чистых компонентов: низкомолекулярной жидкости и полимера. Это объясняется тем, что макромолекулы полимеров гибкие, и маленькие молекулы растворителя проникают в полимер, раздвигают звенья цепей полимера, разрыхляя его. Расстояния между молекулами в образце полимера, таким образом, становятся больше, что сопровождается увеличением его массы и объема. Вторая стадия растворения (рис. 47, б) заключается в том, что по мере набухания объем полимера и расстояние между макромолекулами увеличивается настолько, что макромолекулы начинают отрываться друг от друга и переходить в слой низкомолекулярной жидкости. В третьей стадии растворения (рис. 47, в) молекулы полимера равномерно распределяются по своему объему системы, образуя истинный гомогенный раствор.

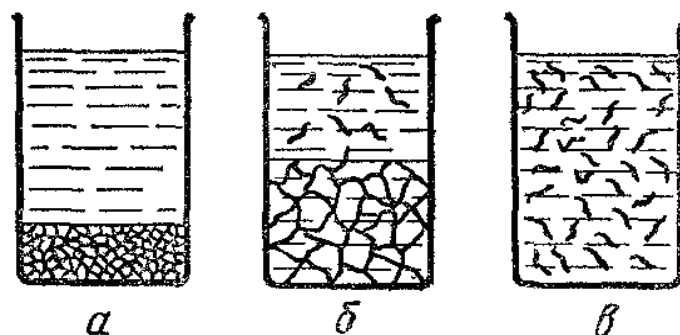


Рис. 47. Последовательные стадии взаимного растворения высокомолекулярного соединения в низкомолекулярной жидкости

Количественной мерой набухания является *степень набухания* α , которая может иметь объемное и массовое выражение:

$$\alpha = \frac{(V - V_0)}{V_0} \quad (43)$$

или

$$\alpha = \frac{(m - m_0)}{m_0}, \quad (44)$$

где V и V_0 , m и m_0 – соответственно объемы и массы исходного и набухшего образца полимера.

Степень набухания, прежде всего, зависит от природы полимера, то есть от жесткости его цепей, обусловленной межмолекулярными взаимодействиями между ними, и лиофильности его макромолекул (сродства к растворителю). В зависимости от этих факторов и температуры набухание может быть ограниченным или неограниченным (рис. 48).

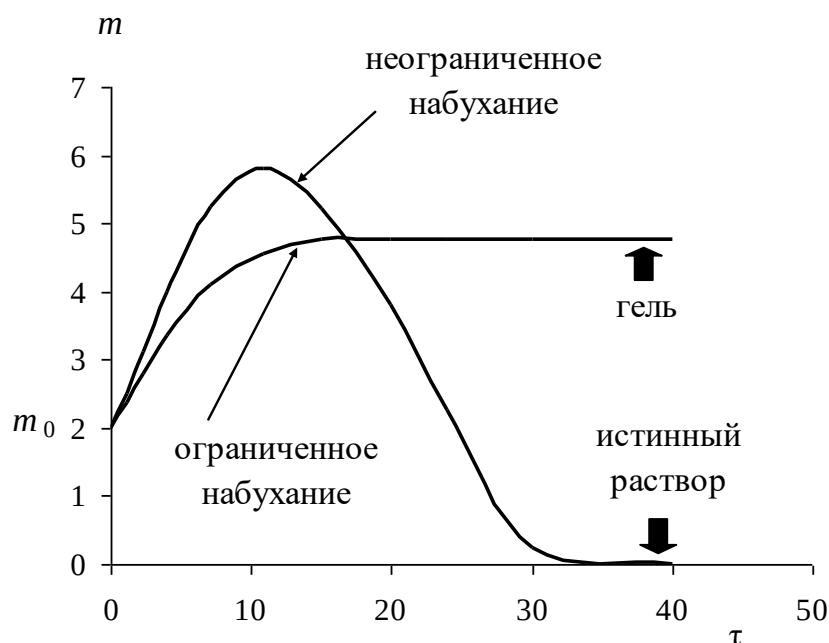


Рис. 48. Кинетика набухания различных ВМС

При *ограниченном набухании* α достигает предельного значения, после чего не зависит от времени. Так набухают амилаза (составляющая крахмала) и желатин в теплой воде. В этих условиях межмолекулярные взаимодействия в полимере достаточно сильны, и растворитель не в состоянии разобщить макромолекулы, поэтому набухание прекращается. В горячей воде амилаза и желатин набухают *неограниченно*, при этом значение α вначале возрастает, а затем падает до нуля в результате постепенного растворения желатина или амилазы.

При ограниченном набухании полимеров степень набухания изменяется во времени в соответствии с уравнением:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K(\alpha_{\text{макс}} - \alpha), \quad (45)$$

интегрируя это уравнение, получаем:

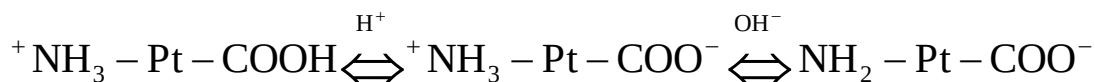
$$\ln \frac{\alpha_{\text{макс}}}{\alpha_{\text{макс}} - \alpha} = K\tau \quad (46)$$

На процесс набухания полимеров в воде влияет присутствие электролитов и значение рН среды. Влияние электролитов своеобразно прежде всего тем, что влияние оказывают в основном анионы, а катионы – лишь в незначительной степени. Причем одни анионы усиливают набухание, а другие ослабляют:



Влияние рН среды на набухание полимера больше всего проявляется в растворах белков (рис. 49), поскольку их молекулы – полиамфолиты. Так, минимум набухания белков лежит в области их изоэлектрической точки $\text{pH} = \text{pI}$. По разные стороны этой точки степень набухания возрастает и, достигнув максимумов,

вновь уменьшается. Такое влияние рН на набухание связано с тем, что в изоэлектрической точке конформация макромолекул белка наиболее плотная и поэтому степень его гидратации, а, следовательно, и склонность к набуханию и растворению минимальны. Появление максимумов в кислой и щелочной среде связано с переходом белка в этих средах в катион или анион:



Таким образом, по зависимости степени набухания от рН можно определить изоэлектрическую точку белка.

