

Жидкость-жидкость.

Эмульсии - грубодисперсные системы из несмешивающихся жидкостей с размером капель от 100 до 5000 нм.

Свойства эмульсии:

1. Эмульсии имеют поверхность раздела.
2. Эмульсии неустойчивы.
3. Эмульсии нуждаются в стабилизаторах [эмульгаторах].

Главным фактором устойчивости эмульсии – заряд $[\zeta]$, или дзета-потенциал, образующийся при адсорбировании ионов стабилизатора на капельках эмульсии.

Роль стабилизатора (эмульгатора):

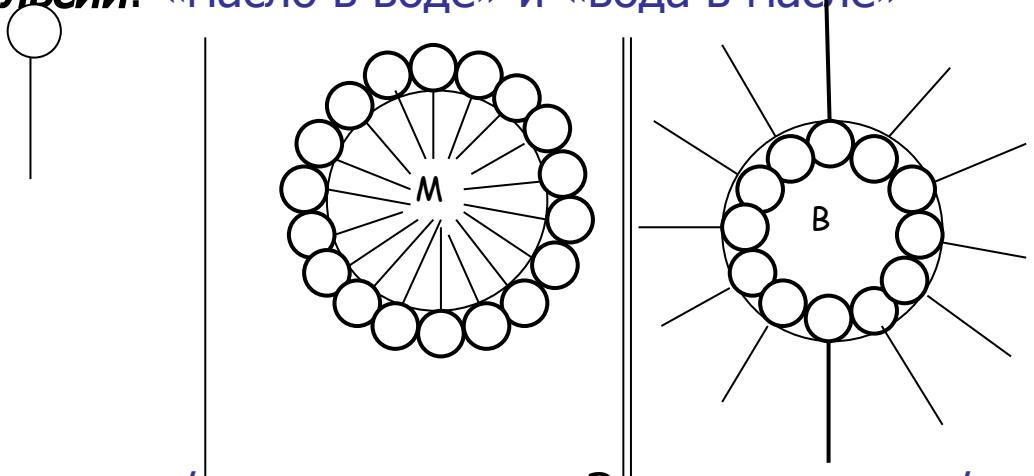
1. Эмульгатор сообщает капелькам эмульсии заряд, за счёт диссоциации адсорбированных молекул.
2. Эмульгатор создаёт вокруг капелек эмульсии оболочку, препятствующую коалесценции (слипанию).

- **Свойствами эмульгатора:**

- 1. Дифильность с преобладанием либо гидрофильных, либо гидрофобных свойств.
- 2. Эмульгатор должен обладать сродством к дисперсионной среде.
- 3. Эмульгаторы должны хорошо адсорбироваться на поверхности капелек эмульсии.
- 4. Являясь ПАВ, эмульгаторы должны давать достаточно прочные плёнки.

- **Типы эмульсии:** «масло в воде» и «вода в масле»

В
М



Эмульсия типа **М/В**
[гидрофобный эмульгатор]

Эмульсия типа **В/М** [гидрофильный эмульгатор]

- **Правило Банкрофта:** дисперсионной средой становится жидкость, родственная эмульгатору.

- **Хроматография** - физико-химический метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на процессах сорбции и десорбции разделяемых веществ между подвижной и неподвижной фазами
- **Требования:**
 - - разделяемые вещества должны иметь **различные константы сорбции** по отношению к подвижной и неподвижной фазам;
 - - неподвижная фаза должна быть такой, чтобы **процессы сорбции** разделяемых веществ на ней были **обратимы**.



