

## Коллоидная химия

### Физико-химия дисперсных систем

#### Введение. Предмет коллоидной химии. История ее развития

#### Классификация дисперсных и коллоидных систем

1. Классификация дисперсных систем по степени дисперсности ( $D = 1/a, \text{м}^{-1}$ ) и по размерам частиц дисперсной фазы

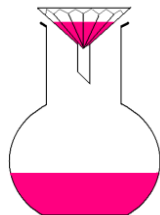
$$1 \text{ мк} = 10^{-4} \text{ см} = 10^{-6} \text{ м} = 1 \text{ мкм}; \quad 1 \text{ ммк} = 1 \text{ нм} = 10^{-7} \text{ см} = 10^{-9} \text{ м}; \quad 1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-10} \text{ м}$$

Название дисперсных систем	D	Размеры частиц дисперсной фазы	Характеристика
Микрогетерогенные или грубодисперсные	$< 10^5 \text{ см}^{-1}$ $< 10^7 \text{ м}^{-1}$	$> 10^{-5} \text{ см}$ $> 10^{-7} \text{ м}$	Частицы дисперсной фазы не проходят через фильтровальную бумагу, не диализируют, не диффундируют. Частицы дисперсной фазы видны в обычный микроскоп. Эти системы гетерогенны. Непрозрачны. При падении света они рассеивают свет в результате отражения и преломления.
Ультрамикрогетерогенные или истинные коллоидные растворы	$10^5 \div 10^7 \text{ см}^{-1}$ $10^7 \div 10^9 \text{ м}^{-1}$	$10^{-5} \div 10^{-7} \text{ см}$ $10^{-7} \div 10^{-9} \text{ м}$	Проходят через фильтровальную бумагу, не диализируют, слабо диффундируют. Частицы дисперсной фазы не видны под обычный микроскоп. Гетерогенны. Прозрачны. Опалесцируют. Частицы видны под ультрамикроскопом.
Гомогенные или истинные растворы	$> 10^7 \text{ см}^{-1}$ $> 10^9 \text{ м}^{-1}$	$< 10^{-7} \text{ см}$ $< 10^{-9} \text{ м}$	Проходят через фильтровальную бумагу, не оседают, хорошо диффундируют. Не видны под ультрамикроскопом. Макромолекулы обнаруживаются в электронном микроскопе. Растворы не стареют. Гомогенны. Устойчивы. Оптически пусты.

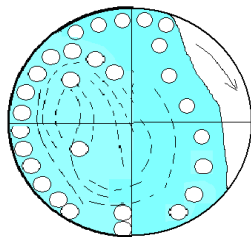
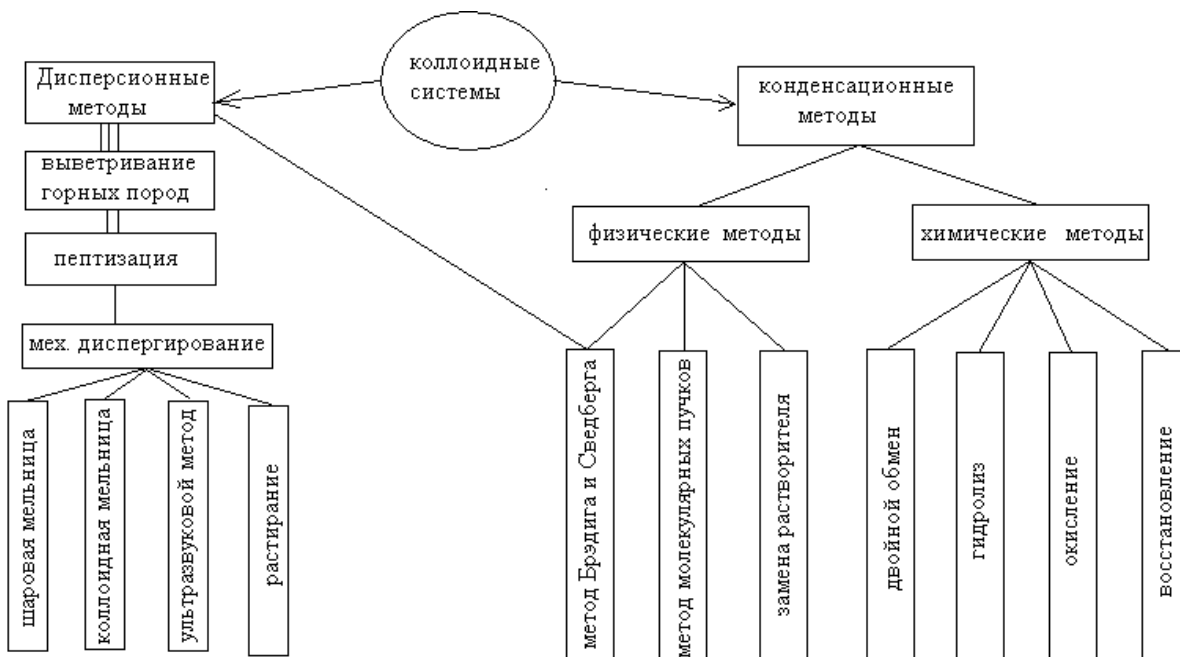
2. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Название	Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условное обозначение	Примеры
Аэрозоли	Газ	Газ	Г/Г	Коллоидные системы не бывают.
		Жидкость	Ж/Г	Туман, облака, газ в критическом состоянии
		Твердая	Т/Г	Табачный дым, сахарная, цементная пыль.
Лиозоли	Жидкость	Газ	Г/Ж	Пены, газовые эмульсии
		Жидкость	Ж/Ж	Эмульсии, масло в воде, вода в нефти, кремы, мази, молоко.
		Твердая	Т/Ж	Суспензии, коллоидные растворы металлов,
Солидозоли	Твердая	Газ	Г/Т	Твердые пены, микропористые эбониты, резина, пемза.
		Жидкость	Ж/Т	Твердые эмульсии, вода в парафине, жемчуг, опал.
		Твердая	Т/Т	Твердые золи, сплавы чугуна, цветные драгоценные стекла.

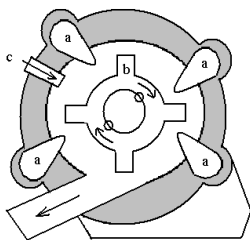
3. Классификация дисперсных систем по степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой.
  - Зигмонди: необратимыми и обратимыми
  - Фрейдлих: лиофобными и лиофильными
4. Классификация дисперсных систем по отсутствию или наличию взаимодействия между частицами дисперсной фазы
  1. свобододисперсные системы
  2. связанодисперсные системы
5.
  1. Собственно коллоиды (гидрозоли металлов, сульфидов, хлоридов...)
  2. Грубодисперсные системы (эмульсии, суспензии, аэрозоли, ПАВ)
  3. ВМС и их растворы (белки, полисахариды, каучук, полиамиды и др.)



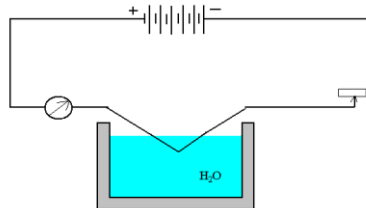
### Методы получения коллоидных растворов



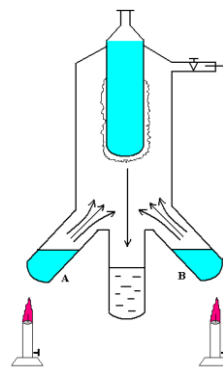
Шаровая мельница



коллоидная мельница



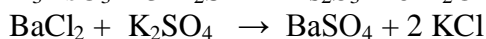
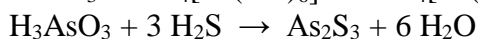
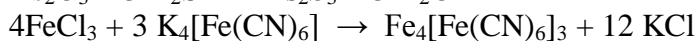
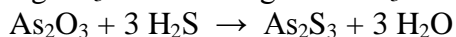
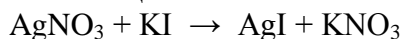
Метод Сведберг (Бредиг)



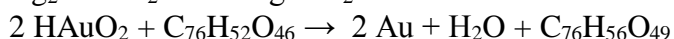
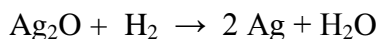
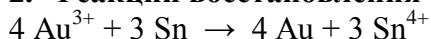
Метод Рогинский-Шальников

## Химические методы конденсации

### 1. Реакции обмена

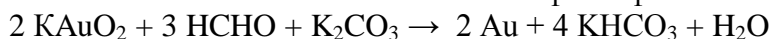


### 2. Реакции восстановления

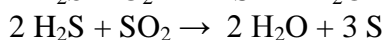
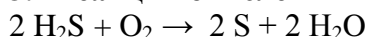


танин

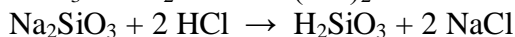
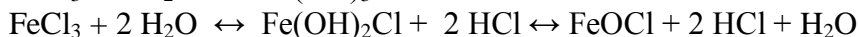
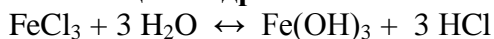
флобафен



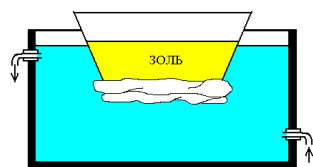
### 3. Реакции окисления



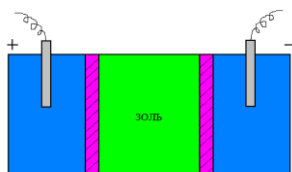
### 4. Реакции гидролиза



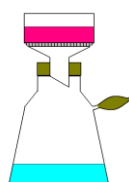
## Методы очистки коллоидных растворов



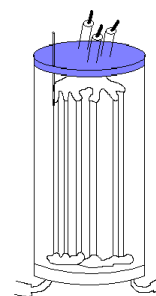
1. Диализ



2. Электродиализ



3. Ультрафильтрация

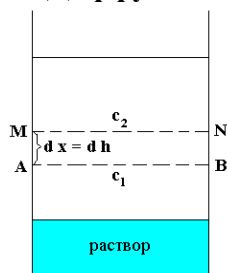


4. Вивидиализ

5. Компенсационный диализ

## Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем

### Диффузия



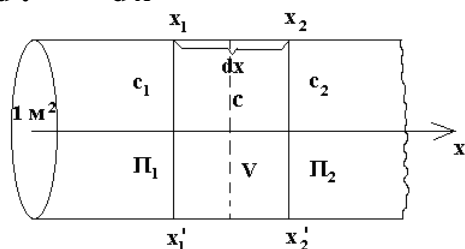
$-\Delta c = c_2 - c_1$  - степень невыравниваемости концентраций

$-\frac{dc}{dx}$  - градиент концентрации

$dm = -\frac{dc}{dx} D S d\tau$  - или  $dn = -\frac{dc}{dx} D S d\tau$  первый Закон Фика

$\frac{1}{S} \frac{dm}{d\tau} = -\frac{dc}{dx} \cdot D = I_d$  - удельный поток диффузии

$\frac{dc}{d\tau} = D \cdot \frac{d^2 c}{dx^2}$  - второй закон Фика



Действующая сила на отдельную частицу ( $f$ ) уравнивается обратно направленной силой трения ( $f'$ )

$$f = f' \quad (1)$$

Сила трения согласно закону Стокса  $f' = B \cdot v$  (2)

Для сферических частиц  $B = 6 \pi \eta r$

Действующая сила на единицу объема  $F = \frac{\pi_2 - \pi_1}{dx} = -\frac{d\pi}{dx}$  (3)

Движущая сила, действующая на одну частицу

$$\frac{F}{c \cdot N_A} = f = -\frac{d\pi}{c N_A dx} = -\frac{RT}{c N_A} \frac{dc}{dx} \quad (4)$$

т.к.  $\pi = c R T$  а  $d\pi = R T dc$

Учитывая что  $f = f'$   $B v = -\frac{RT}{c N_A} \frac{dc}{dx}$  или

$$v \cdot c = -\frac{RT}{B N_A} \frac{dc}{dx} = n \quad (5)$$

$n$  - количества вещества, продифундировавшее в единицу времени, через единицу площади или масса.