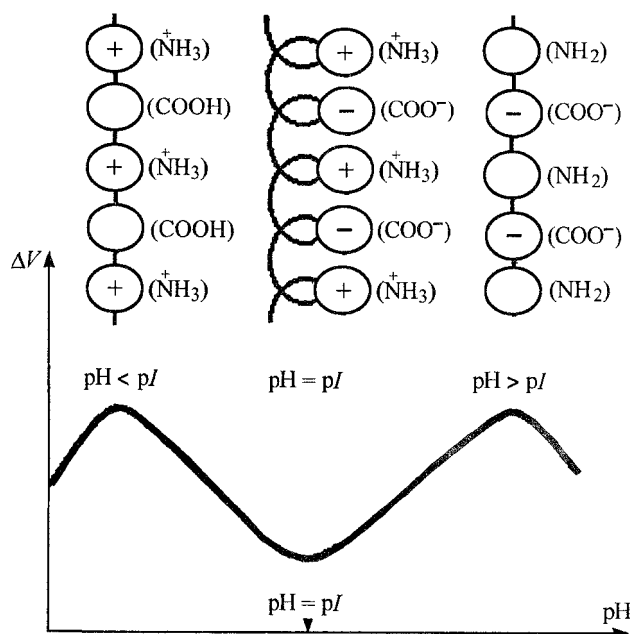


Рис. 49. Влияние рН раствора на набухание белков

Примеры решения задач и упражнений

1. Постройте кривую кинетики набухания каучука в четыреххлористом углероде в координатах $\alpha - \tau$ по следующим экспериментальным данным:

τ , мин	5	30	90	150	210	240	270	300
α	0,33	1,15	2,33	2,91	3,25	3,41	3,58	3,58

Определите графическим способом константу скорости набухания K .

Решение:

Зависимость $\ln \frac{\alpha_{\text{макс}}}{\alpha_{\text{макс}} - \alpha}$ от τ является линейной (уравнение (46)). Согласно исходным данным $\alpha_{\text{макс}} = 3,58$. рассчитываем данные для построения графика этой зависимости:

$\frac{\alpha_{\text{макс}}}{\alpha_{\text{макс}} - \alpha}$	1,1	1,47	2,86	5,34	10,85	21,06
$\ln \frac{\alpha_{\text{макс}}}{\alpha_{\text{макс}} - \alpha}$	0,097	0,387	1,052	1,676	2,38	3,047

Строим график для определения константы скорости набухания каучука в четыреххлористом углероде.

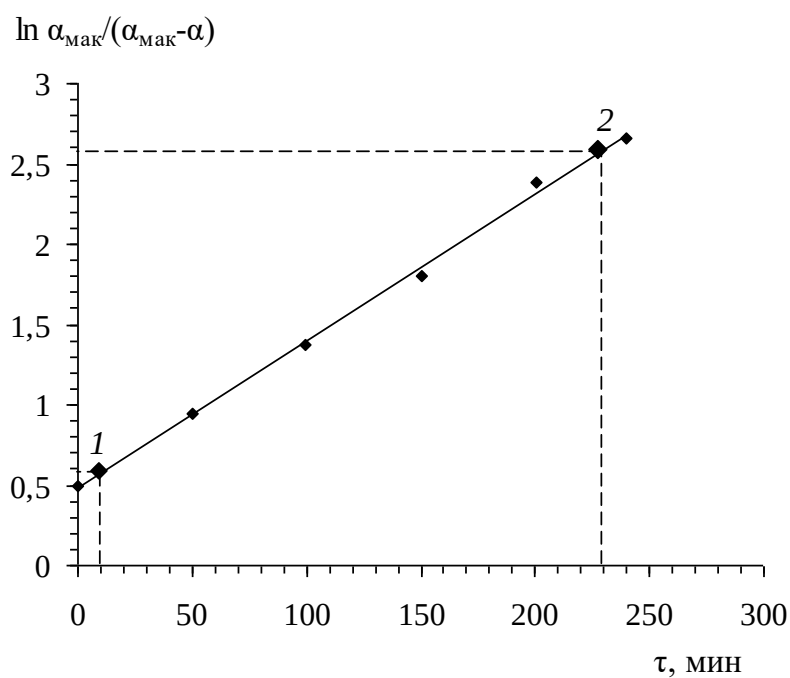


Рис. 50. Определение константы набухания каучука в четыреххлористом углероде

Из графика по двум точкам рассчитываем константу набухания каучука в четыреххлористом углероде:

$$K = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{2,57 - 0,57}{230 - 10} = 9,09 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}.$$

2. Полимер массой 3,5 г поместили в емкость с ацетоном. Через 1 ч масса полимера увеличилась на 1,5 г. Рассчитать степень набухания.

Решение:

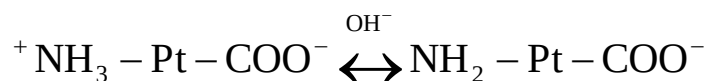
Степень набухания полимера определяется по формуле (44):

$$\alpha = \frac{5 - 3,5}{3,5} \cdot 100\% = 42,86\%$$

3. К какому электроду будут передвигаться частицы белка при электрофорезе, если его $pI = 4$, а pH раствора равен 5.

Решение:

pH раствора больше pI , поэтому молекула белка в растворе приобретает отрицательный заряд



и в электрическом поле будет перемещаться к аноду.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Желатин с $ИЭТ = 4,7$ помещен в раствор при температуре $25^\circ C$, в котором концентрация $[H^+]$ в 1000 раз больше, чем в чистой воде. Каков знак заряда полииона желатина в этом растворе? (*Ответ: положительно*)

2. При $pH = 6$ инсулин при электрофорезе остается на старте. К какому электроду молекула инсулина будет перемещаться при электрофорезе в растворе хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л?

(*Ответ: к катоду*)

3. Полимер массой 2 г поместили в склянку с бензином. Через 20 минут полимер вынули из склянки и взвесили, масса стала 2,5 г. рассчитайте степень набухания полимера в %.

(*Ответ: 25%*)

4. Постройте кинетическую кривую набухания каучука в четыреххлористом углероде по следующим экспериментальным данным:

τ , мин	6	30	90	150	210	240	270	330
α	0,33	1,48	2,05	2,81	3,20	3,41	3,68	3,68

Определите графическим способом константу скорости набухания K .

(Ответ: $0,0058 \text{ мин}^{-1}$)

5. Изoeлектрическая точка альбумина находится при $\text{pH} = 4,8$. белок введен в буферную смесь с концентрацией ионов водорода $0,78 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$. Определите, к какому электроду перемещается в этих условиях молекула белка при электрофорезе.

(Ответ: к аноду)

6. Идет ли процесс набухания желатина ($\text{ИЭТ} = 4,7$) в ацетатном буфере, приготовленном смешиванием равных объемов ацетата натрия ($c = 0,01 \text{ моль/л}$) и уксусной кислоты ($c = 0,05 \text{ моль/л}$) при комнатной температуре?

$\text{pK}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$.

(Ответ: желатин набухает)

7. Испытания каучука СКС-30АРК на набухание в нефтепродуктах при 373 К дали следующие результаты:

Растворитель	Масса образца m через τ мин выдержки в растворителе, 10^3 кг					
	0	50	100	200	400	600
Мазут	4,246	7,642	10,447	14,012	17,710	19,933
Веретенное масло	3,684	8,657	11,605	15,473	19,525	20,004
Вазелиновое масло	3,265	15,346	19,264	22,365	гель	—

Выясните, в каком из растворителей набухание ограниченное, а в каком — приводит к образованию раствора?

8. Образец вулканизата массой $1,7564 \text{ кг}$, изготовленный на основе синтетического каучука СКН-26, поместили в бензол. Через 24 ч выдержки при 298 К масса этого образца стала равной $5,3921 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$. Рассчитайте степень набухания этого вулканизата в бензоле при указанных условиях.