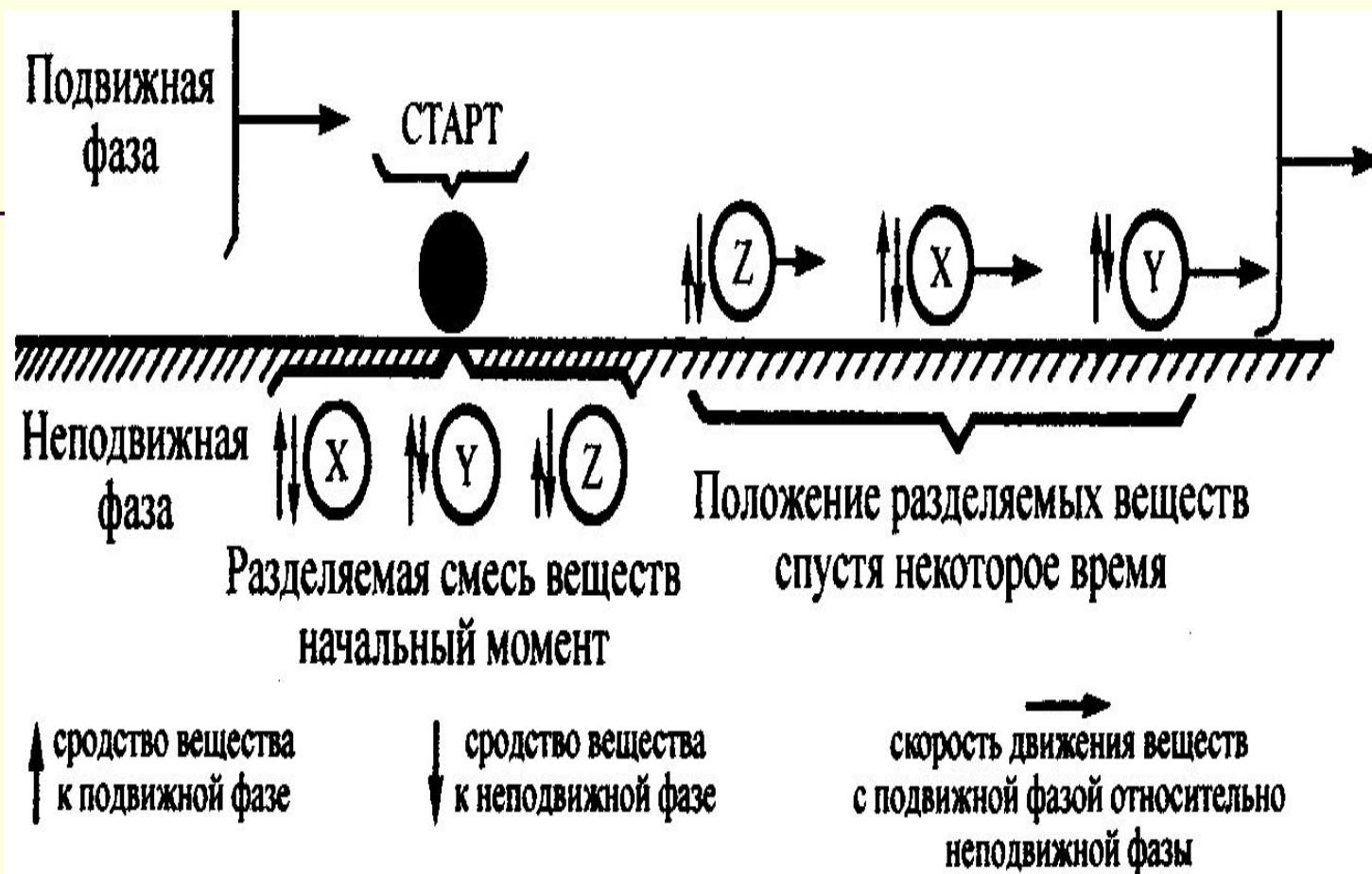


Рис. 26.9. Схема хроматографического разделения смеси веществ

- **Хроматографическая методика** 1) выбор и подготовка используемых образцов п и н/п фаз; 2) нанесение смеси на н. фазу и введение п. фазы; 3) собственно хроматографирование 4) детектирование веществ, т. е. 5) количественное определение содержания веществ в разделенных зонах.

- **Эффективность хроматографического процесса ЗАВИСИТ:**

- 1) от физико-химических свойств неподвижной и подвижной фаз;
- 2) от сродства разделяемых веществ к контактирующим фазам;
- 3) от условий хроматографирования (скорости движения подвижной фазы, температуры, времени разделения).
-



- **Классификация хроматографических методов.**

- **По цели проведения:**

- - аналитическая хроматография используется для качественного и количественного анализа смеси веществ;
- - препаративная хроматография предназначена для очистки вещества от примесей.

- **По агрегатному состоянию** подвижной фазы:

- газовая
- жидкостная.

- **Жидкостная хроматография** делится

- - на плоскостную (тонкослойную или бумажную)
- - объемную (колоночную).