Согласно уравнению Фика для этих же условий запишется

$$n \quad \text{или} \quad m = -D \frac{dc}{dx} \quad (6)$$

Приравняв правые части уравнения (5) и (6) получим

$$\frac{RT}{N_A} \cdot \frac{dc}{dx} \cdot \frac{1}{B} = D \frac{dc}{dx}$$

$$D = \frac{RT}{N_A B} = \frac{kT}{B} = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r} = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (7) \quad \text{Уравнение Эйнштейна}$$

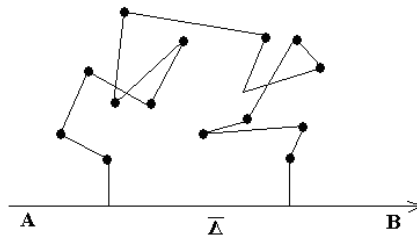
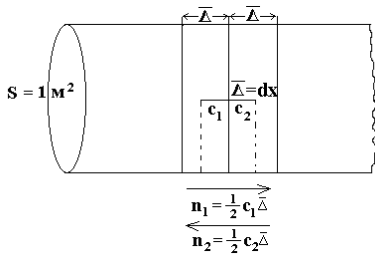
Из уравнения (7) следует, что  $r = \frac{kT}{6\pi\eta D}$

Зная  $r$  определяем мицеллярную массу  $M = V \rho N_A = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_A$

Для кубических частиц  $M = l^3 \rho N_A$

### Броуновское движение

$\bar{\Delta}$  - среднее значение проекции смещения частицы на ось X



$$n = n_2 - n_1 = \frac{1}{2} \bar{\Delta} (c_2 - c_1)$$

$$\frac{c_2 - c_1}{\bar{\Delta}} = -\frac{dc}{dx} \quad \text{или} \quad c_2 - c_1 = -\bar{\Delta} \frac{dc}{dx} \quad \text{откуда}$$

$$n = -\frac{1}{2} \bar{\Delta}^2 \frac{dc}{dx}$$

Для данного случая уравнение Фика  $n = -D \frac{dc}{dx} \cdot \tau$

Объединяя эти уравнения

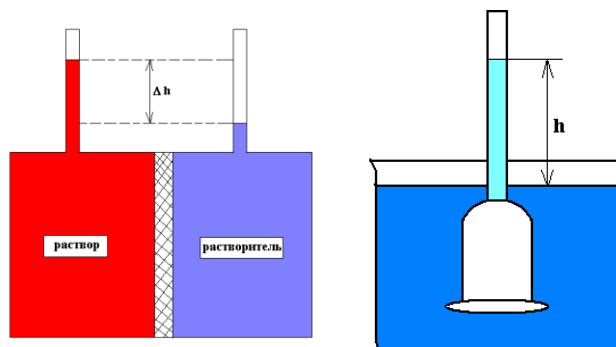
$$D \frac{dc}{dx} \cdot \tau = \frac{1}{2} \bar{\Delta}^2 \frac{dc}{dx} \quad \text{получим}$$

$$\bar{\Delta}^2 = 2D\tau \quad \text{Уравнение Эйнштейна}$$

Учитывая уравнение  $D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r} = \frac{kT}{B}$ , получим

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \frac{\tau}{3\pi\eta r}} = \sqrt{\frac{2kT\tau}{B}} = \sqrt{\frac{kT\tau}{3\pi\eta r}}$$

### Осмотическое давление



Из теории растворов известно, что

$$\pi = c R T = n R T = \frac{\nu}{N} R T$$

$$\pi = \frac{m_{\text{общ}}}{V N_A} R T = \nu \frac{R T}{N_A}$$

$\nu$  - численная (частичная концентрация)

$$m_1 = \frac{4}{3} \pi r_1^3 \rho \nu_1 \quad m_2 = \frac{4}{3} \pi r_2^3 \rho \nu_2 \quad m_1 = m_2$$

$$r_1^3 \nu_1 = r_2^3 \nu_2 \quad \frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{\pi_2}{\pi_1} = \frac{D_2^3}{D_1^3} \quad \pi \sim \frac{1}{r^3}$$

### Седиментационный анализ

Частицы дисперсной фазы во взвешенном состоянии в газообразной или в жидкой среде испытывают воздействия двух противоположно направленных сил

1. силы тяжести
2. силы диффузии

При равенстве сил наступает седиментационное равновесие.

Закон Стокса. Сила трения  $f = 6 \pi \eta r v$  где  $v$  - скорость оседания

Если частица оседает в поле земного тяготения, то силой вызывающее ее движение является ее вес.

$$P = m g = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho g \quad \text{где } g - \text{ускорение силы тяжести}$$

Потеря в весе частицы, находящиеся в жидкости по закону Архимеда составляет

$$P_1 = m g = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_0 g$$

Сила под действием которой оседает частица в жидкой среде

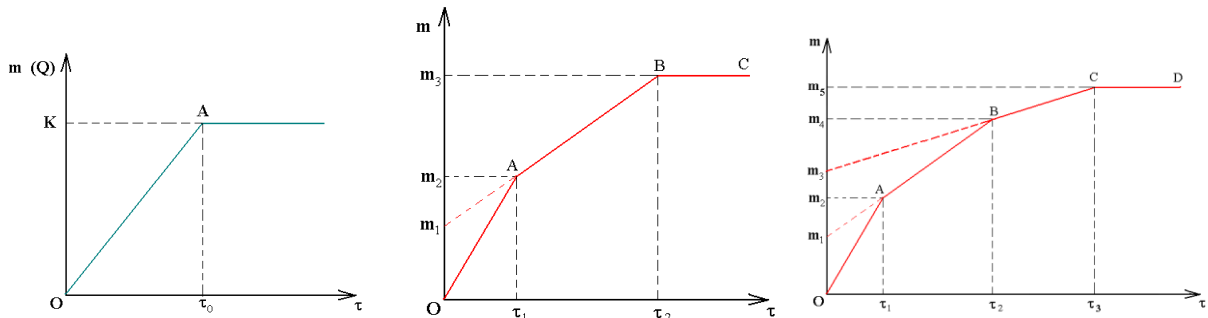
$$f' = P - P_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g$$

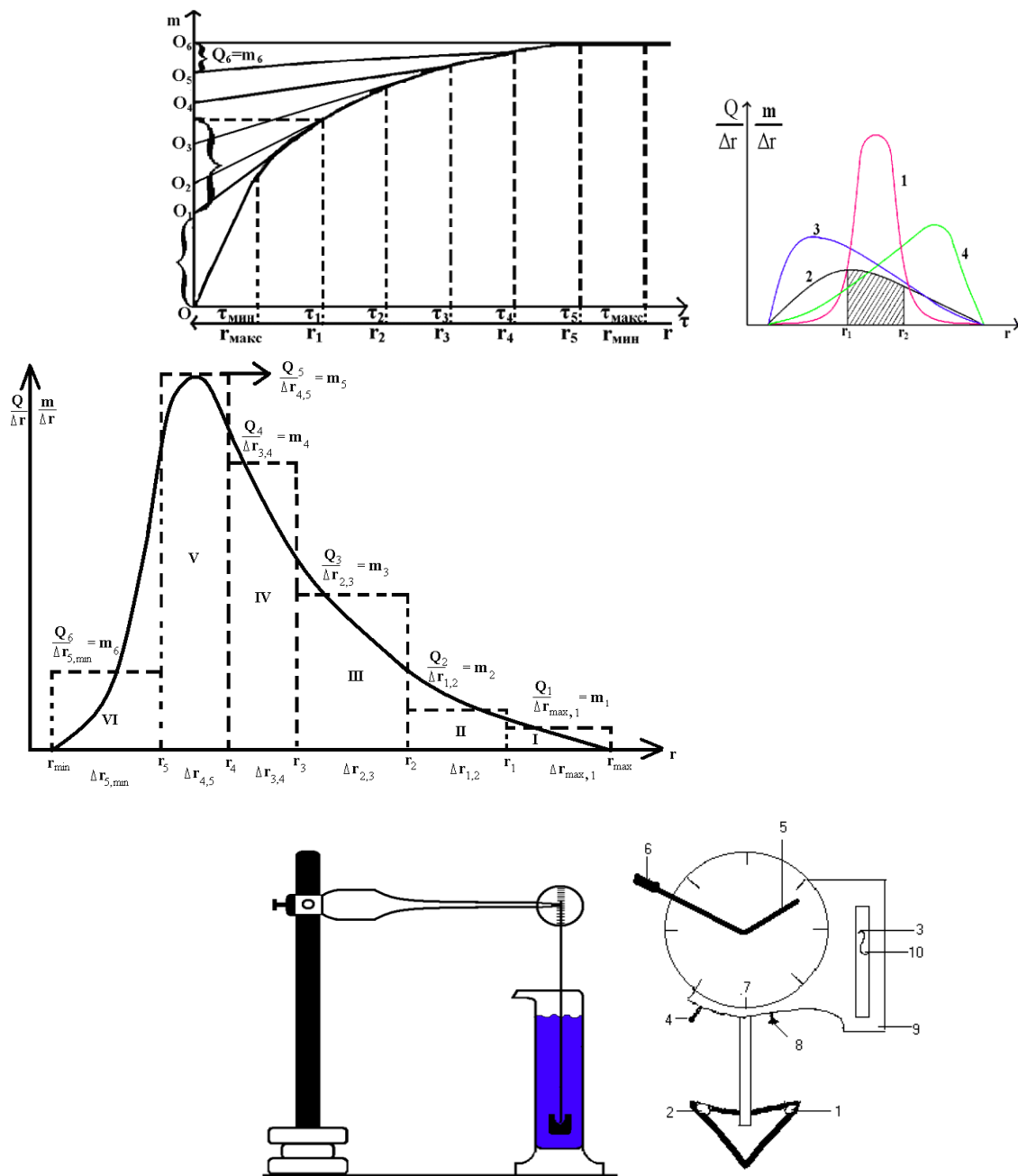
Когда  $f = f'$  тогда

$$6 \pi \eta r v = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g \quad \text{отсюда } v = \frac{2}{9} r^2 g \frac{(\rho - \rho_0)}{\eta}$$

$$\text{или } r = \sqrt{\frac{9 \eta v}{2(\rho - \rho_0) g}} \quad c = \sqrt{\frac{9 \eta}{2(\rho - \rho_0) g}} \quad \text{следовательно}$$

$$r = c \sqrt{v}$$





**Седиментационная (кинетическая) устойчивость и седиментационное равновесие**

$$B \cdot v = m \cdot g \qquad f = f' \qquad B \cdot v \cdot c = m \cdot g \cdot c$$

$$I_d = -D \frac{dc}{dx} \qquad I_s = v \cdot c = \frac{mg}{B} \cdot c$$

Учитывая, что  $D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{B} = \frac{kT}{B}$

$$\frac{I_s}{I_d} = \frac{\frac{mg}{B} \cdot c}{D \frac{dc}{dx}} = \frac{mg}{kT} \frac{c}{dc/dx} = \frac{V(\rho - \rho_0)g}{kT} \frac{c}{dc/dx}$$

1.  $I_s \gg I_d$ ,  $\frac{I_s}{I_d} \gg 1$  происходит только седиментация

2.  $I_s \ll I_d$ ;  $\frac{I_s}{I_d} \ll 1$  - только диффузия.

Седиментационная устойчивость

3.  $\frac{I_s}{I_d} \approx 1$  - Необходимо учитывать оба процесса.

Устанавливается седиментационное равновесие

$$-\frac{mg}{kT} \frac{c}{dc/dh} = 1 \quad \text{или} \quad -\int_{c_0}^{c_h} \frac{dc}{c} = \frac{mg}{kT} \int_0^h dh$$

Интегрируя, получим

$$\ln \frac{C_0}{C_h} = \frac{mgh}{kT} = \frac{mgh N_A}{RT}$$

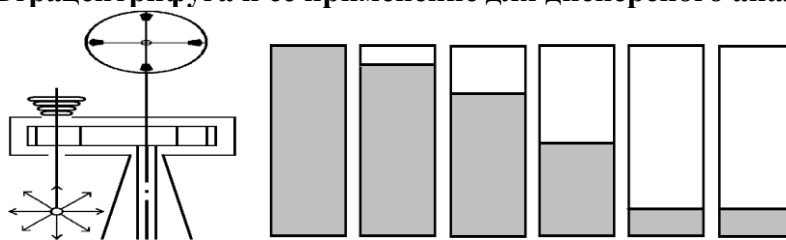
$$\ln \frac{P_0}{P_h} = \frac{mgh}{kT} \quad \text{Гипсометрический закон Лапласа}$$

$$\ln \frac{v_0}{v_h} = \frac{mgh}{kT} \quad \text{или}$$

$$h = \frac{kT \ln \frac{v_0}{v_h}}{mg} \quad \ln \frac{v_0}{v_h} = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3 (\rho - \rho_0) gh}{kT}$$

$$\text{когда} \quad \frac{v_0}{v_h} = 2 \quad h_{1/2} = \frac{kT \ln 2}{mg}$$

### Ультрацентрифуга и ее применение для дисперсного анализа



Известно уравнение  $B \cdot v = V(\rho - \rho_0) \cdot g$

В этом уравнении  $v$  заменяется на  $(dx/d\tau)$ ,  $x$  – расстояние частицы от оси вращения.

Ускорение  $g$  в поле ультрацентрифуги равно  $\omega^2 x$ ,

где  $\omega$  – угловая скорость.

Следовательно 
$$B \frac{dx}{d\tau} = V(\rho - \rho_0) \omega^2 x$$

Разделяя переменные и интегрируя от  $x_1$  до  $x_2$ , соответственно от 0 до  $\tau$ .