(Ответ: 207%)

2.5.10. Вязкость растворов ВМС

Вязкость растворов ВМВ сложным образом связана с формой и структурой макромолекул, а также характером межмолекулярных взаимодействий как внутри макромолекул, так и между ними. Это необходимо учитывать при работе с биологическими средами и при описании их движения в организме, особенно в капиллярах. По результатам вискозиметрического определения можно ввести коррекцию в лечение, управление реологическими характеристиками с помощью лекарственных препаратов представляет собой важную задачу и может быть использовано при лечении ряда заболеваний.

Характерной особенностью растворов ВМВ является их высокая вязкость по сравнению с чистым растворителем даже при малых концентрациях. Особенно сильно это свойство проявляется у полимеров с длинными линейными макромолекулами, например у каучука. Это обусловлено тем, что цепь макромолекулы располагается во многих слоях жидкости и, сшивая их за счет межмолекулярных взаимодействий, препятствует перемещению относительно друг друга. Зависимость вязкости растворов полимеров от концентрации, температуры, давления не подчиняется обычным закономерностям. Особенности вязкости растворов ВМВ объясняются изменением во времени конформации макромолекул, взаимодействием их между собой, образованием ассоциатов и структурированием системы в целом. Так, с повышением температуры вязкость растворов ВМВ может изменяться по-разному. Если раствор образован сильно разветвленными молекулами, то вязкость раствора понижается с увеличением температуры вследствие уменьшения возможности структурирования. Вязкость растворов, содержащих длинные неразветвленные молекулярные цепи, с повышением температуры может повышаться из-за увеличения интенсивности движения фрагментов макромолекулы, что препятствует ориентации макромолекулы в потоке.

❖ *Вязкость* (внутреннее трение) – мера сопротивления среды движению

Вязкость водного раствора белка при $pH = pI$ минимальна (как и его набухание), так как в этом случае конформации макромолекул наиболее компактны.

И. Ньютон для ламинарного (последовательного) течения жидкости установил зависимость:

$$F = \eta \frac{dv}{dx} S, \quad (47)$$

где η – вязкость, dv/dx – градиент скорости течения; dv – разность скоростей двух соседних слоев; dx – расстояние между слоями; S – площадь контакта слоев; F – сила вязкого сопротивления жидкости.

Вязкость имеет размерность $[г/(см \cdot с) = 1 \text{ пуаз}]$.

Второй закон – закон Пуазейля – определяет количество жидкости, протекающей через трубку:

$$Q = \frac{\pi r^4}{8\eta l} P \tau, \quad (48)$$

где r – радиус трубки; l – длина трубки; P – разность внешнего давления, действующего на протекающую жидкость на концах трубки; τ – время.

Эти законы перестают действовать при турбулентном течении. Оба закона применимы для чистых жидкостей, истинных растворов и некоторых коллоидов. В растворах высокомолекулярных соединений обнаруживается *аномальная вязкость*: она очень высока и уменьшается с увеличением давления на протекающую жидкость (рис. 51 и 52). Большая вязкость этих растворов зависит от степени сродства между молекулами: силы сцепления гидрофильных молекул белков и полисахаридов с молекулами воды очень высоки, и вязкость их даже в очень разбавленных растворах также будет высокой.

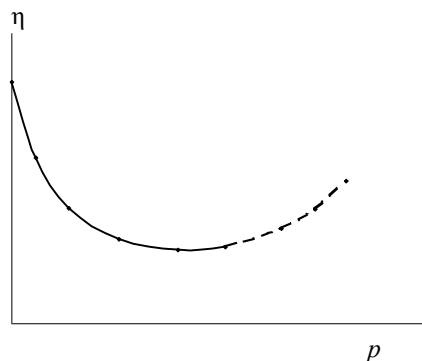


Рис. 51. Зависимость вязкости от давления для истинных растворов (штриховые линии соответствуют турбулентному движению)

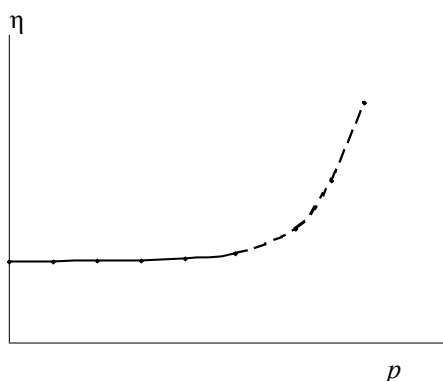


Рис. 52. Зависимость вязкости от давления для растворов высокомолекулярных соединений (штриховые линии соответствуют турбулентному движению)

С увеличением концентрации вязкость растворов ВМС резко возрастает, так как при этом растворенные частицы образуют структуры. Объем свободного растворителя уменьшается, потому что часть его оказывается иммобилизированной в петлях структур. Увеличение вязкости, связанное с изменением концентрации при растворении полимера, принято характеризовать *удельной вязкостью*:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}, \quad (49)$$

где η – вязкость раствора; η_0 – вязкость чистого растворителя.

Относительная вязкость определяется по следующей формуле:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (50)$$

Штаудингером установлена зависимость удельной вязкости от молекулярного веса полимера:

$$\eta_{\text{уд}} = KMc, \quad (51)$$

где K – константа, характеризующая полимергомологический ряд, к которому относится исследуемое высокомолекулярное соединение; c – концентрация вещества в растворе; M – его молекулярный вес.

Уравнение Штаудингера можно представить так:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = KM. \quad (52)$$

Величина $\eta_{\text{уд}}/c$ получила название *приведенной вязкости*.

Для нахождения молекулярной массы полимера используют *характеристическую вязкость*:

$$[\eta] = KM^\alpha. \quad (53)$$

При вискозиметрическом методе определения молекулярного веса полимера вначале устанавливают η_0 и η ; затем рассчитывают $\eta_{\text{уд}}$ и $\eta_{\text{уд}}/c$ для растворов различной концентрации и строят график зависимости приведенной вязкости от концентрации.

Эта зависимость представляет собой прямую (рис. 53). Используя графическую экстраполяцию получаем точку пересечения прямой с осью ординат. Ордината этой точки соответствует значению $[\eta]$. По этой величине можно определить молекулярный вес полимера:

$$M = \alpha \sqrt{\frac{[\eta]}{K}}. \quad (54)$$

Согласно Хаггинсу при малых концентрациях раствора:

$$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + K'[\eta]^2 c. \quad (55)$$

Вискозиметрическая константа Хаггинса K' характеризует взаимодействие частиц с дисперсионной средой. Формула Хаггинса позволяет рассчитать приведенную вязкость растворов высокомолекулярных соединений с бесконечно малой концентрацией.

