

**В. Н. Сергеев**

**Курс коллоидной химии  
для медицинских вузов**

Москва 2007

В. Н. Сергеев Курс коллоидной химии для медицинских вузов. Учебник для вузов. — М.: Медицинское информационное агенство. 2007. с. 174, табл. 19, рис. 81, лит. ссылок 14.

В книге изложены основы физико-химии поверхностных явлений, дисперсных систем и высокомолекулярных соединений. Дисперсные системы и высокомолекулярные соединения рассматриваются в соответствии с классификацией по агрегатному состоянию, степени дисперсности, происхождению, механизму образования и т. д. Книга содержит многовариантные обучающие задачи и упражнения, для части которых приведены образцы решений, а также список обозначений, терминологический словарь и приложения.

Книга предназначена в качестве учебника для студентов медицинских вузов всех специальностей.

## Список обозначений основных величин и сокращений

$D$	коэффициент диффузии
$E$	потенциал единичного иона
$F$	сила
$G$	энергия Гиббса
$G_S$	поверхностная энергия Гиббса
$H$	энтальпия
$K$	константа в уравнении Ленгмюра; константа в уравнении скорости коагуляции; константа в уравнении Штаудингера
$M$	молекулярная масса; молярная масса
$N_A$	число Авогадро
$P$	вес; напряжение сдвига
$P_t$	белок (protein)
$R$	газовая постоянная
$R_f$	фактор удерживания
$S$	энтропия; поверхность раздела фаз, межфазная поверхность; защитное число; относительная солубилизация; площадь в уравнении Фика; площадь в уравнении Ньютона
$T$	абсолютная температура
$U$	скорость расслоения фаз; энергия взаимодействия частиц
$U_0$	скорость электрофореза
$U_{эф}$	электрофоретическая подвижность
$V$	объем
$V_{КС}$	коагулирующая способность
$W$	масса вещества дисперсной фазы
$a$	адсорбция газа или растворенного вещества на твердом адсорбенте
$a_\infty$	предельная адсорбция газа
$b$	коэффициент в уравнении Галлера
$c$	молярная концентрация
$c^*$	массовая концентрация
$c_v$	частичная концентрация
$c_{пор}$	порог коагуляции
$d$	бесконечно малое изменение
$g$	поверхностная активность; ускорение свободного падения
$h$	высота
$l$	длина (пробега); длина трубки в уравнении Пуазейля; расстояние между электродами
$m$	масса; степень ассоциации, число агрегации; число формульных единиц или молекул; число групп $-COOH$ в макромолекуле белка

$n$  число моль; число ионов; показатель преломления; число групп  $-\text{NH}_2$  в макромолекуле белка  
 $n_i$  порядок частиц  
 $p$  давление  
 $q_s$  поверхностная плотность заряда  
 $r$  расстояние; радиус частицы; радиус трубки в уравнении Пуазейля  
 $v$  скорость  
 $x$  количество ионов в уравнении Доннана; расстояние в уравнении Фика

$\Gamma$  гиббсовская адсорбция, адсорбция на границе раствор—газ  
 $\Gamma_\infty$  предельная гиббсовская адсорбция  
 $\Theta$  коэффициент вращательной диффузии  
 $\Pi$  расклинивающее давление  
 $\Sigma$  сумма  
 $\Sigma_n$  суммарная концентрация частиц порядков  $n_i$   
 $\alpha$  степень набухания; коэффициент в уравнении Эйнштейна; показатель степени в обобщенном уравнении Штаудингера; угловое смещение  
 $\bar{\alpha}$  среднеквадратичное угловое смещение  
 $\beta$  кратность пен  
 $\Delta_x$  проекция смещения частицы на ось  $X$   
 $\bar{\Delta}_x$  среднеквадратичное проекции смещения частицы  
 $\varepsilon$  относительная диэлектрическая проницаемость  
 $\zeta$  электрокинетический (дзета) потенциал  
 $\eta$  вязкость  
 $\eta_{\text{отн}}$  относительная вязкость  
 $\eta_{\text{уд}}$  удельная вязкость  
 $[\eta]$  характеристическая вязкость  
 $\eta_{\text{н}}$  нормальная вязкость  
 $\eta_{\text{стр}}$  структурная вязкость  
 $\lambda$  удельная электропроводность  
 $\pi$  число Пифагора; осмотическое давление  
 $\pi_{\text{онк}}$  онкотическое давление  
 $\rho$  плотность вещества  
 $\tau$  время; "время жизни" эмульсий; мутность  
 $\tau_{1/2}$  устойчивость пен  
 $\sigma$  поверхностное натяжение  
 $\varphi$  электротермодинамический (фи) потенциал; мембранный потенциал; объемная доля дисперсной фазы

БЛМ	бимолекулярная липидная мембрана
ВМС	высокомолекулярное соединение
ВЭЖХ	высокоэффективная жидкостная хроматография
ГЖХ	газо-жидкостная хроматография
ГЛБ	гидрофильно-липофильный баланс
ДЛФО	(теория) Дерягин—Ландау—Фервей—Овербек
ДЭС	двойной электрический слой
ЖКБ	желчно-каменная болезнь
ИЭТ	изоэлектрическая точка (pI)
ККМ	критическая концентрация мицеллообразования
МКБ	мочекаменная болезнь
НМС	низкомолекулярное соединение
ПАВ	поверхностно-активное вещество
ПИВ	поверхностно-инактивное вещество
ПНВ	поверхностно-неактивное вещество

В учебнике использована информационная система обозначений для определения значимости излагаемого материала:

**||** определение терминов и понятий, формулировки законов и правил;

**ⓘ** выделение текста, на который следует обратить особое внимание;

**⚕** выделение текста сугубо медицинского или биологического значения;

 окончание текста сугубо медицинского или биологического значения.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Коллоидная химия и физическая химия высокомолекулярных соединений изучаются в медицинских вузах после общей, биоорганической химии и физики. Таким образом, курс коллоидной химии является завершающим в цикле естественных дисциплин и непосредственно подводит к курсам биохимии, фармакологии, нормальной физиологии и другим медицинским дисциплинам.

Цель учебника — дать доступное изложение коллоидной химии как единой науки, ознакомить с ее основными идеями и направлениями, показать многогранность коллоидной химии, связующей отдельные дисциплины, что делает ее, по словам голландского физхимика Овербека, идеальной основой для обучения студентов, особенно тех, которые должны учиться общению с людьми, специализирующимися в других областях, быть способными соединять многообразие методов и знаний для решения различных, в том числе и медицинских проблем.

Учитывая объем курса, автор попытался не перегружать учебник математическими выкладками и рассмотрением второстепенных и технологических вопросов (методы получения и очистки коллоидных систем, их оптические свойства), стремясь, вместе с тем, к медицинской и биологической профилизации курса.

В конце учебника приведен словарь основных терминов, которые, к сожалению, в различных источниках трактуются по-разному. Поэтому были использованы определения терминов и понятий, приведенные в "Химической энциклопедии" (М.: Советская энциклопедия. 1983).

Автор глубоко признателен преподавателям кафедры общей и биоорганической химии РГМУ за помощь в разработке и обсуждение содержания курса, зав. кафедрой профессору Баукову Ю. И. за научные консультации и Артамкину С. А. за помощь в подготовке рукописи к изданию.

Предлагаемый учебник соответствует примерным программам "Общая химия" для специальностей 040100 (лечебное дело), 040200 (педиатрия) и 040300 (медико-профилактическое дело), утвержденным Департаментом образовательных программ и стандартов ВПО МО РФ 21.02.2002 г. и Департаментом содержания ВПО МО РФ 20.02.2004 г.

Автор выражает искреннюю благодарность за ценные замечания рецензентам: зав. кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ, чл. корр. РАН, проф. А. Б. Зезину и д-ру хим. наук проф. Н. В. Зыку (МГУ им. М. В. Ломоносова).

В. Н. Сергеев

# ЧАСТЬ I

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ.

### ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

##### 1.1. Предмет и основные понятия коллоидной химии

Раздел физической химии, изучающий поверхностные явления и дисперсные физико-химические системы, является самостоятельной наукой о поверхностных явлениях и дисперсных системах — *коллоидной химией*.

К поверхностным явлениям относятся процессы, происходящие на границах раздела фаз, составляющих физико-химические системы.

В физической химии *системой* называется любая исследуемая макроскопическая часть Вселенной. Обычно это совокупность физических тел, реально или условно отделенных от окружающего мира. Например, раствор в стакане, сжатый поршнем газ и т. п.

*Фазой* называется однородная по составу и одинаковая по физическим и химическим свойствам часть физико-химической системы, отделенная от других ее частей поверхностями раздела.

Поверхностные явления сильнее всего проявляются в системах с очень большой поверхностью раздела фаз. К таким системам относятся поверхностные слои, пленки, нити, капилляры, мелкие частицы. Их совокупность вместе со средой, в которой они находятся, образует *дисперсную коллоидную систему*. Та часть системы, которая находится в измельченном состоянии, называется *дисперсной фазой*. Сплошная фаза, в которой распределена дисперсная фаза, называется *дисперсионной средой*.

Для коллоидных систем характерны два общих признака: гетерогенность и дисперсность.

*Гетерогенность*, или многофазность, указывает на наличие межфазной поверхности, т. е. на неоднородность системы.

*Дисперсность* (раздробленность) — определяется степенью измельчения вещества дисперсной фазы, т. е. размерами частиц. Размеры частиц дисперсных систем, изучаемых коллоидной химией, находятся в пределах от  $10^{-2}$  до  $10^{-7}$  см.

Коллоидные дисперсные системы характеризуются также определенным видом энергии — *поверхностной энергией Гиббса*  $G_S$ . Гетерогенность предполагает наличие поверхностного натяжения  $\sigma$ . Дисперсность определяет величину межфазной поверхности  $S$ . Тогда энергия поверхности  $G_S = \sigma \cdot S$  и чем больше дисперсность, тем больше в системе поверхностная энергия.

Большой запас энергии определяет еще одну характерную особенность дисперсных коллоидных систем — их *неустойчивость*.

Неустойчивость коллоидных систем проявляется в том, что они всегда стремятся перейти в более энергетически выгодное состояние с минимально

возможной поверхностной энергией либо за счет снижения поверхностного натяжения (адсорбционные процессы), либо за счет уменьшения межфазной поверхности (коагуляция, коалесценция, структурообразование).

## **1.2. Значение коллоидной химии**

Любая физико-химическая система приобретает свойства коллоидных систем, если хотя бы одно из трех измерений вещества дисперсной фазы находится в области  $10^{-2} - 10^{-7}$  см. Это расширяет круг систем, в том числе и биологических, обладающих коллоидными свойствами. К ним относятся: бислойные липидные мембраны, мышечные и нервные волокна, вирусы, протоплазма, кровь, мозговое вещество, стекловидное тело глаза и т. д.

Необходимо также отметить значение коллоидной химии в решении одной из основных проблем человечества в настоящее время — в защите окружающей среды. Ограничение решения этой проблемы только химическими рамками показывает, что ведущая роль среди химических дисциплин принадлежит коллоидной химии. Почти все способы удаления молекул, ионов, коллоидных частиц из водной и воздушной сред, с которыми неразрывно связана наша жизнь, основаны на коллоидно-химических методах и объектах. Различные поглотители, мембраны, фильтры и т. д. являются дисперсными системами, а поверхностные явления в них используются для удаления загрязнений из воздуха и воды. Вот почему можно говорить о коллоидно-химических основах охраны окружающей среды.

## **2. П О В Е Р Х Н О С Т Н Ы Е Я В Л Е Н И Я**

Поверхностными называются явления, которые связаны с особенностями поверхности раздела фаз. Эти особенности вызваны тем, что состояние находящихся в поверхностном слое ионов, молекул или атомов иное по сравнению с ионами, молекулами или атомами, находящимися в объеме фазы.

### **2.1. Поверхностное натяжение**

Рассмотрим, например, возникновение поверхностного натяжения на границе раздела фаз вода—воздух. Молекулы воды в объеме фазы равномерно окружены такими же молекулами и поэтому их взаимодействия полностью скомпенсированы, равнодействующая сил межмолекулярного взаимодействия равна нулю. Молекулы поверхностного слоя воды взаимодействуют как с молекулами воды, так и с молекулами воздуха. Однако плотность воздуха гораздо меньше плотности воды, поэтому силы межмолекулярного взаимодействия у молекул поверхностного слоя со стороны воздуха некомпенсированы, в результате чего у этих молекул имеется равнодействующая сила отличная от нуля, направленная перпендикулярно поверхности и вызывающая тенденцию к втягиванию молекул поверхностного слоя внутрь объема фазы (рис. 2.1). Таким образом возникает поверхностное натяжение  $\sigma$ , стремящееся сократить поверхность.



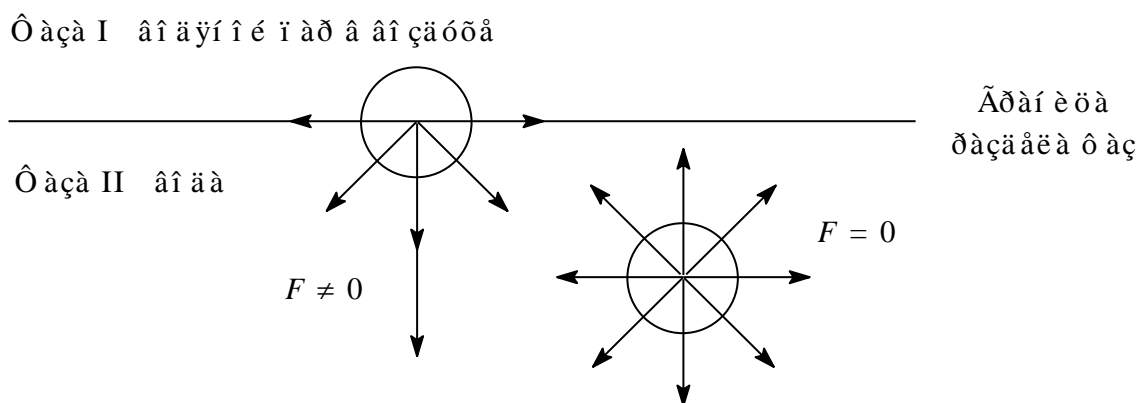


Рис. 2.1. Появление равнодействующей  $F \neq 0$  как результат нескомпенсированности межмолекулярных взаимодействий у молекул поверхностного слоя воды

Сила, с которой молекулы поверхностного слоя втягиваются внутрь объема фазы, определяется межмолекулярными взаимодействиями в соприкасающихся фазах. При создании какой-либо новой поверхности раздела фаз необходимо переместить молекулы из объема фазы на поверхность, т. е. преодолеть межмолекулярное взаимодействие, совершить работу по образованию поверхности. Поверхностное натяжение можно представить и как энергию переноса молекул из объема фазы на поверхность. Тогда поверхностному натяжению можно дать следующее определение.

**Поверхностное натяжение** — это работа, затраченная на образование единицы поверхности (или эквивалентная ей энергия, приходящаяся на единицу поверхности).

При рассмотрении возникновения поверхностного натяжения мы сталкиваемся со стремлением физико-химических систем уменьшить свою поверхность. При этом уменьшается и энергия поверхности, и уменьшается тем сильнее, чем большим поверхностным натяжением обладают фазы, входящие в эту систему. В таком случае поверхностное натяжение можно рассматривать как меру избытка поверхностной энергии, приходящегося на единицу поверхности, который возникает за счет нескомпенсированности сил межмолекулярного взаимодействия у молекул поверхностного слоя. В этом состоит физический смысл понятия "поверхностное натяжение".

Единицами измерения поверхностного натяжения являются:  
 $\text{Дж/м}^2 = \text{Н} \cdot \text{м/м}^2 = \text{Н/м}$ .

Поверхностное натяжение чистых жидкостей зависит от свойств самих жидкостей и от температуры.

*Зависимость от природы жидкости.* Поскольку поверхностное натяжение можно рассматривать как работу переноса молекул из объема фазы на поверхность, затрачиваемую на разрыв межмолекулярных связей, то оно и обусловлено этими связями. Чем слабее межмолекулярные связи в данной жидкости, тем меньше ее поверхностное натяжение. Отсюда следует, что поверхностное натяжение больше у жидкостей, имеющих сильные межмолеку-

лярные связи. В частности оно больше у жидкостей, имеющих достаточно прочные межмолекулярные водородные связи, например, у воды (табл. 2.1).

Таблица 2.1. Поверхностное натяжение некоторых веществ на границе с воздухом при температуре 293 К.

Увеличение полярности	Вещество	$\sigma \cdot 10^{-3}$ Дж/м <sup>2</sup>	Примечание
	Гексан	18.4	
	Этанол	22.3	
	Ацетон	23.8	
	Фенол	42.3	
	Анилин	43.9	
	Сыворотка крови человека	46 – 47	310 К
	Вода	72.5	сильные межмолекулярные водородные связи

*Зависимость от температуры.* При повышении температуры вещества увеличиваются в объеме, повышается кинетическая энергия их молекул, силы межмолекулярного взаимодействия ослабевают, следовательно, уменьшается поверхностное натяжение. При достижении критической температуры, при которой исчезает поверхность раздела фаз, т.е. исчезает граница между жидкостью и ее паром, поверхностное натяжение становится равным нулю.

## 2.2. Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ и ПИВ

ⓘ По влиянию различных веществ на поверхностное натяжение водных растворов их подразделяют на *поверхностно-активные* (ПАВ), которые снижают поверхностное натяжение, и на *поверхностно-инактивные* (ПИВ), которые не изменяют поверхностное натяжение или немного увеличивают его.

Типичные ПАВ — это органические вещества, обладающие поверхностным натяжением меньшим, чем вода, и имеющие асимметричные молекулы, состоящие из неполярных углеводородных радикалов, плохо взаимодействующих с водой (*гидрофобных*), и полярных групп –ОН, –СООН, –NH<sub>2</sub>, –SO<sub>3</sub>H, –COO<sup>-</sup> и др., хорошо взаимодействующих с водой (*гидрофильных*). Такие вещества называются также *дифильными*. К ним относятся: спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры, амины, сульфоновые кислоты и их производные, белки и нуклеиновые кислоты, липиды.

В воде ПАВ ведут себя следующим образом: полярная часть молекулы взаимодействует с молекулами воды (гидратируется); неполярная часть не взаимодействует с молекулами воды; суммарно молекулы ПАВ связаны с молекулами воды слабее, чем молекулы воды между собой, поэтому молекулы воды "выталкивают" неполярный углеводородный радикал ПАВ в поверхностный слой, где он не будет "мешать" молекулам воды взаимодействовать друг с

другом. Полярные части ПАВ остаются погруженными в воду. В результате молекулы ПАВ ориентируются в поверхностном слое так, что углеводородные радикалы обращены в сторону воздуха, а полярные группы — в сторону раствора.

С увеличением концентрации раствора в поверхностный слой выталкивается все больше и больше молекул ПАВ. По мере заполнения поверхности раздела раствор—воздух молекулами ПАВ с меньшим, чем у воды, поверхностным натяжением, поверхностное натяжение на этой границе резко снижается. В разреженных поверхностных слоях молекулы ПАВ располагаются вдоль поверхности. Такое расположение молекул ПАВ приводит к наибольшему экранированию молекул воды на поверхности и обеспечивает минимальное поверхностное натяжение раствора.

При некоторой концентрации раствора ПАВ может образоваться предельно насыщенный поверхностный слой, так называемый "часток Ленгмюра" (рис. 2.2). В этом случае поверхность раствора оказывается сплошь покрытой углеводородными участками молекул ПАВ. Поверхностное натяжение растворов при этой концентрации приближается к значению поверхностного натяжения самих ПАВ на границе с воздухом.

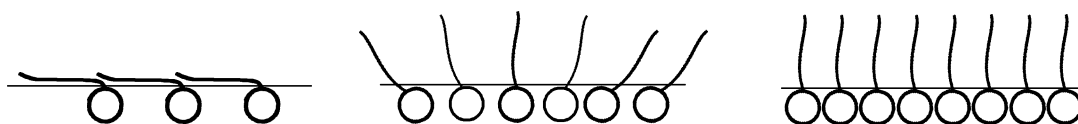


Рис. 2.2. Образование "частокола Ленгмюра" из молекул ПАВ на границе раздела раствор—воздух

Изменение поверхностного натяжения раствора ПАВ с ростом его концентрации при постоянной температуре графически изображается с помощью изотерм поверхностного натяжения, горизонтальный участок которых отвечает предельному насыщению поверхностного слоя молекулами ПАВ (рис. 2.3).

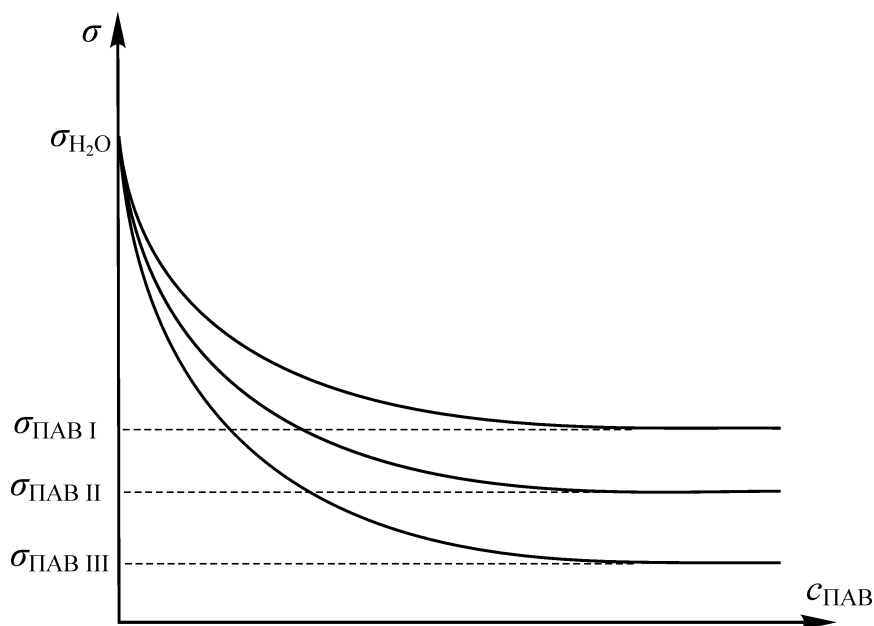


Рис. 2.3. Изотермы поверхностного натяжения ПАВ, отличающихся разной длиной углеводородного радикала

Поверхностно-инактивные вещества в отличие от ПАВ имеют поверхностное натяжение больше, чем у воды, и либо не изменяют поверхностное натяжение растворов при малых и средних концентрациях, либо несколько увеличивают его в больших концентрациях.

Примером ПИВ по отношению к воде являются сильные неорганические электролиты, например, соли, неорганические кислоты, щелочи, которые при растворении диссоциируют с образованием гидратированных ионов. Они взаимодействуют с водой сильнее, чем молекулы воды между собой, и поэтому увлекаются молекулами воды внутрь раствора. Увеличение концентрации ПИВ в поверхностном слое отстает от роста ее в объеме и поверхностное натяжение раствора ПИВ с увеличением концентрации растет очень медленно.

Кроме ПАВ и ПИВ, изменяющих поверхностное натяжение их растворов, существуют органические вещества-неэлектролиты, имеющие поверхностное натяжение, близкое к поверхностному натяжению воды, например, многоатомные спирты, сахара. Эти вещества равномерно распределяются в объеме и в поверхностных слоях и не влияют на поверхностное натяжение растворов, поэтому они иногда называются поверхностно-неактивными веществами (ПНВ).

Влияние ПИВ и ПНВ на поверхностное натяжение их растворов отражено изотермами поверхностного натяжения на рис. 2.4.

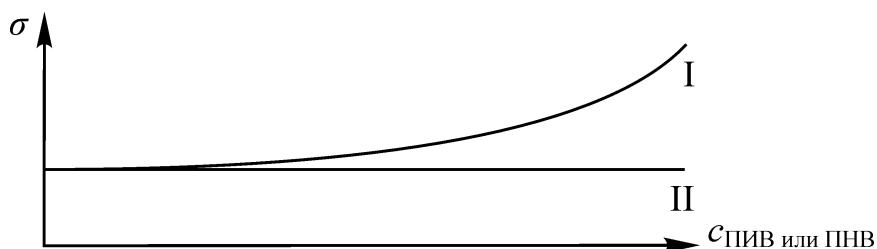


Рис. 2.4. Изотермы поверхностного натяжения ПИВ и ПНВ. I — для ПИВ с  $\sigma > \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ , II — для ПНВ с  $\sigma \approx \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$

Как видно из приведенных изотерм ПИВ и ПНВ (рис. 2.4) по отношению к воде, они ведут себя по-разному — или увеличивают поверхностное натяжение, или не изменяют его. Первая изотерма отражает зависимость  $\sigma$  от концентрации неорганических солей, обладающих поверхностным натяжением большим, чем у воды, а вторая иллюстрирует независимость поверхностного натяжения от наличия ПНВ.

### 2.3. Методы определения поверхностного натяжения

Существует достаточно много детально разработанных методов определения поверхностного натяжения чистых жидкостей и растворов различных веществ: методы капиллярного поднятия, уравнивания пластинки, отрыва кольца, наибольшего давления образования пузырьков и ряд других, которые подробно рассматриваются в специальной литературе. Мы остановимся на описании лишь одного наиболее широко применяемого метода, основанного на подсчете капель исследуемой жидкости, вытекающей из прибора, называемого сталагмометром. Он представляет собой стеклянную трубку с расширением в середине, рассчитанным на определенный объем жидкости ( $V$ ). Нижняя часть сталагмометра заканчивается капилляром с отшлифованной поверхностью торцевого среза. Сверху и снизу расширения прибор имеет две метки (рис. 2.5, а).

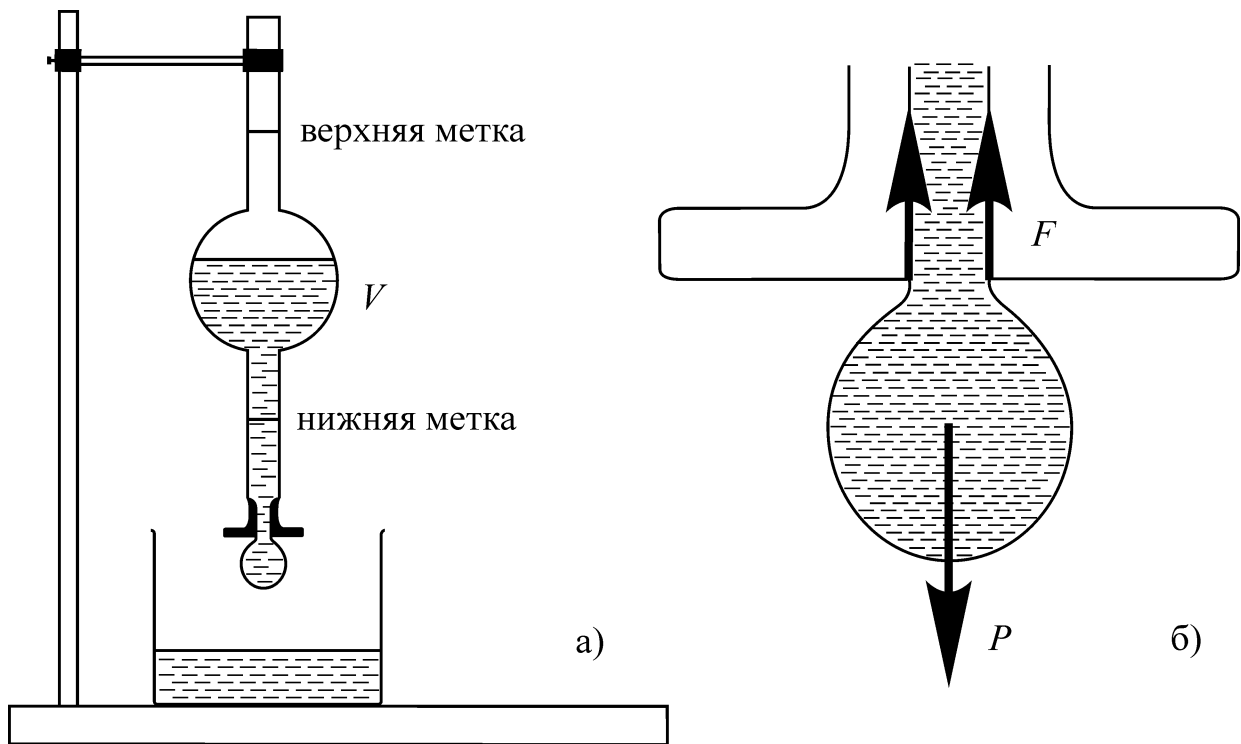


Рис. 2.5. а) сталагмометр;

б) схема сталагмометрического метода определения поверхностного натяжения

Сталагмометрический метод основан на зависимости между числом капель, получаемых из определенного объема жидкости, и поверхностным натяжением. Жидкость вытекает через капиллярное отверстие по каплям. Каждая капля отрывается от нижнего конца трубки только тогда, когда вес ее ( $P$ ) преодолевает силу поверхностного натяжения ( $F$ ), удерживающую каплю на конце трубки (рис. 2.5, б). Чем больше поверхностное натяжение, тем больше капля, следовательно, тем меньше капель получается из данного объема жидкости.