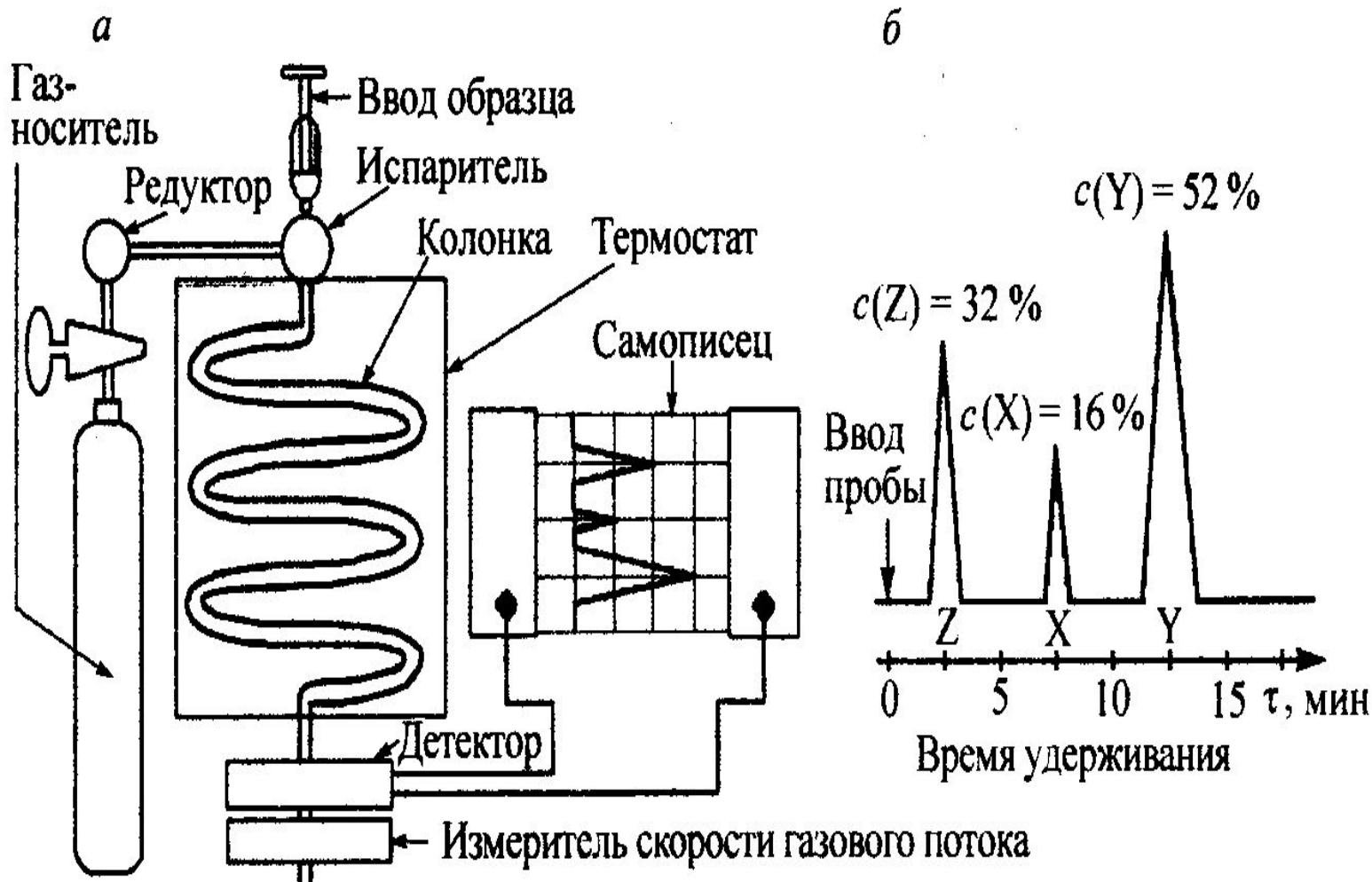
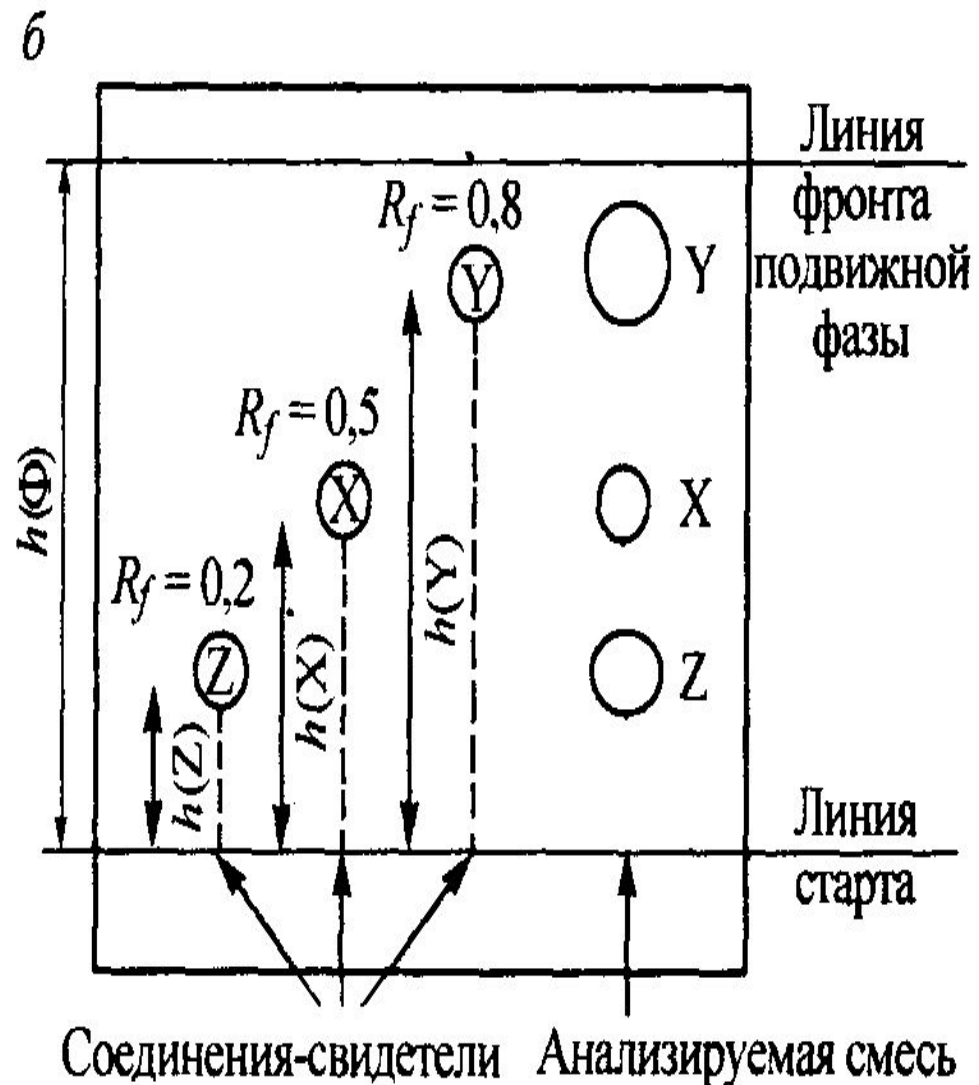