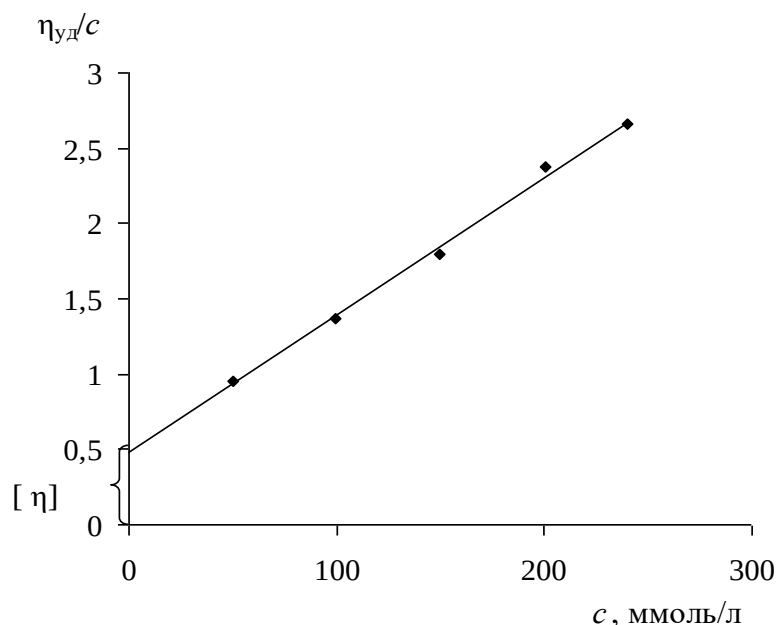


Рис. 53. Зависимость $\eta_{уд}/c$ от c для раствора высокомолекулярного соединения

Примеры решения задач и упражнений

1. Определить молярную массу целлюлозы, растворенной в гексане, если константы уравнения Штаудингера равны: $K = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$, $\alpha = 0,66$ и характеристическая вязкость равна $0,8 \text{ м}^3/\text{кг}$.

Решение:

По уравнению (54) находим молярную массу полимера:

$$M = {}^{0,66}\sqrt{\frac{0,8}{1,8 \cdot 10^{-4}}} = 336500 \quad \text{кг/моль.}$$

2. При измерении вязкости растворов образца полимера в тетрахлорметане с помощью капиллярного вискозиметра получены следующие данные:

c , г/дм ³	0	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
τ , с	97,6	115,1	120,2	124,5	129,9	134,9

Вычислите значения относительной, удельной, приведенной вязкости растворов и постройте график зависимости $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$. Определите характеристическую вязкость, значение вискозиметрической константы Хаггинса K' и вычислите молярную массу полимера, если константы уравнения Штаудингера равны: $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 1,00$.

Решение:

Находим удельную, относительную и приведенную вязкость по формулам (49), (50) и (52) соответственно:

c , г/л	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
$\eta_{\text{отн}}$	1,184	1,231	1,276	1,330	1,382
$\eta_{\text{уд}}$	0,184	0,231	0,276	0,330	0,382
$\eta_{\text{пр}}$	0,108	0,109	0,110	0,111	0,112

Строим график зависимости $\eta_{\text{пр}}$ от c (рис. 54).

Экстраполируя зависимость на нулевую концентрацию, определяем значение характеристической вязкости:

$$[\eta] = \left(\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{пр}} \right) = 0,1075 \text{ л/г.}$$

При малых концентрациях раствора вискозиметрическую константу Хаггинса K' находим согласно уравнению (55). Для этого необходимо выбрать на прямой любую точку (1) и, подставив в уравнение ее координаты, рассчитываем константу Хаггинса:

$$0,1112 = 0,1075 + K' \cdot 0,1075^2 \cdot 3$$

$$K' = \frac{3,7 \cdot 10^{-3}}{34,66 \cdot 10^{-3}} = 0,107.$$

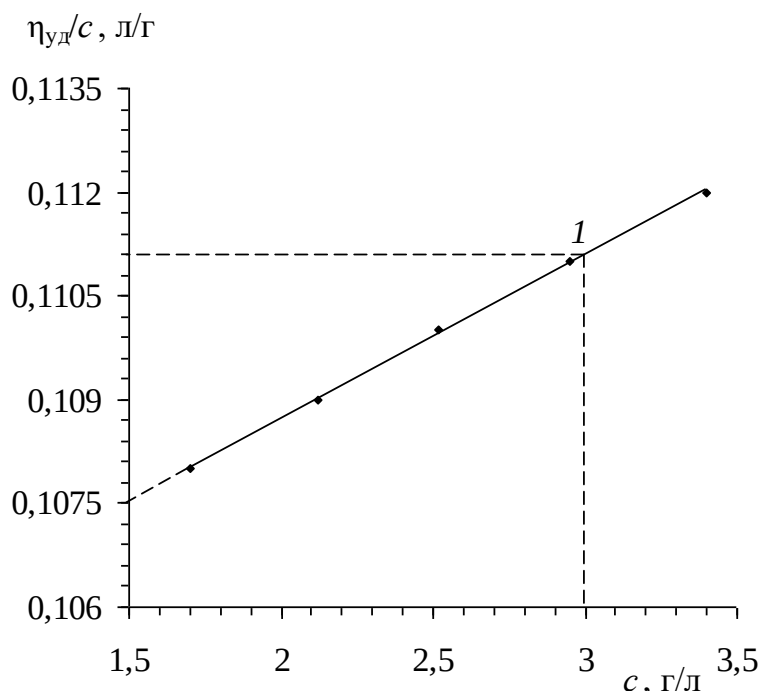


Рис. 54. Зависимость $\eta_{уд}/c$ от c для раствора полимера в тетрахлорметане

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Определите молярную массу перхлорвиниловой смолы в циклогексане, пользуясь экспериментальными данными вискозиметрического метода:

c , кг/м ³	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
$\eta_{уд}$, Па·с	0,204	0,433	0,678	0,960	1,24

если константы уравнения Штаудингера равны: $K = 6,3 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,67$. Определите константу Хаггинса K' .

(Ответ: 57195 а.е.м.; 0,0058)

2. Характеристическая вязкость раствора образца полимера поливинилацетата в растворителе (ацетоне) при 50°C равна $1,75 \cdot 10^{-3}$ м³/моль. Рассчитайте среднюю молярную массу полимера в данном растворителе. Константы уравнения Штаудингера равны: $K = 2,87 \cdot 10^{-5}$ (моль/м³) и $\alpha = 0,67$.

(Ответ: 462 а.е.м.)

3. Определите вязкость машинного масла, если через капилляр длиной 6 см и диаметром 1 мм оно протекает со скоростью $2,04 \cdot 10^{-3}$ см³/с под давлением в 100 Па.

(Ответ: $2 \cdot 10^{-2}$ Па·с)

2.5.11. Осмотические свойства растворов ВМС

Осмотическое давление $P_{\text{осм}}$ растворов высокомолекулярных соединений рассчитывается по уравнению Вант-Гоффа.

Осмотическое давление в растворах белков и других высокомолекулярных соединений, концентрация которых достигает 10 – 12% и более, значительно и оказывает существенное влияние на ряд процессов в организме. Часть осмотического давления крови, обусловленная высокомолекулярными соединениями, в основном белками, называется онкотическим давлением. Оно невелико, составляя в норме всего около 0,04 атм, и тем не менее играет определенную роль в биологических процессах. Общее осмотическое давление крови достигает 7,7 – 8,1 атм. Осмотическое давление в растворах ВМС в значительной степени зависит от температуры и pH.