Зная число капель ( $n$ ) и плотность жидкости ( $\rho$ ), можно рассчитать поверхностное натяжение по формуле:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho n_0}{\rho_0 n}$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение исследуемой жидкости;  $\sigma_0$  — поверхностное натяжение стандартной жидкости с известным значением  $\sigma$ , например, воды;  $\rho_0$  и  $\rho$  — плотности воды и исследуемой жидкости;  $n_0$  и  $n$  — число капель воды и исследуемой жидкости.

При определении поверхностного натяжения водных растворов с небольшими концентрациями веществ, изменяющих поверхностное натяжение, плотности растворов и воды можно считать примерно равными. Тогда формула для расчета поверхностного натяжения будет иметь вид:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{n_0}{n}$$

Сталагмометрический метод, особенно в сочетании с электронно-оптическими устройствами для регистрации числа капель, удобен и достаточно точен, что и обусловило широкое использование его в лабораторной практике.

## 2.4. Адсорбция

К поверхностным явлениям относятся: адсорбция, образование двойного электрического слоя на поверхности дисперсной фазы, изменение реакционной способности с изменением дисперсности, адгезия, смачивание, капиллярные явления. Все эти процессы сопровождаются уменьшением поверхностной энергии систем, в которых они происходят. Это может быть результатом, как мы уже видели на примере ПАВ, самопроизвольного образования на межфазной границе поверхностных слоев из молекул веществ с меньшим поверхностным натяжением.

К явлениям, происходящим вследствие стремления к самопроизвольному снижению поверхностного натяжения, относится адсорбция.

Адсорбцией называется процесс самопроизвольного перераспределения вещества между поверхностным слоем и объемом фазы.

Фазу, на поверхности которой происходит адсорбция, называют *адсорбентом*. Вещество, которое перераспределяется, называют *адсорбатом* или *адсорбтивом*. Обратный переход вещества из поверхностного слоя в объем фазы называют *десорбцией*. Таким образом, адсорбат или адсорбируется на поверхности адсорбента, или десорбируется с его поверхности.

В зависимости от агрегатного состояния смежных фаз, которое придает определенную специфику явлению адсорбции, различают: адсорбцию газов на твердой поверхности, адсорбцию растворенных веществ на границах твердое тело—жидкость и жидкость—жидкость, а также адсорбцию на границе раствор—газ.

Для количественного описания адсорбции применяют, в основном, две величины. Одна измеряется числом моль или граммов вещества ( $a$ ), приходящихся на единицу поверхности или на единицу массы адсорбента (характеризует адсорбцию на твердом теле). Другая характеристика адсорбции определяется избытком вещества в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объеме фазы ( $\Gamma$ ), также отнесенному к единице поверхности или единице массы адсорбента. Эту величину называют *гиббсовской адсорбцией*, она используется для характеристики адсорбции на жидкой границе.

### 2.4.1. Адсорбция на границе раствор—газ (гиббсовская адсорбция). Фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса

В данном разделе рассматривается адсорбция вещества, растворенного в жидкости, на границе этого раствора с воздухом. Качественная сторона этого явления уже описана в разделе 2.2, ведь перераспределение ПАВ и ПИВ между поверхностным слоем и объемом раствора и есть адсорбция.

Количество вещества, адсорбированного в поверхностном слое, находится в зависимости от концентрации этого вещества в объеме раствора и температуры. Эта зависимость отражена в уравнении Гиббса:

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

где  $\Gamma$  — величина адсорбции на границе раствор—газ;  $c$  — концентрация вещества в растворе;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура. Размерность адсорбции: [моль/ед. поверхности], например, [моль/м<sup>2</sup>].

Проанализируем уравнение Гиббса. Если производная  $d\sigma/dc$  отрицательна (т. е. с увеличением концентрации вещества поверхностное натяжение уменьшается), то адсорбция  $\Gamma > 0$  — положительная. Это значит, что вещество накапливается в поверхностном слое или, другими словами, перераспределение растворенного вещества приводит к увеличению его концентрации в поверхностном слое по сравнению с концентрацией в объеме раствора. Это свойство характерно для ПАВ.

Напротив, если производная  $d\sigma/dc$  положительна, то адсорбция  $\Gamma < 0$  — отрицательная. Это означает, что вещество уходит с поверхности раздела фаз в объем раствора, т. е. его концентрация в поверхностном слое становится меньше концентрации в растворе. Это свойственно ПИВ.

ПАВ характеризуются поверхностной активностью ( $g$ ), которая является мерой способности вещества адсорбироваться и *понижать* поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Эта величина численно равна производной  $d\sigma/dc$ , взятой со знаком минус, при стремлении концентрации ПАВ к нулю:

$$g = - \left( \frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}.$$

Единицей поверхностной активности в системе СИ является Дж·м·моль<sup>-1</sup>.

Физический смысл поверхностной активности выражается в том, что она представляет силу, удерживающую вещество на поверхности и рассчитанную на единицу гиббсовской адсорбции, что становится ясным из следующего преобразования ее размерности: Дж·м·моль<sup>-1</sup> = Н·м<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>. Поверхностную активность можно определить графически как отрицательный тангенс угла наклона касательной, проведенной к изотерме поверхностного натяжения  $\sigma = f(c)$ , в точке пересечения ее с осью ординат (рис. 2.6).

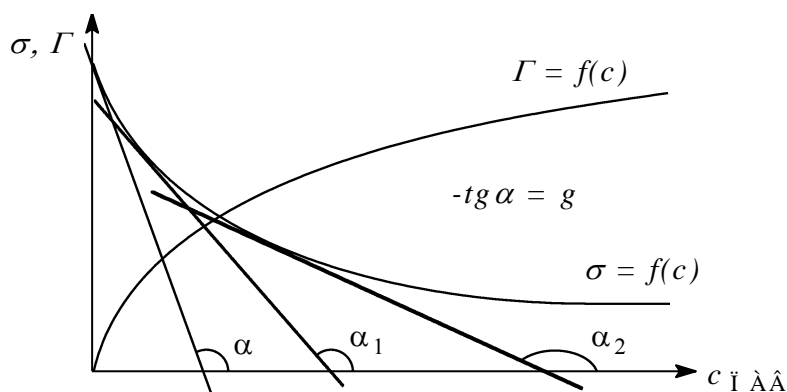


Рис. 2.6. Графическое определение поверхностной активности и построение изотермы адсорбции

Для построения графической зависимости гиббсовской адсорбции данного вещества от концентрации выбирают несколько точек на изотерме поверхностного натяжения этого вещества и определяют для них величину производной  $d\sigma/dc$ , затем, пользуясь уравнением Гиббса, рассчитывают величины адсорбции, соответствующие выбранным значениям концентрации. По полученным данным строят кривую зависимости адсорбции от концентрации при постоянной температуре — изотерму адсорбции (рис. 2.7).

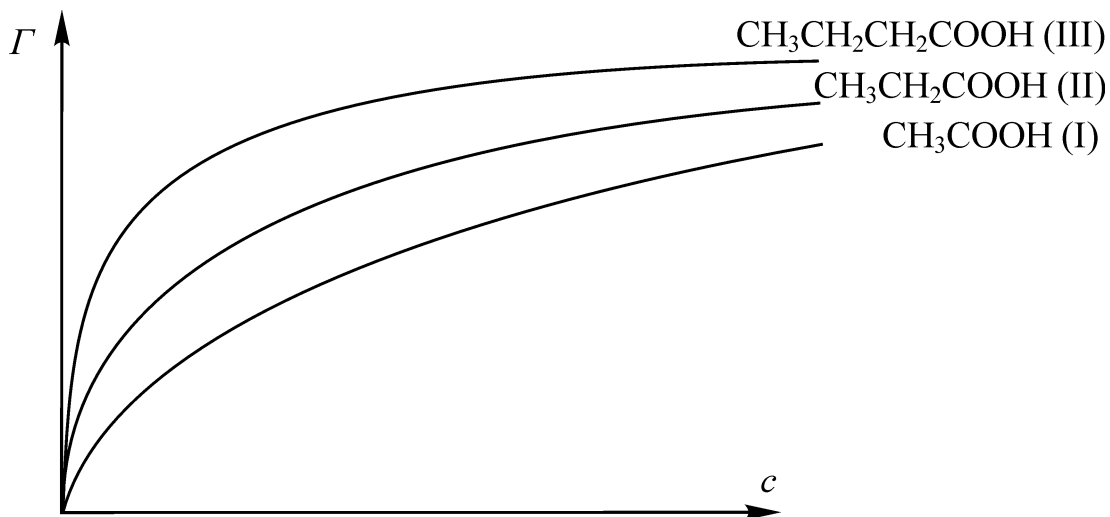


Рис. 2.7. Изотермы адсорбции карбоновых кислот, отличающихся длиной углеводородных радикалов, иллюстрирующие правило Дюкло—Траубе

Способность различных ПАВ адсорбироваться в поверхностном слое и понижать поверхностное натяжение растворов, т. е. их поверхностная активность, зависит от структуры этих веществ. Такая зависимость была экспериментально установлена и по фамилиям авторов получила название *правило Дюкло—Траубе*.

|| Поверхностная активность ПАВ на границе водный раствор—газ увеличивается в среднем в 3.2 раза при увеличении длины углеводородного радикала ПАВ на гомологическую разность  $\text{CH}_2$ .

Данное правило справедливо для карбоновых кислот, алифатических спиртов и аминов, кетонов и альдегидов, простых и сложных эфиров, производных сульфоновых кислот, алкилсульфатов и других ПАВ\*.

В отличие от веществ, способных либо к положительной, либо к отрицательной адсорбции, существует весьма небольшая группа веществ, которые распределяются практически равномерно между поверхностным слоем и объемом раствора, для них  $G=0$ . Как уже отмечалось, примером таких веществ являются сахара и многоатомные спирты.

В заключении этого раздела следует указать, что уравнение Гиббса применимо и для описания адсорбции на границе жидкость—жидкость.

#### 2.4.2. Адсорбция на границе твердое тело—газ

Адсорбция газа на твердом теле является простейшим случаем адсорбционного процесса, так как система состоит всего из двух компонентов. Примером такой адсорбции может быть адсорбция аммиака на активированном угле.

В основе механизма адсорбции на твердом теле также, как и в случае адсорбции на жидкой границе, лежит стремление системы твердое тело—газ к уменьшению поверхностного натяжения, а, следовательно, и поверхностной энергии.

\* Теперь, когда мы знаем, чем определяется способность различных ПАВ снижать поверхностное натяжение, можно вернуться к рис. 2.3, на котором изображены изотермы поверхностного натяжения для трех ПАВ, отличающихся длиной углеводородного радикала. Очевидно, что чем длиннее радикал, тем больше поверхностная активность соответствующих ПАВ и тем сильнее они снижают поверхностное натяжение.



Тем не менее между рассматриваемыми процессами имеются существенные различия. Основное отличие заключается в следующем. Поверхность жидкости ровная, энергетически все ее участки эквивалентны и адсорбция проходит равномерно по всей границе раздела фаз жидкость—газ. Поверхность твердого тела чаще всего неоднородна, на ней имеются выступы, трещины, поры, ребра, углы, пики, которые являются активными центрами. Силы взаимодействия молекул (или атомов), находящихся в этих активных центрах, ненасыщенны и именно на них адсорбируются молекулы газов.

Важнейшей характеристикой описываемых адсорбционных процессов является *теплота адсорбции* — мера интенсивности взаимодействия адсорбата с поверхностью адсорбента. Она зависит от состояния адсорбента (порошкообразный, непористый, пористый), его природы, которая определяет характер взаимодействия адсорбат—адсорбент, и от того, какое количество адсорбата предварительно адсорбировано. Различают дифференциальную и интегральную теплоты адсорбции.

*Дифференциальная теплота* адсорбции ( $q$ ) — это количество теплоты, выделяющееся при адсорбции бесконечно малого количества адсорбата, ее относят к единице количества адсорбата (Дж/моль). *Интегральная теплота адсорбции* ( $Q$ ) — это полное количество теплоты, выделяющееся при адсорбции до определенного заполнения поверхности адсорбента, измеряется в единицах теплоты, приходящейся на единицу поверхности (Дж/м<sup>2</sup>) или количества адсорбента (Дж/моль). Теплоты адсорбции газов и паров положительны.

❶ В зависимости от природы сил, связывающих адсорбат с твердым адсорбентом, адсорбцию газов разделяют на *физическую* и *химическую* адсорбцию (хемосорбцию).

Для физической адсорбции характерно взаимодействие адсорбента и адсорбата за счет сил Ван-дер-Ваальса и образования водородных связей\*. Физическая адсорбция характеризуется следующими признаками:

- теплота адсорбции невелика, от 10 до 40 кДж/моль;
- при понижении концентрации адсорбата над адсорбционным слоем имеет место десорбция;
- при повышении температуры физическая адсорбция понижается, так как она экзотермична, кроме того, увеличивается кинетическая энергия молекул адсорбата, что способствует десорбции;
- физическая адсорбция малоспецифична.

При хемосорбции между адсорбатом и адсорбентом образуются химические связи и может теряться индивидуальность адсорбированного вещества, по сути это поверхностная химическая реакция. Для химической адсорбции характерно следующее:

- теплота адсорбции составляет от 40 до 400 кДж/моль, т. е. на 1 – 2 порядка выше, чем для физической адсорбции;
- процесс часто необратимый, при хемосорбции вместо адсорбированного вещества может десорбироваться другое соединение;

---

\* Значительный вклад в адсорбционное взаимодействие вносят водородные связи при адсорбции паров воды и спиртов на силикатных и алюмосиликатных адсорбентах: силикагеле и цеолите.

- повышение температуры увеличивает химическую адсорбцию, если она протекает эндотермически, и снижает ее, если она экзотермична;
- химическая адсорбция строго специфична.

Однако, между физической и химической адсорбцией очень трудно провести четкую границу. Нередко физическая адсорбция предшествует химической. Так, при низкой температуре может происходить физическая адсорбция газа, а при повышении температуры газ хемосорбируется. Типичным примером является адсорбция кислорода на угле. При  $-200 \div -150$  °С кислород адсорбируется обратимо, теплота адсорбции равна 15.5 кДж/моль. При комнатной температуре часть кислорода адсорбируется уже необратимо, а теплота адсорбции равна 290 кДж/моль, что указывает на протекание химической реакции. Десорбируется уже не кислород, а СО и СО<sub>2</sub>.

Теория адсорбции газов на твердом теле была разработана Ленгмюром, он же вывел и уравнение изотермы этого вида адсорбции.

**Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Уравнение изотермы адсорбции.** Ленгмюр предположил, что поверхность твердого тела состоит из элементарных участков, каждый из которых может адсорбировать одну молекулу газа. Он принял, что все элементарные участки (адсорбционные центры) имеют одинаковое сродство к молекулам газа и присутствие молекул на одном участке не влияет на свойства соседних участков. По его мнению, адсорбированные молекулы не могут перемещаться в поверхностном слое и не взаимодействуют друг с другом. В таких условиях образуется мономолекулярный слой адсорбированных молекул.

На основании этих допущений Ленгмюром выведена зависимость адсорбции от концентрации вещества — уравнение изотермы Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{c}{K + c},$$

где  $a$  — величина адсорбции на границе твердое тело—газ;  $a_{\infty}$  — величина, постоянная для всего гомологического ряда адсорбатов, это предельное значение адсорбции, отвечающее состоянию, когда вся поверхность адсорбента заполнена адсорбентом, т. е. это число моль вещества на единице поверхности адсорбента;  $K$  — постоянная для данного вещества, численно равная равновесной концентрации при адсорбции равной половине предельной.

Как видно из графика (рис. 2.8), величина адсорбции растет с увеличением концентрации, достигает своего предельного значения и больше не изменяется. Такое состояние системы отвечает полному заполнению поверхности адсорбента молекулами адсорбата.

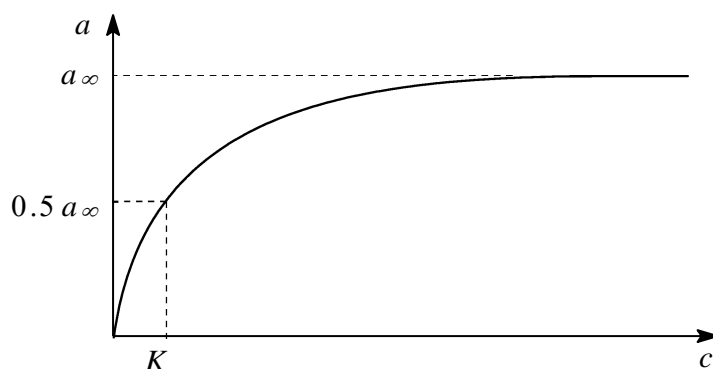


Рис. 2.8. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Размерность адсорбции на твердом теле, если известна площадь поверхности адсорбента, [моль/ед. поверхности], или [моль/ед. массы адсорбента], если площадь поверхности определить нельзя, что чаще всего и встречается на практике.

### 2.4.3. Адсорбция на границе твердое тело—жидкость (раствор)

Адсорбция на твердых телах из растворов зависит от характера взаимодействия поверхности адсорбента с растворителем, от природы и концентрации адсорбата, от удельной поверхности и природы адсорбента. Если растворитель хорошо смачивает поверхность твердого адсорбента, то преимущественно он и адсорбируется, а молекулы растворенного вещества адсорбируются слабее. Например, активированный уголь лучше адсорбирует растворенные вещества из водных растворов, чем из растворов в углеводородной среде, хорошо смачивающей уголь.

Отмеченные закономерности сформулированы в *правиле выравнивания полярностей* П. А. Ребиндера.

Вещество может адсорбироваться на поверхности раздела фаз раствор—адсорбент, если его присутствие в межфазном слое уравнивает разность полярностей этих фаз в зоне их контакта.

Таким образом, на полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные адсорбаты из малополярных растворителей, а на неполярных адсорбентах лучше адсорбируются неполярные адсорбаты из полярных растворителей.

Из правила Ребиндера следует, что при адсорбции, например, ПАВ их молекулы в адсорбционном слое должны ориентироваться так, чтобы полярные (функциональные группы) были обращены к более полярной фазе, а углеводородные радикалы — к менее полярной.\*

Для экспериментального определения зависимости адсорбции из раствора от концентрации растворенного вещества используют уравнение:

$$a = \frac{(c_0 - c_p)V}{m},$$

где  $a$  — величина адсорбции на границе твердое тело—раствор;  $c_0$  — исходная концентрация вещества в растворе, моль/л;  $c_p$  — равновесная концентрация, установившаяся после определенного по времени контакта адсорбента с раствором, моль/л;  $V$  — объем раствора, л;  $m$  — масса адсорбента, кг. Размерность адсорбции в этом случае [моль/кг].

Необходимо отметить, что общая теория адсорбции из раствора на твердом теле в достаточной мере еще не разработана. Ее создание осложняется не только особым характером поверхности твердых адсорбентов, но и тем, что при адсорбции из раствора происходит, как уже отмечено, одновременная адсорбция растворенного вещества и растворителя. Кроме того, необходимо учитывать взаимодействие между растворенным веществом и растворителем. Вопрос становится еще более сложным, когда растворенным веществом является электролит и процесс приобретает ионный характер.

---

\* Ориентирование молекул ПАВ на межфазных границах будет также рассмотрено в разделах 6 и 6.2 при обсуждении стабилизации эмульсий и пен.

На границе твердое тело—раствор различают два вида адсорбции — *молекулярную* или *адсорбцию неэлектролитов*, описываемую теорией Ленгмюра и рядом других теорий, и *адсорбцию ионную*, когда адсорбент поглощает из раствора ионы растворенного электролита.

Обычно различают три основных типа адсорбции электролитов: эквивалентная адсорбция, обменная адсорбция и специфическая (избирательная) адсорбция.

**i** При *эквивалентной адсорбции* оба иона электролита адсорбируются эквивалентно, поэтому ее часто причисляют к молекулярной. Она характерна для слабых электролитов.

При *обменной адсорбции* избирательное поглощение одного из ионов электролита, находящегося в растворе, сопровождается одновременным вытеснением с адсорбента другого иона того же знака. Обмен ионами протекает в строго эквивалентных количествах. На этом типе адсорбции основаны: ионообменная хроматография, водоподготовка и очистка сточных вод с помощью ионообменных смол, выделение ценных металлов, лекарственных средств и т. д.

Адсорбция, при которой на твердом адсорбенте адсорбируются преимущественно только ионы одного типа, называется *избирательной*. Избирательная адсорбция имеет особенно большое значение для образования, существования и разрушения коллоидных систем.

#### 2.4.4. Биологическое значение процессов адсорбции

Явления адсорбции широко распространены в природе. Адсорбция играет очень важную роль в жизнедеятельности организма человека и животных. Это обусловлено наличием в организме огромного количества самых разнообразных поверхностей раздела — стенок сосудов, альвеол, поверхностей клеток, клеточных ядер, коллоидных частиц протоплазмы, и, наконец, поверхности раздела между организмом и окружающей средой.

Рассмотрим, например, адсорбционные возможности эритроцитов крови, обусловленные в первую очередь величиной суммарной поверхности этих форменных элементов. Эритроциты являются переносчиками различных веществ, в том числе и аминокислот, которые они разносят и передают клеткам и тканям организма. Число эритроцитов в крови взрослого человека примерно  $27 \cdot 10^{12}$ ; учитывая, что диаметр эритроцита 7–8 мкм, можно подсчитать, что общая поверхность эритроцитов крови одного человека составляет примерно  $3200 \text{ м}^2$ .

Изучение многих биологических систем, в функционировании которых принимают участие белки, липиды и другие биополимеры или биорегуляторы, показало, что физиологическая активность этих соединений теснейшим образом связана с их поверхностной активностью. Так установлено, что главной причиной чрезвычайно высокой активности и специфичности ферментативного катализа является адсорбция ферментом субстрата, приводящая к образованию активного комплекса, в котором ориентируются и

сближаются реагирующие группы фермента и субстрата, в результате чего реакция ускоряется в  $10^7$  и более раз.

Следует также упомянуть о роли адсорбционных процессов в разработанной (Ю. М. Лопухин) детоксикационной терапии — гемосорбции, основанной на избирательной адсорбции токсинов или метаболитов из крови, лимфы или плазмы пациентов, страдающих от острого отравления, поражения печени и ряда других заболеваний.

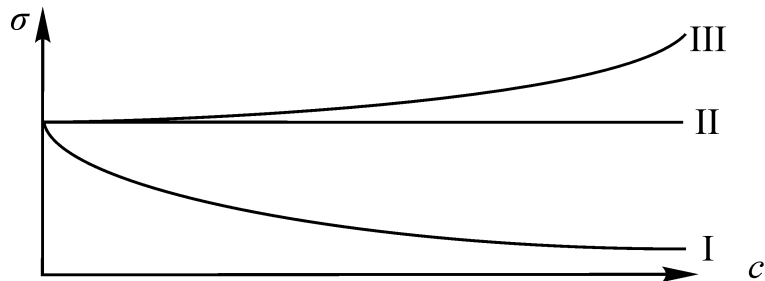
Поверхностно-активные вещества, благодаря их способности адсорбироваться в различных дисперсных системах, создавая защитные пленки и снижая энергию этих систем, применяются при консервации крови, при лечении отравлений тяжелыми металлами и другими токсическими веществами. Они регулируют реакцию среды и солевой обмен в организме, адсорбируют хлористый натрий при гипертонической болезни, снижая этим артериальное давление, используются при лечении язвенной болезни и эрозий желудочно-кишечного тракта.



## 2.5. Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы

### Вариант 1

1. Вычислите общую поверхность частиц ( $S$ ), содержащихся в 1 г угольной пыли. Масса каждой частицы равна  $0.4825 \cdot 10^{-12}$  г, а поверхность  $2 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>.  
(Ответ:  $41.45$  м<sup>2</sup>)
2. Какова величина поверхностной энергии эритроцитов ( $\Delta G_s$ ), содержащихся в 1 мл цельной крови человека, если известно, что поверхностное натяжение эритроцита равно  $15 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>, число эритроцитов  $4 \cdot 10^9$  в 1 см<sup>3</sup>, а площадь поверхности единичного эритроцита составляет  $\sim 22 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>.  
(Ответ:  $1.32 \cdot 10^{-3}$  Дж)
3. На рисунке представлены изотермы поверхностного натяжения водных растворов различных веществ.

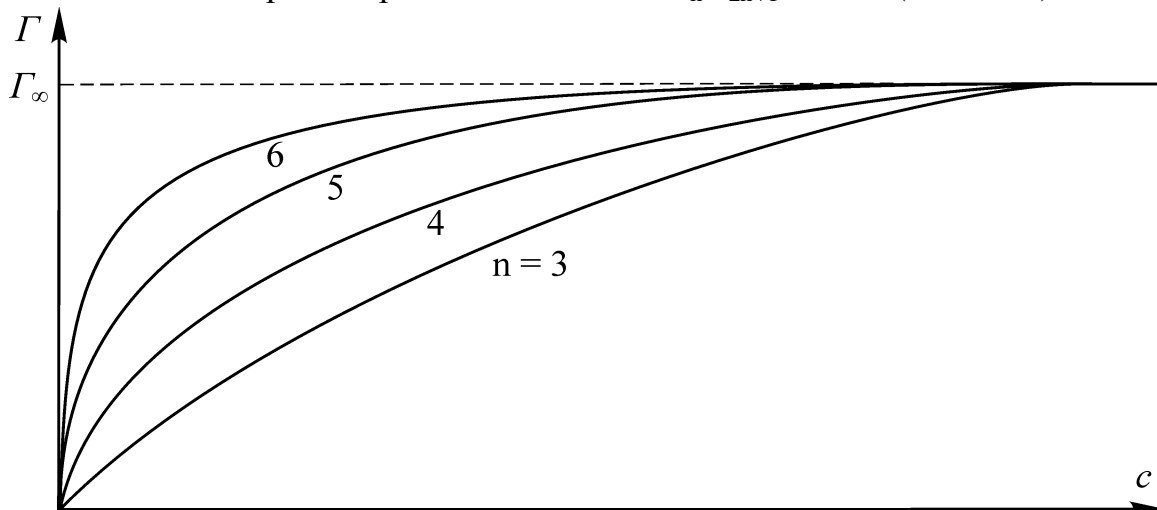


- а) Почему изотермы начинаются в одной точке? б) Что означает на изотерме I участок, параллельный оси абсцисс? в) Какие из перечисленных веществ имеют изотермы типа I, II или III: сахароза, хлорид натрия, бутанол-1, гексановая кислота, октилпиридиний хлорид, фосфатидилэтаноламин?
4. Бутанамин-1 в водном растворе имеет поверхностную активность  $g = -99 \cdot 10^{-5}$  Дж·м·моль<sup>-1</sup>. Какова структурная формула его гомолога, если его поверхностная активность составляет  $-327 \cdot 10^{-5}$  Дж·м·моль<sup>-1</sup>?

- При сталагмометрическом определении поверхностного натяжения раствора некоторого вещества были получены следующие результаты: для раствора — 60 капель, для дистиллированной воды — 72 капли. Каким по отношению к воде является это вещество — ПАВ или ПИВ?
- Определите величину гиббсовской адсорбции ( $\Gamma$ , моль/м<sup>2</sup>) для раствора октановой кислоты, если ее концентрация 0.1 моль/л, поверхностное натяжение раствора  $57 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>, воды  $72.5 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>,  $RT = 2480$  Дж/моль. Равновесную концентрацию кислоты рассчитывать как среднее арифметическое начальной и конечной концентраций. (Ответ:  $3.125 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>)

### Вариант 2

- Вычислите величину поверхности частиц масла ( $S$ ), содержащихся в 10 г эмульсии масла в воде, если известно, что массовая доля масла равна 0.7, поверхность каждой частицы масла составляет  $12.56 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>, а ее масса равна  $3.85 \cdot 10^{-12}$  г. (Ответ:  $22.84$  м<sup>2</sup>)
- Какова величина поверхностной энергии тромбоцитов ( $\Delta G_s$ ), содержащихся в 1 мл крови, если известно, что поверхностное натяжение тромбоцита равно  $20 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>, число тромбоцитов  $3 \cdot 10^8$  в 1 см<sup>3</sup>, а площадь поверхности единичного тромбоцита составляет  $\sim 3 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>. (Ответ:  $1.8 \cdot 10^{-5}$  Дж)
- Из перечисленных ниже веществ укажите, какие относятся к ПАВ, ПИВ или к ПНВ и нарисуйте изотермы поверхностного натяжения для каждого из них: сульфат натрия, глюкоза, стеарат натрия, пентанол-1, фосфатидилсерин.
- На рисунке представлены изотермы гиббсовской адсорбции для гомологического ряда карбоновых кислот  $C_nH_{2n+1}COOH$  ( $n = 3 - 6$ ).