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = \frac{V(\rho - \rho_0) \omega^2}{B} \int_0^\tau d\tau \quad \text{получим}$$

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{V(\rho - \rho_0) \omega^2 \tau}{B}$$

Приняв, что частицы имеют сферическую форму и подставив значение для  $B = 6 \pi \eta r$ , получим

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{2 r^2 (\rho - \rho_0) \omega^2 \tau}{9 \eta} \quad \text{Отсюда}$$

$$r = \sqrt{\frac{9 \eta \ln \frac{x_2}{x_1}}{2(\rho - \rho_0) \omega^2 \tau}} \quad r = \sqrt{\frac{9 \eta}{2(\rho - \rho_0) g}}$$

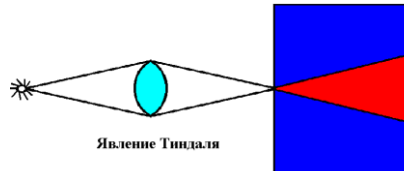


## Оптические свойства коллоидов

### Рассеяние света в коллоидных системах

Прохождение света через дисперсную систему сопровождается такими явлениями как:

1. преломление
2. поглощение
3. отражение
4. рассеяние света



Интенсивность света рассеянного в результате дифракции при прохождении через коллоидную систему выражается уравнением Рэлея.

$$I = I_0 K \frac{v V^2}{\lambda^4} \quad \text{где} \quad K = 24 \pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2$$

$V$  – объем отдельной частицы

$v$  – численная концентрация

$n$  – показатель преломления

В растворах с прозрачным бесцветным растворителем свет поглощается только растворенным веществом.

$I = I_0 e^{-\varepsilon l c}$  – уравнение Ламберта – Бера

$I$  – интенсивность прошедшего через раствор света

$I_0$  – интенсивность падающего света

$l$  – толщина слоя

$\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения

В коллоидных растворах  $I = I_0 e^{-(\varepsilon + A)lc}$

$A$  – коэффициент светорассеяния

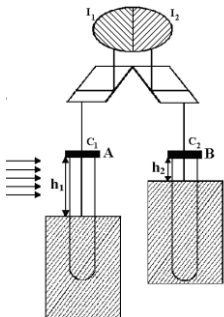
Белые коллоидные и дисперсные системы не поглощают свет и тогда  $\varepsilon = 0$

$I = I_0 e^{-A l c}$

### Нефелометрия

Уравнение Рэлея  $I = I_0 K \frac{v V^2}{\lambda^4}$

$vV$  – объемная концентрация и тогда  $I = K \cdot c \cdot V$



1. Если концентрация золь различна а размер частиц одинаков

$$r_1 = r_2$$

$$I_1 = I_2 \quad K V c_1 h_1 = K V c_2 h_2 \quad \text{откуда}$$

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{c_2}{c_1} \quad \text{и} \quad c_2 = c_1 \frac{h_1}{h_2}$$

2. Если нужно определить неизвестный размер коллоидных частиц, тогда

$$c_1 = c_2$$

$$KV_1 c h_1 = KV_2 c h_2$$

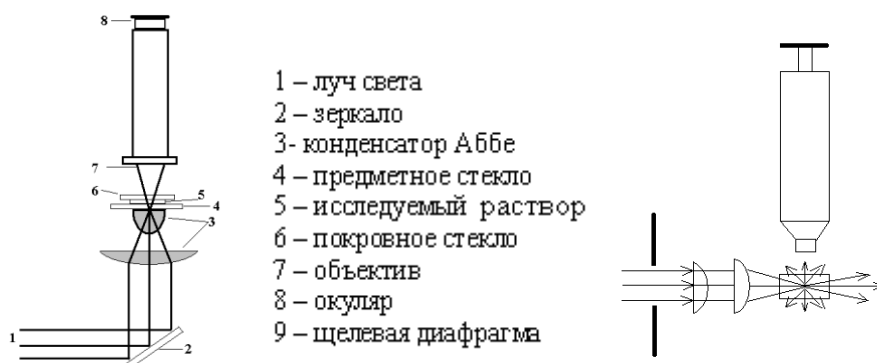
аналогично получаем

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{h_2}{h_1} \Rightarrow V_2 = V_1 \frac{h_1}{h_2}$$

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad V = l^3 \quad \text{тогда}$$

$$r_2^3 = r_1^3 \frac{h_1}{h_2} \quad \text{или} \quad l_2^3 = l_1^3 \frac{h_1}{h_2}$$

### Ультрамикроскопия



$W$  – объем золя в котором подсчитывается число частиц  $n$ .

Частичная концентрация  $v = \frac{n}{W}$

Если  $c$  – массовая концентрация,  $\text{кг/м}^3$ , то масса одной частицы будет

$$m = \frac{c}{n} = \frac{cW}{n} \quad (1)$$

$$m = V\rho = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \quad (2)$$

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \rho = \frac{cW}{n} \quad \text{откуда}$$

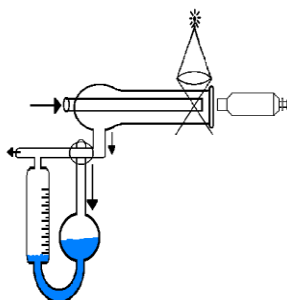
$$r = \sqrt[3]{\frac{3cW}{4\pi\rho n}} = K \sqrt[3]{\frac{cW}{\rho n}} = K \sqrt[3]{\frac{cW}{\rho v}} = K \sqrt[3]{\frac{c}{\rho v}} \quad \text{где} \quad K = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}}$$

Когда частицы имеют кубическую форму, тогда ур.2 переписывается

$$m = l^3 \rho, \quad \text{тогда} \quad l^3 \rho = \frac{cW}{n}$$

$$\text{откуда} \quad l = \sqrt[3]{\frac{cW}{\rho \cdot n}} = \sqrt[3]{\frac{c}{\rho \cdot v}}$$

### Поточный ультрамикроскоп



## Поверхностные явления

**Удельная поверхность** – это суммарная поверхность частиц единицы объема или единицы массы вещества находящиеся в диспергированном состоянии.

В случае шарообразных (сферических частиц) удельная поверхность единицы объема

$$S_{уд} = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = 6D \quad (\text{м}^{-1}) \quad \text{т. к.} \quad D = \frac{1}{a} = \frac{1}{2r}$$

или  $S_{уд} = \nu \cdot S_0$

Где  $\nu$  – число частиц в  $1 \text{ м}^3$ ,

$S_0$  – поверхность одной частицы

В случае кубической формы частиц, удельная поверхность

$$S_{уд} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}$$

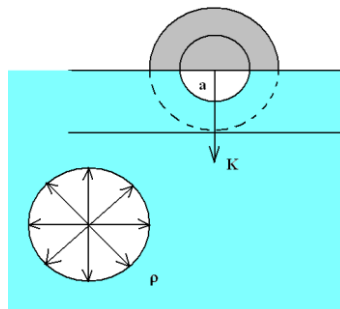
Суммарная поверхность  $S_{сум} = S_{уд} \cdot V$

Удельная поверхность единицы массы

$$S_{уд} = \frac{S}{m} = \frac{3}{r \cdot \rho} \quad \text{и} \quad S_{уд} = \frac{6}{l \cdot \rho} \quad \text{где} \quad m = \rho \cdot V$$

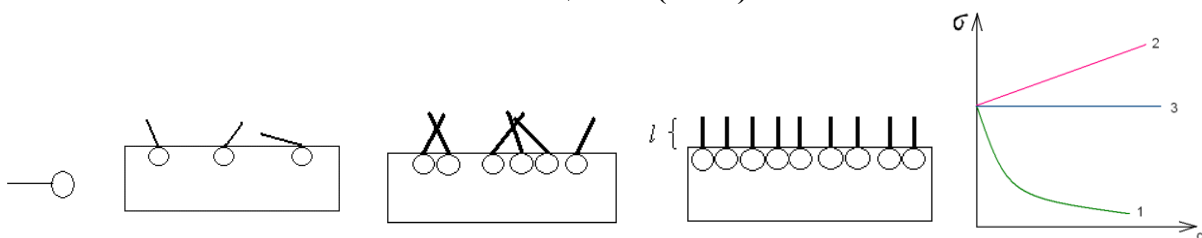
Суммарная поверхность  $S_{сум} = S_{уд} \cdot m$

### Поверхностная энергия и поверхностное натяжение



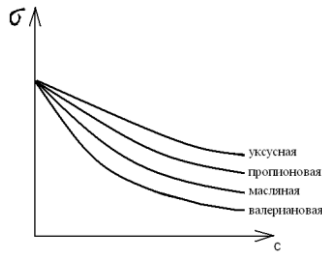
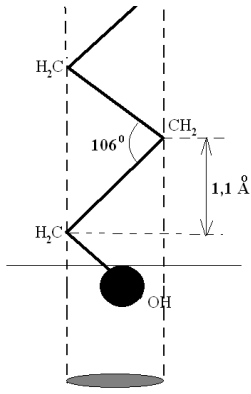
$$G = \sigma S$$

### Поверхностно-активные (ПАВ) и поверхностно-неактивные вещества (ПНВ)



**Для ПАВ  $\Gamma > 0$ .**

**Для ПНВ  $\Gamma < 0$ .**



$$\sigma_0 - \sigma = a \ln(bc + 1) \quad \text{где} \quad a = \Gamma_{\infty} R T$$

**Поверхностное натяжение на границе раздела взаимно насыщенных растворов.**

1
2
3

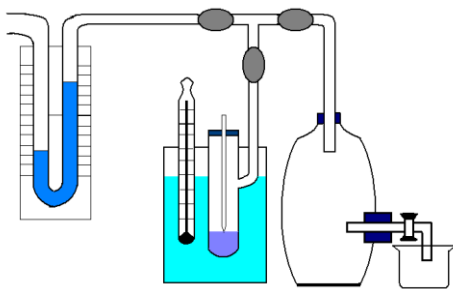
$$\sigma_{2,3} = \sigma_{3,1} - \sigma_{2,1}$$

**Методы измерения поверхностного натяжения**

1. Метод наибольшего давления образования пузырьков (метод Ребиндера).
2. Метод счета капель (сталагмометрический).
3. Метод капиллярного поднятия жидкости.
4. Метод отрыва кольца.

**1. Метод Ребиндера**

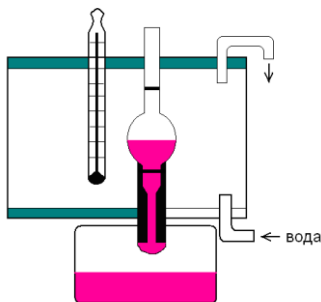
Основан на соотношении между наибольшим давлением  $P$  образования пузырька радиусом  $r$  – капиллярного кончика трубки на котором образуется пузырек.



$$P = \frac{2\sigma}{r} \quad \text{откуда} \quad \sigma = P \frac{r}{2} = K \cdot P \quad \text{где} \quad K = \frac{r}{2}$$

$$\sigma_0 = K \cdot P_0 \quad \sigma_x = K \cdot P_x \quad \frac{\sigma_x}{\sigma_0} = \frac{P_x}{P_0} \quad \sigma_x = \sigma_0 \frac{P_x}{P_0} = \sigma_0 \frac{h_x}{h_0}$$

## 2. Сталагмометрический метод.



Вес отрывающейся капли  $P$  пропорционален силе поверхностного натяжения удерживающей каплю

$$P = 2 \pi r \sigma \quad (1)$$

$$\text{С другой стороны } P = \frac{m}{n} g = \frac{V \rho g}{n} \quad (2)$$

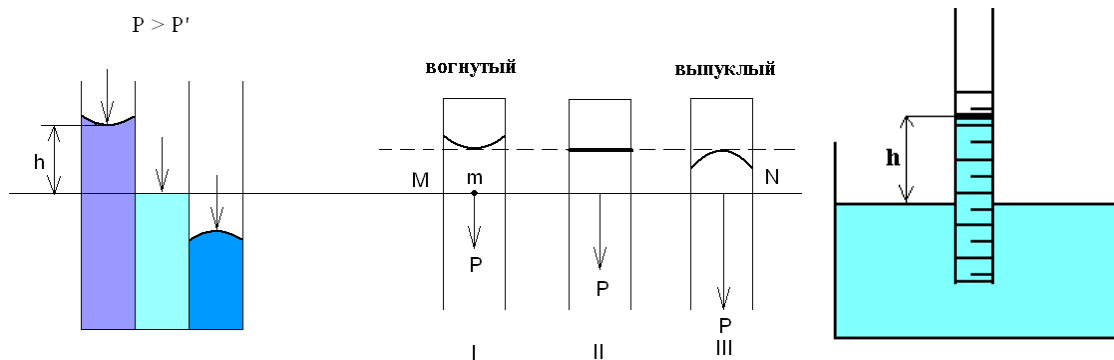
Из уравнения (1) и (2) вытекает, что

$$2 \pi r \sigma = \frac{V \rho g}{n} \rightarrow \sigma = \frac{V g}{2 \pi r} \cdot \frac{\rho}{n} = K \cdot \frac{\rho}{n}$$

$$\frac{V g}{2 \pi r} = K \quad \sigma_{\text{H}_2\text{O}} = K \cdot \frac{\rho(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O})}; \quad \sigma_x = K \cdot \frac{\rho(x)}{n(x)}$$

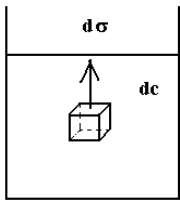
$$\text{Их отношение } \frac{\sigma_x}{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\rho(x) \cdot n(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(x)} \quad \text{и} \quad \sigma_x = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\rho(x) \cdot n(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(x)}$$