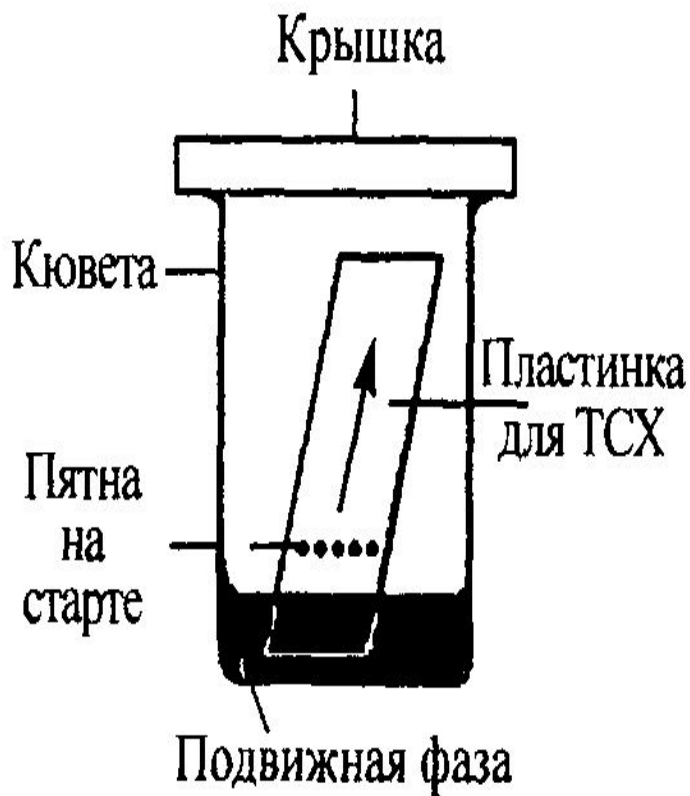
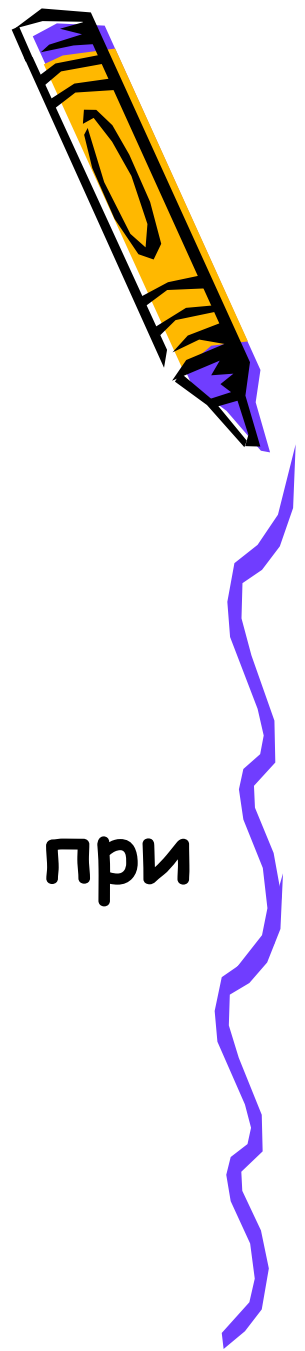