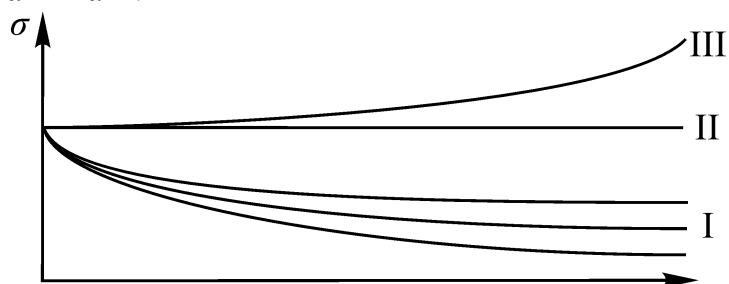
- Как следует из рисунка, все изотермы стремятся к одному и тому же значению адсорбции  $\Gamma_\infty$ . Какому состоянию поверхностного слоя соответствует эта предельная величина адсорбции? б) На основании приведенных изотерм сделайте вывод о зависимости адсорбционной способности ПАВ от величины их поверхностной активности. в) Соотнесите величины поверхностной активности ( $g$ ) указанных кислот с их структурными формулами:

$-272 \cdot 10^{-3}$ ,  $-25.6 \cdot 10^{-3}$ ,  $-864 \cdot 10^{-3}$ ,  $-85 \cdot 10^{-3}$  (Дж·м·моль<sup>-1</sup>) и покажите на примере одной пары этих кислот применимость правила Дюкло—Траубе.

- При сталагмометрическом определении поверхностного натяжения раствора желчи получены следующие результаты: для раствора — 45 капель, для воды — 60 капель. Каким по отношению к воде является это вещество — ПАВ или ПИВ?
- Предельное значение гиббсовской адсорбции ( $\Gamma_{\infty}$ ) пентановой кислоты равно  $4 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>. Рассчитайте концентрацию кислоты в данном растворе, если известно, что при концентрации равной  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л поверхностное натяжение ее раствора на  $2 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> меньше поверхностного натяжения чистой воды, а величина  $RT$  составляет 2480 Дж/моль. (Ответ:  $19.84 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

### Вариант 3

- Дисперсная система (золь камфоры в воде) содержит  $2 \cdot 10^{14}$  шарообразных частиц в 1 см<sup>3</sup>. Подсчитайте общую поверхность частиц вещества дисперсной фазы ( $S$ ), содержащихся в 100 мл этой системы, если диаметр частиц составляет  $2 \cdot 10^{-6}$  см; площадь поверхности шара равна  $4\pi R^2$ . (Ответ:  $25.12 \text{ м}^2$ )
- Какова величина поверхностной энергии эритроцитов ( $\Delta G_S$ ), содержащихся в крови взрослого человека, если известно, что поверхностное натяжение эритроцита равно  $15 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>, число эритроцитов  $4 \cdot 10^9$  в 1 см<sup>3</sup>, площадь поверхности единичного эритроцита составляет  $\sim 22 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>, а объем крови  $\sim 5$  л. (Ответ: 6.6 Дж)
- На рисунке представлены изотермы поверхностного натяжения водных растворов ряда веществ: бутанамина-1, нитрата кальция, пентанамина-1, маннозы, гексанамина-1.



- Какие из указанных веществ имеют изотермы типа I, II и III? Укажите к каким классам относятся соответствующие вещества: ПАВ, ПИВ или к веществам, не изменяющим поверхностное натяжение их растворов.
  - Соотнесите изотермы типа I со структурными формулами определенных Вами ПАВ.
  - На всех изотермах ПАВ имеется участок, отражающий независимость  $\sigma$  от  $c$ . Какому состоянию поверхностного слоя соответствует этот участок?
- При сталагмометрическом определении поверхностного натяжения растворов некоторых веществ получены следующие результаты: раствор №1 — 84 капли, раствор №2 — 51 капля, раствор №3 — 78 капель, раствор №4 — 70 капель, для воды — 65 капель. Определите поверхностное натяжение

этих растворов, считая, что их плотности одинаковы,  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72.5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$  и укажите в каких растворах находились ПАВ или ПИВ.

5. Для гомологов ряда одноатомных спиртов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  были определены следующие величины поверхностной активности ( $g$ ):  $-10 \cdot 10^{-5}$ ;  $-0.9 \cdot 10^{-5}$ ;  $-3.0 \cdot 10^{-5}$ ;  $-11.3 \cdot 10^{-4} \text{ Дж} \cdot \text{м} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Соотнесите эти значения со структурными формулами спиртов: бутанол-1, гептанол-1, пентанол-1, пропанол-1 и нарисуйте изотермы адсорбции для этих веществ на границе раствор—воздух. Покажите на примере любой пары из этих спиртов применимость правила Дюкло—Траубе.
6. При нормальных условиях величина предельной адсорбции ( $a_\infty$ )  $\text{CO}_2$  на адсорбенте цеолите равна 0.05 моль/г. Равновесная концентрация  $\text{CO}_2$ , соответствующая величине адсорбции 0.025 моль/г, равна  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Определите, какую массу цеолита необходимо использовать для снижения в три раза концентрации  $\text{CO}_2$  в 100 л воздуха, если начальная концентрация  $\text{CO}_2$  равна  $4.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. (Ответ: 10 г)

### 3. ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматография как метод физико-химического исследования нашла широкое применение в биологии и медицине. Она используется для выделения, разделения и идентификации составных частей биологических объектов, различных препаратов и т. д. Широкое распространение хроматографии определяется ее достоинствами: универсальностью, быстротой и надежностью.

#### 3.1. Основные закономерности и понятия хроматографии

*Хроматография* — это метод разделения веществ, основанный на различии в скоростях движения концентрационных зон исследуемых веществ, которые перемещаются в потоке подвижной фазы (элюента) вдоль слоя неподвижной фазы.

*Неподвижная фаза* представляет собой адсорбент с развитой поверхностью, а *подвижная* — поток газа (пара) или жидкости, фильтрующийся через слой адсорбента. Исследуемые вещества при этом распределяются между обеими фазами. Различие в распределении компонентов смеси между фазами определяет различие в скоростях движения их концентрационных зон.

#### 3.2. Классификация хроматографии

- по агрегатному состоянию подвижной фазы хроматографию делят на *газовую* и *жидкостную*;
- по агрегатному состоянию неподвижной фазы газовую хроматографию подразделяют на *газо-твердофазную*\* (неподвижная фаза — твердый адсорбент) и *газо-жидкостную* (неподвижная фаза — жидкость, нанесенная тонким слоем на поверхность твердого пористого инертного носителя); аналогично жидкостную хроматографию подразделяют на *жидкостно-твердофазную*\*

\* Эти названия рекомендованы правилами ИЮПАК (IUPAC – Международный союз по чистой и прикладной химии). Теми же правилами рекомендуется называть гель-хроматографию молекулярно-ситовой, а аффинную – биоспецифической (см. далее).



- (неподвижная фаза — твердый адсорбент) и *жидкостно-жидкостную* (неподвижная фаза — жидкость, заполняющая поры твердого носителя);
- по геометрии неподвижной фазы выделяют *колоночную* и *плоскостную* хроматографию; к плоскостной хроматографии относятся *тонкослойная* и *бумажная* хроматография;
  - по доминирующему механизму процесса разделения хроматографию подразделяют\* на:
    - *адсорбционную* — основана на различии в физической адсорбции разделяемых компонентов;
    - *ионообменную* — основана на различной способности компонентов к ионному обмену с адсорбентом-ионитом;
    - *молекулярно-ситовую* — основана на различной проницаемости в неподвижную фазу молекул разделяемых веществ вследствие разного размера молекул;
    - *биоспецифическую* — основана на высокой специфичности связывания разделяемых компонентов с неподвижной фазой;
    - *распределительную* — основана на различии коэффициентов распределения компонентов в жидкостях подвижной и неподвижной фазы.

### **3.3. Применение различных методов хроматографии. Описание процессов хроматографического разделения**

Выбор того или иного метода хроматографии для разделения или анализа смесей веществ по аппаратному оформлению, геометрии неподвижной фазы или механизму разделения определяется характером исследуемых веществ и их количеством.

Газовая хроматография служит для разделения газовых смесей, летучих или термически устойчивых веществ с молекулярной массой до 300 Дальтон. Жидкостная хроматография применяется для разделения нелетучих веществ с молекулярной массой от 300 до 1000 Дальтон и более и термически неустойчивых соединений, главным образом биологического характера.

#### **3.3.1. Адсорбционная хроматография**

Наиболее универсальным методом хроматографического разделения веществ является адсорбционная хроматография. При прохождении смеси веществ в подвижной фазе через неподвижную на границе раздела этих фаз многократно повторяются чередующиеся акты адсорбции и десорбции молекул веществ смеси. В результате, сильносорбирующиеся вещества дольше находятся в сорбированном состоянии и медленнее движутся через слой адсорбента, чем слабосорбирующиеся. Таким образом, различие в адсорбции определяет различие в скоростях движения концентрационных зон разделяемых компонентов при перемещении их относительно неподвижной фазы, за счет чего и происходит разделение.

---

\* Такое подразделение несколько условно, так как на практике часто реализуются одновременно несколько механизмов разделения, поэтому мы вынуждены классифицировать хроматографию по доминирующему механизму.

К адсорбционной хроматографии относятся газо-твердофазная, газо-жидкостная и жидкостно-твердофазная хроматография.

По геометрии неподвижной фазы адсорбционная хроматография выполняется и как колоночная, и как плоскостная (тонкослойная).

**Колоночная жидкостно-твердофазная хроматография.** Различные виды колоночной хроматографии служат, в основном, для разделения макроскопических (граммовых) количеств смесей веществ, для очистки и выделения веществ органического происхождения, синтетических или природных.

В качестве хроматографических колонок используются стеклянные трубки. В нижнюю часть трубки вставляют неплотный тампон из обычной или стеклянной ваты или пористые стеклянные пластинки. Колонку закрепляют вертикально и наполняют адсорбентом или носителем жидкой неподвижной фазы.

В жидкостно-твердофазной хроматографии в качестве адсорбента используют тонкоизмельченные силикагель или оксид алюминия, представляющие собой частицы шаровидной или неправильной формы. Анализируемую смесь веществ растворяют в подвижной фазе и вносят ее сверху в колонку. После того, как раствор впитается, колонку промывают подвижной фазой до тех пор, пока компоненты смеси не образуют в колонке отдельные концентрационные зоны. Дальнейшее промывание колонки подвижной фазой (элюентом) приводит к выделению разделенных веществ в виде растворов в подвижной фазе. Эти растворы собирают по отдельности и, удаляя растворитель, получают вещества в чистом виде.

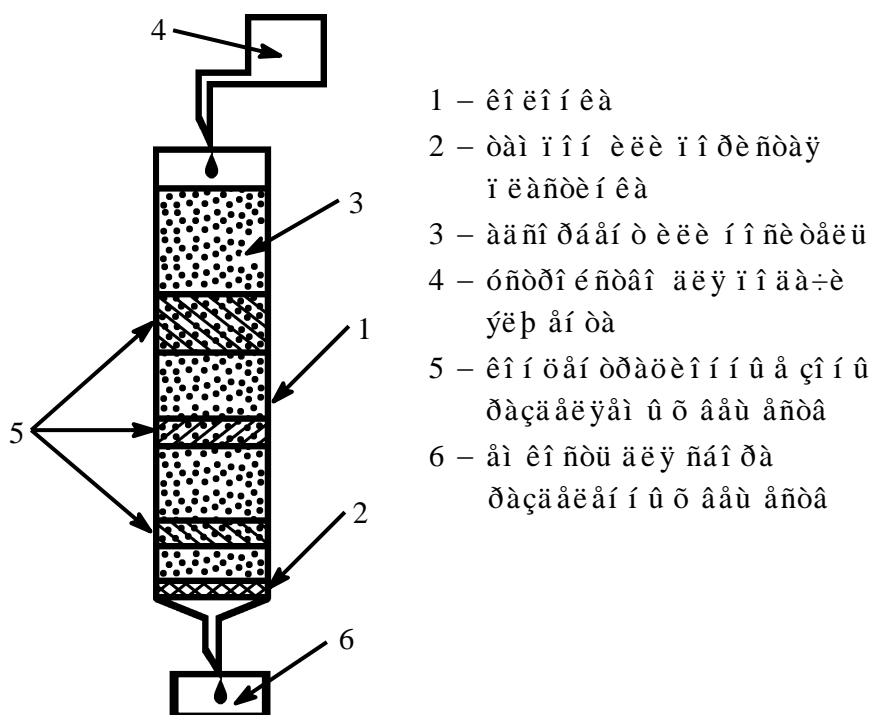


Рис. 3.1. Хроматографическая колонка

**Газо-жидкостная хроматография (ГЖХ).** Газо-жидкостная хроматография применяется для анализа или препаративного разделения как микро- так и макроколичеств самых разнообразных смесей веществ с помощью специальных приборов — газо-жидкостных хроматографов.

В газо-жидкостном хроматографе исследуемая смесь подается в дозатор-испаритель, в котором исследуемые вещества испаряются и переносятся потоком инертного газа-носителя (элюента) в колонку. В колонке вещества разделяются и попадают в детектор, фиксирующий их выход из колонки. Сигнал детектора регистрируется самописцем, записывающим хроматограмму в виде отдельных хроматографических зон (пиков). Площадь каждого пика хроматограммы пропорциональна содержанию вещества в смеси (рис. 3.2).

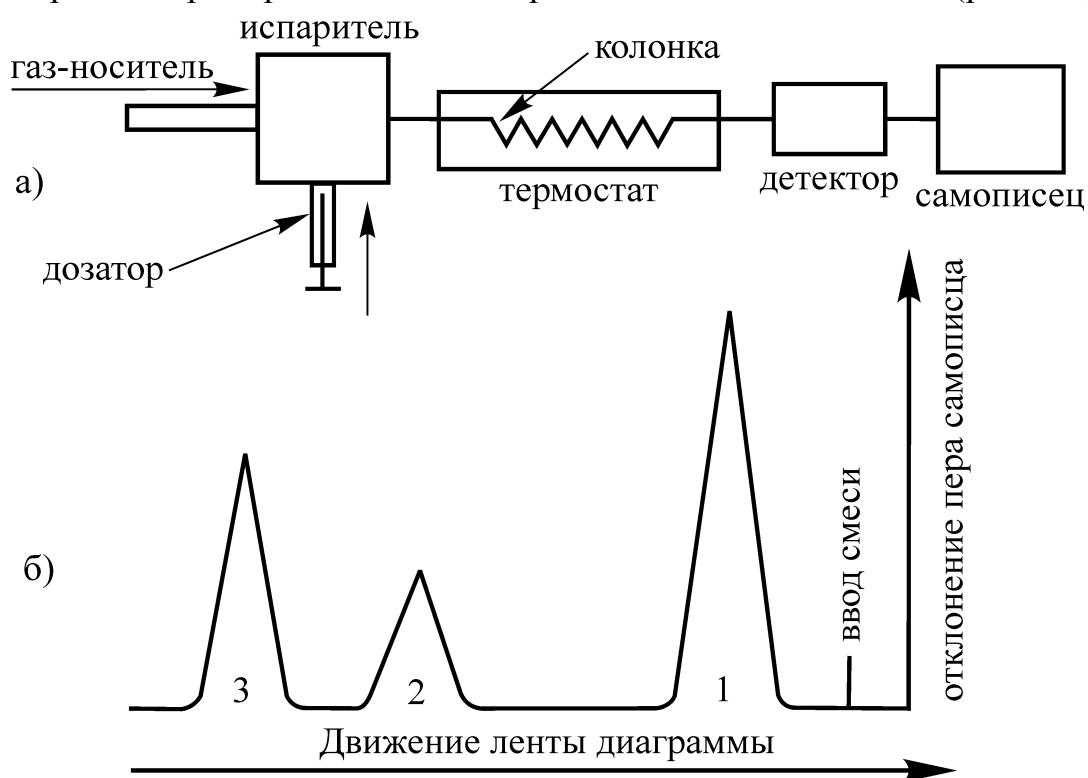


Рис. 3.2. а) Схема газо-жидкостного хроматографа;  
б) ГЖ хроматограмма трехкомпонентной смеси

Несмотря на то, что ГЖХ один из самых универсальных методов разделения смесей соединений с молекулярной массой до 300 Дальтон, она имеет серьезный недостаток, заключающийся в необходимости испарять исследуемые вещества, поэтому, например, аминокислоты, не выдерживающие нагревания, перед анализом необходимо переводить в более летучие производные.

**Высокоэффективная жидкостная хроматография высокого давления (ВЭЖХ).** Метод колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии лежит в основе действия высокоэффективных жидкостных хроматографов высокого давления.

Основные части жидкостного хроматографа — насос высокого давления, система введения пробы, хроматографическая колонка, детектор и самописец (или специальный компьютер). Хроматографические колонки для жидкостных хроматографов изготавливаются из сплошных стальных трубок, способных выдерживать большое давление.

Жидкостные хроматографы по сравнению с газо-жидкостными имеют то преимущество, что исследуемые вещества хроматографируются без предварительного испарения, поэтому эти хроматографы применяются, в частности, в приборах для анализа аминокислотной последовательности пептидов — секвинаторах.

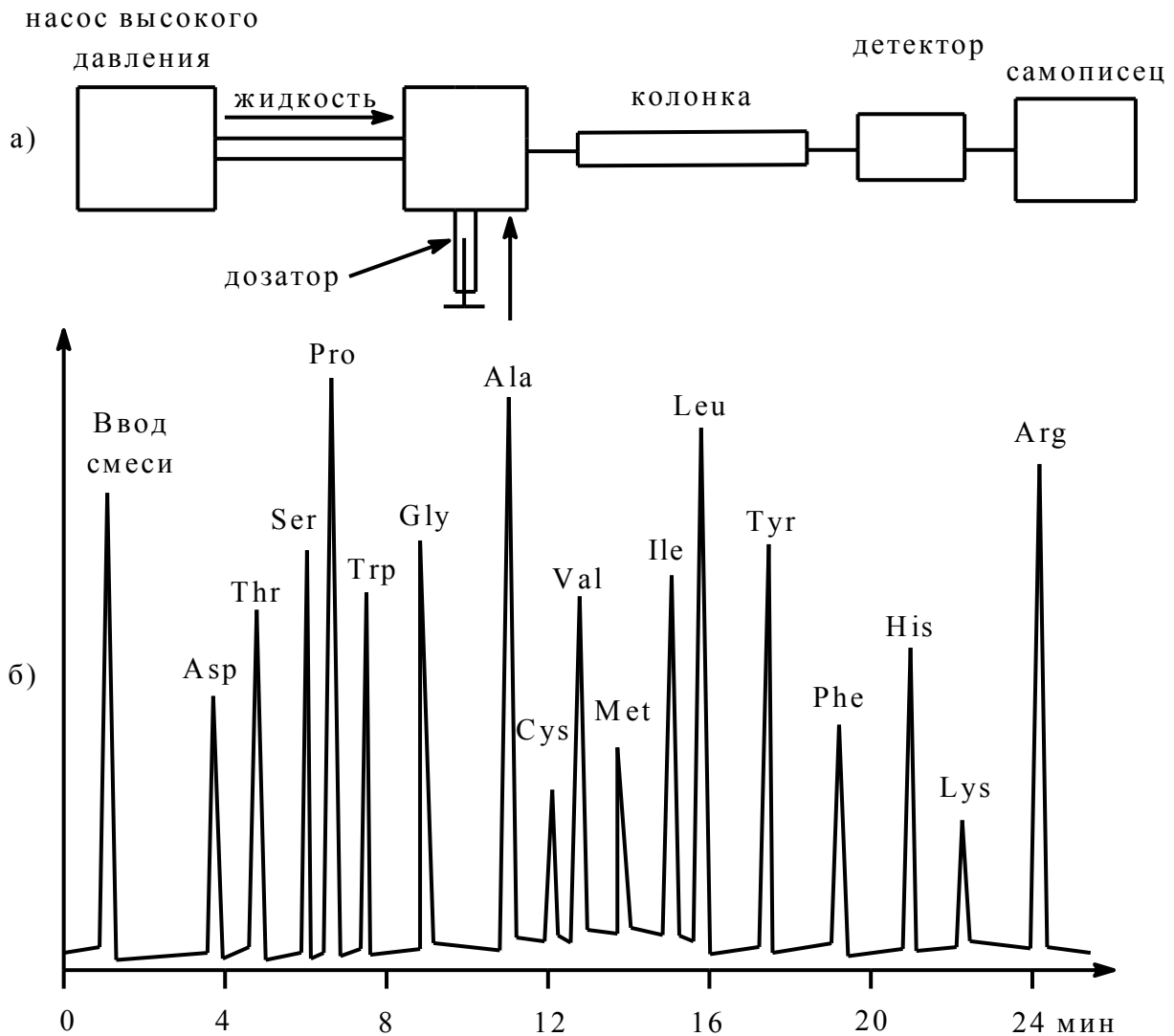


Рис. 3.3. а) Схема жидкостного хроматографа высокого давления;  
 б) ВЭЖ хроматограмма смеси аминокислот

### 3.3.2. Молекулярно-ситовая хроматография (гель-фильтрация, гель-проникающая, эксклюзионная хроматография)

Как уже отмечалось, в основе ее лежит различие в способности молекул разного размера проникать в поры неподвижной фазы. Неподвижной фазой служат неионогенные гели — твердые пористые тела. Поры могут быть заполнены газом или жидкостью. Гели могут быть неорганические (цеолиты, силикагель, керамические слабообожженные материалы) и органические (полимеры на основе глюкозы — сефадекс, сефароза; полимерные смолы на основе стирола и дивинилбензола — дауэкс, амберлит), (рис. 3.4).

Молекулярно-ситовую хроматографию в зависимости от рода элюента подразделяют на гель-фильтрацию (элюент — вода) и гель-проникающую хроматографию (элюент — органический растворитель).

В молекулярно-ситовой хроматографии колонка, плотно заполненная гранулами геля, имеет принципиальную структурную особенность: достаточно небольшие молекулы разделяемых компонентов могут проникать в поры геля, а крупные молекулы в них не проникают. В результате этого при пропускании через колонку подвижной фазы крупные молекулы проходят через колонку быстрее и вымываются из колонки раньше, чем мелкие.

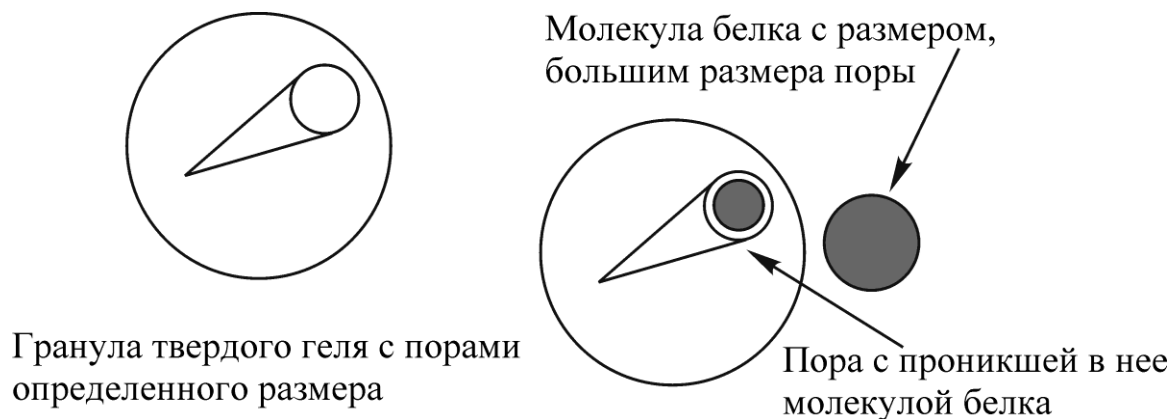


Рис. 3.4. Схема разделения белков в молекулярно-ситовой хроматографии

Метод молекулярно-ситовой хроматографии используется для разделения макромолекул белков, нуклеиновых кислот, вирусов.

Кроме разделения смесей макромолекул этот вид хроматографии находит применение для удаления низкомолекулярных соединений или солей из растворов макромолекул. Например, один из простейших способов выделения белков состоит в избирательном осаждении их сульфатом аммония (высаливание белков). Когда выделенный белок затем вновь растворяют, его необходимо предварительно очистить от соли. Так как молекулы белка и ионы соли значительно различаются по размерам, молекулярно-ситовая хроматография является простым способом удаления солей.

### 3.3.3. Ионообменная хроматография

В молекулярно-ситовой хроматографии макромолекулы разделяют по их размерам; если неподвижная фаза содержит заряженные группы, то можно разделять молекулы по знаку и величине заряда. В ионообменной хроматографии в качестве неподвижной фазы применяют ионообменные смолы — аниониты и катиониты. Их получают введением в органические носители на основе полистирола или декстрана ионогенных групп:  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{COOH}$  — для получения смол с отрицательно заряженными группами — катионитов или  $\text{NR}_2$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{NH}_2$  — для получения смол с положительно заряженными группами — анионитов, (рис. 3.5).

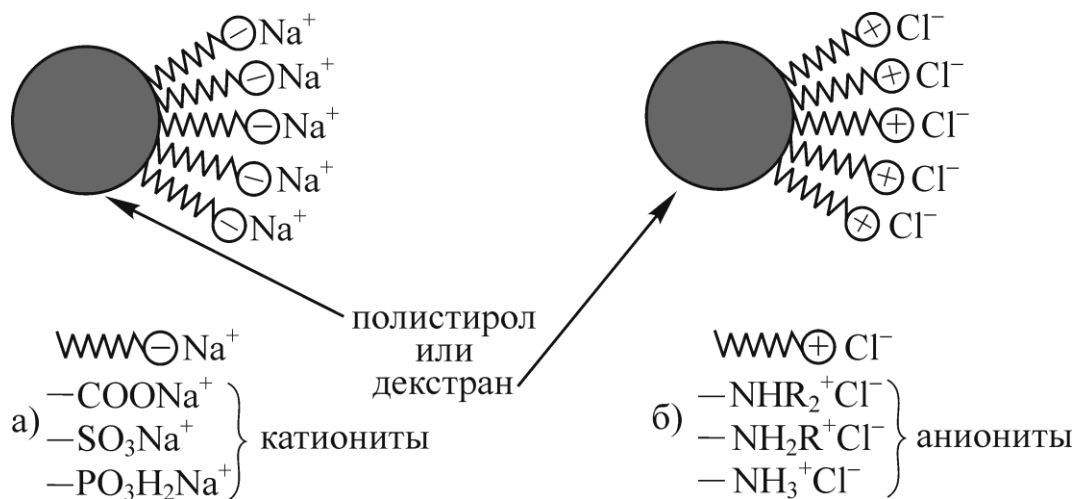


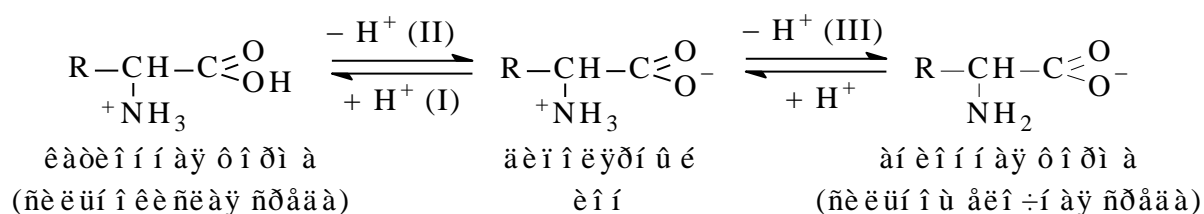
Рис. 3.5. Схема строения частиц адсорбентов в ионообменной хроматографии: а) катионитов, б) анионитов

С помощью ионообменной хроматографии можно разделять смеси фенолов и карбоновых кислот (на анионитах), аминсахаров, нуклеотидов, нуклеозидов, пуриновых, пиримидиновых и других оснований (на катионитах), аминокислот, белков, нуклеиновых кислот.

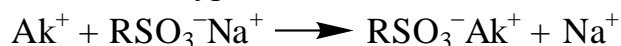
Все указанные вещества являются электролитами, а аминокислоты, нуклеиновые кислоты и белки — амфолитами.

Рассмотрим, например, разделение методом ионообменной хроматографии смеси  $\alpha$ -аминокислот.

В водных растворах аминокислоты существуют в виде равновесных смесей катионных и анионных форм и диполярных ионов. Положение равновесия зависит от рН среды. В сильнокислой среде (рН 1 – 2) преобладают катионные формы, а в сильнощелочной (рН 13 – 14) — анионные.



Для анализа смеси  $\alpha$ -аминокислот рН их раствора доводят до ~ 3, а затем пропускают через колонку, заполненную катионообменной смолой (например, сульфированным полистиролом в форме натриевой соли, обозначим его  $\text{RSO}_3^- \text{Na}^+$ ). При этом аминокислоты в результате ионного обмена будут связываться со смолой согласно уравнению



Катионы основных аминокислот связываются со смолой прочнее, чем катионы нейтральных, еще менее прочно со смолой связываются катионы кислых аминокислот. Если теперь колонку промывать растворами с повышающимися значениями рН (от сильнокислого до нейтрального и дальше до сильнощелочного), то катионы аминокислот будут десорбироваться (направление реакции (II) и (III)) и уходить с колонки в элюенте. Первыми будут элюироваться катионы кислых аминокислот, потом нейтральных и, наконец, основных аминокислот.