## 3. Метод капиллярного поднятия жидкости.



$$h = \frac{2 \sigma}{r \rho g} \rightarrow \sigma = \frac{h r \rho g}{2}$$

## Адсорбция на поверхности растворов (Ж-Г) Уравнение Гиббса



$$\Gamma = \frac{1}{S}, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2} \quad (1)$$

$$dG = S d\sigma \quad (2)$$

$$dG = -V d\pi \quad (3)$$

$$-V d\pi = S d\sigma \quad (4)$$

$$\pi = cRT \quad \text{или} \quad d\pi = RT \cdot dc \quad \text{и} \quad V = \frac{1}{c}$$

Следовательно  $S d\sigma = -RT \frac{dc}{c}$

Учитывая ур. (1) получим

$$\frac{d\sigma}{\Gamma} = -RT \frac{dc}{c}$$

Отсюда  $\Gamma = -\frac{d\sigma}{dc} \frac{c}{RT}$  – Уравнение Гиббса

в случае поверхностно-активных веществ (ПАВ)

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1} < 0 \quad \Gamma > 0 \quad \text{т.е.} \quad c_2 > c_1 \quad \text{и} \quad \sigma_1 > \sigma_2$$

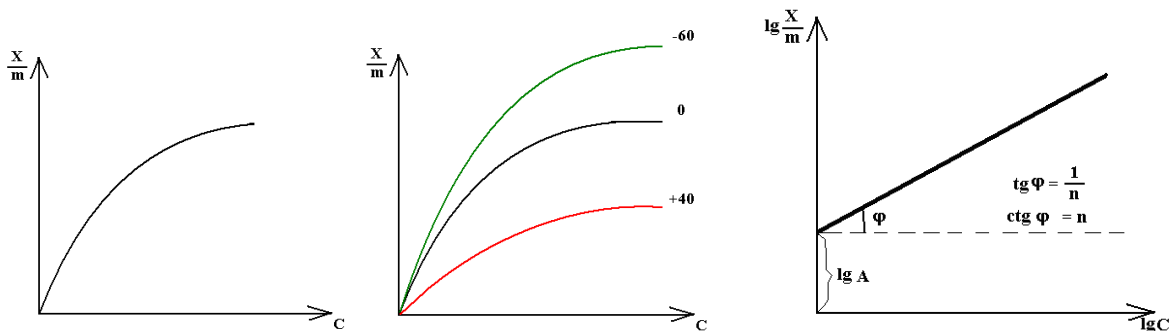
в случае поверхностно-неактивных веществ (ПИВ)

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} > 0 \quad \sigma_2 > \sigma_1 \quad \text{и} \quad c_2 > c_1 \quad \Gamma < 0$$

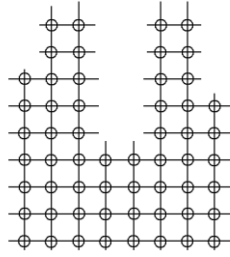
## Уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха

$$\Gamma' = \frac{x}{m} = K P^{\frac{1}{n}} \quad \text{или} \quad \Gamma' = \frac{x}{m} = A c^{\frac{1}{n}}$$

$$\lg \frac{x}{m} = \lg A + \frac{1}{n} \lg c$$



## Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра.



На  $1\text{ м}^2$  имеем  $x$  активных центров способных удерживать по одной молекуле. К моменту времени  $\tau$  будет занято  $y$  активных центров.

Тогда  $x-y$  – число свободных активных центров

$$\mathcal{G}_a = K_a (x - y) \cdot c \quad (1)$$

$$\mathcal{G}_d = K_d \cdot y \quad (2)$$

В состоянии равновесия  $\mathcal{G}_a = \mathcal{G}_d$ ;  $K_a (x - y) \cdot c = K_d \cdot y$

Определяем, что  $y = \frac{K_a \cdot x \cdot c}{K_d + K_a \cdot c}$

$y$ ..... $\Gamma$

$x$ ..... $\Gamma_\infty$  или

$$\frac{y}{x} = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \quad \text{откуда} \quad y = x \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \quad \Gamma = \Gamma_\infty \frac{K_a \cdot c}{K_d + K_a \cdot c}$$

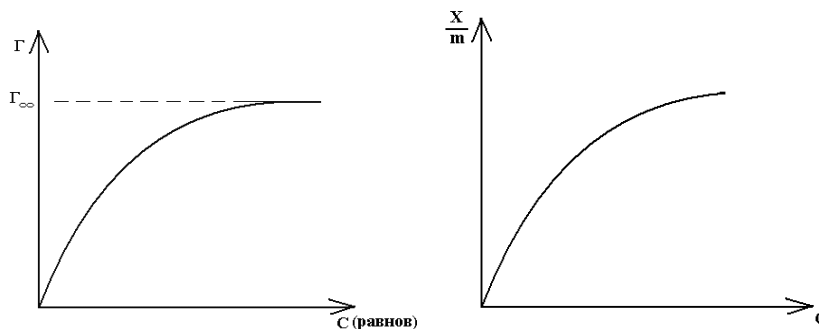
Делим на  $K_d$ , и обозначив

$$\frac{K_a}{K_d} = b \quad \text{получим} \quad \Gamma = \Gamma_\infty \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c}$$

Поделив на  $K_a$ , получим  $\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{c + K}$ , где  $K = \frac{1}{b} = \frac{K_d}{K_a}$

**Анализ:** при малых концентрациях  $c < K$ , тогда  $\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{K}$

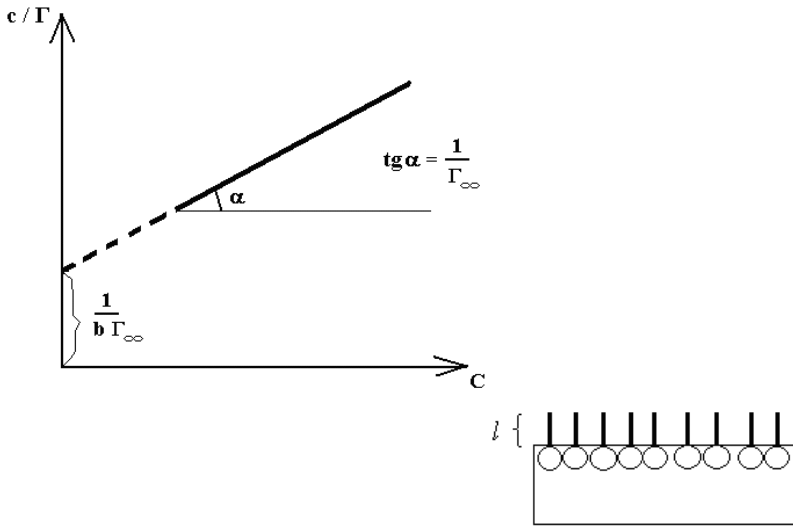
При больших концентрациях  $c > K$ ,  $\Gamma = \Gamma_\infty$



Значение  $\Gamma_\infty$  находим преобразуя уравнение Лэнгмюра

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot b c} = \frac{1 + b c}{\Gamma_\infty \cdot b c} = \frac{1}{\Gamma_\infty b c} + \frac{1}{\Gamma_\infty} \quad \text{умножив на } c, \quad \text{получим}$$

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} \cdot c + \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot b}$$



$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot N_A}$$

$$l \cdot S = V \xrightarrow{S=1} l = V \quad V \cdot \rho = l \cdot \rho = m$$

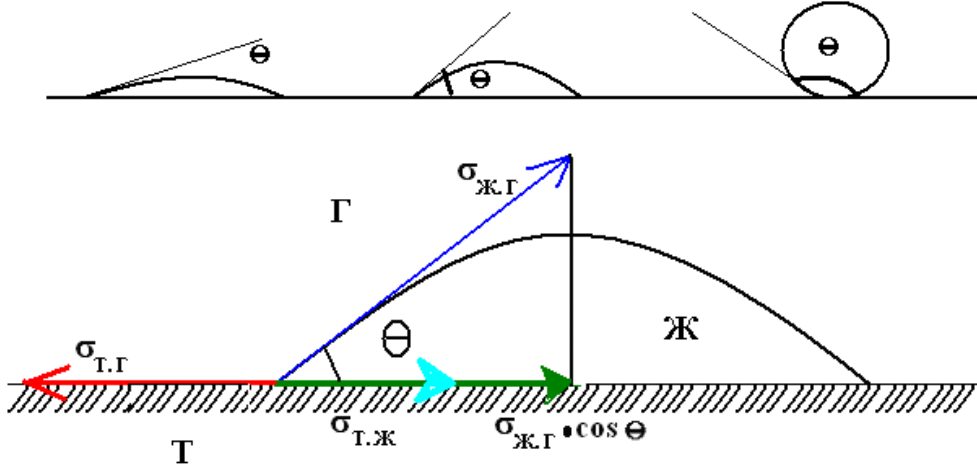
$$n = \frac{m}{M} = \Gamma_\infty \quad m = M \cdot \Gamma_\infty$$

$$l \cdot \rho = M \cdot \Gamma_\infty \quad l = \frac{M \cdot \Gamma_\infty}{\rho}$$

### Явления смачивания

$A > K$

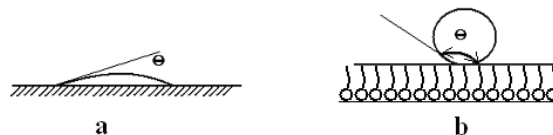
$A < K$



$$\sigma_{T,\Gamma} = \sigma_{T,\text{Ж}} + \sigma_{\text{Ж},\Gamma} \cdot \cos \Theta$$

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{T,\Gamma} - \sigma_{T,\text{Ж}}}{\sigma_{\text{Ж},\Gamma}}$$

### Уравнение Юнга





$$f = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2}$$

$\Delta H_1$  – теплота смачивания водой

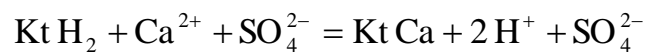
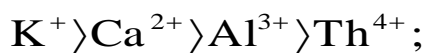
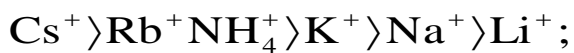
$\Delta H_2$  – теплота смачивания бензолом

$f > 1$  – для гидрофильной поверхности

$f < 1$  – для гидрофобной поверхности

### Адсорбция на границе твердое тело-раствор

#### Лиотропные ряды



# Хроматография.

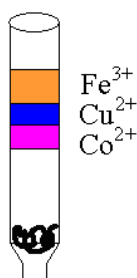
## Классификация хроматографических методов анализа

### 1. По механизму процесса разделения

- адсорбционная (жидкостная, газовая)
- ионообменная
- распределительная
- осадочная
- комплексообразующая
- гель-фильтрационная

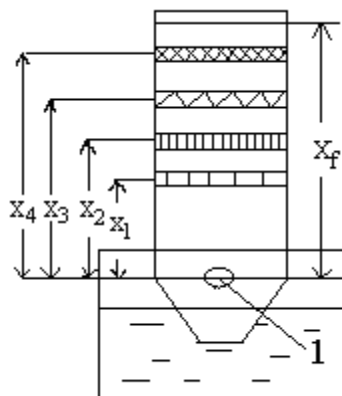
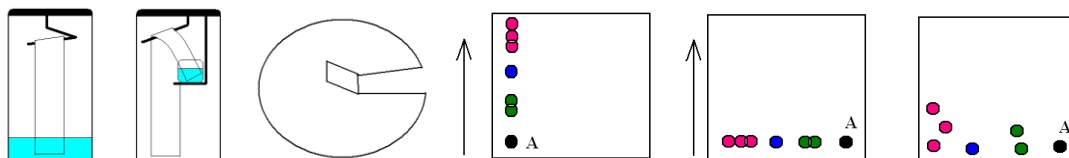
### 2. по форме проведения процесса хроматофирования

#### а. колоночная



#### б. бумажная

(восходящая, нисходящая, радиальная, двухмерная)



$$R_{f1} = \frac{x_1}{x}$$

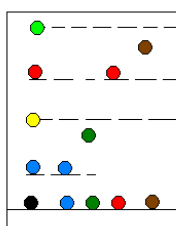
$$R_{f2} = \frac{x_2}{x}$$

$$R_{f3} = \frac{x_3}{x}$$

$$R_{f4} = \frac{x_4}{x}$$

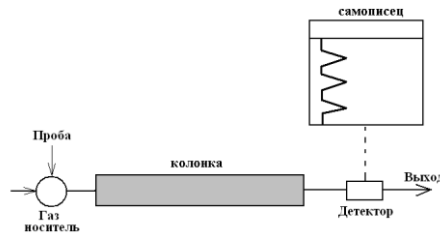
#### с. капиллярная

#### д. тонкослойная



### 3. по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз

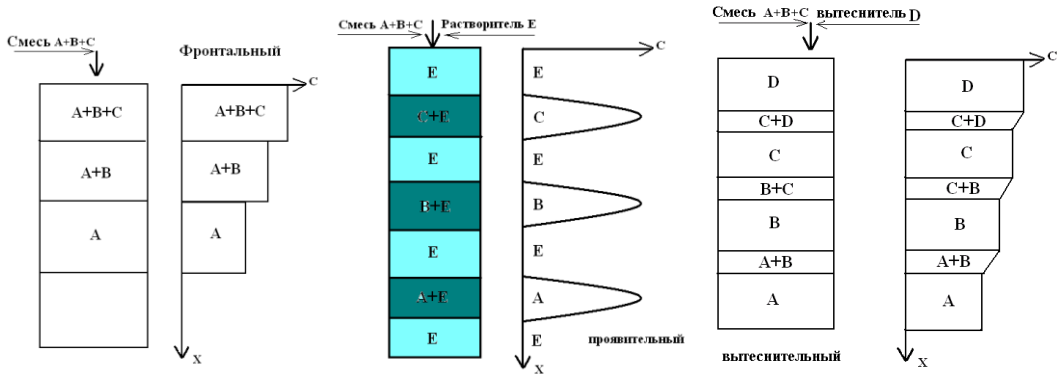
- а. газовая
- б. газожидкостная
- в. жидкостная