Рис. 26.10. Схема газового хроматографа (а) и хроматограмма разделяемой смеси веществ (б)

Плоскостная хроматография



- Для идентификации веществ
- - соединения-свидетели,
- - значения коэффициента распределения
- $R_f(X) = h(X) / h(Y)$
- Количественный анализ
- - путем измерения оптической плотности пятна, образующегося при взаимодействии определяемого вещества с цветообразующим реагентом





- По механизму разделения веществ хроматографию подразделяют
- - В адсорбционной - благодаря различию их констант адсорбции в системах г—т или ж—т.
- - В распределительной - вследствие различия констант распределения при абсорбции веществ жидкой неподвижной фазой, которая обычно нанесена тонким слоем на твердый носитель.
- - В ионообменной - на различии их констант ионного обмена между раствором и ионитом.
- АК -анализатор-
- - В молекулярно-ситовой (гель-фильтрация) - различий в размерах их частиц.
- - В биоспецифической хроматографии
- -на избирательном взаимодействии
 - -фермента с субстратом,
 - антигена с антителом,
 - гормона с рецептором,



ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

ГОМОГЕННАЯ СИСТЕМА

Свободнодисперсная система

Связнодисперсная система

ИСТИННЫЙ РАСТВОР



КОЛЛОИДНЫЙ РАСТВОР



ГЕЛЬ

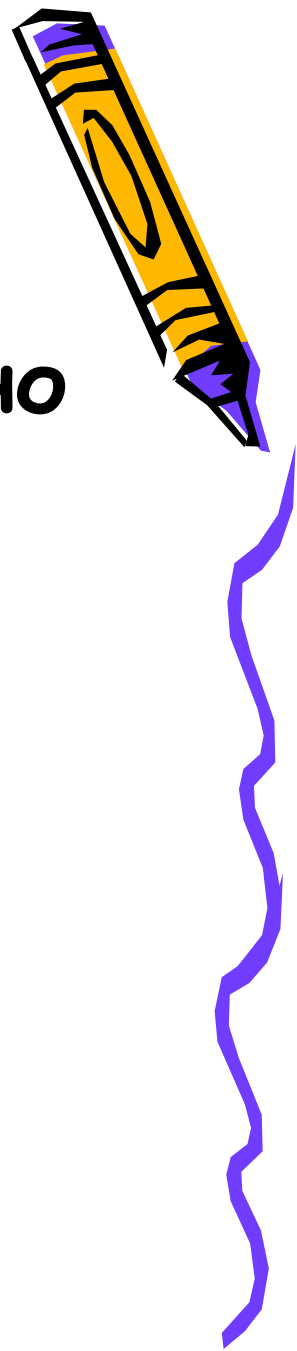
Лиофильная система

*Сильное взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой.
Образование – экзэргонический процесс.
Термодинамически устойчивая.
Стабилизатор не требуется.*

Лиофобная система

*Слабое взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой.
Образование – эндэргонический процесс.
Термодинамически неустойчивая.
Стабилизатор необходим.*





- Дисперсная система -
- одна из фаз представлена мелкими частицами, равномерно распределенными в объеме другой однородной фазы.
- Дисперсная система
- состоит из **дисперсной фазы** и **дисперсионной среды**



		прозрачность	через фильтры
$10^{-6}-10^{-4}$	Микрогетерогенные: суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли	Мутные	Не проходят через бумажный фильтр
$10^{-9}-10^{-6}$	Ультрамикрогетерогенные: коллоидные растворы	Прозрачные, опалесцируют при боковом освещении	Проходят через бумажный фильтр, но не проходят через животные и растительные мембраны
$10^{-10}-10^{-9}$	Молекулярно-дисперсные: истинные растворы низкомолекулярных веществ	Прозрачные	Проходят через животные и растительные мембраны

**По агрегатному состоянию дисперсной фазы
и дисперсионной среды:**

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Обозначение	Название
Твердая	Газ	т/г	Дымы, пыли
Жидкая	Газ	ж/г	Туманы
Твердая	Жидкая	т/ж	Суспензии, коллоидные растворы
Жидкая	Жидкая	ж/ж	Эмульсии
Газ	Жидкая	г/ж	Пены



с дисперсионной средой:

Лиофобные системы: коллоидные растворы со стабилизатором (золи), суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли	Лиофильные системы: коллоидные растворы ПАВ и ВМС
<p>Слабое взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой</p> <p>Образуются за счет затраты энергии извне</p> <p>Эндэргонический процесс</p> <p>Термодинамически неустойчивы</p> <p>Необходим стабилизатор</p>	<p>Сильное взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой</p> <p>Образуются самопроизвольно</p> <p>Экзэргонический процесс</p> <p>Термодинамически устойчивы</p> <p>Стабилизатор не требуется</p>

По структурно-механическим свойствам:

Свобододисперсные системы: лиозоли, суспензии, эмульсии, кровь, аэрозоли (туманы, дымы, пыли)	Связнодисперсные системы: лиогели, студни, волокнистые и пористые капиллярные системы (костная ткань, биологические мембраны)
<p>Дисперсная фаза подвижна, так как представлена отдельными не связанными между собой частицами, более или менее равномер-</p>	<p>Дисперсная фаза практически неподвижна, так как образует сплошную структуру (сетку, каркас), внутри которой заключена дис-</p>



• ЛИОФОБНЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ - золи.

• Получение зольей

• А. Дисперсионный метод.

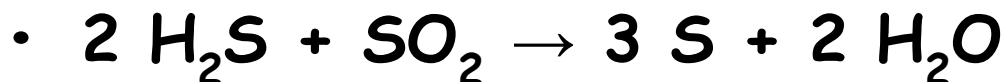
- а/ Механические методы - дроблением, измельчением, истиранием
- б/ Ультразвуковой метод - под действием сжатий и расширений системы, но механизм еще мало изучен.
- в/ Метод пептизации. для свежих осадков $\text{Fe}(\text{OH})_3$ пептизатором служит FeCl_3 ; лечение тромбофлебита гепарином
- г/ Распыление под водой в вольтовой дуге благородных металлов с последующей конденсацией паров металла при охлаждении [метод Бредига].