### 3.3.4. Биоспецифическая хроматография (аффинная, биоаффинная, хроматография по сродству)

Биоспецифическая хроматография позволяет исключительно селективно выделять и очищать конкретный биополимер из обычной для первых стадий выделения смеси макромолекул. Она основана на специфическом связывании биомолекул с лигандами, ковалентно присоединенными к нерастворимым носителям. В качестве лигандов используются соединения, взаимодействие которых с выделяемыми веществами основано на биологической функции последних. Например, при выделении белков-ферментов лигандами служат их ингибиторы, при выделении антител или антигенов — соответственно иммобилизованные антигены или антитела; вещества, содержащие SH-группы,

выделяются при помощи носителей с SH-группами, благодаря образованию дисульфидных связей S–S. Носителями в данном виде хроматографии служат силикаты, декстрины, целлюлоза и др.

Разделение веществ выполняется следующим образом: в колонку помещают носитель, к которому ковалентно присоединен афинный лиганд, например, ингибитор, специфический для выделяемого фермента. Через колонку пропускают раствор смеси белков, содержащий выделяемый белок-фермент, который связывается с ингибитором; другие белки проходят колонку, не вступая ни в какие взаимодействия с лигандом. Для снятия оставшегося на колонке выделяемого фермента колонку промывают раствором активного ингибитора этого фермента.

Биоспецифической хроматографией выделяют специфические нуклеиновые кислоты, ферменты, рецепторы лекарственных препаратов, гормоны, вирусы, антитела, антигены, клетки. Этим методом можно выделять следовые (до нескольких мкг) количества биологически активных веществ.

### **3.3.5. Распределительная хроматография**

Распределительная хроматография основана на различии в распределении веществ между двумя несмешивающимися фазами — подвижной и неподвижной, нанесенной на твердый носитель. Скорость перемещения концентрационных зон разделяемых компонентов определяется их коэффициентами распределения\*.

Примером распределительной хроматографии является хроматография на бумаге (бумажная хроматография).

**Бумажная распределительная хроматография.** Этот вид хроматографии нашел широкое применение для анализа и идентификации микроскопических количеств веществ или их смесей (от 0.001 до 1 мкг).

В бумажной хроматографии носителем неподвижной фазы является хроматографическая бумага, равной плотности и толщины и одинаковая по всем свойствам во всех направлениях. Хроматографическая бумага гигроскопична и содержит обычно до 25% воды, которая и является неподвижной фазой.

При проведении анализа смеси веществ каплю исследуемого раствора (1 – 10 мкл) и капли растворов "свидетелей" — веществ, присутствие которых в смеси предполагается, — наносят на край листа хроматографической бумаги на так называемую линию "старта". Край бумаги ниже стартовой линии опускают в подвижную фазу (органический растворитель или смесь растворителей, менее полярные, чем вода), помещенную в хроматографическую камеру. Под действием капиллярных сил растворитель движется вверх вдоль листа и

---

\* Когда к двухфазной жидкой системе добавляют какое-нибудь вещество, в общем случае оно распределяется между фазами с неодинаковыми равновесными концентрациями вещества в каждой фазе. Отношение концентраций вещества в двух фазах и есть коэффициент распределения.

захватывает разделяемые вещества, скорость перемещения которых зависит от коэффициентов распределения их между водой и органическим растворителем. После достаточного продвижения фронта растворителя бумагу вынимают из хроматографической камеры и высушивают. Если разделяемые вещества бесцветные, то хроматограмму проявляют, обрабатывая реактивом, образующим окрашенные соединения с анализируемыми веществами. При анализе состава смеси сопоставляют положение пятен "свидетелей" с положением пятен разделенных веществ и делают вывод о наличии или отсутствии в смеси тех или иных веществ.

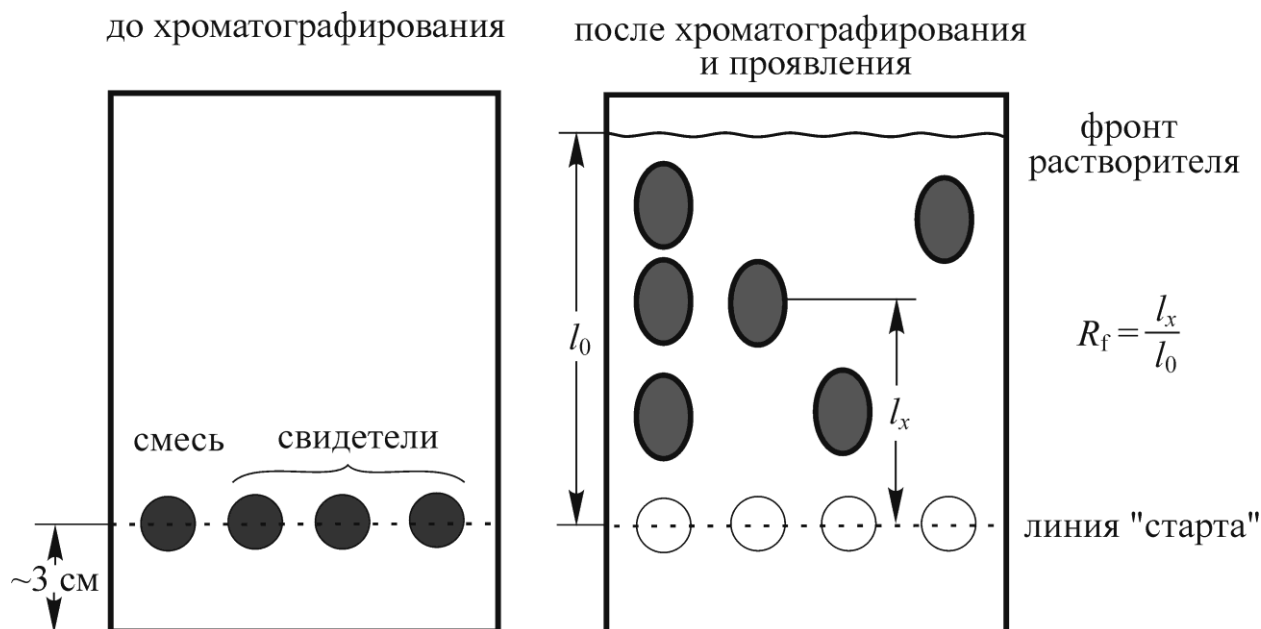


Рис. 3.6. Бумажная хроматограмма

Положение пятен веществ на хроматограмме характеризуют фактором удерживания ( $R_f$ ):

$$R_f = \frac{\text{Расстояние от линии старта до середины пятна вещества } (l_x)}{\text{Расстояние, пройденное растворителем от линии старта } (l_0)}$$

Значение  $R_f$  для данного соединения является характеристической величиной. Эти значения для большинства веществ приведены в специальных таблицах и могут применяться для идентификации.

### 3.4. Применение хроматографии в медицине

Биоспецифическая хроматография применяется при изучении ферментативной активности, для удаления нежелательных белковых компонентов из крови, лимфы и плазмы при клинической детоксикации, например, при лечении различных иммунологических заболеваний, для чего в кровообращение больного включается колонка со специфическим иммуносорбентом.

В фармакологии и фармации основное направление использования хроматографии — это идентификация лекарственных веществ, определение их чистоты, количества и состава примесей, количественное определение биологически активных компонентов в растительном сырье, в полупродуктах, в



сложных лекарственных смесях. Хроматография служит для контроля производства лекарств, для изучения стабильности лекарственных форм, для выбора метода оценки стабильности и т. д.

Наибольшее значение хроматография приобрела в клинической фармакологии и фармакокинетике — для определения минимальных концентраций лекарств в биосредах организма и для исследования путей их метаболизма, что особенно важно в педиатрии и при лечении пожилых больных.

Наконец, исключительно эффективно применение хроматографии при лечении психотропными препаратами, особенно при длительном применении, когда длительный прием их вызывает изменение метаболизма в зависимости от индивидуальных особенностей пациента и требуется дифференцированный подход к больному.

Необходимо отметить, что исторически свое первое применение в медицине хроматография получила в судебной токсикологии, когда в 1955 году в Англии было раскрыто дело об убийстве детей путем введения им барбитуратов. Ни один из до тех пор известных методов определения отравляющих веществ не давал возможности быстрого и точного анализа примененного яда. И только использование бумажной хроматографии позволило решить эту проблему и закончить столетнюю историю поисков методов определения растительных алкалоидов и их синтетических аналогов.



### 3.5. Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы

#### Вариант 1

1. Укажите на каком доминирующем механизме разделения веществ основан каждый из указанных типов хроматографии:
  - 1) адсорбционная, 2) ионообменная, 3) молекулярно-ситовая;
  - а) различная способность к ионообменной адсорбции,
  - б) различная степень специфичности связывания с неподвижной фазой,
  - в) различная проницаемость в неподвижную фазу,
  - г) различные коэффициенты распределения,
  - д) различная способность к физической адсорбции.
2. Предложите наиболее эффективную методику хроматографического разделения веществ для:
  - а) очистки выделенной из биологической жидкости белковой смеси от примесей низкомолекулярных соединений и неорганических электролитов, применяемых для высаливания белков;
  - б) быстрой идентификации и определения чистоты лекарственных препаратов.
3. Теплота адсорбции (кДж/моль) галогенпроизводных углеводородов RNaI на различных адсорбентах имеет следующие величины:

Адсорбент	RF	RCI	RBr	RI
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.89	7.64	8.40	8.40
силикагель (SiO <sub>2</sub> )	5.46	5.54	5.54	5.38

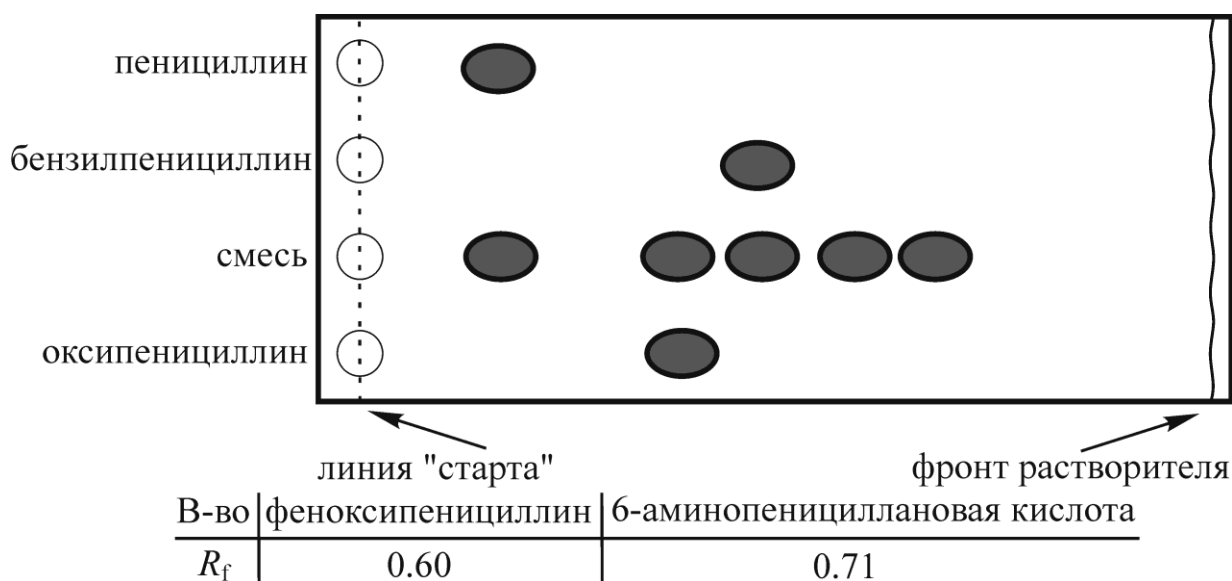
а) Какой адсорбент необходимо применить для разделения методом колоночной адсорбционной (жидкостно-твердофазной) хроматографии смеси, состоящей из 1-бромгексана, 1-фторгексана и 1-йодгексана?

б) В каком порядке будут выходить из колонки разделяемые компоненты смеси?

4. Можно ли разделить методом ионообменной хроматографии следующие смеси: а) гексанол-1, пентанол-2, 2-метилгексанол-2; б) D-глюкозамин, D-глюкуроновая кислота, D-маннаровая кислота? Ответ обоснуйте, исходя из структуры разделяемых веществ.
5. При анализе смеси липидов методом тонкослойной хроматографии на силикагеле были получены следующие результаты: длина пробега фронта растворителя  $l_0 = 200$  мм, расстояния от середины пятен до линии старта  $l_1 = 132$  мм,  $l_2 = 88$  мм,  $l_3 = 31$  мм. Пользуясь приведенными ниже значениями  $R_f$ , определите, какие липиды обнаружены в смеси.

В-во	дистеарин	диолеин	холестерин	церамид	лецитин	сфингомиелин	кефалин
$R_f$	0.73	0.70	0.67	0.43	0.15	0.11	0.00

6. Ниже приведены времена удерживания (время от введения пробы в хроматограф до выхода максимума пика на хроматограмме, в мин) спиртов при определении их методом ГЖХ: метанол — 0.45, пропанол — 0.90, этанол — 0.62. Схематично изобразите хроматограмму этой смеси.
7. На рисунке изображена проявленная тонкослойная хроматограмма лекарственных препаратов ряда пенициллина, выполненная в варианте со "свидетелями". Какие вещества присутствуют в смеси? Какие вещества не идентифицированы и можно ли их идентифицировать с помощью приведенных ниже значений  $R_f$  для аналогичных условий анализа, если  $l_0 = 120$  мм,  $l_1 = 85$  мм,  $l_2 = 71.5$  мм?



## Вариант 2

1. Укажите на каком доминирующем механизме разделения веществ основан каждый из указанных типов хроматографии:

- 1) распределительная, 2) биоспецифическая, 3) ионообменная;
- а) различная растворимость соединений, образующихся при взаимодействии с осадителем в неподвижной фазе,  
 б) различная степень специфичности связывания с неподвижной фазой,  
 в) различная проницаемость в неподвижную фазу,  
 г) различная способность к ионообменной адсорбции,  
 д) различные коэффициенты распределения.
2. Предложите и обоснуйте наиболее эффективную методику хроматографического разделения веществ для:
- а) выделения основных аминокислот из гидролизата белка, полученного при исследовании его аминокислотной последовательности;  
 б) выделения антител на специфический антиген при исследовании иммунологического статуса больного.
3. Теплота адсорбции (кДж/моль) карбоновых кислот и их производных на адсорбенте "флорисил" имеет следующие величины:

Вещество	Теплота адсорбции
Алифатические карбоновые кислоты	7.6
Ароматические карбоновые кислоты	6.1
Сложные эфиры карбоновых кислот	5.27
Амиды карбоновых кислот	9.6
Нитрилы ароматических карбоновых кислот	3.33

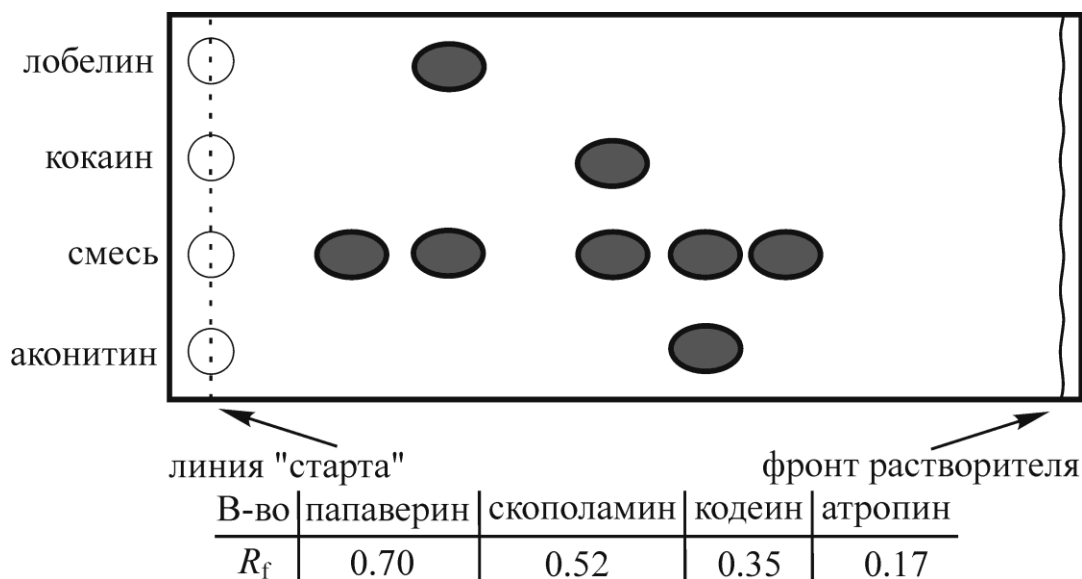
Определите, в каком порядке будут выходить из колонки разделяемые методом колоночной адсорбционной (жидкостно-твердофазной) хроматографии компоненты смеси, включающей в себя: амид бутановой кислоты, этиловый эфир гексановой кислоты, бензойную кислоту, нитрил пара-метилбензойной кислоты, пентановую кислоту?

4. При анализе смеси нуклеиновых оснований методом бумажной хроматографии были получены следующие результаты: длина пробега фронта растворителя  $l_0 = 257$  мм, расстояния от середины пятен до линии старта  $l_1 = 77$  мм,  $l_2 = 94$  мм,  $l_3 = 205$  мм,  $l_4 = 184$  мм. Пользуясь таблицей  $R_f$ , определите, какие вещества обнаружены в смеси.

В-во	аденин	аденозин	гуанин	гуанозин	цитозин	урацил	уридин
$R_f$	0.30	0.53	0.37	0.58	0.80	0.72	0.81

5. Можно ли разделить методом ионообменной хроматографии следующие смеси:
- а) фосфатидилсерин, фосфатидилхолин, фосфатидилэтаноламин; б) глюкоза, лактоза, сахароза? Ответ обоснуйте, исходя из структуры разделяемых веществ.
6. Ниже приведены времена удерживания (время от введения пробы в хроматограф до выхода максимума пика на хроматограмме, в мин) углеводов при определении их методом ГЖХ: бензол — 1.30, толуол — 3.80, гексан — 1.65. Схематично изобразите хроматограмму этой смеси.

7. На рисунке изображена бумажная хроматограмма, полученная при нарколо- гической экспертизе, выполненная в варианте со "свидетелями". Какие вещества присутствуют в смеси? Какие вещества не идентифицированы и можно ли их идентифицировать с помощью таблицы  $R_f$  для аналогичных условий анализа, если  $l_0 = 125$  мм,  $l_1 = 65$  мм,  $l_2 = 87$  мм?



### Вариант 3

- Укажите на каком доминирующем механизме разделения веществ основан каждый из указанных типов хроматографии:
  - биоспецифическая,
  - адсорбционная,
  - распределительная;
  - различная способность к ионообменной адсорбции,
  - различная степень специфичности связывания с неподвижной фазой,
  - различная проницаемость в неподвижную фазу,
  - различные коэффициенты распределения,
  - различная способность к физической адсорбции.
- Предложите и обоснуйте наиболее эффективную методику хроматографического разделения веществ для:
  - выделения нуклеиновых оснований из продуктов гидролиза специфической нуклеиновой кислоты, полученных при изучении ее нуклеотидной последовательности;
  - быстрого определения концентрации и типа фосфорорганического инсектицида, явившегося причиной бытового отравления больного.
- Теплота адсорбции (кДж/моль) спиртов и карбонильных соединений на силикагеле имеет следующие величины:

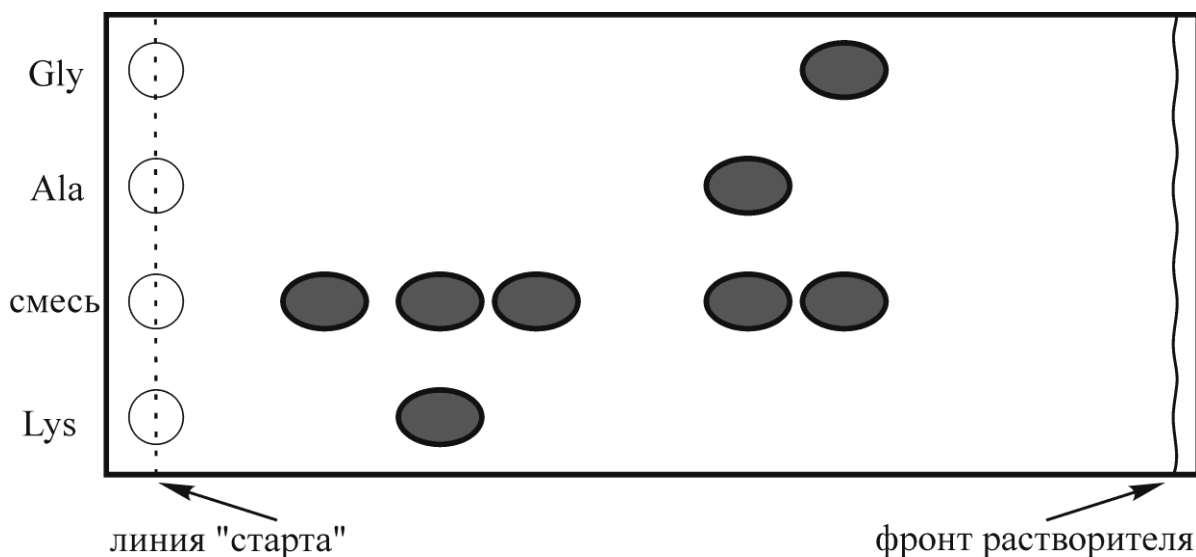
Вещество	Теплота адсорбции
Одноатомные спирты	5.60
Фенолы	4.20
Алифатические альдегиды	4.97
Ароматические альдегиды	3.48
Алифатические кетоны	5.27
Ароматические кетоны	4.56

Определите, в каком порядке будут выходить из колонки разделяемые методом колоночной адсорбционной (жидкостно-твердофазной) хроматографии компоненты смеси, включающей в себя: бутаналь, пентанол-1, крезол, диэтилкетон, бензальдегид, дифенилкетон?

4. При анализе смеси сахаров методом тонкослойной хроматографии на силикагеле были получены следующие результаты: длина пробега фронта растворителя  $l_0 = 300$  мм, расстояния от середины пятен до линии старта  $l_1 = 83$  мм,  $l_2 = 149$  мм,  $l_3 = 56$  мм,  $l_4 = 76$  мм. Пользуясь таблицей  $R_f$ , определите, какие сахара обнаружены в смеси.

В-во	арабиноза	ксилоза	рибоза	глюкоза	галактоза	манноза	фруктоза
$R_f$	0.28	0.29	0.49	0.17	0.18	0.23	0.25

5. Можно ли разделить методом ионообменной хроматографии следующие смеси: а) фенол, *o*-нитрофенол, *n*-метилфенол; б) ксилит, сорбит, маннит? Ответ обоснуйте, исходя из структуры разделяемых веществ.
6. Ниже приведены времена удерживания (время от введения пробы в хроматограф до выхода максимума пика на хроматограмме, в мин) сложных эфиров при определении их методом ГЖХ: этилацетат — 2.0, метилформиат — 0.55, *изо*-пропилацетат — 3.65. Схематично изобразите хроматограмму этой смеси.
7. На рисунке изображена тонкослойная хроматограмма смеси аминокислот, выполненная в варианте со "свидетелями". Какие вещества присутствуют в смеси? Какие вещества не идентифицированы и можно ли их идентифицировать с помощью таблицы  $R_f$  для аналогичных условий анализа, если  $l_0 = 100$  мм,  $l_1 = 19$  мм,  $l_2 = 37$  мм?



В-во	Glu	Asp	Lys	Arg	Ala	Gly	Val
$R_f$	0.15	0.18	0.32	0.36	0.64	0.68	0.76

#### 4. Д И С П Е Р С Н Ы Е С И С Т Е М Ы

В широком смысле слова дисперсность присуща любому веществу на молекулярном, атомном, ядерном и т. д. уровне. В нашем курсе понятие дисперсности распространяется на широкую область размеров тел: от несколько больших, чем простые молекулы, до видимых невооруженным глазом, т. е. от  $10^{-7}$  до  $10^{-2}$  см.

## 4.1. Классификация дисперсных систем

### 4.1.1. По агрегатному состоянию фаз

Как и дисперсные системы вообще, коллоидные дисперсные системы состоят, как минимум, из двух фаз — дисперсной фазы и дисперсионной среды. Наиболее общая классификация дисперсных систем основана на различном агрегатном состоянии этих фаз, в соответствии с чем дисперсные системы делят на 8 типов (табл. 4.1). Для краткости их обозначают дробью, числитель которой указывает на агрегатное состояние дисперсной фазы, а знаменатель — дисперсионной среды.

Таблица 4.1. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз.

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение	Название системы и примеры
Твердая	Твердая	Т/Т	Твердые гетерогенные системы: минералы, сплавы
	Жидкая	Т/Ж	Суспензии и золи: пульпы, взвеси, пасты, бактерии, золи металлов в воде
	Газовая	Т/Г	Аэрозоли: пыли, дымы; порошки
Жидкая	Твердая	Ж/Т	Капиллярные системы: жидкость в пористых телах, адсорбенты в растворах, жемчуг, опал; гели
	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии: нефть, кремы, молоко
	Газовая	Ж/Г	Аэрозоли: туманы, облака
Газовая	Твердая	Г/Т	Пористые тела: твердые пены, адсорбенты в газах, гемостатические губки
	Жидкая	Г/Ж	Пены: флотационные, противопожарные, мыльные
	Газовая	—	Не являются гетерогенными системами

### 4.1.2. По структуре

Дисперсные системы можно разделить на *свободнодисперсные*, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой (суспензии, эмульсии, золи пены, аэрозоли), и *связнодисперсные*, в которых частицы дисперсной фазы не могут перемещаться свободно. К связнодисперсным системам относятся гели и студни, твердые растворы (сплавы), пористые тела.

### 4.1.3. По дисперсности

❶ В зависимости от степени дисперсности частиц дисперсные системы подразделяются на:

- *грубодисперсные*, с размером частиц от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$  см и более (грубые суспензии, песок);
- *микрөгетерогенные*, с размером частиц от  $10^{-5}$  до  $10^{-4}$  см (эмульсии, тонкие суспензии, аэрозоли, порошки);
- *ультрамикрөгетерогенные системы*, с размером частиц от  $10^{-7}$  до  $10^{-6}$  см (золи), именно эти системы носят название "коллоидные дисперсные системы".

#### 4.1.4. По межфазному взаимодействию

В зависимости от интенсивности взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой различают *лиофильные* и *лиофобные* системы. Если дисперсионной средой является вода, то соответствующие системы называются *гидрофильными* и *гидрофобными*, соответственно. В гидрофильных системах дисперсная фаза хорошо взаимодействует с водой, а в гидрофобных — плохо.

Как следствие, в лиофильных системах поверхностное натяжение на границе раздела фаз невелико; в них мала и поверхностная энергия, что делает их *термодинамически устойчивыми*. В лиофобных системах поверхностное натяжение на межфазной границе большое; они обладают большей поверхностной энергией и являются *термодинамически неустойчивыми*.

#### 4.2. Поверхностные явления в коллоидных дисперсных системах

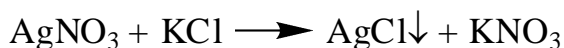
Коллоидные системы обладают огромной суммарной поверхностью раздела фаз. Особое значение для этих систем имеют процессы образования поверхностных слоев на межфазной границе, приводящие к снижению поверхностной энергии или переходу ее в другие виды энергии (например, в электрическую).

❶ Большую часть процессов, происходящих на поверхности раздела фаз в дисперсных системах, можно отнести к процессам адсорбции — это образование двойного электрического слоя, образование пленок из молекул ПАВ или макромолекул высокомолекулярных соединений, а также возникновение адсорбционно-сольватных оболочек.

##### 4.2.1. Образование и строение двойного электрического слоя

Возникновение *двойного электрического слоя* (ДЭС) на межфазной границе происходит самопроизвольно и связано с переходом ионов из одной фазы в другую. В зависимости от того, переходят ли ионы из раствора на поверхность или с поверхности в раствор, различают два механизма образования ДЭС. Первый называют *адсорбционным*, второй — *поверхностной диссоциацией*.

*Адсорбционный механизм.* Рассмотрим его на примере избирательной адсорбции ионов на кристалле AgCl, образовавшемся при взаимодействии водных растворов AgNO<sub>3</sub> и KCl.



Пусть при этом одно из реагирующих веществ (например, KCl) было взято в избытке. Таким образом, образовавшиеся кристаллы AgCl будут находиться в растворе, содержащем ионы K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Чтобы определить, какие из этих ионов будут адсорбироваться на поверхности кристалла AgCl, применим правило *избирательной адсорбции*, сформулированное Фаянсом и Панетом.

На поверхности адсорбента преимущественно адсорбируются ионы, которые или входят в состав вещества адсорбента, или изоморфны его ионам и способны достраивать кристаллическую решетку вещества, или образуют с одним из ионов вещества труднорастворимые соединения.

*Изоморфными* называют вещества, атомы, ионы или молекулы которых обладают способностью замещать другие атомы, ионы или молекулы в кристаллических структурах.