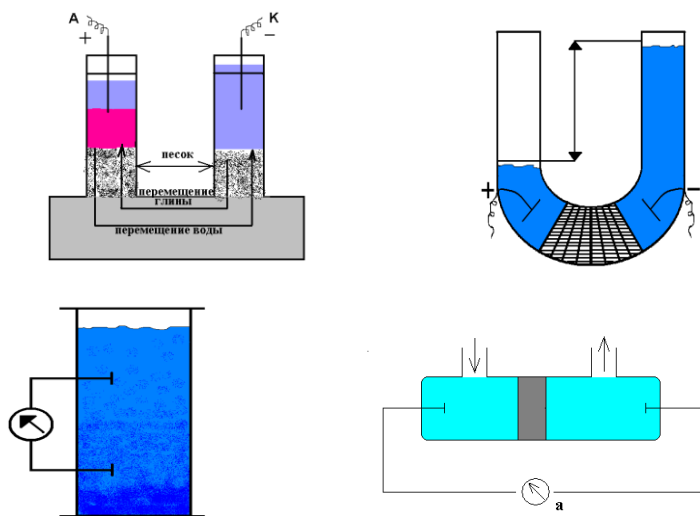
### 4. По способам перемещения разделяемых веществ вдоль слоя сорбента

5.

- а. фронтальный
- б. проявительный (элюентный)
- в. вытеснительный



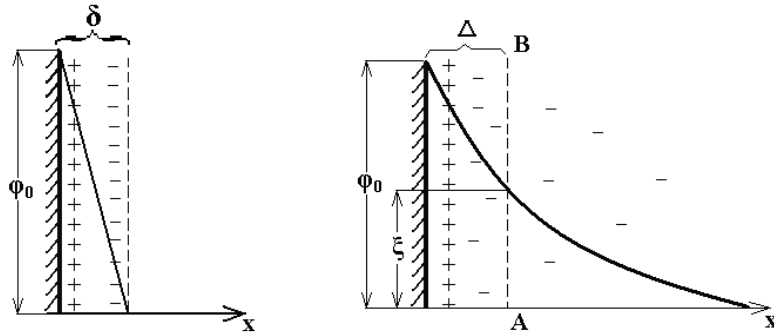
### Электрокинетические явления



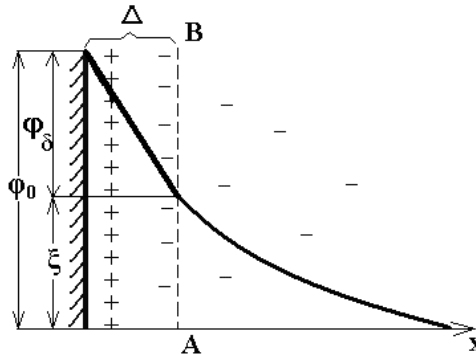
## Строение двойного электрического слоя

Теория Гельмгольца-Перена. Теория Гуи-Чепмена.

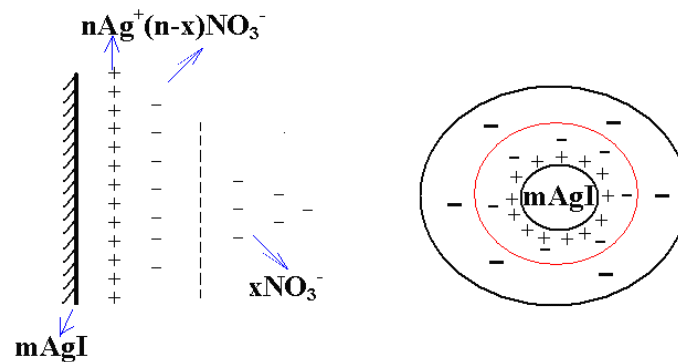
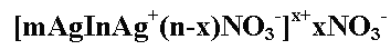
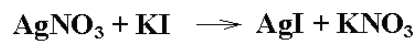
$$\varphi = \frac{\sigma \cdot \delta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad \varepsilon_0 = 8,55 \cdot 10^{-12} \frac{\Phi}{\text{М}}$$

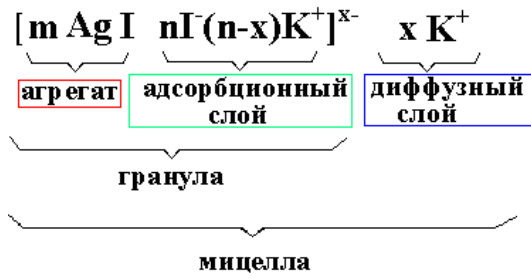
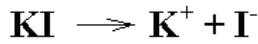


Теория Штерна-Фрумкина



## Строение коллоидных мицелл





$m Ag I n I^-$  - ядро  
 $n I^-$  - потенциал определяющие ионы  
 $(n-x) K^+$  - противоионы адсорбционного слоя  
 $x K^+$  - противоионы диффузного слоя

### Электрокинетический потенциал и его измерение методом электрофореза

Сила трения  $f$  между фазами, приходящиеся на единицу поверхности движущегося столбика жидкости пропорционален градиенту скорости –  $v/\delta$

$$f = \eta \frac{g}{\delta}$$

Для потенциала диффузионного слоя как цилиндрический конденсатор можно написать

$$\xi = \frac{\sigma \cdot \delta}{\epsilon \cdot \epsilon_0} \rightarrow \sigma = \frac{\xi \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{\delta}$$

Электрическая сила  $F = \sigma \cdot H$  где  $H = \frac{E}{l}$

$\sigma$  – поверхностная плотность зарядов

$$F = f \quad \sigma \cdot H = \eta \frac{g}{\delta}$$

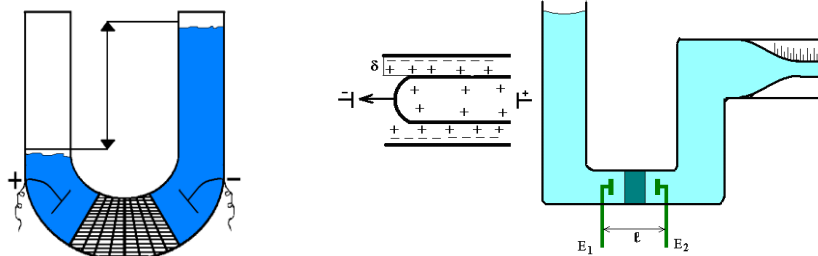
$$\frac{\xi \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{\delta} \cdot H = \eta \frac{g}{\delta} \rightarrow \xi = \frac{\eta \cdot g}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot H} = \frac{\eta \cdot U}{\epsilon \cdot \epsilon_0}$$

уравнение Гельмольца-Смолуховского

где  $U = \frac{g}{H} = \frac{S \cdot l}{\tau \cdot E}$

$U$  - электрофоретическая подвижность

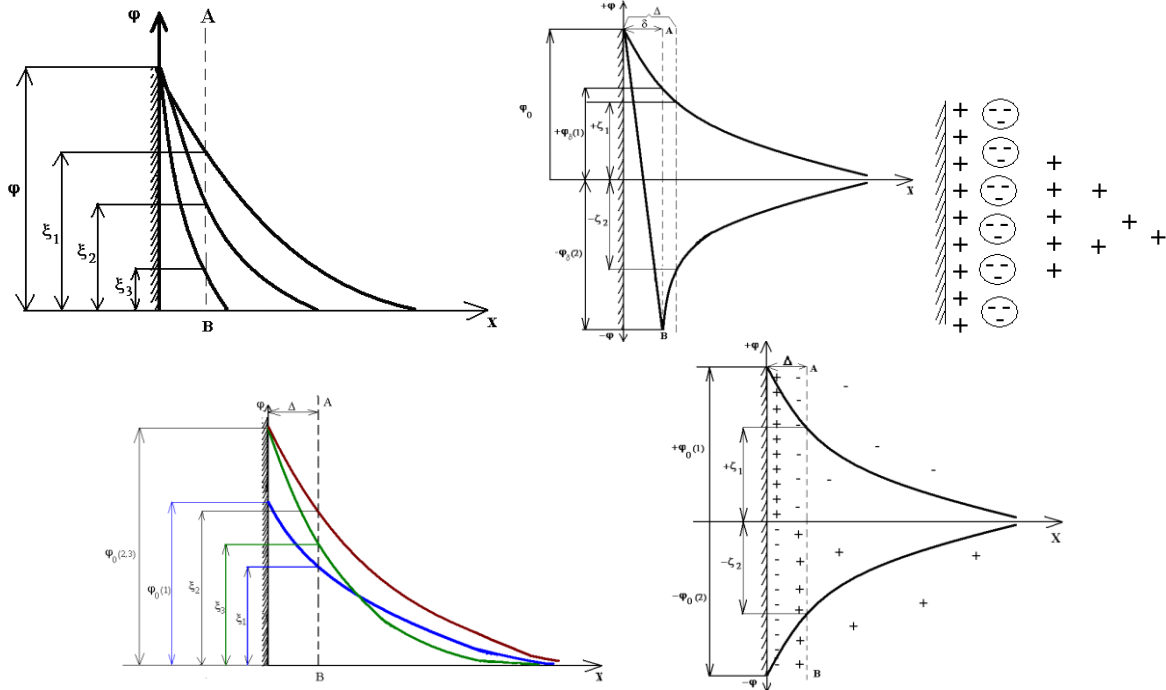
### Электроосмотический метод измерения $\xi$



$$\xi = \frac{\eta \chi V}{\epsilon \epsilon_0 I}$$

где  $V$  - объем жидкости,  $m^3$

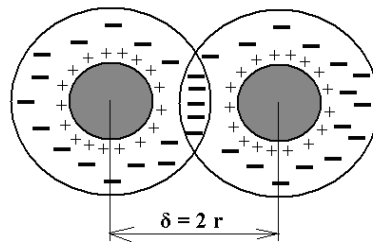
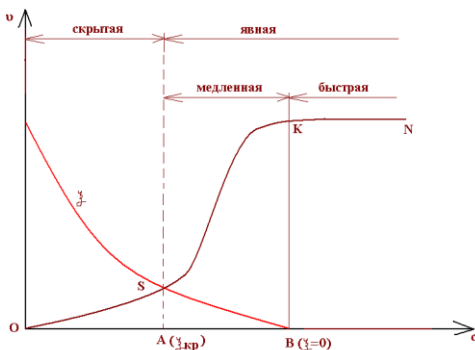
## Влияние различных факторов на электрокинетический потенциал



## Кинетическая и агрегативная устойчивость коллоидных растворов

### Коагуляция. Теория коагуляции Смолуховского.

$$\Pi = \frac{c \cdot V}{W + V}$$



$$v_0 = v_1 \quad v_2 = v_3 = v_4 = v_n = 0$$

$$-\frac{dv}{d\tau} = k v^2 \quad k = 4\pi D \delta$$

С учетом, что  $D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}$  получаем  $k = \frac{4RT}{3\eta N_A} \cdot \frac{M^3}{c}$

$$\sum v = v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_n$$

$$-\int_{v_0}^{\sum v} \frac{dv}{v^2} = k \int_0^{\tau} d\tau \quad \frac{1}{\sum v} - \frac{1}{v_0} = k\tau \rightarrow k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{\sum v} - \frac{1}{v_0} \right)$$

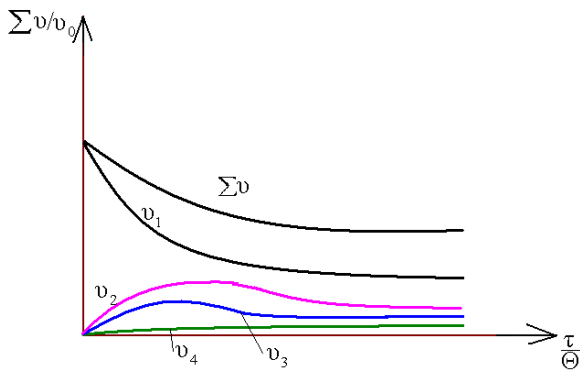
$$\sum v = \frac{v_0}{1 + kv_0\tau} = \frac{v_0}{1 + \frac{\tau}{\Theta}} \quad \text{при} \quad \tau = \Theta \rightarrow \sum v = \frac{v_0}{2}$$

$$\Theta = \frac{1}{k v_0} = \frac{1}{4 \pi D \delta v_0} \quad \text{с учетом, что } \delta = 2r \quad \text{и}$$

$$D = \frac{RT}{6 \pi \eta r N_A} \quad \text{получаем} \quad \rightarrow \Theta = \frac{3 \eta N_A}{4 RT v_0}$$