Осмотическое давление коллоидов оказывается самым низким в изоэлектрической точке и увеличивается при смещении pH в обе стороны от нее.

Для расчета осмотического давления растворов ВМС используется уравнение Галлера:

$$p_{\text{осм}} = \frac{RT}{M}c + \beta c^2, \quad (56)$$

где M – средняя молекулярная масса ВМС; β – коэффициент, учитывающий гибкость и форму макромолекулы.

При небольших концентрациях полимера и для полимеров, молекулы которых имеют форму сферических глобул, например гемоглобина ($\beta = 0$), уравнение Галлера переходит в уравнение Вант-Гоффа:

$$p_{\text{осм}} = cRT/M. \quad (57)$$

Экспериментальное изучение влияния концентрации ВМС в растворе на его осмотическое давление позволяет с помощью графической зависимости величины $p_{\text{осм}}/c$ от c найти значения средней молярной массы полимера M и коэффициента β (рис. 55).

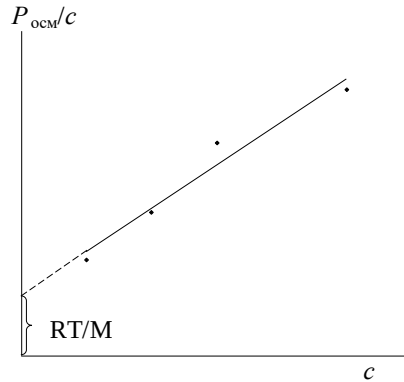


Рис. 55. Зависимость $p_{\text{осм}}/c$ от c раствора полимера

Метод осмометрии является наиболее точным и широко применяемым для определения средней молекулярной массы полимеров – неэлектролитов. Рассмотрим биологическую систему «клетка – наружный раствор» (межклеточная жидкость). Допустим, что внутриклеточная жидкость содержит только соль белка, катионы которой способны проникать через клеточную мембрану, то есть они подвижны, а ион белка задерживается мембраной (рис. 56).

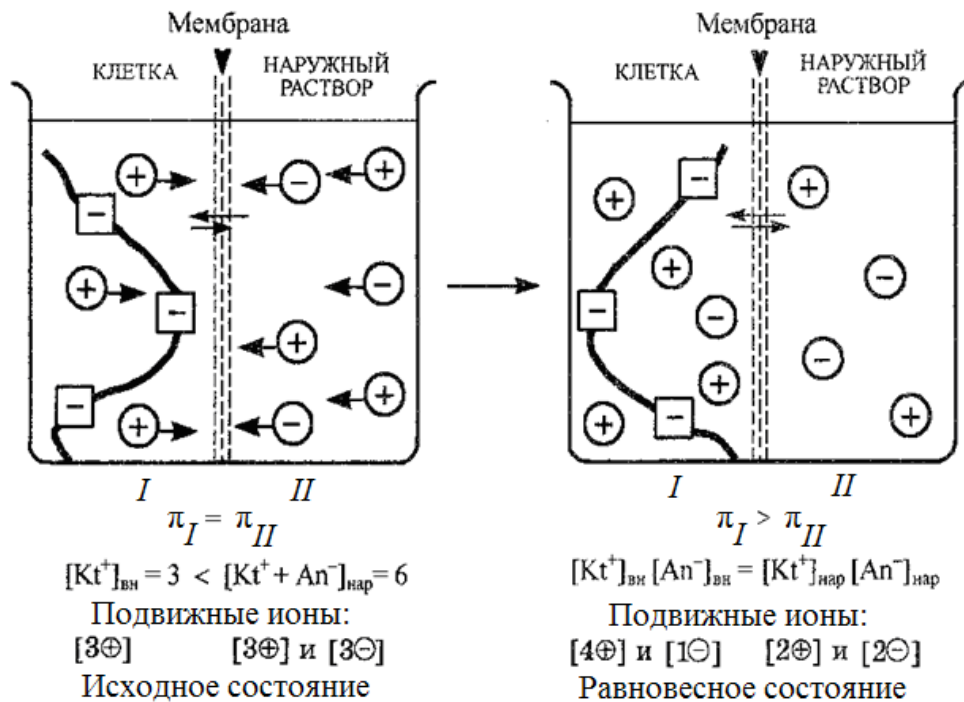


Рис. 56. Мембранное равновесие Доннана

Однако измерения осмотического давления растворов ВМС – полиэлектролитов могут быть связаны с ошибками, вызванны-

ми присутствием электролитов. Во избежание ошибок необходимо вводить поправки на мембранное равновесие Доннана:

❖ *Мембранным равновесием Доннана* называют равновесие, устанавливающееся в системе, непроницаемой хотя бы для одного вида присутствующих в системе ионов

$$[Kt^+]_I [An^-]_I = [Kt^+]_{II} [An^-]_{II}, \quad (58)$$

Наличие в клетке ионов белков, которые, в отличие от низкомолекулярных ионов обычных электролитов, не могут диффундировать сквозь мембрану, приводит к установлению мембранного равновесия.

Задерживаемый мембраной ион может быть ионом любого полимера (полиэлектролита) или гранулой мицеллы лиофобного коллоидного раствора. За счет присутствия в клетке солей белка сумма концентраций подвижных ионов внутри клетки всегда будет больше, чем в наружном растворе. Это обуславливает возникновение разности потенциалов между внутренней и наружной поверхностями мембраны, называемой мембранным потенциалом. Знак заряда внутренней поверхности мембраны будет совпадать со знаком заряда иона белка.

Примеры решения задач и упражнений

1. Постройте график зависимости приведенного осмотического давления от концентрации раствора сополимера стирола и метакриловой кислоты в толуоле ($T = 300$ К) по следующим данным:

$c, \text{ кг/м}^3$	2,0	4,0	6,0	10,0
$p_{\text{осм}}, \text{ Н/м}^2$	83	180	288	528

По графической зависимости $p_{\text{осм}}/c$ – c определите относительную молекулярную массу M полимера.