В рассматриваемом случае адсорбироваться на поверхности кристалла AgCl будут ионы СГ. Адсорбция этих ионов протекает по механизму *химической адсорбции*. Ионы  $K^+$  и  $NO_3^-$  непосредственно на поверхности кристалла адсорбироваться не могут, так как не способны достроить кристаллическую решетку или образовать с ионами поверхности кристалла AgCl труднорастворимые соединения.

При адсорбции ионов СГ на поверхности кристалла AgCl генерируется отрицательный электрический заряд и возникает потенциал, который приостанавливает дальнейшую адсорбцию ионов СГ. Этот потенциал называют *электротермодинамическим* или  $\phi$ -потенциалом ("фи"-потенциал). Ионы, создающие такой потенциал, называются *потенциалопределяющими*.

Имеющиеся в растворе ионы  $K^+$  притягиваются к отрицательно заряженной поверхности вследствие кулоновских (электростатических) взаимодействий и адсорбируются, частично нейтрализуя ее заряд. Ионы, противоположные по знаку потенциалопределяющим ионам, называют *противоионами*. Адсорбция противоионов протекает по механизму *физической адсорбции*.

В результате, на поверхности кристалла AgCl образуется двойной электрический слой, состоящий из плотного адсорбционного и диффузного слоев (рис. 4.1, а).

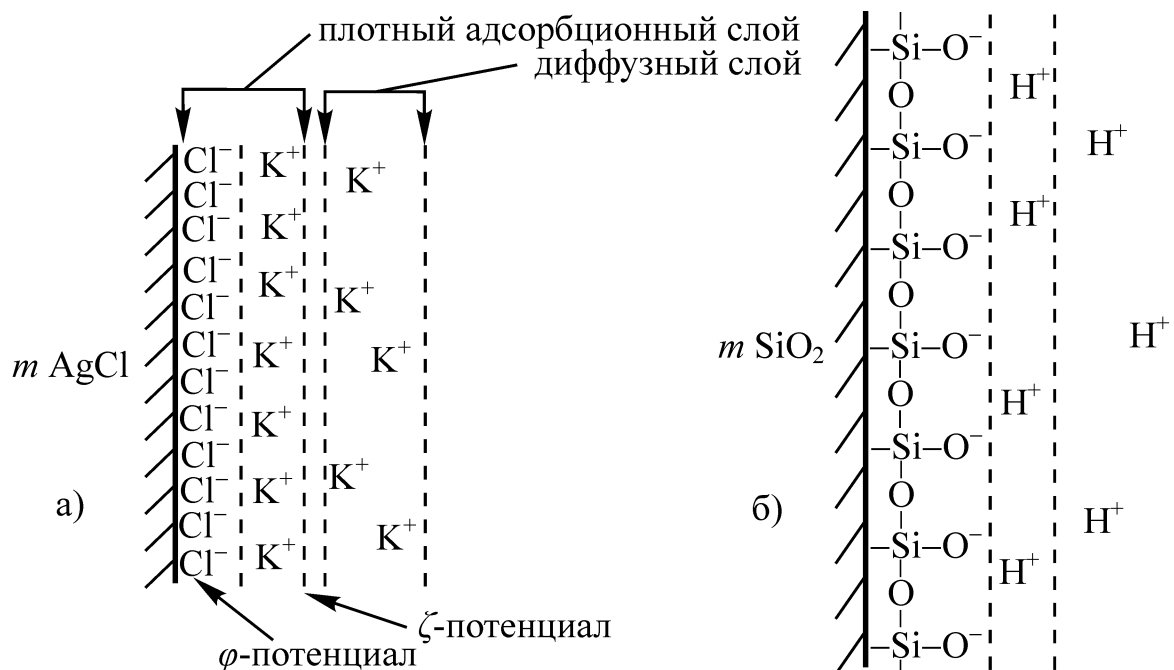


Рис. 4.1. Строение двойного электрического слоя на поверхности  
а) кристалла хлорида серебра, б) частицы диоксида кремния

В *адсорбционный слой* входят потенциалопределяющие ионы СГ, прочно хемосорбированные на поверхности кристалла, и часть противоионов  $K^+$ ,



относительно прочно связанных с заряженной поверхностью за счет электростатического притяжения.

*Диффузный слой* составляют ионы  $K^+$ , расположенные на периферии ДЭС, они связаны с заряженной поверхностью менее прочно. Поскольку система в целом должна быть электронейтральна, число ионов  $K^+$ , входящих в плотный адсорбционный и диффузный слои, равно числу потенциалопределяющих ионов СГ.

На границе между плотным адсорбционным и диффузными слоями возникает потенциал, называемый *электрокинетическим*, или  *$\zeta$ -потенциалом* ("дзета"-потенциал), являющийся по сути разностью потенциалов, которые создают потенциалопределяющие ионы СГ и противоионы  $K^+$ , входящие в плотный адсорбционный слой. В данном случае  $\zeta$ -потенциал, как и  $\varphi$ -потенциал, отрицателен. Электрокинетический потенциал — важная характеристика дисперсных систем, главным образом определяющая их устойчивость; его величина зависит от многих факторов, изменяющих строение ДЭС.

Следует особо отметить, что ДЭС не является статичной структурой, так как противоионы плотного адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии подвижного равновесия и могут переходить из одного слоя в другой, в результате чего изменяется строение ДЭС и его параметры, например, величина  $\zeta$ -потенциала. Так, увеличение толщины диффузного слоя за счет перехода в него части противоионов из плотного адсорбционного слоя увеличивает  $\zeta$ -потенциал. Уменьшение же толщины, или сжатие диффузного слоя, за счет перехода противоионов из диффузного слоя в адсорбционный, наоборот, уменьшает  $\zeta$ -потенциал.

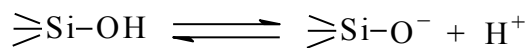
Двойной электрический слой может возникнуть также при адсорбции на поверхности вещества ионогенных ПАВ, например, натриевых солей высших жирных кислот — стеарата или олеата натрия. При этом преимущественно адсорбируются органические ионы. Противоионы (неорганические ионы) образуют слой со стороны водной фазы, так как сильнее с ней взаимодействуют.

Двойной электрический слой может образоваться и в результате адсорбции недиссоциирующих полярных молекул дисперсионной среды или веществ, находящихся в растворе. При этом ДЭС возникает благодаря ориентированию полярных молекул на границе раздела фаз.

**i** В биологических дисперсных системах дисперсионной средой является вода и двойной электрический слой на частицах таких дисперсий может возникнуть за счет адсорбции гидроксид-ионов или ионов водорода, образующихся при диссоциации воды. Так, например, частицы золя холестерина адсорбируют гидроксид-анионы, заряжаясь при этом отрицательно.

Другой механизм возникновения двойного электрического слоя — ***поверхностная диссоциация*** — заключается в диссоциации вещества на поверхности твердой фазы, например, на поверхности кварцевого песка. Частицы диоксида кремния  $SiO_2$  в поверхностном слое взаимодействуют с водой и образуют силанольные группы  $\geq Si-OH$ . Возникшее поверхностное


соединение — поликремниевая кислота — способно к частичной диссоциации по кислотному типу.



Ионы  $\geq\text{Si-O}^-$  находятся на поверхности частицы, обуславливая ее отрицательный заряд, а ионы  $\text{H}^+$  выступают в роли противоионов. Схематически двойной электрический слой, возникающий на частице диоксида кремния, изображен на рис. 4.1, б.

Возникновение двойного электрического слоя на границе раздела фаз в дисперсных системах и изменение его параметров (в частности  $\zeta$ -потенциала) под действием внешних факторов определяют многообразие процессов, характерных для этих систем: ионообменную адсорбцию, электрокинетические явления, стабилизацию и коагуляцию, процессы массопереноса через межфазную поверхность, каталитические, мембранные и многие другие.

Двойные электрические слои определяют не только электрические свойства дисперсных систем. Поскольку ионы, входящие в ДЭС, гидратированы, образование этих слоев вызывает также возникновение структурированных слоев диполей воды, определенным образом ориентированных вокруг ионов ДЭС и образующих адсорбционно-сольватные оболочки. Эти слои обладают упругостью и прочностью, а образование гидратной оболочки вокруг частиц дисперсной фазы приводит к их лиофилизации, что является важным фактором устойчивости коллоидных систем.

 Двойные электрические слои образуются на поверхности любых биологических мембран, например, на стенках кровеносных сосудов, на поверхности форменных элементов крови и в других ее дисперсных системах. Величина  $\zeta$ -потенциала и знак заряда этих ДЭС играют основную роль во многих биологических процессах. В первую очередь, они определяют устойчивость дисперсных систем организма и возможность его нормального функционирования в целом.

---

#### 4.2.2. Изменение поверхностной энергии в процессе образования двойного электрического слоя

В соответствии со вторым началом термодинамики образование двойного электрического слоя, как любой самопроизвольный процесс, сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы ( $\Delta G < 0$ ), часть которой в коллоидных системах представляет поверхностная энергия Гиббса ( $\Delta G_S$ ). Очевидно, что это уменьшение является результатом перехода поверхностной энергии в другую, а именно — в электрическую, так как адсорбция ионов на поверхности дисперсной фазы приводит к образованию электрического потенциала.

Поверхностная энергия Гиббса равна произведению площади поверхности дисперсной фазы и поверхностного натяжения  $\Delta G_S = \sigma \cdot S$ . Так как в процессе адсорбции ионов площадь поверхности не изменяется, уменьшение энергии должно происходить за счет снижения поверхностного натяжения.

Одновременно с этим появляется и, по мере увеличения адсорбции ионов, растет электротермодинамический потенциал. Зависимость между величиной потенциала и поверхностным натяжением отражена в уравнении Липпмана:

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = -q_s,$$

где  $d\sigma$  — изменение поверхностного натяжения;  $d\varphi$  — изменение электротермодинамического потенциала;  $q_s$  — поверхностная плотность заряда, т. е. отношение величины заряда потенциалопределяющих ионов к площади поверхности дисперсной фазы.

Знак "-" перед поверхностной плотностью заряда означает, что, если самопроизвольное уменьшение поверхностной энергии в дисперсной системе происходит без подвода электрической энергии извне, а только за счет адсорбции потенциалопределяющих ионов, то увеличение электротермодинамического потенциала сопровождается уменьшением поверхностного натяжения. При этом увеличение потенциала эквивалентно уменьшению поверхностного натяжения.

### **4.3. Влияние различных факторов на строение двойного электрического слоя и величину электрокинетического потенциала**

Поскольку двойной электрический слой определяет многие свойства дисперсных систем, а электрокинетический потенциал является параметром устойчивости этих систем, необходимо рассмотреть воздействие на строение ДЭС и величину  $\zeta$ -потенциала таких факторов, как введение в систему электролитов, изменение концентрации дисперсной системы, изменение температуры, влияние полярности дисперсионной среды.

#### **4.3.1. Влияние индифферентных электролитов**

Индифферентными по отношению к дисперсной системе называют электролиты, ионы которых не могут достраивать кристаллическую решетку вещества дисперсной фазы и химически не взаимодействуют с ионами двойного электрического слоя. Здесь возможны два случая:

1. Электролит содержит ион, одинаковый с противоионами ДЭС, например,  $\text{KNO}_3$  в рассмотренном выше случае образования ДЭС на поверхности кристалла  $\text{AgCl}$ . С увеличением концентрации такого электролита, а значит с увеличением концентрации ионов  $\text{K}^+$  в дисперсионной среде, диффузный слой, состоящий из ионов  $\text{K}^+$ , будет сжиматься до адсорбционного за счет электростатического отталкивания одноименно заряженных ионов, т. е. ионы  $\text{K}^+$  будут переходить из диффузного слоя в адсорбционный. Электрокинетический потенциал при этом снижается, стремясь в пределе к нулю (рис. 4.2, а).
2. Электролит не содержит ионов, одинаковых с противоионами, например  $\text{NaNO}_3$ . Этот случай отличается от первого только тем, что помимо сжатия диффузного слоя, может происходить еще и обмен противоионов на эквивалентное количество ионов того же знака, т. е. в данном случае ионы  $\text{K}^+$  могут обмениваться на ионы  $\text{Na}^+$ . Обмен противоионов проходит по механизму ионообменной адсорбции (рис. 4.2, б).

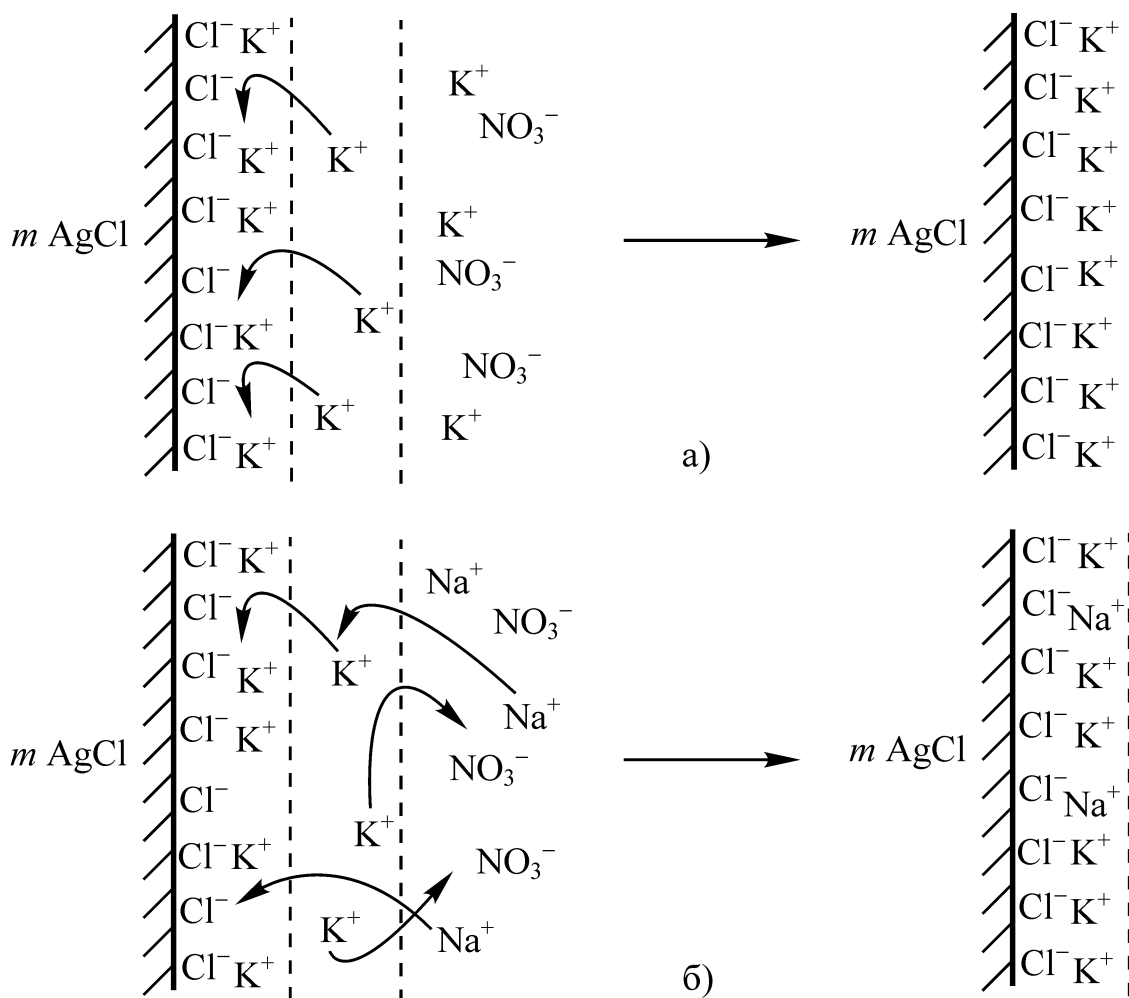


Рис. 4.2. Влияние индифферентных электролитов на ДЭС кристалла  $\text{AgCl}$   
 а) электролит содержит ион, одинаковый с противоионами ДЭС, например,  $\text{KNO}_3$ , если противоионами являются ионы  $\text{K}^+$ ;  
 б) электролит не содержит ионов, одинаковых с противоионами ДЭС, например,  $\text{NaNO}_3$ , если противоионами являются ионы  $\text{K}^+$

#### 4.3.2. Влияние неиндифферентных электролитов

Неиндифферентными электролитами называют такие, один из ионов которых способен достраивать кристаллическую решетку вещества дисперсной фазы или химически взаимодействовать с ионами ДЭС. Действие этих электролитов рассмотрим также на примере ДЭС на поверхности кристалла  $\text{AgCl}$ :

1. Электролит содержит ион, одинаковый с потенциалопределяющими ионами или изоморфный ион того же знака, например,  $\text{NaCl}$  или  $\text{NaBr}$ . Ионы  $\text{Cl}^-$  или  $\text{Br}^-$  будут достраивать кристаллическую решетку  $\text{AgCl}$ , увеличивая  $\varphi$ -потенциал, а, значит, и  $\zeta$ -потенциал, а другой ион, несущий заряд, одинаковый по знаку с противоионами  $\text{K}^+$ , будет сжимать диффузный слой, уменьшая  $\zeta$ -потенциал (рис. 4.3).

При малых концентрациях таких электролитов проявляется в основном первая тенденция, связанная со способностью ионов  $\text{Cl}^-$  или  $\text{Br}^-$  достраивать кристаллическую решетку. При больших концентрациях, когда достройка кристаллической решетки завершена, начинает проявляться вторая тенденция. Поэтому с увеличением концентрации неиндифферентного электролита  $\zeta$ -потенциал сначала увеличивается, а затем, пройдя через максимум, падает (рис. 4.4).

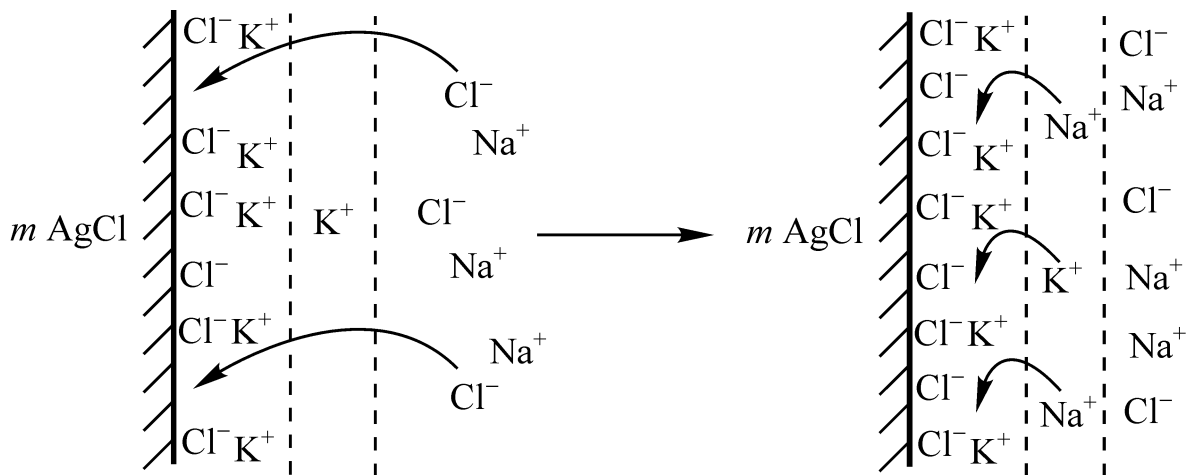


Рис. 4.3. Влияние на ДЭС кристалла  $\text{AgCl}$  неиндифферентного электролита с ионом, одинаковым с потенциалопределяющими ионами, например,  $\text{NaCl}$ , если потенциалопределяющие ионы  $\text{Cl}^-$

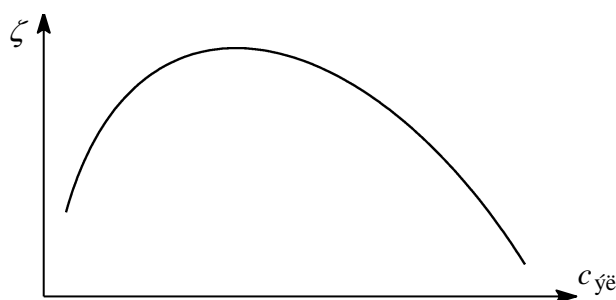


Рис. 4.4. Зависимость величины электрокинетического потенциала от концентрации неиндифферентного электролита с ионом, одинаковым или изоморфным и одного знака с потенциалопределяющими ионами ДЭС

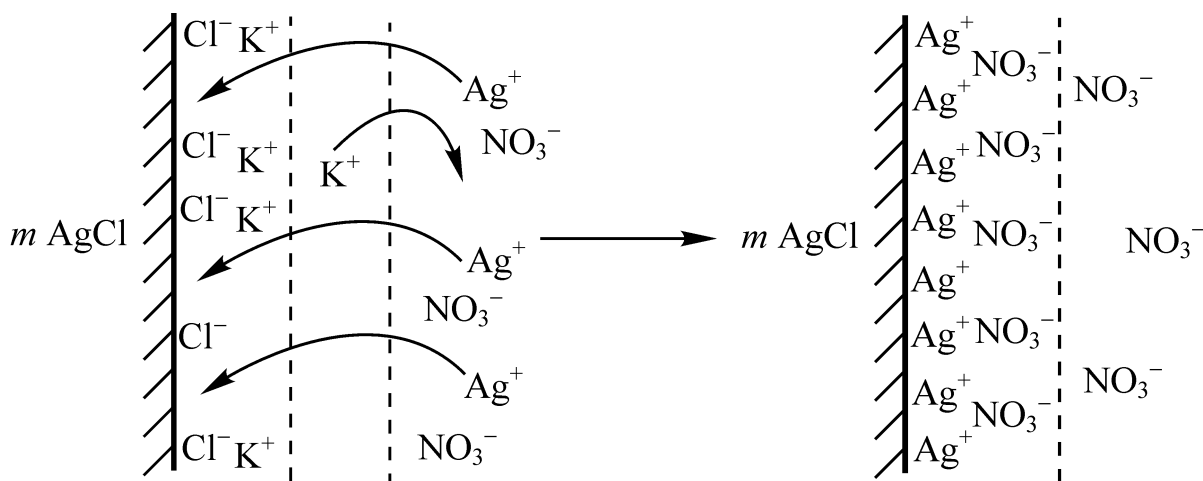


Рис. 4.5. Влияние на ДЭС кристалла  $\text{AgCl}$  неиндифферентного электролита с ионом, способным достраивать кристаллическую решетку, но противоположным по знаку потенциалопределяющим ионам, например,  $\text{AgNO}_3$

2. Электролит содержит ион, способный достраивать кристаллическую решетку, но противоположный по знаку потенциалопределяющим ионам, например,  $\text{AgNO}_3$  (рис. 4.5). При добавлении такого электролита происходит перезарядка ДЭС. При этом ионы  $\text{Ag}^+$  с ионами  $\text{Cl}^-$  на поверхности кристалла  $\text{AgCl}$  образуют нерастворимую дисперсную фазу, а избыточные

ионы  $\text{Ag}^+$ , построив кристаллическую решетку  $\text{AgCl}$ , станут потенциалопределяющими ионами, ионы  $\text{NO}_3^-$  станут противоионами,  $\varphi$ -потенциал изменит знак на противоположный, значит, и  $\zeta$ -потенциал поменяет знак — произойдет перезарядка двойного электрического слоя (рис. 4.6).

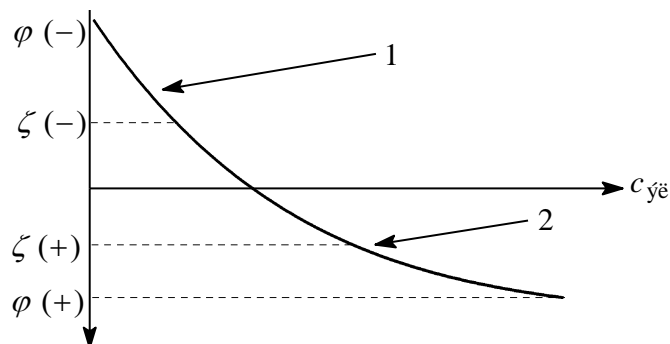


Рис. 4.6. Изменение  $\varphi$ - и  $\zeta$ -потенциалов при перезарядке вследствие введения неиндифферентного электролита с ионами противоположного знака по сравнению с потенциалопределяющими ионами: 1 — до перезарядки; 2 — после перезарядки

### 4.3.3. Влияние других факторов

При разбавлении дисперсной системы противоионы адсорбционного слоя из-за уменьшения концентрации противоионов в среде переходят в диффузный слой — двойной электрический слой утолщается, следовательно, увеличивается  $\zeta$ -потенциал. При увеличении концентрации дисперсной фазы положение, конечно, будет противоположным.

Аналогично изменению концентрации на строение ДЭС и величину  $\zeta$ -потенциала влияет изменение температуры. С увеличением температуры вследствие большей интенсивности теплового движения противоионов увеличивается толщина диффузного слоя — увеличивается  $\zeta$ -потенциал. При понижении температуры должна наблюдаться обратная зависимость.

Влияние природы дисперсионной среды проявляется следующим образом. Так как образование двойного электрического слоя происходит на границе фаз, обладающих различной полярностью, то полярность среды оказывает существенное влияние на его строение. Экспериментально было установлено, что чем больше полярность дисперсионной среды, тем больше  $\zeta$ -потенциал и наоборот — чем меньше полярность среды, тем он меньше.

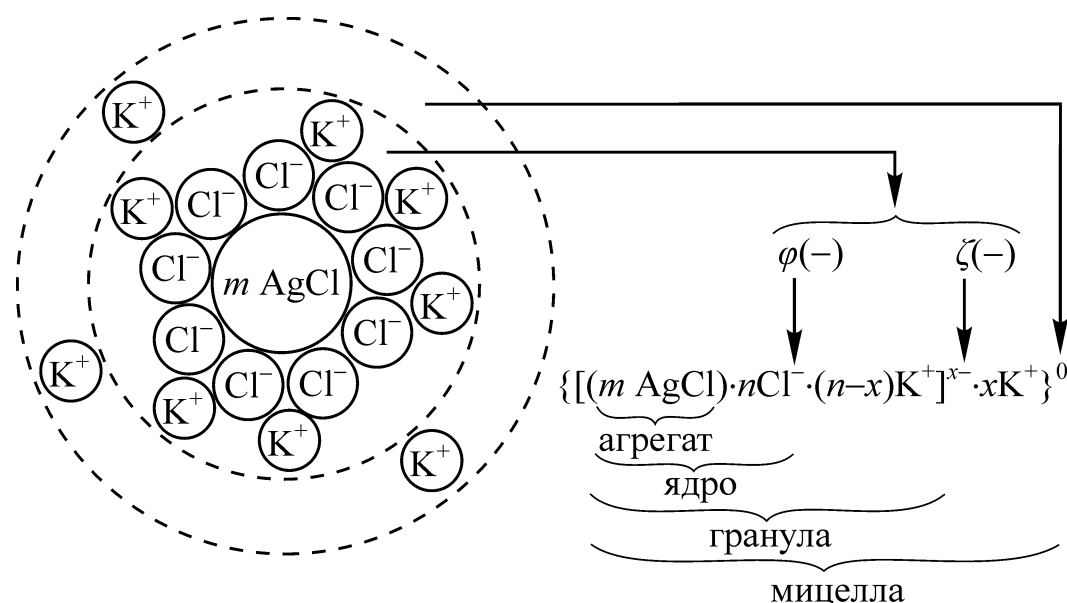
### 4.4. Образование и строение частиц дисперсной фазы

Частицы дисперсной фазы в ультрамикрорегетерогенных системах (золях) вместе с двойным электрическим слоем называют *мицеллами*. В качестве примера приведем образование мицелл золя  $\text{AgCl}$ , полученного реакцией  $\text{AgNO}_3$  с  $\text{KCl}$  при соблюдении двух условий: растворы реагентов должны быть разбавленными и одно из веществ берется в избытке, например, когда к раствору  $\text{KCl}$  постепенно, по каплям добавляется раствор  $\text{AgNO}_3$ , т. е. в системе имеется избыток  $\text{KCl}$ .



При образовании кристаллов  $\text{AgCl}$  на их поверхности избирательно адсорбируются ионы  $\text{Cl}^-$  — потенциалопределяющие. Противоионы  $\text{K}^+$  будут находиться в плотном адсорбционном и в диффузном слоях.

В этом случае образуются мицеллы отрицательного золя  $\text{AgCl}$ , строение которых схематично показано на рис. 4.7.



где  $m$  — число формульных единиц  $\text{AgCl}$  в агрегате;  $n$  — число адсорбированных потенциалоопределяющих ионов  $\text{Cl}^-$ ;  $(n - x)$  — число противоионов  $\text{K}^+$  в плотном адсорбционном слое;  $x$  — число противоионов  $\text{K}^+$  в диффузном слое.