Общая формула 
$$v_n = v_0 \frac{\left(\frac{\tau}{\Theta}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{\tau}{\Theta}\right)^{n+1}};$$

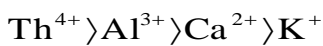
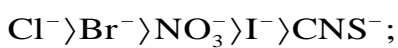
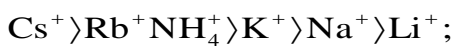
$$v_1 = v_0 \frac{1}{\left(1 + \frac{\tau}{\Theta}\right)^2}; \quad v_2 = v_0 \frac{\frac{\tau}{\Theta}}{\left(1 + \frac{\tau}{\Theta}\right)^3};$$



### Коагуляция электролитами

$$\Pi = \alpha \frac{1}{z^6} \quad 1 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729} = 729 : 11 : 1$$

### Лиотропные ряды по способности коагулировать золь

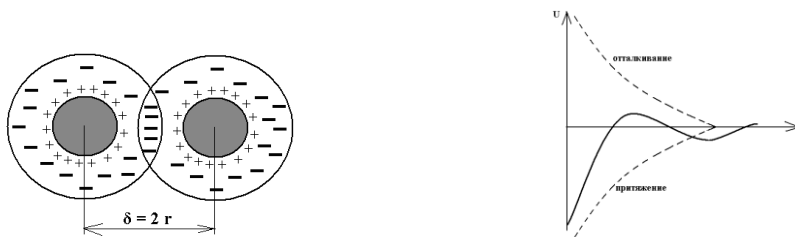


### 1. Теория коагуляции Фрейндлиха

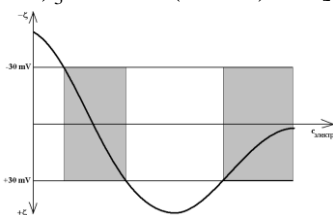
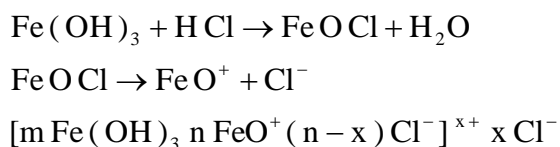
$$\frac{x}{m} = K c^{\frac{1}{n}}$$

### 2. Электростатическая теория коагуляции Мюллера

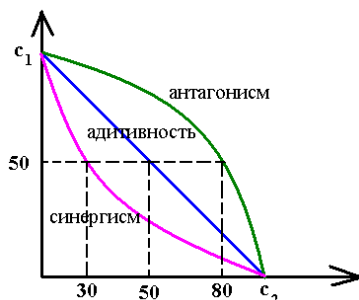
### 3. Теория коагуляции Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека (ДЛФО)



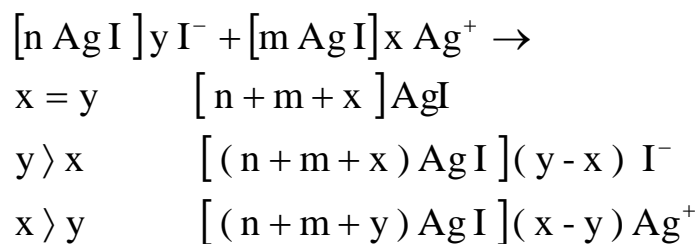
#### Привыкание зелей. Чередование зон коагуляции



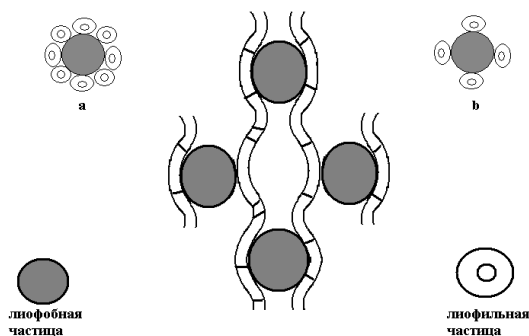
#### Коагуляция зелей смесями электролитов



#### Взаимная коагуляция коллоидов



#### Защита коллоидных частиц и сенсбилизация (астибилизация)

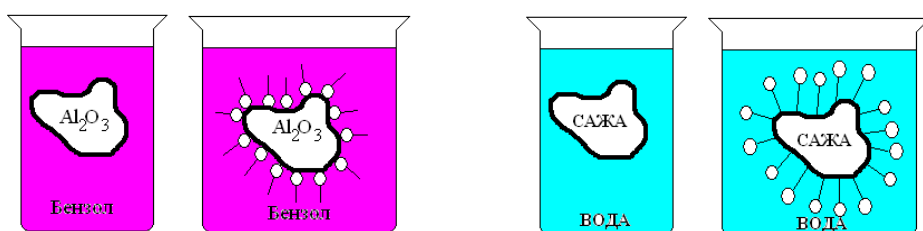




## Грубодисперсные (микрогетерогенные) системы

К грубодисперсным системам относятся суспензии, эмульсии, порошки, пасты, пены.

### Суспензии, методы получения и свойства



Суспензии предназначены для внутреннего, наружного и инъекционного применения.

Преимущества суспензий:

1. большая суммарная поверхность твердой фазы, что обеспечивает лучший терапевтический эффект.
2. суспензии обладают пролонгированным действием по сравнению с растворами

Цинк – инсулин – суспензия оказывает терапевтическое действие в течение 24-36 часов, раствор – 6 часов.

**Недостатки:**

1. возможность дисперсной фазы подвергаться гидролизу.
2. невозможность выписывания суспензий веществ которые сильно активные.

**Пасты.**

**Аэрозоли.**

**Порошки.**

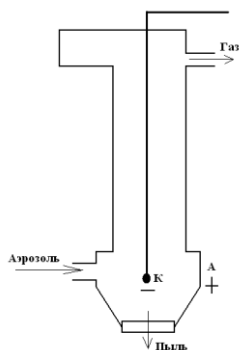
Концентрированные стабилизированные суспензии называются пастами.

Аэрозоли классифицируются по:

1. агрегатному состоянию дисперсной фазы (твердая, жидкая) (аэросуспензии, аэроэмульсии)
2. степени дисперсности (аэрозоли и микрогетерогенные системы)
3. методам получения (диспергационные и конденсационные)
4. способу применения (внутреннего и наружного)

### Методы борьбы с аэрозолями

1. электрические (метод Котреля)
2. механические



Для коллоидных систем с газовой дисперсионной средой связаны такие явления как термофорез, фотофорез и термореципитация.

Аэрозоли как форма применения различных лекарственных веществ имеет много достоинств:

1. высокая дисперсность и легкая подвижность частиц дисперсной фазы.
2. при вдыхании аэрозоля лекарство не претерпевает тех изменений, которые имеют место при приеме внутрь.
3. аэрозоли имеют преимущество перед инъекцией лекарств подкожно, внутримышечного и внутривенно: прежде всего отсутствует фактор боли.

## Порошки

Методы анализа тонину помола порошков:

1. Ситовой
2. Седиментационный
3. Метод измерения адсорбции

Удельная поверхность порошка  $S_{уд} = \Gamma_{\infty} N S_0$

Свойства порошков:

1. Распыляемость
2. Гранулирование

## Классификация порошков



## Эмульсии

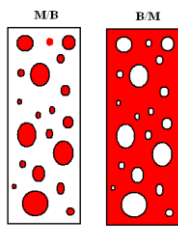
### Классификация эмульсий

Первый тип - (прямые), М/В, для внутреннего применения

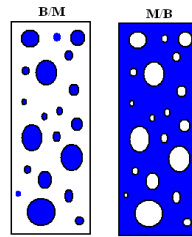
Второй тип - (обратные), В/М, для наружного применения

### Методы установления типа эмульсии

1. смешиванием водой
2. окрашиванием одной из фазы

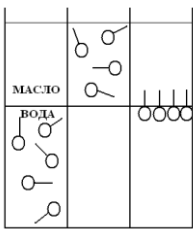
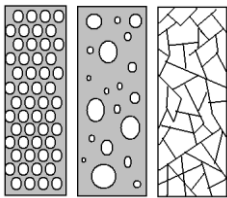


СУДАН III



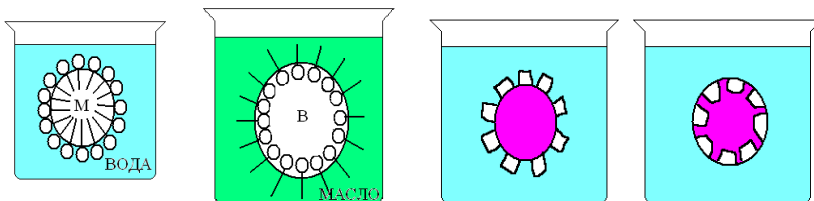
МЕТИЛЕНОВЫЙ СИНИЙ

3. измерением электрической проводимости
4. способность эмульсии смачивать гидрофобную поверхность (метод парафиновой пластинки)



### Влияние числа ГЛБ на применение ПАВ

$N_{ГЛБ}$	Применение ПАВ
1-4	Пеногасители
3-6	Эмульгаторы для эмульсий В/М
6-8	Смачиватели
8-13	Эмульгаторы для эмульсий М/В
13-20	Солубилизаторы



### Обращение фаз в эмульсиях

Эмульгаторы могут быть отнесены к трем группам:

1. неионогенные
2. амфолитам
3. ионогенные

### Разрушение эмульсий (деэмульгирование)

## Мицелярные растворы ПАВ

У молекул ПАВ имеется в наличии гидрофильная и олеофильная (гидрофобная, липофильная) части.

По способности к диссоциации в водных растворах ПАВ делятся на

ионогенные

- анионактивные
- катионактивные
- амфолитные (амфотерные)

неионогенные

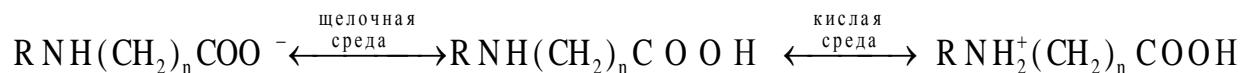
К анионактивным ПАВ относятся:

1. карбоновые кислоты и их соли (мыла) общей формулы  $R\text{COOMe}$ . Примеры: пальмитат натрия  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ , стеарат натрия  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ , олеат натрия  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ .
2. алкилсульфаты  $\text{ROSO}_3\text{Me}$
3. алкиларилсульфонаты  $\text{RArSO}_3\text{Me}$
4. вещества содержащие другие типы ПА анионов (например: фосфаты, тиосульфаты)

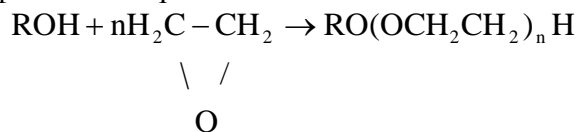
Катионные ПАВ:

1. соли первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов
2. соли четвертичных алкилзамещенных аммониевых оснований

Амфолитные ПАВ обладают анионноактивными или катионноактивными свойствами.



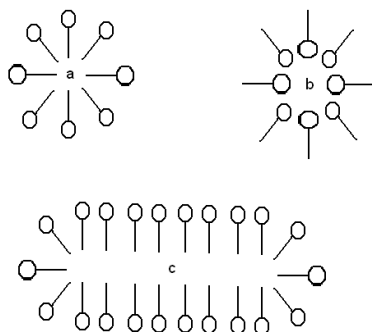
Неионогенные ПАВ получают путем присоединения этиленоксида к спиртам, карбоновым кислотам, аминам, алкилфенолам и др.



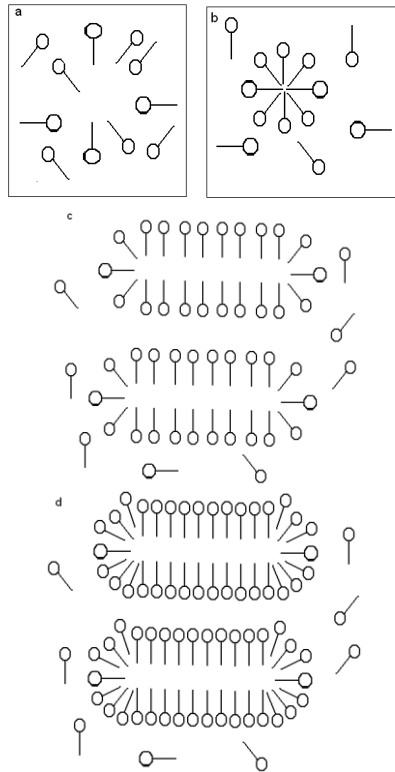
Все дифильные ПАВ делят на истинно-растворимые ( $\text{C}_{2-8}$ ) и коллоидные ( $\text{C}_{8-20}$ )

Коллоидные в зависимости от условий, находятся либо в истинно-растворимом состоянии, либо в коллоидном.