Решение:

Рассчитаем значения $p_{осм}/c$ и построим зависимость от c (рис. 57):

$c, \text{ кг/м}^3$	2,0	4,0	6,0	10,0
$(p_{осм}/c) \cdot 10^3, \text{ (Па} \cdot \text{м}^3)/\text{Г}$	8,91	13,32	19,70	24,66

Экстраполируя зависимость на значение $c = 0$, находим:

$$M = \frac{RT}{c}; \quad M = \frac{8,31 \cdot 300}{5,7 \cdot 10^{-3}} = 437368 \text{ а.е.м.}$$

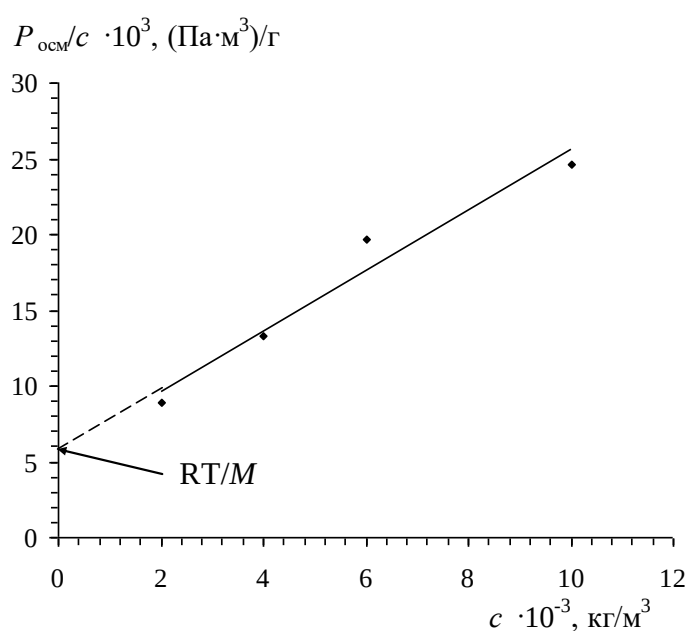


Рис. 57. Зависимость осмотического давления полимера от концентрации

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Определите молярную массу полистирола в бензоле, используя экспериментальные данные осмометрического метода ($T = 298 \text{ К}$):

$c, \text{ кг/м}^3$	1,0	2,0	5,0	7,0
$p_{осм}, \text{ Н/м}^2$	27,56	85,3	146,4	212

(Ответ: 62720 а.е.м.)

2. Рассчитайте осмотическое давление раствора белка с относительной молярной массой 10000, если его массовая концентрация равна $1,0 \text{ кг/м}^3$, $T = 310 \text{ К}$, молекула белка изодиаметрична ($\beta = 1$).

(Ответ: 258,6 Па)

3. Определите осмотическое давление при 293 К водного раствора желатина, имеющего массовую концентрацию $2,5 \text{ кг/м}^3$. молярная масса желатина равна 104600, а коэффициент $\beta = 0,69 \text{ Па} \cdot \text{м}^6/\text{кг}^2$.

(Ответ: 64,31 Па)

4. По зависимости осмотического давления, измеренного при 313 К, от концентрации этилцеллюлозы в анилине рассчитайте молярную массу полимера в условиях опыта:

$c, \text{ кг/м}^3$	1,102	2,788	4,907	6,893	10,06	13,384
$p_{\text{осм}}, \text{ Па}$	49,4	140,6	250,9	365,4	536,0	739,6

(Ответ: 53,33 кг/моль)

2.5.12. Факторы устойчивости растворов ВМС

Устойчивость и разрушение лиофильных коллоидных растворов обусловлена сильным взаимодействием дисперсной фазы с дисперсионной средой. Являясь термодинамически устойчивыми, такие системы не имеют склонности к самопроизвольному разрушению и не требуют специального стабилизатора.

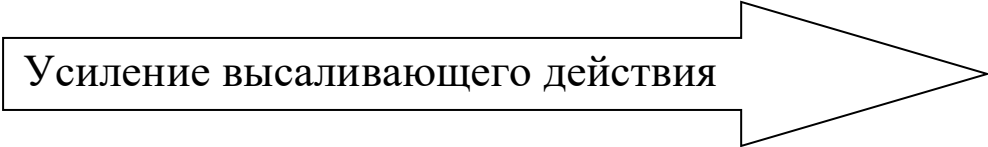
Различие в устойчивости и механизме стабилизации лиофобных и лиофильных коллоидных растворов определяет и различный механизм их разрушения. Для разрушения коллоидных растворов ПАВ и ВМС требуется достаточно большое количество электролита, поскольку он расходуется на связывание свободного растворителя, а затем на взаимодействие с сольватными оболочками мицелл, то есть со связанным растворителем.

❖ *Высаливание* – разрушение лиофильных коллоидных растворов в результате практически полной десольватации мицелл, сопровождающееся выделением ПАВ или ВМС в виде хлопьев

Высаливающее действие на лиофильные системы оказывают все ионы, независимо от знака их заряда поверхности ассоциатов из молекул ПАВ или высокомолекулярные соединения, в отличие от коагуляции лиофобных золь. Высаливающее действие ионов определяется их способностью к сольватации, то есть положением в лиотропных рядах: чем больше способность ионов к сольватации, то есть к связыванию растворителя, тем сильнее их высаливающее действие. Так, по высаливающему действию на белки в водных растворах ионы располагаются в следующие ряды:

Анионы: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Усиление высаливающего действия



Катионы: $\text{Cs}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$

Концентрацию электролита, при которой наступает быстрое осаждение полимера, называют *порогом высаливания* ВМС. Помимо электролитов высаливающее действие на водные растворы белков оказывают органические вещества, например этанол или ацетон, молекулы которых способны сильно связывать воду (гидратироваться).

Одним из характерных свойств лиофильных коллоидов, связанных с их мицеллярным строением, является способность к солюбилизации.

❖ *Солюбилизация* – проникновение в структуру мицелл молекул различных веществ

Процесс солюбилизации включает две стадии: диффузию молекул солюбилизированного вещества (солюбилизата) к поверхности мицеллы и проникновение этого вещества в структуру мицеллы.

Солюбилизующая способность мицелл зависит от нескольких факторов, в том числе и от их формы. Например, солюбилизация алканов в цилиндрических мицеллах выше, чем в сфе-

рических. Солюбилизация неполярных веществ в прямой мицелле вызывает ее удлинение с переходом от эллипсоидной формы к цилиндрической (рис. 58). Однако солюбилизация веществ, содержащих полярную группу (например, спиртов), в цилиндрических мицеллах, напротив, ниже. Размещение солюбилизированных веществ внутри мицелл зависит от их химической природы. Предельные углеводороды концентрируются в ядре прямых мицелл, что подтверждает модель ядра как жидкой нанок капли. Вода, солюбилизируемая в обратных мицеллах, также аккумулируется их ядром.

Ароматические соединения распределяются между ядром мицеллы и ее периферической частью вблизи оболочки в зависимости от природы мицеллообразующего ПАВ.

Полярные вещества (спирты с короткой углеводородной цепью) при солюбилизации в прямых мицеллах закрепляются вблизи оболочки. При удлинении углеводородного радикала спирты перемещаются в ядро мицеллы.

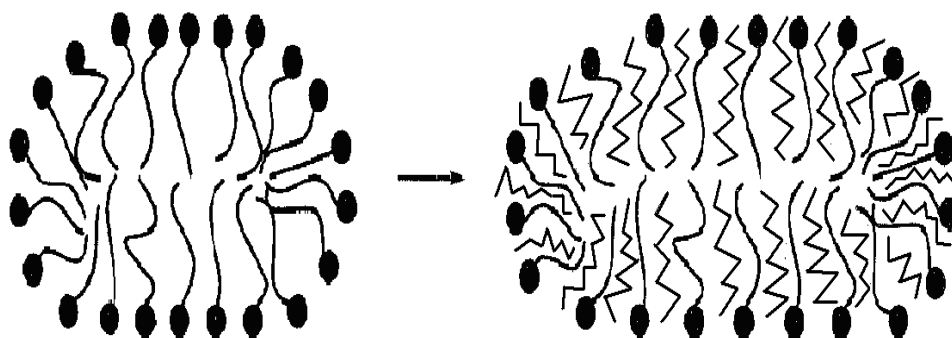


Рис. 58. Деформация прямой мицеллы при солюбилизации неполярной жидкости

Солюбилизироваться могут дифильные молекулы, полярность которых близка к полярности ядра мицеллы. Процесс солюбилизации носит самопроизвольный и обратимый характер и не нарушает устойчивость дисперсной системы.