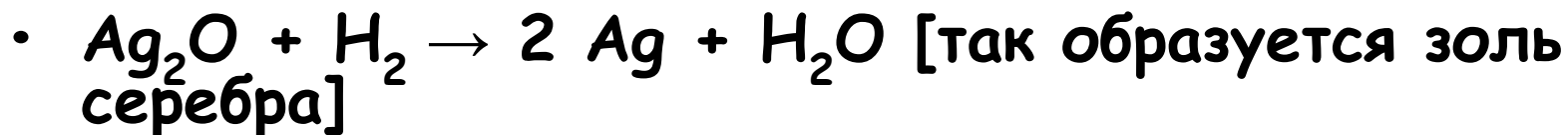
Б. Конденсационный метод.

- -на переводе веществ в нерастворимое состояние при помощи химических реакций

- а/ Метод окисления.



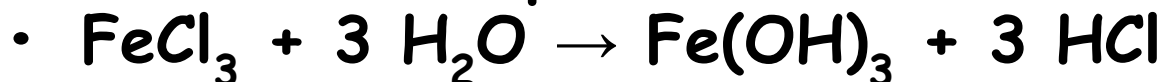
- б/ Метод восстановления.



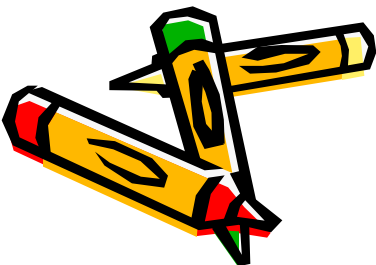
- в/ Реакция двойного обмена с образованием труднорастворимого вещества:



- г / метод гидролиза.



- д/ метод замены растворителя.



- Очистка коллоидных растворов
- Диализ. -метод очистки с использованием мембран

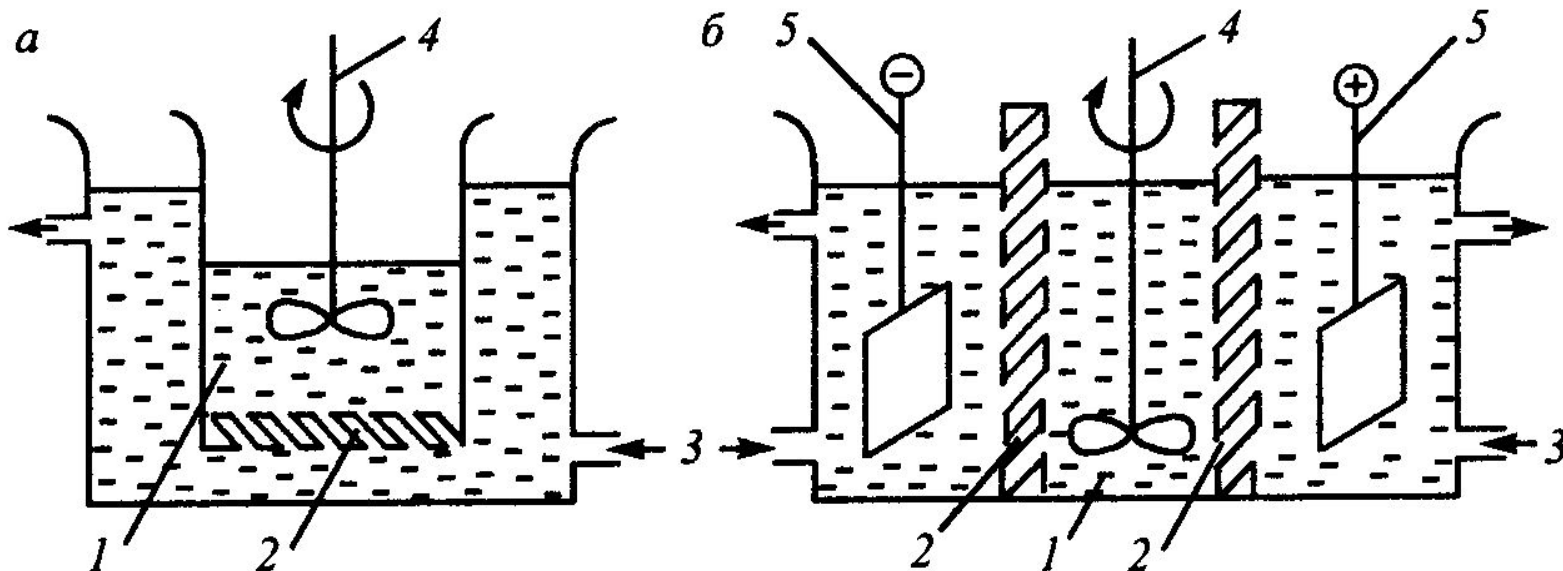


Рис. 27.3. Схемы диализатора (а) и электродиализатора (б):

1 – диализуемый коллоидный раствор; 2 – мембрана; 3 – подача растворителя; 4 – мешалка; 5 – электроды