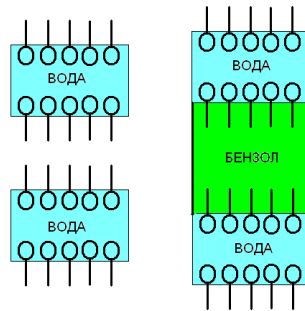
истинный  
молекулярно-ионный раствор  $\Leftrightarrow$  коллоидный раствор



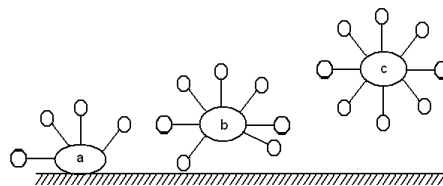
Концентрация ПАВ при которой начинают образовываться мицеллы называется **критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)**.



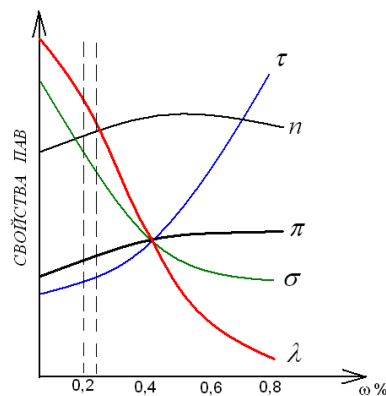
Явления растворения веществ в мицеллах ПАВ называется *солюбилизацией*.



Моющее действие есть сложный комплекс коллоидно-химических процессов смачивания, пептизации, эмульгирования и стабилизации загрязнения.

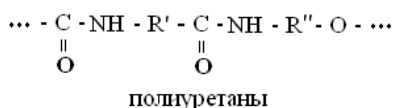


### Методы определения ККМ

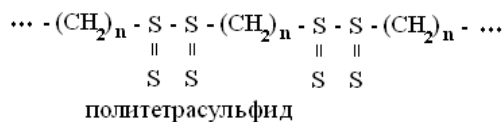




3. Полимеры → атомы азота и кислорода

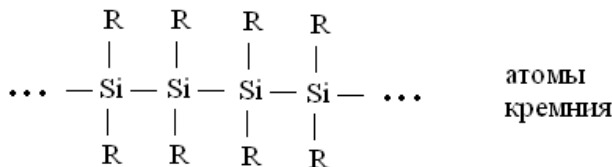


4. Полимеры → атомы серы

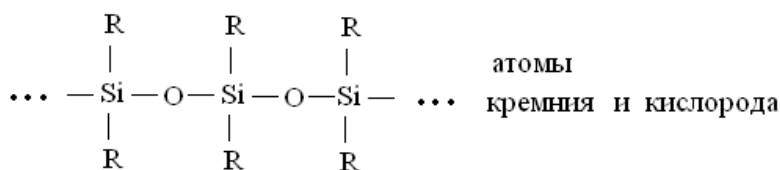


### 3. Элементорганические полимерные соединения (Si, Al, Ti, B, Pb, Sn)

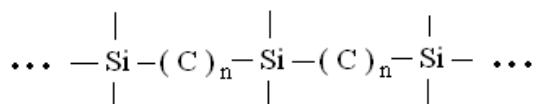
1. Кремнийорганические полисилоксановые соединения



2. Кремнийорганические полисилоксановые соединения



3. Поликарбосилоксановые, содержащие в основной цепи атомы кремния, разделенные цепочками углеродных атомов

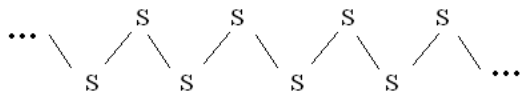


4. Полиорганометаллосилоксаны, кроме кремния и кислорода - атомы металлов

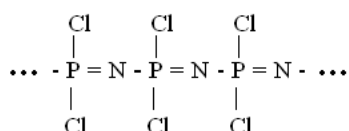


### 4. Неорганические полимеры

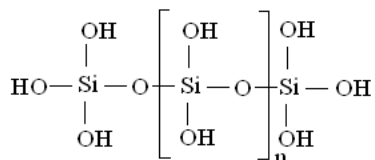
1. Макромолекула эластичной серы



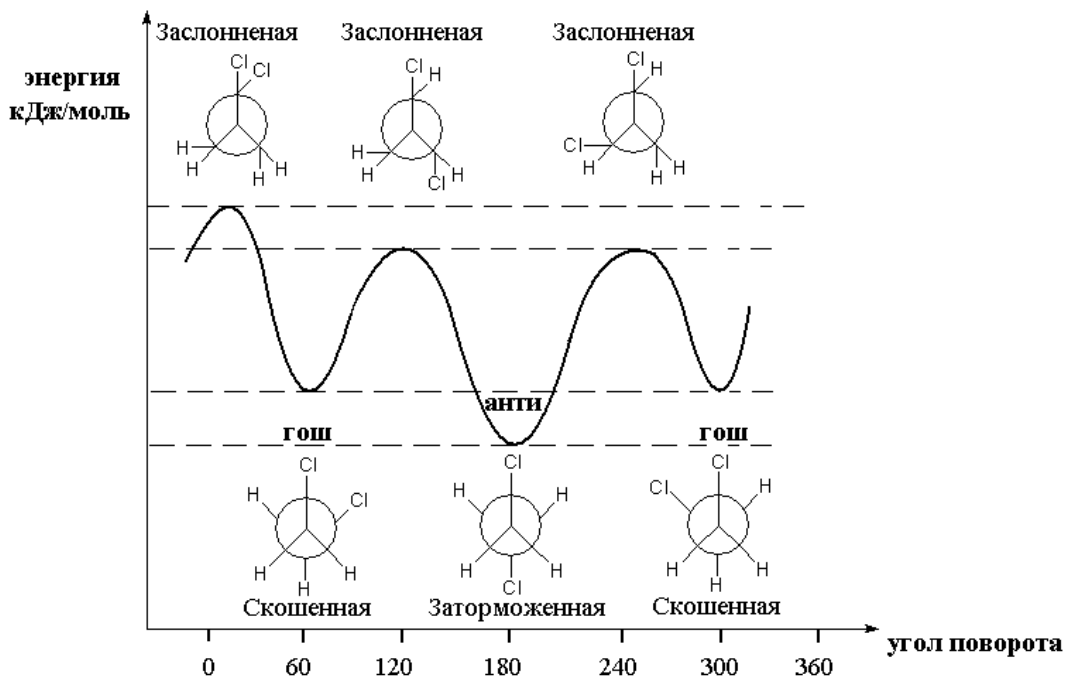
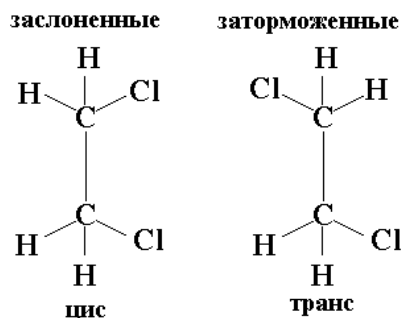
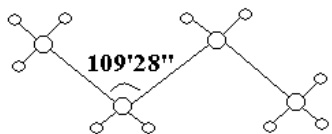
2. Полифосфонитрихлорид



3. Растворы ортокремниевой кислоты



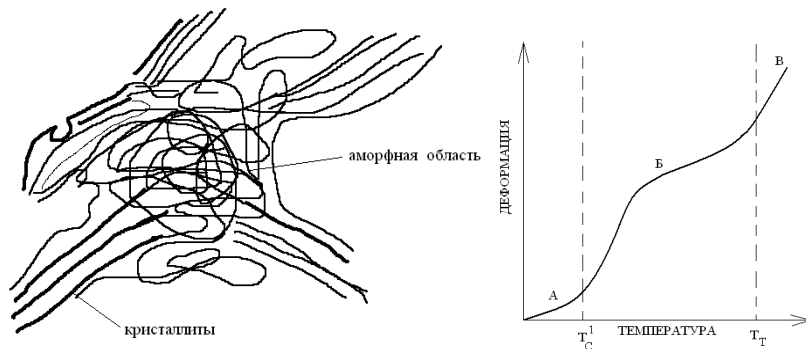
## Структура и форма макромолекул и типы связей между ними



## Основные фазовые состояния полимеров

Согласно работам Каргина показано что большинство аморфных полимеров может находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем.

При изменении температуры полимер может пройти через все 3 фазовые состояния ВМВ могут находиться как в аморфном, так и в кристаллическом фазовом состоянии





## Набухание и растворение ВМС

Набухание может быть неограниченным и ограниченным.

Уравнение Позняка

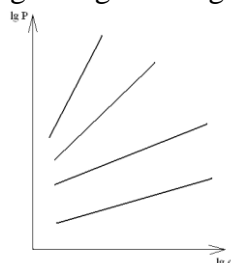
$$P = A \cdot c^n$$

A – постоянная зависящая от природы ВМВ, растворителя и температуры

c – содержание сухого полимера в набухшем полимере

n – константа, значение которой  $\approx 3$

$$\lg P = \lg A + n \lg c$$

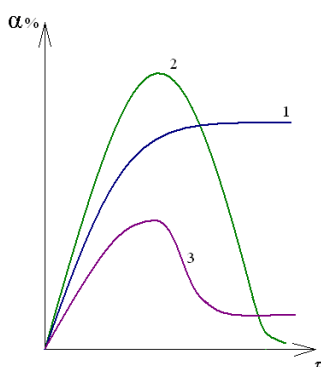


Степень набухания, определяется массой жидкости (кг), поглощенной 1 кг вещества (ВМС) и выражается в % по отношению к первоначальной массе сухого вещества.

$$\alpha = \frac{V \cdot \rho}{m_0} \cdot 100 \%$$

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100 \%$$

$$Q = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100 \%$$

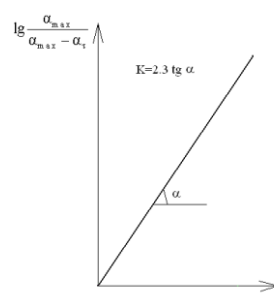
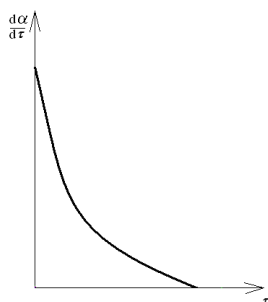


Скорость набухания

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K (\alpha_{max} - \alpha_\tau) \quad \text{Откуда}$$

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max} - \alpha_\tau}$$

$$\lg \frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max} - \alpha_\tau} = \frac{K}{2,303} \tau$$



## Термодинамика набухания и растворения ВМС

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{при } P - \text{const}$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad V \text{ системы} - \text{const}$$

$$\Delta G < 0 \quad \begin{array}{l} 1. \text{ При условии } \Delta H < 0 \\ 2. \text{ При условии } \Delta S > 0 \end{array}$$

Уравнение Больцмана  $S = K \cdot \ln W$

$$S_1 = K \ln W_1 \quad S_2 = K \ln W_2$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = K \ln \frac{W_2}{W_1}$$

## Вязкость растворов ВМС

Вязкостью или внутренним трением называется сопротивление испытываемой средой при движении одних ее частей относительно других.

Уравнение Ньютона  $F = \eta \frac{dv}{dx} S$

где  $F$  – сила внутреннего трения  
 $\eta$  – коэффициент внутреннего трения (вязкость)

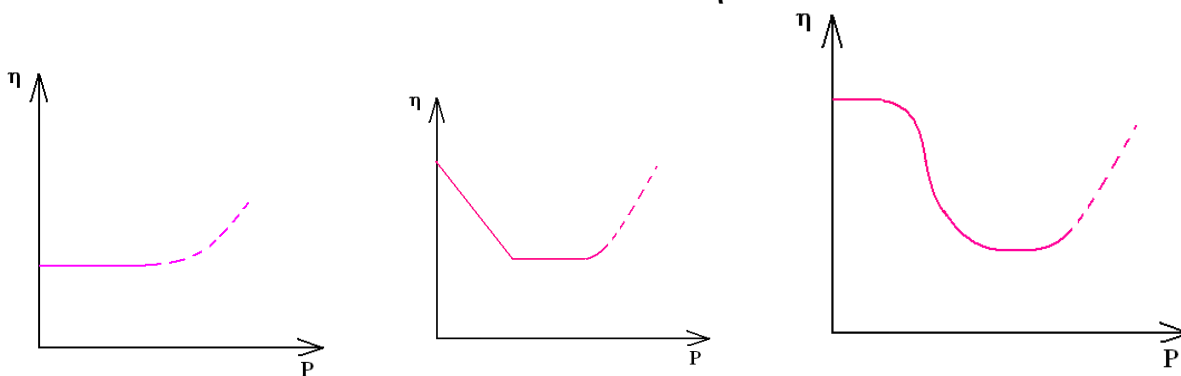
$$P = \frac{F}{S} = \eta \frac{dv}{dx}$$

где  $P$  – напряжение сдвига

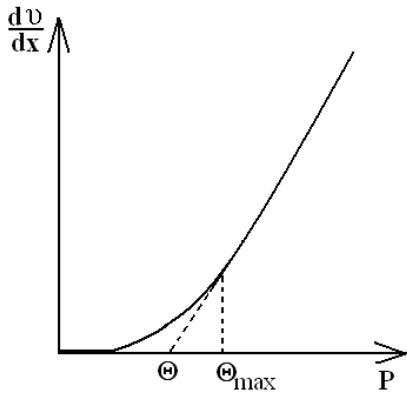
$$[\eta] = \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}} = \frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2}$$

$$\varphi = \frac{1}{\eta} - \text{текучесть}$$

Закон Пуазейля  $V = \frac{\pi r^4}{8 \eta l} \Delta P \tau$



Уравнение Бингема  $P - \Theta = \eta' \frac{d\vartheta}{dx}$



Где  $\Theta$  – пределом текучести, напряжение на сдвиг необходимое для начала течения

$\eta'$  – пластическая вязкость, вязкость отвечающая пластическому течению.