Солюбилизация играет большую роль в жизнедеятельности организма человека и животных, являясь одним из звеньев процесса обмена веществ. Солюбилизация лежит в основе самопроизвольного эмульгирования жиров солями желчных кислот при их усвоении организмом. Слияние живых клеток включает солю-

билизацию как одну из важных стадий процесса. Солюбилизация широко используется при получении фармацевтических препаратов, а также является важнейшим фактором моющего действия ПАВ.

Одним из характерных свойств растворов ВМС является их *старение*, которое проявляется в постепенном самопроизвольном изменении вязкости растворов при стоянии. Старение вызывается действием на цепи полимеров кислорода и примесей. В результате происходит разрушение макромолекул или их агрегация.

В растворах с достаточно высокой концентрацией ВМС, особенно биополимеров, может происходить самопроизвольное расслоение на две несмешивающиеся фазы. Одна из них представляет собой концентрированный раствор полимера, называемый коацерватом, а другая – разбавленный раствор полимера. Это явление называется *коацервацией* (рис. 59).

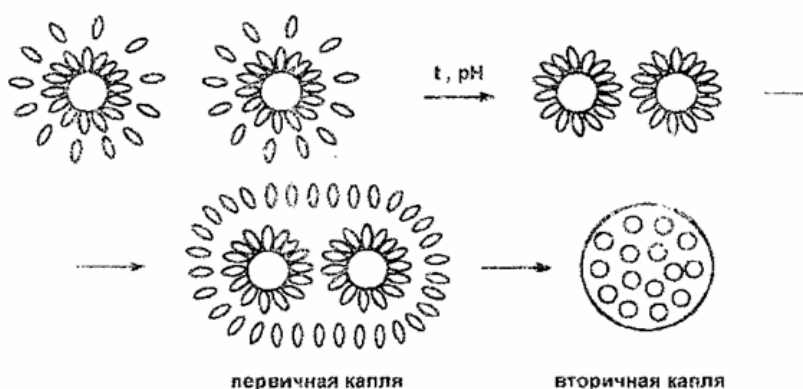


Рис. 59. Схема коацервации

Вначале коацерват находится в исходном растворе в виде капель, а затем образуется сплошной слой (происходит расслоение системы). Процессу коацервации способствует не только высокая концентрация ВМС, но и факторы, вызывающие самопроизвольную агрегацию мицелл или макромолекул: введение в раствор электролитов или неэлектролитов, низкая температура, изменение рН среды, а также воздействие различных полей. Действие электролитов или неэлектролитов связано с их гидратацией, которая может происходить за счет молекулы воды гидратных оболочек полимеров. В результате возникновения «оголенных» фрагментов у макромолекул происходит их дополнительная агре-

гация. Коацервация является процессом самоорганизации и структурирования органических веществ в водной среде в самостоятельную фазу. Самопроизвольное образование коацерватов в мировом океане лежит в основе гипотезы А.И. Опарина (1922) о происхождении жизни.

Коацервацию используют при *микрокапсулировании* лекарств. Для этого лекарственное вещество диспергируют в растворе полимера, а затем, изменяя температуру или рН среды, испаряя часть растворителя или вводя высаливатель, выделяют из раствора фазу, обогащенную полимером. Мелкие капли этой фазы отлагаются на поверхности капсулируемых частиц, образуя сплошную оболочку. Микрокапсулирование лекарств обеспечивает устойчивость, пролонгирует действие, маскирует неприятный вкус лекарств.

В научных исследованиях микрокапсулы могут использоваться как модели живой клетки.

Предметный указатель

- Агрегатат, 39
Агрегативная устойчивость, 53
Агрегативная устойчивость
аэрозолей, 71
Агрегативная устойчивость
эмульсий, 85
Адсорбционная теория
коагуляции Г. Фрейндлиха, 60
Адсорбционный слой, 39
Аномальная вязкость, 120
Ассоциаты, 101
Аэрозоли, 68
Белки глобулярные, 110
Белки фибриллярные, 110
Броуновское движение, 25
Быстрая коагуляция, 63
Взвеси, 79
Высаливание, 131
Вязкость, 120
Вязкость относительная, 122
Вязкость приведенная, 122
Вязкость удельная, 121
Вязкость характеристическая, 122
Гель, 54
Гетерогенная конденсация, 69
Гидрофильно-липофильный
баланс, 86
Гипсометрическое уравнение, 31
Гомогенная конденсация, 69
Граница скольжения, 40
Гранула, 40
Диализ, 20
Диспергационные методы
получения аэрозолей, 69
Диспергационные методы
получения дисперсных систем,
17
Дисперсионная среда, 7
Дисперсная фаза, 7
Дисперсность, 7
Дифильные группировки, 93
Диффузия, 26
Диффузный слой, 39
Длина свободного пробега
молекулы газа, 72
Закон Вант-Гоффа, 27
Закон Пуазейля, 120
Закон Рэлея, 35
Закон Стокса, 31
Изоэлектрическая точка, 111
Ионофорез, 46
Кластеры, 69
Коагуляция, 59
Коалесценция, 85
Коацервация, 134
Коллоидная защита, 63
Коллоидные поверхностно-
активные вещества, 93
Конденсационные методы
получения коллоидных систем,
15
Конденсационный способ
образования аэрозольных
частиц, 69
Константа седиментации, 31
Константа Хаггинса, 123
Коэффициент диффузии, 26
Коэффициент светорассеяния, 35
Кратность пены, 91
Критическая концентрация
мицеллообразования, 93
Лиофильные дисперсные
системы, 12
Лиофобные дисперсные системы,
13
Липосомы, 101
Медленная коагуляция, 63