Рис. 4.7. Схема строения мицеллы отрицательного гидрозоль хлорида серебра и схематическая ее запись

Внутреннюю часть мицеллы составляет кристаллический *агрегат* вещества дисперсной фазы —  $\text{AgCl}$ . Агрегат вместе с потенциалоопределяющими ионами ( $\text{Cl}^-$ ) составляют *ядро* мицеллы. На его поверхности возникает  $\varphi$ -потенциал, в данном случае он отрицательный. Ядро с противоионами ( $\text{K}^+$ ) плотного адсорбционного слоя образуют *гранулу*. На поверхности гранулы возникает  $\zeta$ -потенциал, он одного знака с  $\varphi$ -потенциалом. В данном случае  $\zeta$ -потенциал отрицательный и гранула тоже заряжена отрицательно. Гранулу окружают гидратированные противоионы диффузного слоя. Гранула вместе с диффузным слоем составляют мицеллу. Мицелла в отличие от гранулы электронейтральна.

Если реакцию нитрата серебра с хлоридом калия проводить в других условиях, а именно: к раствору  $\text{AgNO}_3$  по каплям добавлять раствор  $\text{KCl}$ , то в системе в избытке будет  $\text{AgNO}_3$ .



Кристаллы  $\text{AgCl}$  образуются и в этом случае, но на их поверхности теперь будут избирательно адсорбироваться ионы  $\text{Ag}^+$ , а ионы  $\text{NO}_3^-$  станут противоионами.

В этих условиях образуются мицеллы положительного золя  $\text{AgCl}$ , их строение показано на рис. 4.8.

Таким образом, избыток одного из электролитов в рассмотренных случаях — необходимое условие образования коллоидных частиц. Во-первых, этот избыток ограничивает рост кристаллических агрегатов, определяя коллоидные размеры частиц ( $10^{-7} - 10^{-6}$  см); во-вторых, именно из него возникает ДЭС с

определенным  $\zeta$  — потенциалом, препятствующим сближению частиц, т. е. избыток электролита является стабилизатором образующихся золей.\*

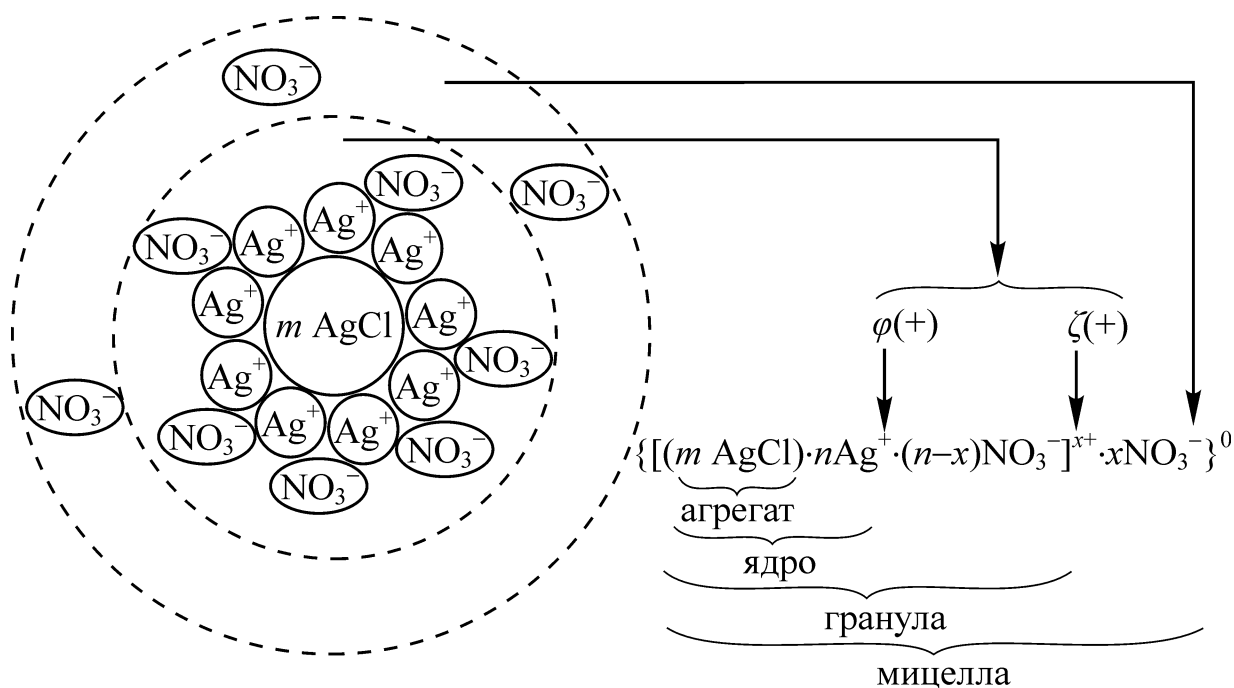


Рис. 4.8. Схема строения мицеллы положительного гидрозоля хлорида серебра и схематическая ее запись

Приведенные схемы строения частиц дисперсной фазы гидрофобных золей AgCl является моделью, рассмотрение которой необходимо для того, чтобы дать представление о строении частиц других дисперсных систем: суспензий, эмульсий, золей коллоидных ПАВ, т. е. систем как с твердой, так и с жидкой дисперсной фазой.

Конечно, имеются определенные особенности в строении частиц различных дисперсных систем, например, частиц эмульсий или мицелл золей коллоидных ПАВ. Общий подход к вопросу о строении частиц дисперсных систем определен тем, что в принципе их строение одинаково.

#### 4.5. Дисперсные системы организма

Один из основателей российской школы коллоидной химии И. И. Жуков в свое время произнес афористическую фразу: "Человек — это ходячий коллоид".

Действительно, в любом животном или растительном организме представлены практически все коллоидные дисперсные системы: как лиофильные, так и лиофобные, связнодисперсные и свободнодисперсные.

К лиофильным относятся системы, содержащие белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты. В организме эти биополимеры находятся или в виде связнодисперсных систем, или в виде истинных растворов. Примерами связнодисперсных систем такого типа являются цитоплазма, вещество мозга, водянистое содержимое глазного яблока, мышцы и другие органы. Белки в виде растворов входят в состав крови, лимфы, спинномозговой жидкости.

\* О стабилизации коллоидных дисперсных систем см. раздел 5.4.

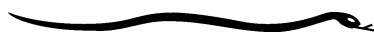


Отнесение истинных растворов белков к дисперсным системам не противоречит понятию о коллоидном состоянии вещества. Растворы белков и других биополимеров, являясь истинными молекулярными растворами, обладают в то же время многими признаками коллоидных систем. При самопроизвольном растворении биополимеры диспергируются до отдельных молекул. Однако эти молекулы являются гигантскими и соизмеримы с частицами ультрамикроретерогенных систем, например, молекула животного крахмала — гликогена — даже больше обычных коллоидных частиц, поэтому по многим своим свойствам растворы высокомолекулярных соединений похожи на коллоидные дисперсные системы.

В состав лиофобных дисперсных систем входят труднорастворимые фосфат и карбонат кальция, соли мочевиной кислоты, холестерин, билирубин, жиры, липиды.

Неорганические фосфаты участвуют в образовании аденозинтрифосфата, костного матрикса, неорганического вещества зубов. Холестерин образует сложные эфиры, входящие в липидную часть клеточных мембран, является предшественником стероидных гормонов, витамина D<sub>3</sub> и желчных кислот. Клеточные мембраны, оболочки нервных волокон образуются из коллоидных ПАВ — фосфолипидов, которые существуют в виде мицеллярных дисперсных систем.

Наиболее широко коллоидные системы представлены в сложнейшей биологической системе организма — крови. Наряду с истинными молекулярными растворами сахаров, электролитов, аминокислот, высокомолекулярных соединений — белков, различных гормонов и других биорегуляторов в крови находятся и ультрамикроретерогенные системы — золи фосфатов кальция, холестерина, билирубина, уратов, жиров, фосфолипидов, и газовые эмульсии кислорода, азота и диоксида углерода, и суспензии форменных элементов крови — эритроцитов, тромбоцитов, лейкоцитов, а также дисперсные системы, содержащие гены, вирусы, микроорганизмы.



#### 4.6. Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы

##### Вариант 1

1. Охарактеризуйте приведенные ниже дисперсные системы а) по агрегатному состоянию фаз (в виде дробей г/ж, т/ж и т. п.); б) по структуре (свободнодисперсные или связнодисперсные); в) по дисперсности (грубодисперсные, микрогетерогенные, ультрамикроретерогенные): туман, гемостатическая губка, сливочное масло, золь гидроксида железа (III) в воде, гель кремниевой кислоты, суспензия тромбоцитов в крови. Какие из этих систем можно отнести к лиофильным, а какие к лиофобным?
2. Кристалл хлорида серебра помещен в раствор, в котором находятся следующие электролиты: NaBr, AlCl<sub>3</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KI. Какие из ионов, входящих в состав этих электролитов, будут преимущественно адсорбироваться на кристалле? Как называется этот тип адсорбции? В какой вид энергии превращается поверхностная энергия в этой системе?
3. Золь сульфата бария получен добавлением 8 мл водного раствора BaCl<sub>2</sub> с концентрацией 0.05 моль/л к 10 мл раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с концентрацией 0.02 моль/л. Схематически изобразите строение мицеллы полученного золя,

укажите, какие ионы будут входить в плотный адсорбционный, а какие в диффузный слой. Какой заряд гранулы полученного золя?

4. Частицы золя берлинской лазури  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  перемещаются в электрическом поле к положительно заряженному электроду. Предложите методику приготовления такого золя из хлорида железа (III) и гексацианоферрата (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .
5. Величина электрокинетического потенциала ( $\zeta$ ) частиц положительного золя бромида серебра, определенная методом электрофореза, составляет 0.0495 В. Рассчитайте число противоионов  $\text{NO}_3^-$ , входящих в диффузный слой мицеллы, если потенциал единичного иона  $\text{NO}_3^-$  равен  $1.1 \cdot 10^{-9}$  В. Приведены абсолютные величины потенциалов; считать потенциалы ионов аддитивными. (Ответ:  $4.5 \cdot 10^7$ )
6. Какие из перечисленных ниже электролитов будут индифферентными по отношению к золю  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  из пункта 4, а какие — неиндифферентными:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $\text{KBr}$ ?
7. Как будет влиять на строение двойного электрического слоя частиц золя из пункта 3 добавление: а) раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; б) раствора  $\text{KNO}_3$ ? Для случая (а) изобразите графически зависимость электротермодинамического потенциала от концентрации электролита. Какое явление может наблюдаться в случае (а) при введении большого количества  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?

## Вариант 2

1. Охарактеризуйте приведенные ниже дисперсные системы а) по агрегатному состоянию фаз (в виде дроби г/ж, т/ж и т. п.); б) по структуре (свободно-дисперсные или связнодисперсные); в) по дисперсности (грубодисперсные, микрогетерогенные, ультрамикрогетерогенные): фармакологический аэрозоль, активированный уголь, мыльная пена, золь фосфата кальция в воде, эмульсия масла в воде, лимфа (суспензия лимфоцитов). Какие из этих систем можно отнести к лиофильным, а какие к лиофобным?
2. Кристалл сульфата бария помещен в раствор, в котором находятся следующие электролиты:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sr}$ . Какие из ионов, входящих в состав этих электролитов, будут преимущественно адсорбироваться на кристалле? Как называется этот тип адсорбции? В какой вид энергии превращается поверхностная энергия в этой системе?
3. Золь бромида серебра получен добавлением 20 мл водного раствора  $\text{AgNO}_3$  с концентрацией 0.005 моль/л к 30 мл раствора  $\text{KBr}$  с концентрацией 0.0025 моль/л. Схематически изобразите строение мицеллы полученного золя, укажите, какие ионы будут входить в плотный адсорбционный, а какие в диффузный слой. Какой заряд гранулы полученного золя?
4. Золь гидроксида железа (III) получен при добавлении к 85 мл кипящей дистиллированной воды 15 мл 2%-го раствора  $\text{FeCl}_3$ . К какому электроду будут перемещаться в электрическом поле частицы образовавшегося золя? При ответе необходимо учитывать, что в дисперсионной среде присутствуют ионы  $\text{FeO}^+$  и  $\text{Cl}^-$ .

5. Величина электрокинетического потенциала ( $\zeta$ ) частиц отрицательного золя иодида серебра, определенная экспериментальным путем, составляет 0.058 В. Рассчитайте число противоионов  $K^+$ , входящих в состав плотного адсорбционного слоя мицеллы, учитывая, что потенциал единичного иона  $K^+$  равен  $1.2 \cdot 10^{-9}$  В, а электротермодинамический потенциал потенциалопределяющих ионов по расчетным данным составляет 0.07 В. Приведены абсолютные величины потенциалов; считать потенциалы ионов аддитивными. (Ответ:  $10^7$ )
6. Какие из перечисленных ниже электролитов будут индифферентными по отношению к золю  $AgI$  из пункта 5, а какие — неиндифферентными:  $KNO_3$ ,  $NaBr$ ,  $AgNO_3$ ?
7. Как будет влиять на строение двойного электрического слоя частиц золя из пункта 5 добавление: а) раствора  $KI$ ; б) раствора  $AgNO_3$ ? Для случая (а) изобразите графически зависимость электрокинетического, а для случая (б) электротермодинамического потенциалов от концентрации электролитов. Как называется явление, наблюдающееся в случае (б) при введении большого количества  $AgNO_3$  в указанный золь?

### Вариант 3

1. Охарактеризуйте приведенные ниже дисперсные системы а) по агрегатному состоянию фаз (в виде дробей г/ж, т/ж и т. п.); б) по структуре (свободнодисперсные или связнодисперсные); в) по дисперсности (грубодисперсные, микрогетерогенные, ультрамикрогетерогенные): табачный дым, пенза, молоко, золь сульфата бария в воде, облака, суспензия эритроцитов в крови. Какие из этих систем можно отнести к лиофильным, а какие к лиофобным?
2. Кристалл фосфата кальция помещен в раствор, в котором находятся следующие электролиты:  $KNO_3$ ,  $BaCl_2$ ,  $(CH_3COO)_2Ca$ ,  $LiBr$ . Какие из ионов, входящих в состав этих электролитов, будут преимущественно адсорбироваться на кристалле? Как называется этот тип адсорбции? В какой вид энергии превращается поверхностная энергия в этой системе?
3. Свежеполученный, отмытый от примесей электролитов осадок гидроксида железа (III) разделили на две порции. К одной добавили небольшое количество хлорида железа (III), к другой — соляной кислоты. В том и другом случае образовался золь гидроксида железа (III). Схематически изобразите строение мицелл полученных золь. Какой заряд будут иметь их гранулы?
4. В смесь, полученную смешиванием равных объемов 0.01 М растворов  $KI$  и  $AgNO_3$ , добавили некоторое количество  $NaI$ . К какому электроду будут перемещаться в электрическом поле частицы образовавшегося золя?
5. Электрокинетический потенциал ( $\zeta$ ) частиц положительного золя сульфата бария, полученного из хлорида бария и серной кислоты, по данным измерения электрофоретической подвижности равен 0.054 В. Рассчитайте величину электротермодинамического потенциала частицы этого золя, учитывая, что потенциал единичного иона  $СГ$  составляет  $1.2 \cdot 10^{-9}$  В, а их число в плотном адсорбционном слое  $\sim 10^7$ . Приведены абсолютные величины потенциалов; считать потенциалы ионов аддитивными. (Ответ:  $\zeta = 0.066$  В)

6. Какие из перечисленных ниже электролитов будут индифферентными, а какие — неиндифферентными по отношению к отрицательному золю  $\text{AgCl}$ , полученному из  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{KCl}$ :  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ?
7. Как будет влиять на строение двойного электрического слоя частиц золя из пункта 6 добавление: а) раствора  $\text{NaCl}$ ; б) раствора  $\text{AgNO}_3$ ? Для случая (а) изобразите графически зависимость электрокинетического, а для случая (б) электротермодинамического потенциалов частиц от концентрации добавляемых электролитов. Какое явление может произойти в случае (б) при введении большого количества  $\text{AgNO}_3$ ?

## 5. УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. КОАГУЛЯЦИЯ. ПЕПТИЗАЦИЯ. КОЛЛОИДНАЯ ЗАЩИТА

Проблема устойчивости дисперсных систем является важнейшей в коллоидной химии. Устойчивость дисперсных систем имеет значение для многих процессов, протекающих в природе и в живых организмах; изучение устойчивости дисперсных систем — основа изучения их свойств.

### 5.1. Устойчивость дисперсных систем

Под устойчивостью дисперсных систем понимают неизменность во времени их основных характеристик: дисперсности, межчастичных взаимодействий и равномерности распределения частиц дисперсной фазы по всему объему системы.

По предложению Пескова устойчивость дисперсных систем подразделяют на два вида: седиментационную и агрегативную.

|| *Седиментационная устойчивость* — это устойчивость против оседания частиц дисперсной фазы.

Седиментационная устойчивость характеризует способность системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по всему объему дисперсионной среды.

На каждую частицу дисперсной фазы действуют две силы: сила тяжести

$$F_g = mg = V\rho g,$$

где  $m$ ,  $V$  и  $\rho$  — масса, объем и плотность частицы;  $g$  — ускорение свободного падения; и сила Архимеда

$$F_A = V\rho_0 g,$$

где  $\rho_0$  — плотность дисперсионной среды;  $V$  — объем среды, вытесняемый частицей. Эти силы постоянны и направлены в разные стороны, их равнодействующая равна разности силы тяжести и силы Архимеда, она называется силой седиментации

$$F_{\text{сед}} = F_g - F_A = V(\rho - \rho_0)g.$$

Под действием силы седиментации частицы начинают оседать, возникает так называемый *седиментационный поток*, при этом концентрация частиц уменьшается с увеличением высоты. Возрастание концентрации в направлении сверху вниз вызывает диффузию, встречную седиментационному потоку (снизу вверх), или *диффузионный поток*. Если седиментационный поток компенсирован диффузионным, то устанавливается *седиментационное равновесие* и разделение фаз не происходит. Это характерно для систем с частицами, способными участвовать в броуновском движении, размерами  $10^{-5} - 10^{-7}$  см. Такие системы являются седиментационно устойчивыми.

Если же частицы дисперсной фазы станут более крупными (допустим в результате объединения), они уже не могут участвовать в броуновском движении, и седиментационный поток будет больше диффузионного. Тогда система станет седиментационно неустойчивой, что приведет к разделению фаз.

|| *Агрегативная устойчивость* — это устойчивость частиц дисперсной фазы к агрегации, устойчивость к их объединению.

Агрегативная устойчивость характеризует способность дисперсной системы сохранять размеры и индивидуальность частиц, т. е. их дисперсность.

Агрегативно устойчивыми являются лиофильные системы, например, растворы белков. Леофобные же системы агрегативно неустойчивы. К ним относятся гидрофобные золи, эмульсии, пены, суспензии, аэрозоли. Они могут существовать некоторое, иногда продолжительное время, но в конце концов эти системы разрушаются. Когда мы говорим об их устойчивости, то всегда имеем в виду *относительную устойчивость*, так как, обладая большой поверхностной энергией, леофобные дисперсные системы стремятся уменьшить ее за счет уменьшения поверхности, т. е. за счет агрегации (укрупнения) частиц дисперсной фазы.

Потеря коллоидными системами агрегативной устойчивости приводит к *коагуляции* дисперсной фазы.

|| *Коагуляция* — процесс *слипания* частиц, образования более крупных агрегатов, в результате чего система теряет седиментационную устойчивость, происходит разделение фаз и дисперсная система разрушается.

В системах с жидкой дисперсной фазой процесс *слияния* частиц называется *коалесценцией*.

## 5.2. Основы теории устойчивости дисперсных систем

Наиболее широко признанной в настоящее время является теория ДЛФО. Ее разработали советские ученые Дерягин и Ландау в 1937 – 41 гг., а в 1945 – 46 гг. — независимо от них голландские ученые Фервей и Овербек, по первым буквам фамилий которых она и называется.

Чтобы получить представление о сущности этой теории, рассмотрим простейший случай взаимодействия двух близкорасположенных частиц золя — мицелл.

Поскольку ядра мицелл состоят из молекул, атомов, ионов, то между мицеллами действуют силы межмолекулярного притяжения (силы Ван-дер-Ваальса). Эти силы дальнего действия.

С другой стороны, мицеллы несут двойные электрические слои с одноименно заряженными противоионами, значит, между ними будут действовать силы электростатического отталкивания. Эти силы проявляются, когда приходят в соприкосновение двойные электрические слои.

Пусть две мицеллы сближаются в результате броуновского движения. На расстоянии  $> 100$  нм действуют силы притяжения, вызывающие сближение частиц. Когда расстояние между ними становится  $\sim 100$  нм, начинают проявляться силы электростатического отталкивания (100 нм — эффективная толщина взаимодействующих двойных электрических слоев). Если мицеллам удастся сблизиться, преодолев электростатический барьер, на расстояние 1 нм, опять будут действовать силы притяжения и частицы неизбежно слипнутся (рис. 5.1, а).

Изменение энергии взаимодействия частиц ( $U$ ) в зависимости от расстояния между ними описывается кривыми, которые изображены на рис. 5.1, (б).

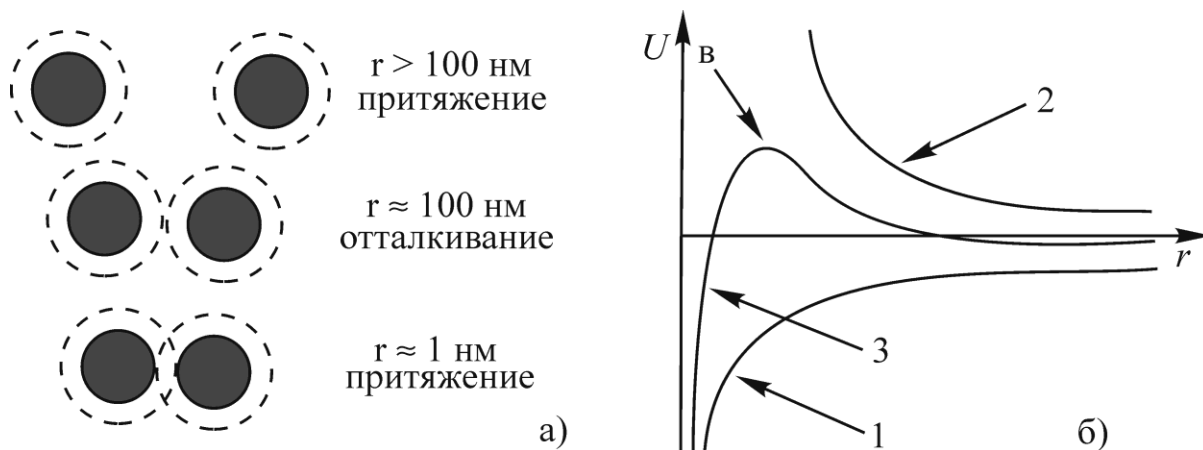


Рис. 5.1. а) изменение расстояния между мицеллами;  
 б) зависимость энергии межмолекулярного притяжения (1), энергии электростатического отталкивания (2) и суммарной энергии взаимодействия (3) частиц от расстояния (ось ординат — энергия взаимодействия, ось абсцисс — расстояние между частицами)

На рис. 5.1, б) кривая 1 отражает изменение энергии межмолекулярного притяжения. Расположение ее под осью абсцисс говорит о том, что при сближении частиц в отсутствие стабилизирующего фактора частицы неизбежно слипнутся (при слипании частиц энергия уменьшается).

Кривая 2 отражает изменение энергии отталкивания между ДЭС, поэтому она расположена над осью абсцисс (при сближении частиц энергия отталкивания увеличивается).

Кривая 3 — результирующая, полученная геометрическим суммированием ординат кривых 1 и 2. Эта кривая с энергетическим барьером (в), препятствующим сближению частиц.

**и** Таким образом, сущность теории ДЛФО заключается в следующем: агрегативная устойчивость в ультрамикрорегерогенных системах обеспечивается преобладанием сил электростатического отталкивания над силами межмолекулярного притяжения, действующими между частицами дисперсной фазы.

Теория ДЛФО подтвердилась многочисленными экспериментальными данными, на основании которых были развиты представления о факторах устойчивости дисперсных систем, вызывающих преобладание сил отталкивания над силами притяжения.

### 5.3. Факторы устойчивости дисперсных систем

Их можно разделить на две группы: термодинамические и кинетические.

#### 5.3.1. Термодинамические факторы устойчивости

Это факторы, которые снижают поверхностное натяжение на границе частица—дисперсионная среда и тем самым понижают поверхностную энергию системы.

*Электростатический фактор* заключается в уменьшении поверхностного натяжения при избирательной адсорбции ионов электролитов (вспомните уравнение Липпмана, раздел 4.2.2). При этом на поверхности частиц образуются двойные электрические слои с одноименно заряженными противоионами, что вызывает электростатическое отталкивание частиц.

*Адсорбционно-сольватный фактор* включает уменьшение поверхностного натяжения при взаимодействии частиц дисперсной фазы со средой либо за счет сольватации поверхности, либо за счет адсорбции неэлектролитов, либо за счет поверхностной электролитической диссоциации (характерно для золь оксидов металлов и кремния). Этот фактор вносит вклад и в снижение поверхностного натяжения, и в электростатическое отталкивание частиц. Кроме того, адсорбционно-сольватные слои препятствуют сближению частиц дисперсной фазы, так как для уменьшения толщины слоев должна быть совершена работа по десорбции молекул неэлектролитов или среды.

*Энтропийный фактор* действует в ультрамикрорегетерогенных системах, для частиц дисперсной фазы которых характерно броуновское движение. Сущность его состоит в стремлении частиц дисперсной фазы к равномерному распределению по объему системы под действием теплового движения. Равномерное распределение частиц отвечает максимуму энтропии, что приводит к уменьшению энергии Гиббса системы. Действие энтропийного фактора проявляется в том, что частицы дисперсной фазы находятся, по-возможности, на таких расстояниях друг от друга, на которых силы притяжения между ними не проявляются.

### **5.3.2. Кинетические факторы устойчивости**

Кинетические факторы связаны с гидродинамическими свойствами дисперсионной среды, с замедлением сближения частиц, вызванного замедлением вытекания и разрушения прослоек дисперсионной среды между частицами.

*Структурно-механический фактор* заключается в образовании на поверхности частиц упругих и прочных пленок из вводимых в систему ПАВ или ВМС. Образовавшиеся поверхностные пленки препятствуют сближению и слипанию частиц.

*Гидродинамический фактор* затрудняет сближение частиц дисперсной фазы вследствие увеличения вязкости и плотности прослоек среды между частицами.

Следует отметить, что подобное деление факторов устойчивости в некоторой степени условно. В реальных системах агрегативная устойчивость обеспечивается несколькими факторами одновременно, так как образование одних факторов сопровождается возникновением других. Например, структурно-механический фактор сопровождается электростатическим, если образующиеся поверхностные пленки ПАВ или ВМС являются электролитами.

Рассмотрение действия сразу нескольких факторов устойчивости привело к представлению о "расклинивающем давлении" (Дерягин).

### **5.4. Расклинивающее давление — суммарный фактор устойчивости дисперсных систем**

Расклинивающее давление возникает при сближении частиц, когда между ними остаются тонкие пленки дисперсионной среды. Его можно рассматривать как избыточное давление в тонкой пленке по сравнению с гидростатическим давлением в той фазе, из которой она образовалась, действующее со стороны прослойки на ограничивающие ее поверхности и стремящееся раздвинуть их. В соответствии с определением расклинивающее давление можно описать формулой  $\Pi = p - p_0$ , где  $\Pi$  — расклинивающее давление,  $p$  и  $p_0$  — давление в пленке и гидростатическое давление в окружающей пленку фазе.

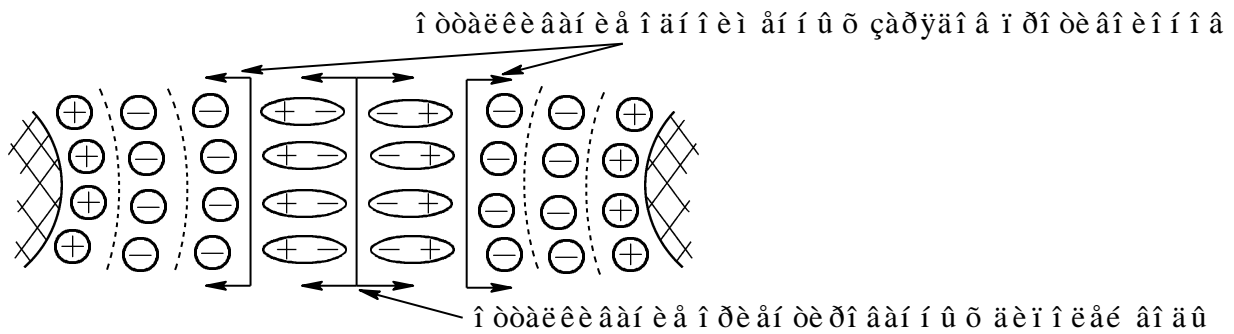


Рис. 5.2. Схема возникновения расклинивающего давления при сближении двух частиц

При уменьшении толщины пленки поверхностные слои, ограничивающие ее, начинают перекрываться, вследствие чего возникает давление, обусловленное взаимодействием сближающихся фаз и межфазных слоев (рис. 5.2).

При рассмотрении действия расклинивающего давления учитываются как силы отталкивания, так и силы притяжения, проявляющиеся между сближающимися поверхностями.

Силы притяжения определяют отрицательную составляющую расклинивающего давления, это силы притяжения между атомами и молекулами частиц, силы Ван-дер-Ваальса.