Уравнение Эйнштейна  $\eta = \eta_0 (1 + \alpha \varphi)$

Где  $\eta_0$  – вязкость дисперсионной среды

$\varphi$  – объемная доля дисперсной фазы

$\alpha$  – множитель зависевший от формы частиц

Для сферических частиц  $\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \varphi)$

Уравнение Эйнштейна часто пишут следующим образом

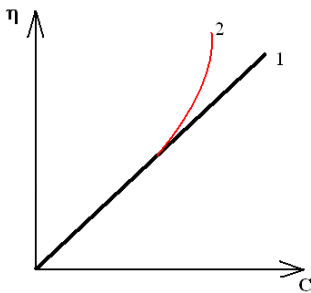
$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha \varphi = \alpha \frac{n \cdot V}{V_{\text{сист}}}$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \eta_{\text{отн осительная}}$$

$n$  – общее число частиц в системе

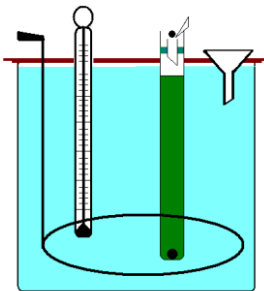
$V$  – объем одной частицы дисперсной фазы

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} - 1 = \alpha \varphi$$



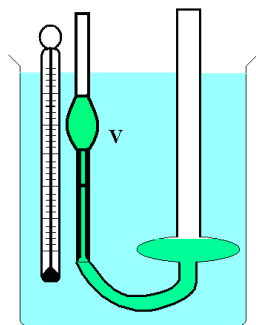
### Методы измерения вязкости растворов ВМВ

1. Метод падающего шарика.



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

## 2. Метод истечения жидкости через капилляр.



$$\eta = \frac{\pi r^4 P \tau}{8 V l} \quad \frac{\pi r^4}{8 V l} = K \quad \text{тогда} \quad \eta = K P \tau$$

где  $V$  – объем жидкости вытекающий за время  $\tau$ .

Работая относительным методом, запишем уравнение для воды

$\eta_0 = K P_0 \tau_0$  и для исследуемой жидкости (раствора)  $\eta_x = K P_x \tau_x$  или

$$\frac{\eta_x}{\eta_0} = \frac{K P_x \tau_x}{K P_0 \tau_0} = \frac{P_x \tau_x}{P_0 \tau_0} \quad \text{откуда}$$

$$\eta_x = \eta_0 \frac{P_x \tau_x}{P_0 \tau_0} = \eta_0 \frac{\rho_x \tau_x}{\rho_0 \tau_0}$$

## Методы определения молекулярной массы полимеров

### 1. Вискозиметрический метод

Уравнение Штаудингера  $\eta_{уд} = K M c$

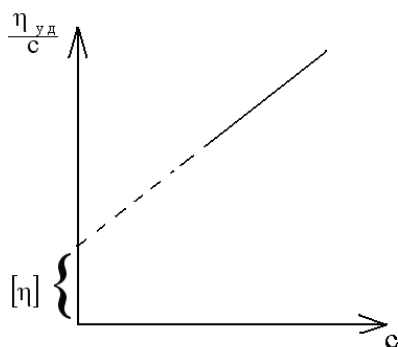
где  $c$  – массовая концентрация полимера,  $\text{кг/м}^3$

$K$  – константа для каждого полимергомологического ряда

$$M = \frac{\eta_{уд}}{K c} \quad K = \frac{\eta_{уд}}{M \cdot c} \quad \frac{\eta_{уд}}{c} = K \cdot M \quad [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{c}$$

$\frac{\eta_{уд}}{c}$  – приведенная вязкость

$[\eta]$  – характеристическая вязкость



Уравнение Марка – Куна – Хаувинка

$$[\eta] = K M^\alpha = \frac{\eta_{уд}}{c}$$

$\lg [\eta] = \lg K + \alpha \lg M$  откуда

$$\lg M = \frac{\lg [\eta] - \lg K}{\alpha}$$

## 2. Осмометрический метод

$$\pi = \frac{c}{M} R T$$

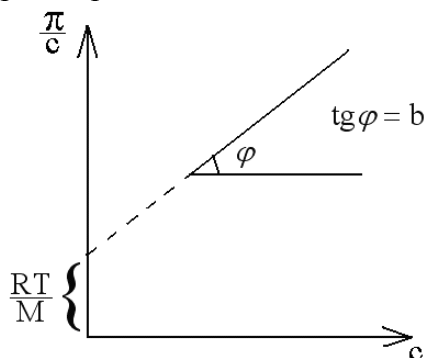
$c$  – массовая концентрация, кг/м<sup>3</sup>.

Уравнение Галлера

$$\pi = \frac{c R T}{M} + b c^2$$

$$\frac{\pi}{c} = \frac{R T}{M} + b c$$

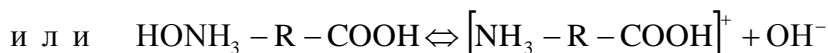
$b$  – константа, зависящая от природы растворителя, но не зависит от молярной массы растворенного вещества



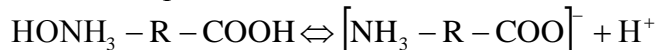
### Свойства растворов полиэлектролитов

1. Полиэлектролиты содержащие кислотную группу, например  $-\text{COO}^-$  (гуммарабик, растворимый крахмал) или  $-\text{OSO}_3^-$  (агар-агар)
2. Полиэлектролиты, содержащие основную группу  $-\text{NH}_3^+$ .
3. Полиэлектролиты содержащие как кислотную, так и основную группу. Сюда относятся белки содержащие  $-\text{COO}^-$  и  $-\text{NH}_3^+$ .

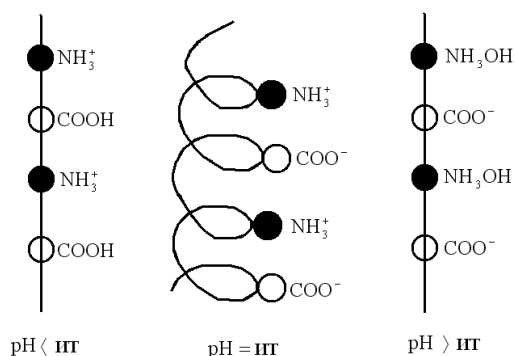
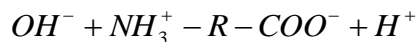
Схематически белковую молекулу можно изобразить в виде  $\text{HONH}_3\text{-RCOOH}$ . В кислой среде белок ведет себя как основание



В щелочной среде подавлена основная диссоциация, а идет преимущественно кислотная

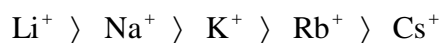
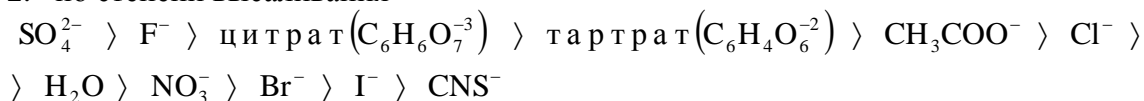


Молекула белка находится в изоэлектрическом состоянии, положительные заряды одних ионногенных групп компенсируются отрицательными зарядами



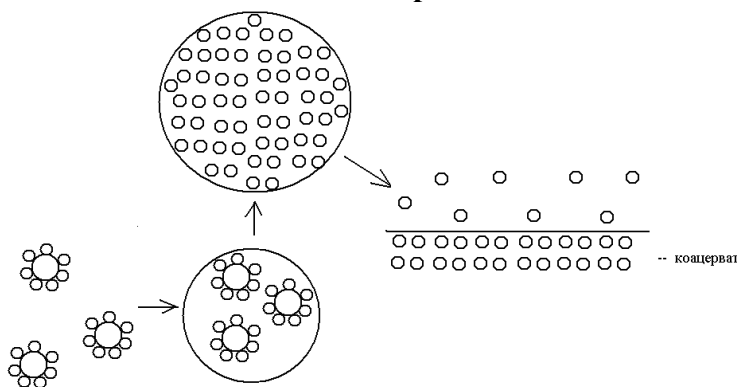
Изоэлектрическая точка определяется

1. по измерению электрофоретической подвижности
2. по степени высаливания

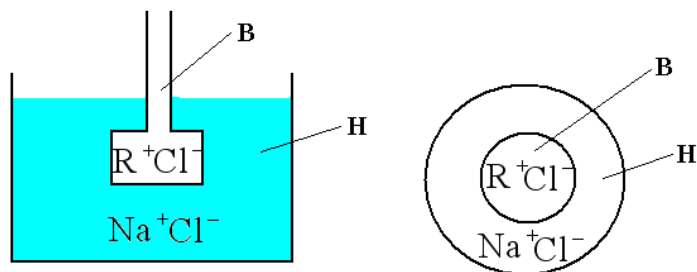


3. по скорости желатинирования
4. по степени набухания
5. измерение вязкости
6. измерение осмотического давления

### Схема коацервации

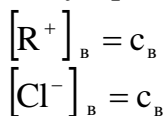


### Мембранное равновесие Донана

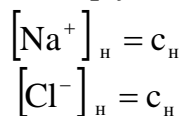


В начальный момент

Внутренний р-р

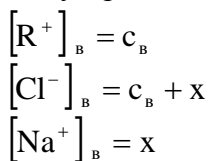


Наружный р-р

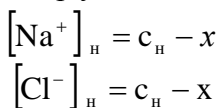


В состоянии равновесия

Внутренний р-р



Наружный р-р



$$[\text{Na}^+]_{\text{в}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{в}} = [\text{Na}^+]_{\text{н}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{н}}$$

$$x(c_{\text{в}} + x) = (c_{\text{н}} - x)^2$$

$$x c_{\text{в}} + x^2 = c_{\text{н}}^2 - 2c_{\text{н}}x + x^2$$

$$x c_{\text{в}} = c_{\text{н}}^2 - 2c_{\text{н}}x \quad \text{откуда}$$

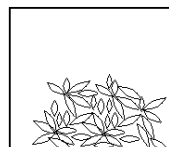
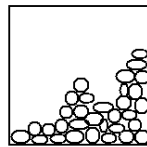
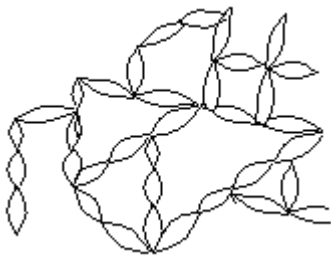
$$x = \frac{c_{\text{н}}^2}{c_{\text{в}} + 2c_{\text{н}}}$$

1. При условии  $c_{\text{в}} \gg c_{\text{н}}$   $x = \frac{c_{\text{н}}^2}{c_{\text{в}}} \ll 1$

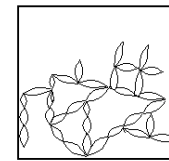
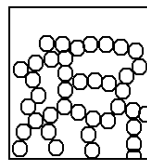
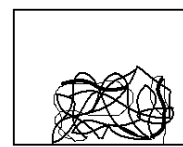
2. При условии  $c_{\text{в}} \ll c_{\text{н}}$   $x = \frac{c_{\text{н}}}{2}$

3. При условии  $c_{\text{в}} = c_{\text{н}}$   $x = \frac{c_{\text{н}}^2}{3c_{\text{н}}} = \frac{c_{\text{н}}}{3}$

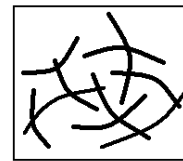
### Гели и студни



КОАГУЛЯЦИЯ



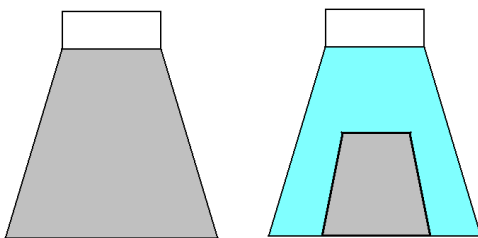
ЖЕЛАТИНИРОВАНИЕ



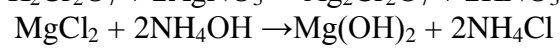
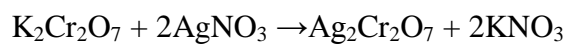
Гель ↔ Золь  
Студень ↔ р-р ВМВ

### Тиксотропия

### Синерезис



**Диффузия в студнях. Периодические реакции.**



Кольца Лизеганга