Мембранное равновесие Доннана, 128
 Мера кинетической устойчивости дисперсной системы, 31
 Метод осмометрии, 127
 Метод пептизации, 18
 Метод самопроизвольного диспергирования, 18
 Методы очистки дисперсных систем, 20
 Методы получения дисперсных систем, 15
 Механические методы получения коллоидных растворов, 17
 Микрокапсулирование, 134
 Мицелла, 38
 Мицеллы лиофильных коллоидных растворов, 94
 Мицеллярные структуры, 100
 Моющее действие ПАВ, 103
 Набухание, 112
 Набухание неограниченное, 113
 Набухание ограниченное, 113
 Оболочка прямой мицеллы, 99
 Обратная седиментация, 30
 Обращение фаз эмульсий, 86
 Опалесценция, 34
 Опыт Рейсса, 44
 Осмотическое давление, 27
 Осмотическое давление растворов высокомолекулярных соединений, 126
 Пена полиэдрическая, 91
 Пена шаровая, 91
 Пеногасители, 92
 Пенообразователи, 89
 Пены, 89
 Первый закон Фика, 27
 Перезарядка поверхности, 41
 Полиамфолиты, 110
 Полимеры линейные, 109
 Полимеры пространственные, 109
 Полимеры разветвленные, 109
 Полиэлектролиты, 110
 Полиэлектролиты кислотного типа, 110
 Полиэлектролиты основного типа, 110
 Порог высаливания, 132
 Порог коагуляции, 62
 Порошки, 74
 Потенциалоопределяющие ионы, 39
 Правило Шульце – Гарди, 63
 Противоионы, 39
 Расклинивающее давление, 61
 Растворы высокомолекулярных соединений, 108
 Релаксационный эффект, 45
 Свободнодисперсные системы, 12
 Свойства гелей, 57
 Свойства коллоидных растворов ПАВ, 101
 Связнодисперсные системы, 12
 Седиментационная устойчивость, 52
 Седиментационная устойчивость аэрозолей, 71
 Седиментация, 30
 Синерезис, 57
 Скорость оседания частиц, 31
 Солюбилизат, 132
 Солюбилизация, 132
 Специфические свойства полимеров, 109
 Средний сдвиг частицы, 25
 Стабилизатор, 38
 Старение растворов ВМС, 133
 Степень диспергирования, 19
 Степень набухания, 112
 Суспензии, 79
 Теория устойчивости гидрофобных дисперсных систем ДЛФО, 60

Термопреципитация, 71
 Термофорез, 70
 Тиксотропия, 56
 Точка гелеобразования, 57
 Удельная поверхность, 8
 Ультразвуковой метод получения
 коллоидных растворов, 17
 Ультрафильтрация, 22
 Уравнение Галлера, 126
 Уравнение для скорости
 электрофореза, 44
 Уравнение Штаудингера, 122
 Уравнение Эйнштейна –
 Смолуховского, 26
 Уравнения для линейной скорости
 жидкости, 48
 Устойчивость дисперсных систем,
 52
 Факторы агрегативной
 устойчивости дисперсных
 систем, 53
 Физическая конденсация, 17
 Фотофорез, 71
 Химическая конденсация, 15
 Хрупкие гели, 55
 Число агрегации, 98
 Эластичные гели, 56
 Электрический метод получения
 коллоидных растворов, 19
 Электродиализ, 20
 Электрокинетический потенциал,
 41
 Электроосмос, 47
 Электроосмотическая
 подвижность, 48
 Электростатическая теория
 коагуляции Г. Мюллера, 60
 Электрофорез, 44
 Электрофоретическая
 подвижность, 45
 Электрофоретическое
 торможение, 46
 Эмульгатор, 85
 Эмульсии, 82
 Эмульсии желатинированные, 83
 Эмульсии обратные, 84
 Эмульсии прямые, 84
 Энергия Гиббса, 98
 Энтальпия мицеллообразования,
 98
 Энтропия мицеллообразования, 98
 Эффект Тиндаля, 34
 Ядро мицеллы, 39
 Ядро прямой мицеллы, 99

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Основные единицы измерения физических величин

Величина	Единица измерения в СИ	Связь с другими величинами
Масса (m)	килограмм (кг)	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г} = 10^6 \text{ мг}$ $1 \text{ г} = 10^3 \text{ мг} = 10^{-3} \text{ кг}$
Температура (T)	кельвин (К)	$1 \text{ К} = 1^\circ\text{C}$ $T = 273,15 + t$
Длина (l)	метр (м)	$1 \text{ м} = 10^2 \text{ см} = 10^3 \text{ мм} = 10^6 \text{ мкм} = 10^9 \text{ нм} = 10^{10} \text{ \AA}$ $1 \text{ мм} = 10^3 \text{ мкм} = 10^{-1} \text{ см} = 10^{-2} \text{ дм} = 10^{-3} \text{ м}$
Площадь (S) или (A)	метр ² (м ²)	$1 \text{ м}^2 = 10^4 \text{ см}^2$; $1 \text{ см}^2 = 10^{-4} \text{ м}^2$
Объем (V)	метр ³ (м ³)	$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ мл} = 10^6 \text{ см}^3$ $1 \text{ л} = 10^3 \text{ мл} = 10^3 \text{ см}^3 = 10^{-3} \text{ м}^3$ $1 \text{ мл} = 1 \text{ см}^3$; $1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3$
Давление (p)	паскаль (Па)	$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 0,987 \text{ атм} = 750 \text{ Торр}$ $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} = 101,325 \text{ кПа} = 760 \text{ Торр}$ $1 \text{ Торр} = 1 \text{ мм рт. ст.} = 133,32 \text{ Па}$
Энергия (U, H, G, F)	джоуль (Дж)	$1 \text{ Дж} = 10^3 \text{ мДж} = 10^{-3} \text{ кДж} = 10^{-6} \text{ МДж}$ $1 \text{ Дж} = 0,2390 \text{ кал}$; $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$
Плотность (ρ)	килограмм на кубический метр (кг/м ³)	$1 \text{ кг/м}^3 = 1 \text{ г/дм}^3 = 1 \text{ г/л} = 10^{-3} \text{ г/см}^3 = 10^{-3} \text{ г/мл}$ $1 \text{ г/см}^3 = 1 \text{ г/мл}$

2. Основные физические постоянные

Величина	Символ	Значение	Размерность
Постоянная Авогадро	N_A	$6,022137 \cdot 10^{23}$	моль ⁻¹
Газовая постоянная	R	8,314510	Дж/(моль·К)
Постоянная Фарадея	F	96485,31	Кл·моль ⁻¹
Постоянная Планка	h	$6,626075 \cdot 10^{-34}$	Дж·с
Константа Больцмана	k_B	$1,380658 \cdot 10^{-23}$	Дж·К ⁻¹
Стандартное ускорение свободного падения	g	9,80665 (точно)	м·с ⁻²
Электрическая постоянная	ε	$8,85 \cdot 10^{-12}$	Ф/м

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Физическая и коллоидная химия : учебник для вузов / *А. П. Беляев* [и др.] ; под ред. А.П. Беляева. - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2008. - 701 с.
2. Мушкамбаров Н.И. Физическая и коллоидная химия: Курс лекций. – М.: ГОЭТАР-МЕД, 2001. – 384 с.
3. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия: Учеб. для фарм. вузов и факультетов / Под ред. К.И. Евстратовой. – М.: Высш. шк., 1990. – 487 с.
4. Равич-Щербо М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. Учебник для мед. ин-тов. – М.: Высш. шк., 1975. – 255с.

Дополнительная

5. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия. М.: «Агар», 2003. – 318 с.
6. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: «Химия», 1984. – 368 с.
7. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. – М.: Мир, 1976. – 600 с.
8. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. – М.: Мир, 1980. – 662 с.
9. В.И. Слесарев «Химия. Основы химии живого». С-Пб.: Химиздат, 2001.
10. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.