Силы отталкивания определяют положительную составляющую расклинивающего давления, они включают в себя: а) силы электростатического отталкивания, возникающие при перекрывании диффузных слоев частиц, а также взаимодействие диполей воды, ориентированных относительно ионов ДЭС, молекулы воды под действием электрического поля ионов дополнительно поляризуются и тоже электростатически отталкиваются; б) структурную составляющую, обусловленную тем, что под влиянием заряженных поверхностей частиц фазы происходит изменение структуры воды в слоях, прилегающих к этим поверхностям. Структурированные поверхностные слои приобретают упругие свойства, препятствующие дальнейшему утоньшению пленки.

Из всего, сказанного выше относительно агрегативной устойчивости коллоидных систем, следует важный вывод: устойчивость этих систем обеспечивается наличием в них помимо двух фаз еще и третьего компонента — электролита, ПАВ или ВМС. Все эти вещества называются *стабилизаторами*. В биологических системах стабилизаторами являются белки, полисахариды, соли желчных кислот и некоторые другие биологически активные вещества.

## 5.5. Коагуляция дисперсных систем

Коагуляция может быть вызвана старением дисперсных систем, изменением температуры, механическими воздействиями, действием света или ультразвука. Наиболее важной и в теоретическом и в практическом отношениях является коагуляция электролитами.

Как показали экспериментальные исследования, коагуляцию способны вызвать любые электролиты, в том числе и являющиеся стабилизаторами, существенно лишь, чтобы концентрация их была достаточной для снижения энергетического барьера, препятствующего сближению частиц.

### 5.5.1. Механизм электролитной коагуляции

Согласно теории ДЛФО, добавление электролита в дисперсную систему вызывает сжатие двойного электрического слоя у частиц, т. е. снижение



$\zeta$ -потенциала, при этом уменьшается расклинивающее давление, и частицы могут сблизиться на расстояние, на котором преобладают силы притяжения.

Сжатие двойного электрического слоя происходит как за счет нейтрализации  $\varphi$ -потенциала частиц в результате избирательной адсорбции ионов, противоположных по знаку потенциалопределяющим ионам ДЭС, так и благодаря ограничению диффузии противоионов в диффузный слой в связи с увеличением концентрации ионов, одинаковых по знаку с противоионами ДЭС (сжатие диффузного слоя до адсорбционного). По преобладанию того или иного механизма различают нейтрализационную и концентрационную коагуляцию.

**и** *Нейтрализационную коагуляцию*, как правило, вызывают электролиты с многозарядными ионами, обладающими большой адсорбционной способностью, а также неиндифферентные электролиты, нейтрализующие в результате избирательной адсорбции  $\varphi$ -потенциал частицы, а, следовательно, и  $\zeta$ -потенциал. Для того, чтобы вызвать нейтрализационную коагуляцию, требуются очень малые количества электролитов (рис. 5.3, а).

*Концентрационная коагуляция* вызывается индифферентными электролитами с однозарядными ионами и требует достаточно больших количеств электролита. В основе механизма концентрационной коагуляции лежит сжатие диффузного слоя до адсорбционного, приводящее к снижению  $\zeta$ -потенциала (рис. 5.3, б).

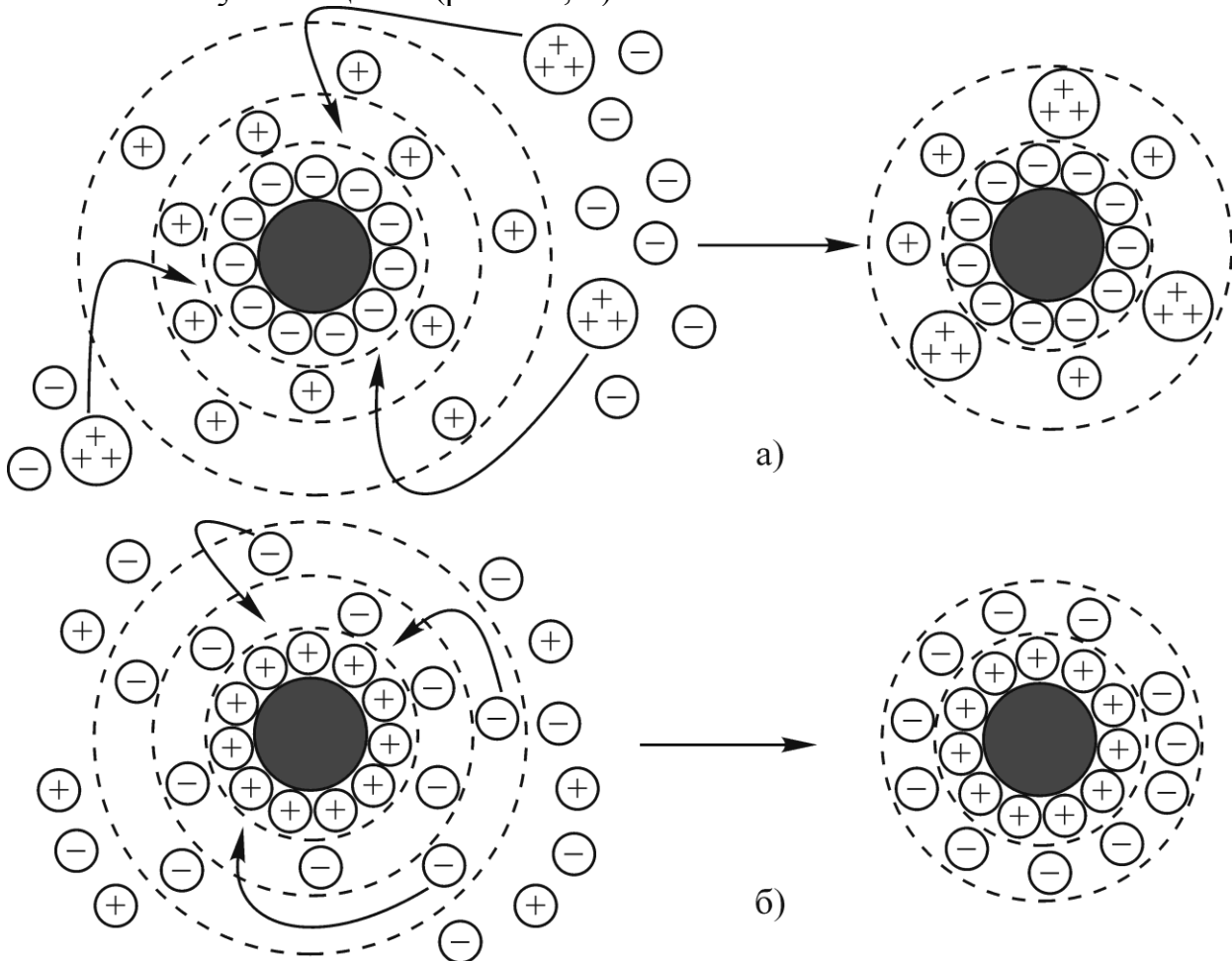


Рис. 5.3. Схема а) нейтрализационной коагуляции. Золь отрицательный, электролит  $\text{FeCl}_3$ , ион-коагулянт  $\text{Fe}_3^+$ , механизм: адсорбция  $\text{Fe}_3^+$ , снижение  $\varphi$ - и  $\zeta$ -потенциалов; б) концентрационной коагуляции. Золь положительный, электролит  $\text{KNO}_3$ , ион-коагулянт  $\text{NO}_3^-$ , механизм: сжатие диффузного слоя при увеличении концентрации электролита, снижение  $\zeta$ -потенциала

Изучение процесса коагуляции показало, что не все электролиты в одинаковой степени вызывают нарушение агрегативной устойчивости дисперсных систем и что коагулирующее действие оказывают только один из ионов электролита, вводимого в дисперсную систему.

Гарди определил, что коагулирующим действием в электролите обладают ионы, несущие заряд по знаку противоположный заряду гранулы: для дисперсных систем с отрицательно заряженными частицами коагулирующими ионами являются катионы, а для систем с положительными частицами — анионы.

Еще раньше Шульце установил, что коагулирующая способность ионов тем больше, чем больше заряд коагулирующего иона.

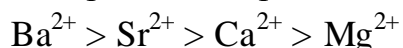
Указанные закономерности нашли свое отражение в *правиле Шульце—Гарди*.

Коагуляцию вызывают только те ионы, которые несут заряд противоположный заряду гранулы; коагулирующая способность ионов приблизительно пропорциональна шестой степени их заряда.

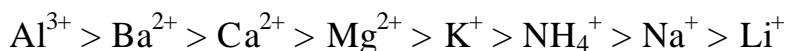
Фактически правило Шульце—Гарди выражает зависимость коагулирующей способности ионов электролитов от их природы, в частности, от величины их заряда. Однако, коагулирующая способность ионов с одинаковым зарядом тоже неодинакова и возрастает с увеличением радиуса ионов, т. е. с уменьшением гидратируемости их и, следовательно, с увеличением адсорбционной способности. Ионы с одинаковым зарядом по своему коагулирующему действию располагаются в лиотропные ряды.



Лиотропный ряд однозарядных катионов



Лиотропный ряд двухзарядных катионов



Лиотропный ряд катионов с разными зарядами



Лиотропный ряд однозарядных анионов

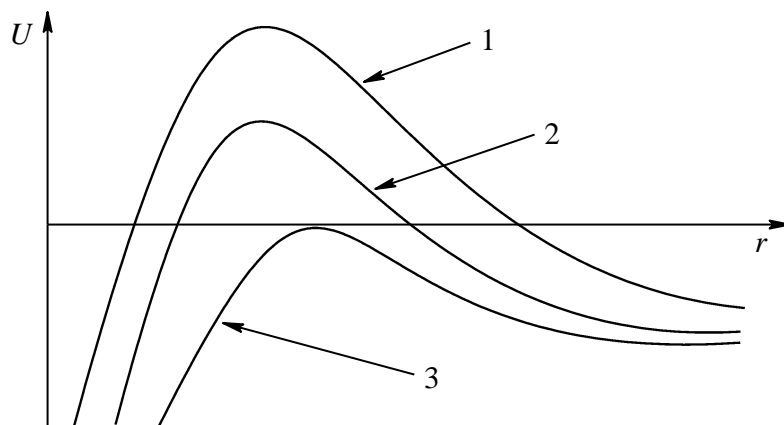


Рис. 5.4. Кривые, характеризующие изменение энергетического барьера взаимодействия частиц при введении в систему увеличивающихся количеств электролита — коагулянта (1 — агрегативно устойчивая система; 2 — частично астабилизированная система; 3 — система коагулирует)

Независимо от механизма коагуляции введение электролитов снижает энергетический барьер, но при небольших концентрациях электролита он остается

достаточно велик, и коагуляция частиц не происходит. Агрегация наступает при введении определенного для данной системы количества электролита, когда энергетический барьер или исчезает совсем, или уменьшается до такой величины, что перестает препятствовать сближению частиц (рис. 5.4).

### 5.5.2. Кинетика электролитной коагуляции

Кинетика коагуляции рассматривает качественную зависимость процесса коагуляции от концентрации электролита-коагулянта. Прежде, чем перейти к изучению этой качественной зависимости, необходимо определить количественную меру коагуляции. Ею служит скорость коагуляции, представляющая собой изменение концентрации частиц дисперсной фазы во времени.

Пусть в какой-то определенный момент времени в определенном объеме дисперсной системы число частиц первого порядка будет  $n_1$ . *Частица первого порядка* — это индивидуальная частица дисперсной фазы. Объединяясь, частицы первого порядка образуют *частицы второго порядка*, через некоторое время их будет  $n_2$ . Частицы первого и второго порядков дают при объединении *частицы третьего порядка*, их будет  $n_3$  и т. д. Схематически этот процесс отражен на рис. 5.5.

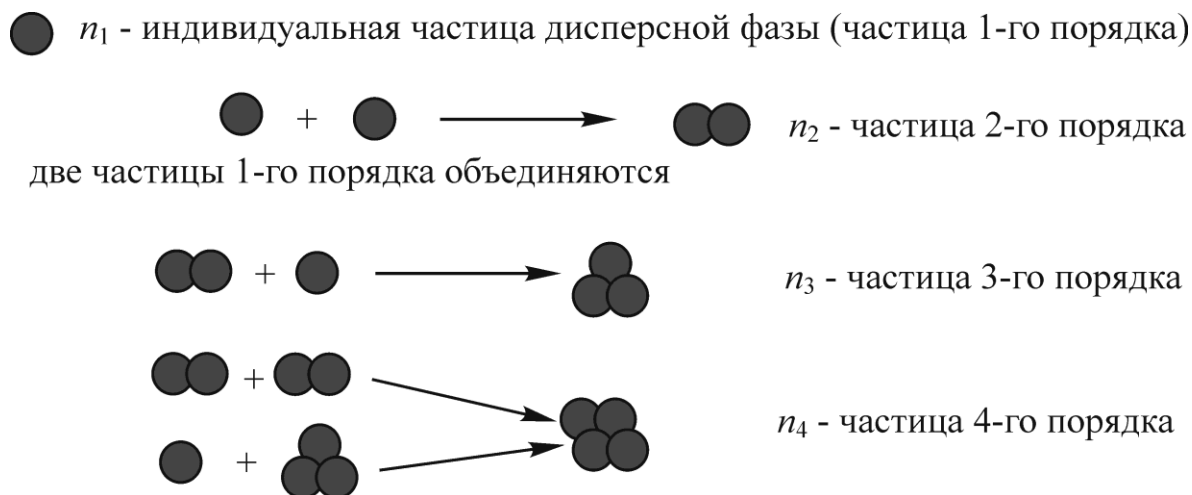


Рис. 5.5. Схема образования частиц разных порядков при коагуляции дисперсной системы

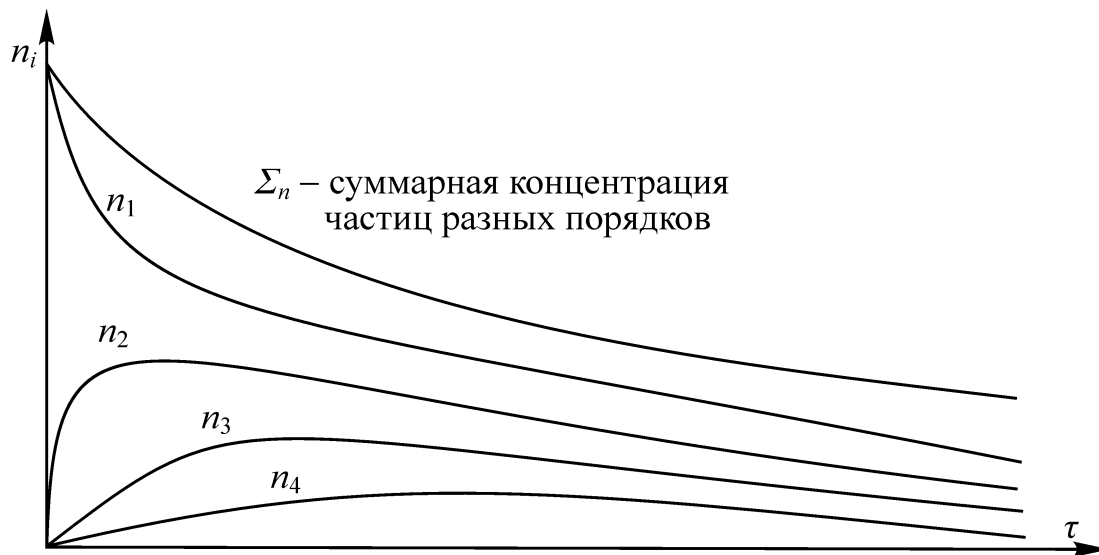


Рис. 5.6. Зависимость от времени концентраций частиц разных порядков  $n_i$  и суммарной концентрации частиц  $\Sigma_n$

Таким образом, в процессе коагуляции концентрация частиц первого порядка постоянно уменьшается из-за превращения их в частицы более высоких порядков. Концентрация частиц второго порядка сначала увеличивается, достигает максимального значения, а затем также уменьшается, то же самое происходит и с частицами третьего, четвертого и т. д. порядков. График изменения концентрации частиц разных порядков в коагулирующей системе в зависимости от времени представлен на рис. 5.6.

Так как каждый элементарный акт коагуляции — это объединение двух частиц порядков  $n_i$ , то формально ее можно рассматривать как бимолекулярную реакцию (вероятность тройных соударений мала). В таком случае скорость коагуляции должна быть прямо пропорциональна квадрату концентрации частиц:

$$-\frac{d\Sigma_n}{d\tau} = K(\Sigma_n)^2.$$

Это уравнение Смолуховского, где  $-\frac{d\Sigma_n}{d\tau}$  — скорость изменения концентрации частиц  $\Sigma_n$ ;  $\tau$  — время;  $K$  — константа, определяемая свойствами дисперсионной среды и размерами частиц. Знак "—" перед производной означает, что с увеличением времени  $\tau$  концентрация частиц  $\Sigma_n$  уменьшается. Кинетическая кривая зависимости скорости коагуляции от концентрации электролита-коагулянта имеет следующий вид (рис. 5.7).

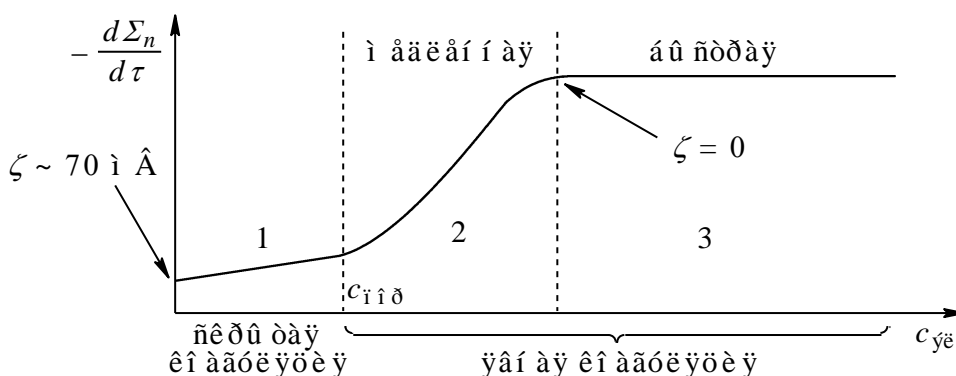


Рис. 5.7. Кривая кинетики электролитной коагуляции

Как видно из рис. 5.7, на кинетической кривой можно четко выделить три области.

1. *Область скрытой коагуляции* — электролита еще мало, чтобы снизить энергетический барьер до уровня, при котором частицы при соударении слипаются друг с другом ( $\zeta$ -потенциал еще достаточно велик, расклинивающее давление большое). Признаки коагуляции, если она и началась, еще незаметны, это область агрегативно устойчивой дисперсной системы.
2. *Область медленной коагуляции* — электролита уже достаточно для снижения энергетического барьера и обеспечения начала коагуляции ( $\zeta$ -потенциал снизился до критического значения (25 – 40 мВ), расклинивающее давление уменьшилось), добавление каждой новой порции электролита повышает скорость коагуляции, число эффективных соударений частиц увеличивается, но еще не все они оканчиваются слипанием частиц. Это область астабилизированной дисперсной системы. Здесь появляются и усиливаются *признаки коагуляции* — изменяется окраска, появляется муть, образуются хлопья, осадки.

3. *Область быстрой коагуляции* — электролита достаточно для того, чтобы энергетический барьер исчез полностью (расклинивающее давление исчезло,  $\zeta$ -потенциал стал равен нулю), все столкновения частиц сделались эффективными, скорость коагуляции достигла своего предела и перестала зависеть от дальнейшего добавления электролита. Система полностью утратила агрегативную устойчивость, происходит седиментация дисперсной фазы. Конечным итогом коагуляции является образование осадка.

Области медленной и быстрой коагуляции объединяют под названием *явной коагуляции*, при которой система претерпевает видимые изменения, указанные выше.

Минимальная концентрация электролита, при которой скрытая коагуляция переходит в явную, называется *порогом коагуляции* ( $c_{\text{пор}}$ ).

Он выражается в миллимоль на литр и определяется по формуле:

$$c_{\text{пор}} = \frac{c_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}}}{V_{\text{общ}}} \cdot 1000 \text{ (ммоль/л) ,}$$

где  $c_{\text{эл}}$  — концентрация электролита, моль/л;  $V_{\text{эл}}$  — наименьший объем раствора электролита, достаточный для коагуляции, мл;  $V_{\text{общ}}$  — объем коагулирующего золя + объем раствора электролита-коагулянта ( $V_{\text{эл}}$ ), мл.

Величина порога коагуляции зависит от природы электролита. Чем больше коагулирующая способность, тем меньшее количество электролита вызывает коагуляцию. Эта зависимость выражается очень простой формулой:

$$V_{\text{КС}} = 1/c_{\text{пор}},$$

где  $V_{\text{КС}}$  — коагулирующая способность электролита.

## 5.6. Особые случаи коагуляции

Процессы коагуляции имеют большое значение для биологических систем, поэтому рассмотрение особых случаев ее важно для понимания процессов, происходящих в организме.

### 5.6.1. Перезарядка зольей

Перезарядку могут вызвать электролиты с многозарядными катионами при добавлении их к отрицательно заряженным зольям.

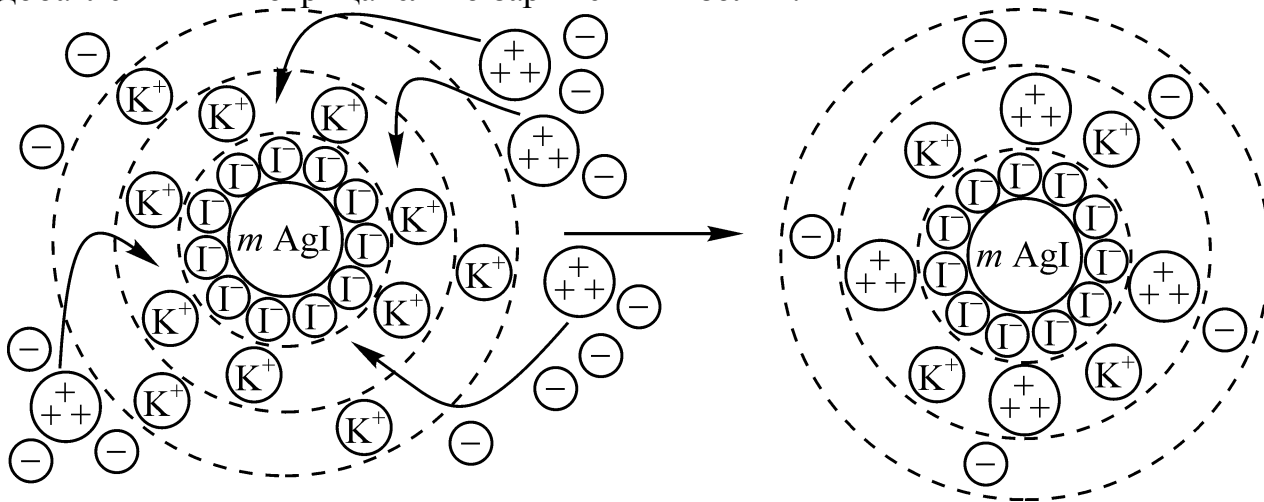


Рис. 5.8. Перезарядка отрицательного золя AgI при коагуляции многозарядными катионами

Многочarged катионы, например ионы  $Al^{3+}$  или  $Th^{4+}$ , могут втягиваться в адсорбционный слой как из-за сильных электрических взаимодействий, обусловленных их большим зарядом, так и из-за большой способности к адсорбции, связанной с их поляризуемостью. При этом ионы-коагулянты могут адсорбироваться в таком количестве, что не только нейтрализуют заряд гранулы, но и перезаряжают ее (рис. 5.8).

### 5.6.2. Чередование зон коагуляции

Этот случай коагуляции является следствием перезарядки золя. Он заключается в том, что при добавлении к отрицательному золю все возрастающих порций электролитов с многозарядными ионами, например,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Th^{4+}$  сначала наблюдается устойчивость, затем, в определенном интервале концентраций, коагуляция, далее снова устойчивость и, наконец, при избытке электролита опять коагуляция (рис. 5.9).

Явление чередования зон коагуляции становится понятным, если вспомнить об изменении строения ДЭС при коагуляции и перезарядке.

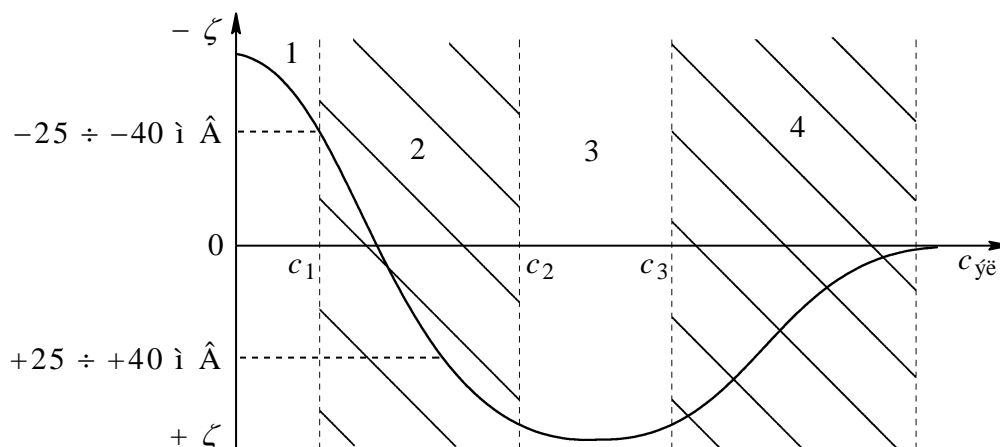


Рис. 5.9. Чередование зон коагуляции

1. Зона концентраций  $0 - c_1$  — зона агрегативно устойчивого состояния.
2. Зона концентраций  $c_1 - c_2$  — происходит сжатие ДЭС за счет адсорбции катионов, которые вызывают нейтрализационную коагуляцию; старый ДЭС (до  $\zeta = 0$ ) и новый ДЭС, возникший после перезарядки, не обеспечивают преобладания сил электростатического отталкивания частиц — система коагулирует.
3. Зона концентраций  $c_2 - c_3$  — после перезарядки частиц возник другой по знаку ДЭС, его заряд приобрел достаточную величину и обеспечивает агрегативную устойчивость системы.
4. Зона концентраций больших  $c_3$  — система вновь становится агрегативно неустойчивой: происходит сжатие ДЭС вследствие повышения концентрации ионов, одноименных с противоионами в новом ДЭС (т. е. анионами), наступает концентрационная коагуляция.

### 5.6.3. Действие смесей электролитов

При коагуляции дисперсных систем смесями электролитов возможны три следующих случая: аддитивность, антагонизм и синергизм (рис. 5.10).

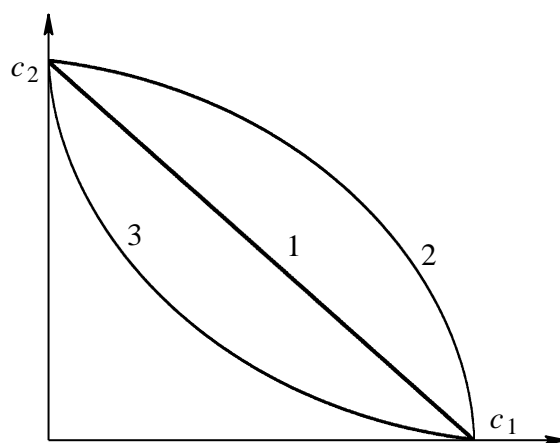


Рис. 5.10. Схема, поясняющая действие смеси электролитов:

1 — аддитивность; 2 — антагонизм; 3 — синергизм

**Аддитивность** — электролиты действуют как бы независимо друг от друга, их коагулирующее действие суммируется.

Наблюдается для электролитов сходных по коагулирующему действию.

**Антагонизм** — один из электролитов ослабляет действие другого и для коагуляции их необходимо больше, чем по правилу аддитивности.

Характерен для электролитов с большими различиями в коагулирующем действии.

**Синергизм** — электролиты как бы способствуют друг другу, и для коагуляции их требуется меньше, чем по правилу аддитивности.

Условия, при которых наблюдается синергизм, до сих пор не сформулированы.

#### 5.6.4. Взаимная коагуляция

Взаимная коагуляция наблюдается при смешивании разнородных дисперсных систем: или при введении в ультрамикроретерогенные системы грубых дисперсий (гетерокоагуляция), или при смешивании дисперсных систем с противоположно заряженными частицами.

Единой теории взаимной коагуляции, охватывающей все ее проявления, пока еще нет.

#### 5.7. Пептизация

**Пептизацией** называется переход осадков, полученных при коагуляции дисперсных систем, в золи.

В осадках частицы дисперсной фазы разделены прослойками дисперсионной среды. Их непосредственному соприкосновению мешают либо сжатые двойные электрические слои, либо сольватные оболочки на поверхности частиц. Они обеспечивают отталкивание частиц на близких расстояниях, тогда как на более далеких расстояниях действуют силы межмолекулярного притяжения.

Пептизация может происходить при удалении коагулянтов промыванием осадка чистой дисперсионной средой (пептизация промыванием), а также при введении в осадок некоторых электролитов или ПАВ, называемых пептизаторами (адсорбционная пептизация).