- Электродиализ — это диализ при использовании постоянного электрического тока
- Вивидиффузия. Через трубочки из коллодия протекает кровь, из которой в окружающий физраствор или воду выходят НМС обмена веществ — «система искусственной почки» — АИП
- Ультрафильтрация — это отделение дисперсной фазы от дисперсионной среды путем фильтрования через мембраны под давлением или в вакууме.
- Гельфильтрация. В поры декстринового геля НМС входят и выходят, а ВМС (белки) нет. При элюировании сначала появится фракция ВМС, а затем НМС



- **Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем**
- **1. Броуновское движение** для К.С. замедленно и
 - - Не зависит от природы вещества.
 - - Зависит от размеров частиц.
 - - от температуры [абсолютной].
 - - от вязкости дисперсионной среды
 - - от коэффициента диффузии
- **2. Диффузия** - Для К.С. замедлена, т.к. крупные частицы.
- **3. Росм** К.С ниже Росм истинных растворов вследствие большого размера частиц и малых концентраций
- **4. Способность дисперсной системы сохранять по всему объёму распределение частиц называется седиментационной или кинетической устойчивостью.**
- **4. Ультрацентрифугирование.** Оседание коллоидов под действием центробежной силы . А.В.Думанский в 1913 г., Сведберг(ультрацентрифуга)

Оптические свойства

Рассеяние света.

Дифракционное рассеивание света в результате огибания частиц световой волной - (конус Тиндалля).

Формула Рэлея [1871 г.]:

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

где

I — интенсивность рассеяния света;

I_0 — интенсивность падающего света в направлении, перпендикулярном к лучу падающего света;

K — константа, зависящая от показателей преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы частиц;

n — число частиц; V — объём частиц; λ — длина волны падающего света.



- **Нефелометрия**

- метод определения концентрации и степени дисперсности коллоидных систем на явлении светорассеяния.

- **Интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна концентрации частиц, и весовой концентрации дисперсной фазы**

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{C_1}{C_2}$$

- **Зная концентрацию одного из зольей C1 [стандартный золь известной концентрации], можно определить концентрацию второго золя:**

$$C_2 = \frac{C_1 I_2}{I_1}$$

- **Окраска золей**
- **связана с избирательным поглощением световых лучей.**
- **Если золь только рассеивает, а не поглощает световые лучи — он бесцветен.**
- **Опалесценция-** рассеяние света в коллоидных системах и изменение окраски коллоида
- **По Рэлею :** светорассеяние обратно пропорционально длине волны падающего света
- **Дихроизм—** наложение опалесценции на собственную окраску золя.

- **Ультрамикроскопия** использует эффект рассеяния света отдельными частицами.
В 1903 году Зигмонди, : наблюдения на тёмном фоне при боковом освещении.
- $C = N/V$, где
- N – число световых точек
- V-объем
- Для электронного микроскопа увеличение - 900 000 раз.
- **Рентгеноструктурный анализ** - используется дифракция рентгеновских лучей, направляемых на частицу под разными ракурсами

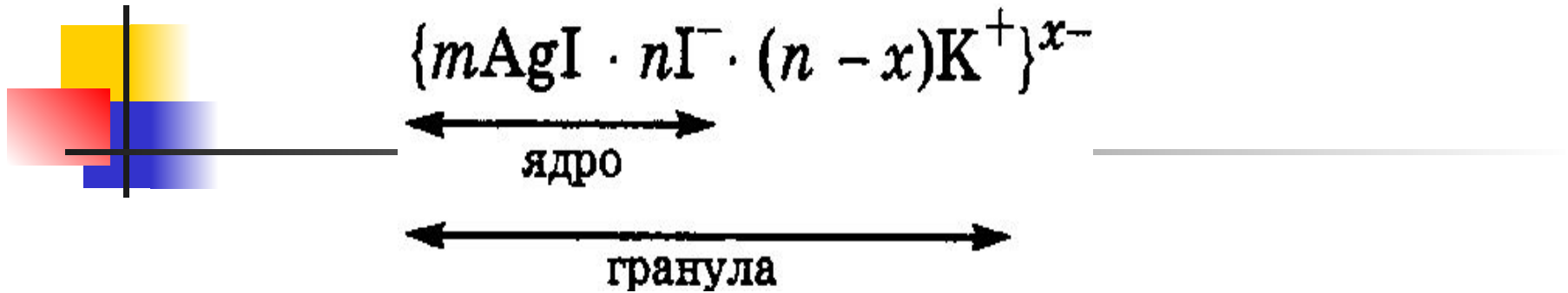
- **СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛ**

- **Мицелла** - гетерогенная микросистема, которая состоит из микрокристалла дисперсной фазы, окруженного сольватированными ионами стабилизатора.
-



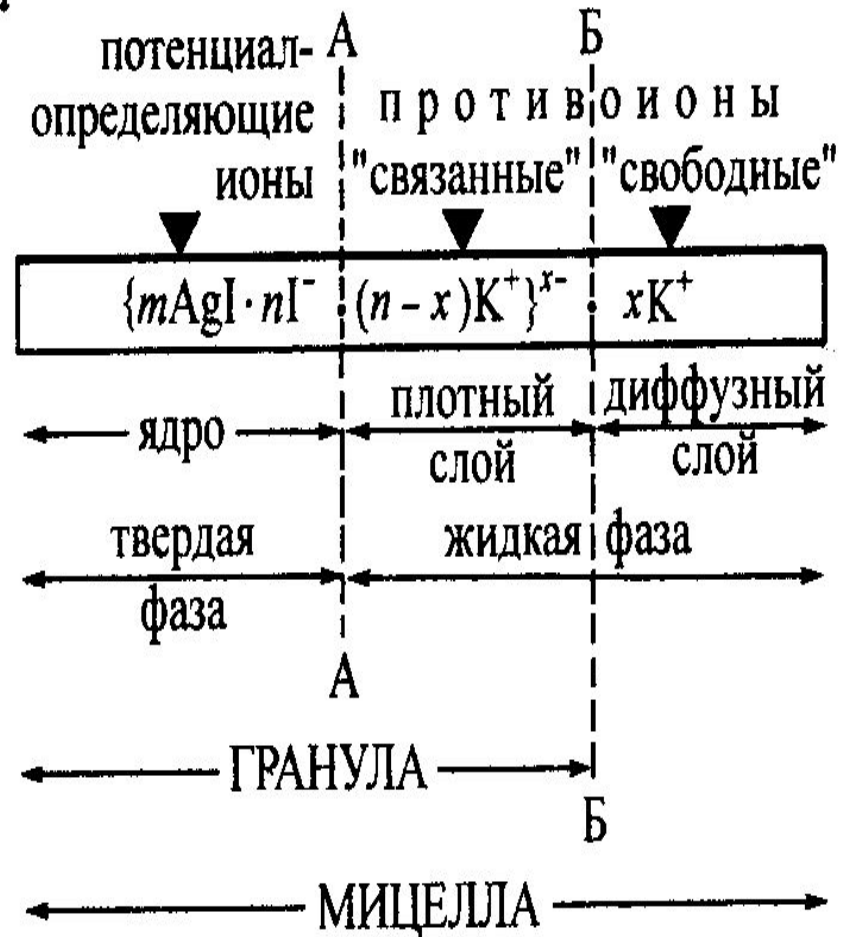
- **Ядро мицеллы** - микрокристалл малорастворимого вещества, на поверхности которого адсорбированы, потенциалопределяющие ионы, сообщающие заряд ядру мицеллы.

- Протоионы вместе с ядром составляют гранулу:



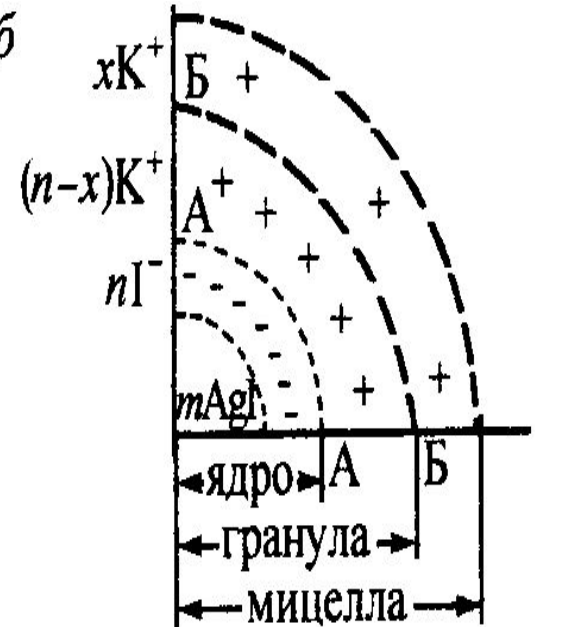
- Остальные протоионы, образуют диффузный слой .

а

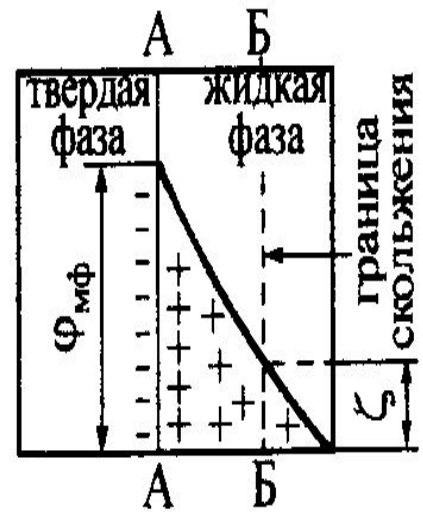


АА – межфазная граница; ББ – граница скольжения

б



в





- **Межфазным потенциалом**

–(электродинамическим)(ϕ)
называется потенциал ДЭС на
границе раздела между твердой и
жидкой фазами в мицелле (на схемах
мицеллы - граница AA).

- **Электрокинетическим потенциалом** (ζ) называется потенциал на границе скольжения между адсорбционной и диффузионной частями ДЭС