*Пептизация промыванием осадка* происходит в том случае, когда на поверхности частиц в осадке есть двойные электрические слои, но они сжаты вследствие большой концентрации электролита-коагулянта. При промывании такого осадка водой концентрация электролита в нем уменьшается, двойные электрические слои увеличивают свою толщину, и частицы преодолевают силы межмолекулярного притяжения.

*Адсорбционная пептизация* происходит при добавлении в осадок электролита, который, адсорбируясь на частицах, создает двойной электрический слой, в результате чего частицы электростатически отталкиваются. Аналогично пептизация происходит при добавлении в осадок ПАВ, создающих на поверхности частиц адсорбционные пленки, способствующие частицам преодолеть силы притяжения. К адсорбционной пептизации можно отнести и пептизацию, связанную с поверхностной диссоциацией — одним из путей возникновения ДЭС. В этом случае пептизатор способствует процессу диссоциации с поверхности, благодаря образованию растворимых соединений на поверхности частиц, например, при добавлении кислоты или щелочи к осадку амфотерного гидроксида алюминия.

В результате описываемых процессов частицы осадков становятся свободными и под влиянием теплового движения распределяются по всему объему жидкости — система становится свободнодисперсной. Таким образом, пептизация является процессом обратным коагуляции.

Пептизировать можно только свежие осадки, представляющие собой рыхлые структуры. Однако и свежеполученные осадки при пептизации переходят в свободнодисперсное состояние не полностью. Количество пептизированной части осадка зависит от соотношения между количеством осадка и концентрацией пептизатора. Максимальное количество осадка, перешедшего в золь, соответствует некоторой средней концентрации пептизатора. Повышение концентрации пептизатора-электролита выше этой средней концентрации вызывает сжатие ДЭС и уменьшает расстояние, на котором действуют силы электростатического отталкивания. В результате эффект пептизации уменьшается. В неполноте пептизации проявляется одно из характерных свойств дисперсных систем — их неполная воспроизводимость.

## **5.8. Коллоидная защита**

Коллоидные дисперсные системы чувствительны к действию электролитов, однако при введении в них некоторых количеств высокомолекулярных соединений или коллоидных ПАВ\* их устойчивость значительно повышается. Это явление называется *коллоидной защитой*.

Незащищенные дисперсные системы не переносят высокую температуру и не выдерживают удаление дисперсионной среды. Защищенные системы можно упарить досуха, а затем снова перевести в коллоидное состояние добавлением растворителя; они не подчиняются правилу Шульце—Гарди и ведут себя как растворы защищающего вещества, т. е. приобретают свойства лиофильных дисперсных систем.

---

\* О коллоидных ПАВ см. раздел 7.1.



### 5.8.1. Механизм коллоидной защиты

Макромолекулы ВМС адсорбируются на частицах дисперсной фазы, снижают поверхностное натяжение и образуют вместе со своими гидратными оболочками плотные поверхностные слои — возникают адсорбционно-сольватный и мощный структурно-механический факторы, предохраняющие частицы от непосредственного соприкосновения. Кроме того, если ВМС имеют ионогенные группы, то они за счет диссоциации этих групп увеличивают и заряд частиц — структурно-механический фактор дополняется усиленным электростатическим (рис. 5.11, а).

Исследования, проведенные с помощью электронного микроскопа, показали, что в случае нитевидных молекул ВМС одна макромолекула адсорбционно взаимодействует с несколькими частицами. При этом частицы связываются в агрегаты в виде структурных сеток, лишаются возможности сближаться друг с другом и коагулировать (рис. 5.11, б).

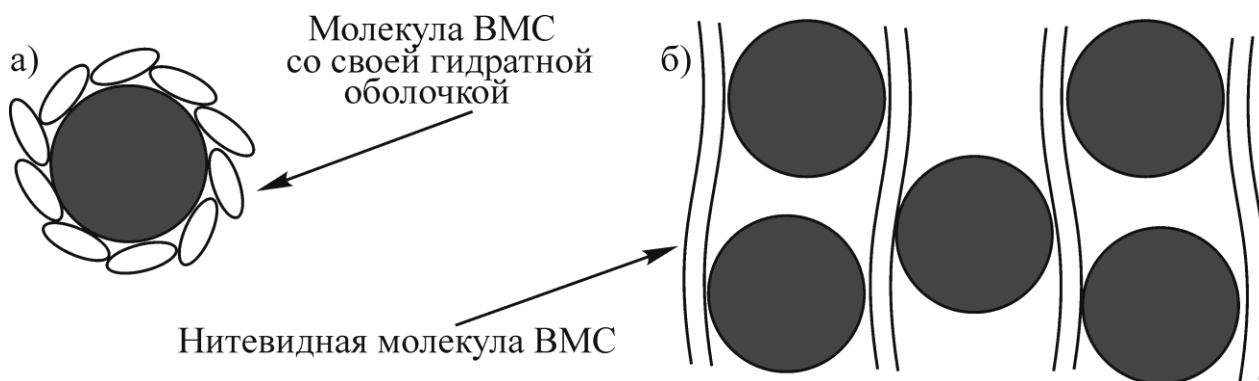


Рис. 5.11. Схемы защитного действия ВМС

Защитным действием обладают белки, полисахариды, мыла.

Защитная способность ВМС или ПАВ относительно выбранного золя характеризуется защитным числом.

**Защитное число ( $S$ )** — это масса сухого защищающего вещества в миллиграммах, которую необходимо добавить к 10 мл золя, чтобы защитить его от коагуляции 1 мл раствора электролита определенной концентрации.

Защитное число ( $S$ ) вычисляют по формуле:

$$S = c_{зв} \cdot V_{зв},$$

где  $c_{зв}$  — концентрация раствора защитного вещества, мг/мл;  $V_{зв}$  — объем раствора защитного вещества, необходимого для предотвращения коагуляции, мл.

В организме защитными веществами являются белки крови, полисахариды, желчные кислоты и другие биологически активные вещества. Уменьшение содержания этих веществ в биологических жидкостях вызывает различные патологические состояния (см. раздел 5.9.4). Защитные вещества активно участвуют в функционировании различных систем организма, так, способность крови удерживать в растворенном состоянии большое количество газов (кислорода и  $\text{CO}_2$ ) обусловлена защитным действием белков. Белки обволакивают микропузырьки этих газов и предохраняют их от слипания, препятствуя тем самым газовой эмболии сосудов.

Большое значение защитное действие белков имеет в фармакологии. Например, при изготовлении фармакологических бактерицидных препаратов колларгола и протаргола используется коллоидная защита. Эти препараты представляют собой концентрированные золи металлического серебра, защищенные от коагуляции добавкой декстринов и белковых веществ. Введение в организм лекарственного препарата в коллоидной форме, во-первых, локализует его действие, во-вторых, позволяет ему действовать на больной орган сравнительно продолжительное время, так как вещество выводится из организма гораздо медленнее, чем если бы оно было введено в виде истинного раствора. Интересно отметить, что бактерицидное действие колларгола и протаргола не экранируется белковой оболочкой, а распространяется на водную среду, окружающую частицы зольей.



### 5.8.2. Астабилизация (сенсibilизация) зольей

В некоторых случаях прибавление весьма малых количеств ВМС к гидрофобному золю приводит не к повышению устойчивости, а к прямо противоположному результату — устойчивость зольей резко падает. Согласно теории Пескова и Ландау астабилизация происходит тогда, когда защищающий полимер добавляют в количествах ниже его защитного числа. Астабилизация наступает из-за того, что молекул ВМС не хватает на покрытие всей поверхности частиц золя, но зато их достаточно для того, чтобы путем адсорбции отнять у последних стабилизирующие ионы. Особенно легко осуществляется астабилизация, когда золь и ВМС заряжены противоположно.

Другое название этого явления — *сенсibilизация* (очувствление) — означает, что золь в рассматриваемом случае становится более чувствительным к коагулирующему действию различных факторов.



## 5.9. Медико-биологическая значимость устойчивости коллоидных систем организма и ее оценки для некоторых систем организма

### 5.9.1. Система кровообращения

За последние годы в медицинской практике наблюдается увеличение частоты случаев тромбозов и эмболий, являющихся следствием коагуляции крови в кровеносных сосудах. Это связано со многими причинами: дефицитом антитромбина III (плазменного  $\alpha$ -глобулина) или недостаточным уровнем в крови физиологического антикоагулянта — гепарина, операциями на сердце и сосудах, длительным внутривенным введением антибиотиков, алкалоидов, стероидных гормонов и других лекарственных веществ, многие из которых являются коагулянтами крови. Особенно остро проблема тромбозов встает в реаниматологии.

Снижение устойчивости дисперсных систем крови приводит к рецидивирующим венозным и артериальным тромбозам, эмболиям в бассейне легочной артерии, центральной вены сетчатки глаза, инфарктам легких, миокарда, мозга, почек и других органов.

В основе коагуляции форменных элементов крови, в первую очередь тромбоцитов, лежат электростатические взаимодействия между стенкой кровеносного сосуда и плазмой крови. В норме интима (внутренняя поверхность сосудов) и форменные элементы крови несут двойные

электрические слои с отрицательным  $\zeta$ -потенциалом. При повреждении стенок сосудов, введении лекарственных средств, развитии атеросклероза или артериита может произойти перезарядка ДЭС интимы, вследствие чего наступает прилипание отрицательно заряженных тромбоцитов и отложение белка фибрина на измененной стенке сосуда — образуется пристеночный тромб. Аналогичным образом возникают и эритроцитные тромбы.

### **5.9.2. Желчный пузырь и печень**

При некоторых патологических состояниях уменьшается содержание веществ, стабилизирующих дисперсные системы, не только в крови, но и в других биологических жидкостях организма. Так, в результате уменьшения содержания в желчи солей желчных кислот (холатов) может развиваться желчно-каменная болезнь. В норме соотношение холаты : холестерин = 15 : 1, при заболевании = 6 : 1, вследствие чего в желчном пузыре или желчных протоках могут образоваться камни, состоящие из холестерина, билирубина и солей кальция. Последствиями ЖКБ являются: воспаление поджелудочной железы (панкреатит) и поражение печени (от увеличения ее до вторичного билиарного цирроза).

### **5.9.3. Мочевыделительная система**

Мочекаменная болезнь — результат нарушения метаболизма пуриновых оснований (повышение содержания в моче мочевой кислоты и ее солей — уратов) в сочетании с нарушением углеводного обмена (снижение содержания защитных веществ в моче — кислых мукополисахаридов и высокомолекулярных полисахаридов), приводит к образованию камней, состоящих из уратов, оксалатов, фосфатов, карбонатов, реже цистинатов, ксантиновых, белковых и холестериновых производных, зародышами которых являются уратные мицеллы. МКБ может проявляться в виде почечно-каменной болезни: отложения камней в почках (мочекаменный инфаркт почки), отложения мочевой кислоты и ее солей в канальцах почек (мочекаменные нефропатии). Последствия МКБ: подагра — отложения уратов натрия в различных органах и тканях, вызывающие воспалительные, а затем — деструктивно-склеротические изменения: острый подагрический артрит, перемежающаяся подагра, хроническая подагра; образование камней в мочевом пузыре и т. д.

### **5.9.4. Некоторые заболевания, вызванные уменьшением содержания защитных белков в крови и других биологических жидкостях**

Кальциноз — выпадение солей кальция из биологических жидкостей и отложение их в тканях. Одна из причин — снижение содержания защитных белков, в частности, при метаболическом кальцинозе (интерстициальный кальциноз, известковая подагра) — отложение солей кальция в коже, мышцах, нервах, сосудах, по ходу сухожилий, фасций и апоневрозов.

Холестеноз — отложение холестерина в стенках кровеносных сосудов (артериосклероз) или приводящее к образованию конкрементов (камней) и другим патологическим процессам.

Коллоидоплазия — нарушение равновесия коллоидных дисперсных систем в организме, сопровождающееся уменьшением дисперсности в результате агрегации коллоидных частиц, например, при анафилактическом шоке, вызываемом самыми разнообразными причинами, от укуса насекомых до введения подкожно лекарственных препаратов, напоминает по течению аллергическую реакцию немедленного типа.

### 5.9.5. Определение защитного числа белков в спинномозговой жидкости с целью диагностики некоторых заболеваний

Количественные оценки даже небольшого изменения содержания белков в этой биологической жидкости по различным методикам (коллоидные реакции Ланге, Таката—Ара) имеют большую диагностическую ценность, так как увеличение содержания белка в ликворе зависит от остроты патологического состояния и степени вовлечения в него мозговых оболочек. Например, у части больных гнойным менингитом не удастся обнаружить возбудителей менингита. Повышение защитного числа белков по сравнению с обычным примерно в 10 – 20 раз указывает на острую стадию заболевания. Значительное повышение концентрации белка (0.5 – 2.0 г/л) характерно для субарахноидальных кровоизлияний различной этиологии, а также поражений ткани головного мозга: энцефалита, полиомиелита, сифилиса центральной нервной системы, опухоли мозга, туберкулезного и сифилитического менингита.



### 5.10. Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы

#### Вариант 1

- Схематично изобразите (в виде графика в осях "расстояние — энергия") изменение энергии взаимодействия коллоидных частиц при сближении их:  
а) в агрегативно устойчивом золе и б) в агрегативно неустойчивом золе.
- Золи являются седиментационно устойчивыми системами, а суспензии — нет. Объясните причину такого различия в устойчивости к оседанию частиц в этих дисперсных системах.
- На основании сходства бериллия с алюминием полагали, что валентность бериллия равна трем. Пользуясь данными о пороговых концентрациях электролитов, вызывающих коагуляцию отрицательного золя  $As_2S_3$  и правилом Шульце—Гарди, решите вопрос о валентности бериллия.  
Электролиты:     $LiCl$      $KCl$      $BeCl_x$      $CaCl_2$      $AlCl_3$   
 $c_{пор}$  (ммоль/л):    71.5    69.1    0.936    0.905    0.013
- Порог коагуляции отрицательного золя  $BaSO_4$  при действии  $NaNO_3$  равен 4.9 ммоль/л. Определите для этого золя пороги коагуляции ( $c_{пор}$ ), вызываемой следующими электролитами:  $KCl$ ,  $MgBr_2$  и  $(CH_3COO)_3Al$ .  
(Ответ:  $c_{пор KCl} \approx 4.9$  ммоль/л;  $c_{пор MgBr_2} \approx 0.0765$  ммоль/л;  $c_{пор Al(CH_3COO)_3} \approx 0.002$  ммоль/л)
- Два золя  $AgI$  получены смешиванием растворов с равными концентрациями: один — 16 мл раствора  $AgNO_3$  и 20 мл раствора  $KI$ , другой — 20 мл раствора  $AgNO_3$  и 16 мл раствора  $KI$ . Будут ли наблюдаться какие-либо явления при смешивании полученных золь?
- Золь  $Fe(OH)_3$  скоагулировал при действии  $NaCl$ . Что произойдет с образовавшимся при коагуляции осадком: а) при промывании чистой водой; б) при добавлении раствора  $FeCl_3$ ; в) при добавлении раствора олеата натрия? Можно ли способом (б) перевести весь осадок в свобододисперсное состояние?

7. Для защиты 80 мл золя серебра в препарате колларгол от коагуляции его при действии 8 мл 10%-го раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  требуется добавить 4 мл 0.5%-го раствора желатина. Определите защитное число для этого золя ( $S$ ), приняв плотность раствора желатина равной 1 г/мл и рассчитывая его концентрацию в мг/мл. (Ответ:  $S = 2.5$  мг)
8. В норме интима кровеносных сосудов и форменные элементы крови несут двойные электрические слои с отрицательным  $\zeta$ -потенциалом. В результате оперативного вмешательства или длительного внутривенного введения лекарственных препаратов иногда происходит перезарядка ДЭС интимы. Какие патологические состояния могут быть следствием этого процесса?

## Вариант 2

1. Между частицами дисперсной фазы в зольях действуют силы межмолекулярного притяжения (силы Ван-дер-Ваальса) и электростатического отталкивания (силы Кулона). Какие из них преобладают: а) в агрегативно устойчивом золе и б) в агрегативно неустойчивом золе?
2. Частицы зольей под действием силы тяжести оседают (седиментируют), однако золи не теряют седиментационной устойчивости. Чем это можно объяснить? Каковы условия сохранения седиментационной устойчивости зольей?
3. Как будет изменяться  $\zeta$ -потенциал и расклинивающее давление в положительном золе  $\text{AgBr}$  при добавлении к нему раствора  $\text{AgNO}_3$ ?
4. Положительный золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и отрицательный золь  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  коагулировали порознь при действии растворов с равной молярной концентрацией эквивалентов следующих солей:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Какого раствора потребовалось для коагуляции каждого из зольей наибольшее и наименьшее количество?
5. Чтобы вызвать коагуляцию 10 мл золя  $\text{As}_2\text{S}_3$  потребовалось в каждом отдельном случае добавить 0.25 мл 2 М раствора  $\text{NaBr}$ , 1.3 мл 0.0005 М раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и 2.76 мл 0.00005 М раствора  $\text{AlCl}_3$ . Определите знак заряда частиц золя и вычислите порог коагуляции ( $c_{\text{пор}}$ ) каждого электролита.  
(Ответ:  $c_{\text{пор NaBr}} \approx 48.78$  ммоль/л;  $c_{\text{пор Ca(NO}_3)_2} \approx 0.575$  ммоль/л;  $c_{\text{пор AlCl}_3} \approx 0.0108$  ммоль/л)
6. Что произойдет со свежим рыхлым осадком  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ : а) при добавлении раствора  $\text{ZnCl}_2$ ; б) при добавлении раствора пальмитата натрия? Как называется это явление? Можно ли полностью перевести осадок в свободнодисперсное состояние способом (а)?
7. При диагностике гнойного менингита определяют защитное число ( $S$ ) белков спинномозговой жидкости. Определите это число, если известно, что для предотвращения коагуляции 20 мл золя  $\text{AgBr}$  при действии 2 мл 10%-го  $\text{NaNO}_3$  потребовалось добавить к этому золю 3 мл спинномозговой жидкости, содержащей 2 г белков в 1 л. (Ответ:  $S = 3$  мг)
8. К каким процессам и заболеваниям может привести уменьшение содержания защитных белков в плазме крови и в других биологических жидкостях, а также снижение уровня гепарина в крови?

### Вариант 3

1. Какие факторы устойчивости коллоидных дисперсных систем и каким образом обеспечивают агрегативную устойчивость этих систем? Приведите примеры веществ, которые могут быть стабилизаторами золей.
2. Два золя металлического золота получены разными методами. Размеры частиц в одном из них  $\sim 1.6 \cdot 10^{-7}$  см, а в другом  $\sim 2.8 \cdot 10^{-8}$  см. Какой из этих золей будет иметь бóльшую седиментационную устойчивость?
3. Как будет изменяться  $\zeta$ -потенциал и расклинивающее давление в золе  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  при увеличении концентрации частиц дисперсной фазы?
4. Золь  $\text{AgBr}$  получен реакцией обмена из 16 мл 0.005 М раствора  $\text{AgNO}_3$  и 40 мл 0.00025 М раствора  $\text{KBr}$ . Какого из растворов электролитов с одинаковой молярной концентрацией эквивалентов потребуется меньшее количество для коагуляции этого золя:  $\text{KNO}_3$  или  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ?
5. Чтобы вызвать коагуляцию 10 мл золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  потребовалось в каждом отдельном случае добавить 0.6 мл 2 М раствора  $\text{NaCl}$ , 1.1 мл 0.005 М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 1.35 мл 0.0003 М раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Определите знак заряда частиц золя и вычислите порог коагуляции ( $c_{\text{пор}}$ ) каждого электролита.  
(Ответ:  $c_{\text{пор NaCl}} \approx 113.2$  ммоль/л;  $c_{\text{пор Na}_2\text{SO}_4} \approx 0.495$  ммоль/л;  $c_{\text{пор K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]} \approx 0.03$  ммоль/л)
6. Ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  обладают примерно одинаковой, а ион  $\text{Al}^{3+}$  — значительно бóльшей адсорбционной способностью. Будет ли одинаковым коагулирующее действие смесей нитратов этих металлов, взятых попарно, при коагуляции ими отрицательного золя  $\text{AgI}$ ? Смесей каких электролитов понадобится меньше, и как называется это явление?
7. Для защиты 12.5 мл золя  $\text{As}_2\text{S}_3$  от коагуляции при действии 12.5 мл 10%-го раствора  $\text{NaCl}$  потребовалось добавить к золю 5 мл 0.5%-го раствора казеината натрия. Определите защитное число ( $S$ ) для этого золя, приняв плотность раствора казеината натрия равной 1 г/мл и рассчитывая его концентрацию в мг/мл.  
(Ответ:  $S = 2$  мг)
8. Нарушение метаболизма пуриновых оснований при некоторых заболеваниях приводит к повышению содержания труднорастворимых солей мочевой кислоты. К каким воспалительным и дистрофическим изменениям может в данной ситуации привести уменьшение количества защитных веществ в местах локализации этих солей в организме?

## 6. МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ И ГРУБОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

К микрогетерогенным и грубодисперсным системам относятся эмульсии, суспензии, порошки, пены и аэрозоли.

### 6.1. Эмульсии

|| Эмульсии — это дисперсные системы, состоящие из двух (или нескольких) жидких фаз.

Условие образования эмульсий — практически полная или частичная нерастворимость дисперсной фазы в среде.

Практический интерес и наибольшее распространение получили эмульсии, в которых одна из фаз — *вода*. В этих случаях другую фазу представляет органическая жидкость (например: бензол, хлороформ, растительные, минеральные масла), называемая в общем случае *маслом*. В зависимости от того, какая жидкость диспергирована, а какая является непрерывной фазой (дисперсионной средой), различают два вида эмульсий: *I-го типа* или *прямые* — "*масло в воде*" (м/в) и *II-го типа* или *обратные* — "*вода в масле*" (в/м). Тип эмульсии можно определить по свойствам дисперсионной среды. Например, прямые эмульсии смешиваются с водой или другими полярными жидкостями; при добавлении в них водорастворимого красителя окрашивается только дисперсионная среда; они имеют высокую электропроводность и плохо смачивают гидрофобные поверхности. Обратные эмульсии обладают противоположными свойствами.

По содержанию вещества дисперсной фазы эмульсии подразделяют на: *разбавленные*, с массовой долей фазы до 0.1%, *концентрированные* — до 74% и *высококонцентрированные* — больше 74%. Граница между последними классами определяется тем, что при массовой доле дисперсной фазы до 74% частицы эмульсий сохраняют сферическую форму. В высококонцентрированных эмульсиях частицы деформируются, что приводит к появлению новых свойств эмульсий.

Эмульсии седиментационно неустойчивы. Если фаза и среда отличаются по плотности, то возможны или оседание, или всплывание капелек дисперсной фазы, т. е. нарушение равномерности распределения дисперсной фазы в дисперсионной среде.

❶ Агрегативная неустойчивость эмульсий проявляется в самопроизвольном слиянии капель дисперсной фазы — *коалесценции*. Этот процесс приводит к разрушению эмульсии и разделению ее на два жидких слоя. Для оценки относительной устойчивости эмульсий выбирают либо время жизни отдельной капли в контакте с другими каплями, либо скорость расслоения эмульсий на фазы. Чаще пользуются второй характеристикой. Ее определяют, измеряя высоту (объем) отслоившейся фазы через определенный промежуток времени. Например, через 5 секунд высота столба отслоившейся фазы была 2.5 см, тогда скорость разделения фаз  $U = 0.5$  см/с.

Используя эту характеристику, можно определить "время жизни" ( $\tau$ ) эмульсии,

$$\tau = h / U,$$

где  $h$  — высота столба эмульсии. Допустим, высота столба эмульсии ( $h$ ) была 20 см. При скорости расслоения фаз  $U = 0.5$  см/с, "время жизни" эмульсии

$$\tau = 20 / 0.5 = 40 \text{ с.}$$

Достаточно высокой агрегативной устойчивостью обладают только разбавленные эмульсии, поскольку в них невелика вероятность столкновения капель дисперсной фазы. Также мала и поверхность раздела фаз, а следовательно, и поверхностная энергия.

Увеличение содержания дисперсной фазы приводит к увеличению поверхности раздела фаз и к резкому возрастанию поверхностной энергии, которую система стремится уменьшить за счет коалесценции капель. Особенно быстро коалесценция протекает в концентрированных и высококонцентрированных эмульсиях. Такие эмульсии могут быть агрегативно устойчивыми только в присутствии стабилизаторов: ПАВ, ВМС, порошков, которые или

снижают поверхностное натяжение на межфазной границе, или создают препятствие слиянию капель. По отношению к эмульсиям стабилизаторы называются *эмульгаторами*.

### 6.1.1. Стабилизация эмульсий поверхностно-активными веществами

При введении в эмульсии поверхностно-активных веществ возникают следующие факторы устойчивости: электростатический, адсорбционно-сольватный и структурно-механический.

Рассмотрим, например, что происходит при добавлении в прямую эмульсию некоторого количества ионогенного ПАВ — олеата натрия. Олеат натрия диссоциирует на олеат-анион и катион  $\text{Na}^+$ . Олеат-анион имеет дифильную структуру: его гидрофильная ионизированная карбоксильная группа хорошо взаимодействует с водой, а гидрофобный углеводородный радикал — с маслом. Олеат-ионы адсорбируются на поверхности капель масла таким образом, что отрицательно заряженные карбоксильные группы ориентированы в сторону полярной среды, а углеводородные радикалы — в сторону неполярной фазы — внутрь капель масла (рис. 6.1, а). За счет адсорбции поверхностно-активных анионов снижается межфазное поверхностное натяжение, полярные группы вместе с гидратирующими их молекулами воды создают на поверхности капель масла адсорбционно-сольватные слои — возникает *адсорбционно-сольватный фактор*. Отрицательно заряженные карбоксильные группы эмульгатора и катионы натрия образуют на поверхности капель масла двойной электрический слой с определенным  $\zeta$ -потенциалом — возникает *электростатический фактор*. В данном случае основным стабилизирующим фактором является именно электростатический. Олеат-ионы создают еще и *структурно-механический фактор*, так как за счет боковых гидрофобных взаимодействий они образуют на границе раздела фаз структурированные слои из углеводородных радикалов, обладающие прочностью и упругостью.

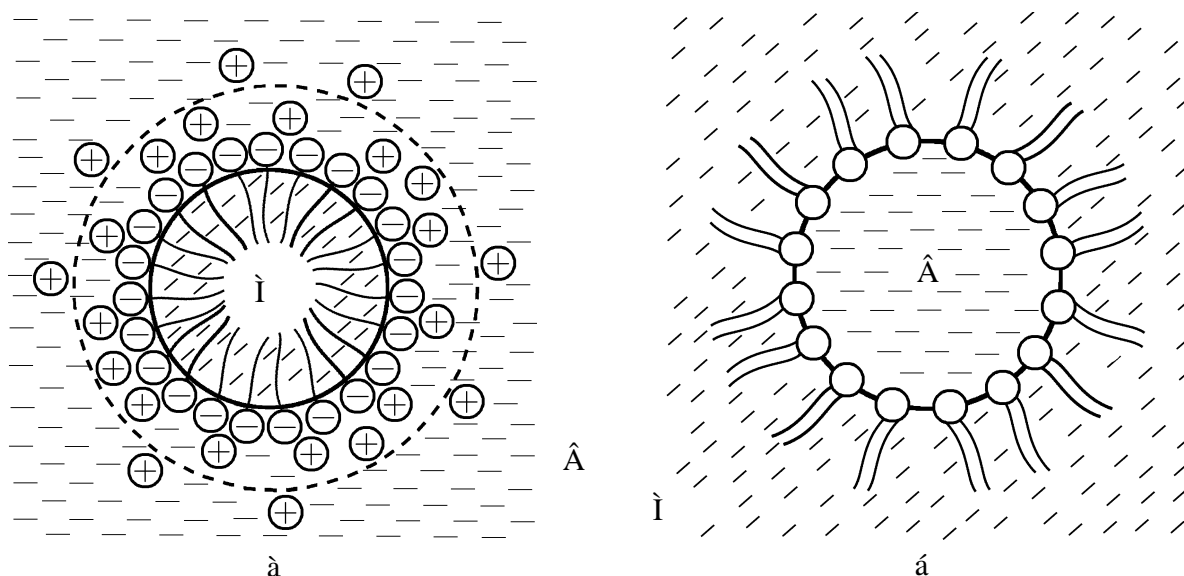


Рис. 6.1. Схемы стабилизации:

- а) эмульсии масла в воде олеатом натрия  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$  и
- б) эмульсии воды в масле олеатом кальция  $(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2\text{Ca}$

Растворимые в воде эмульгаторы, подобные олеату натрия, стабилизируют эмульсии масла в воде, т. е. прямые. Если же эмульгаторы лучше растворимы в



масле, например, соли высших жирных кислот и щелочноземельных металлов, то они будут стабилизировать обратные эмульсии. В этом случае недиссоциирующие молекулы стабилизаторов адсорбируются на поверхности капелек воды. Их полярные группы обращены в сторону воды, а гидрофобные неполярные углеводородные радикалы — в масло (рис. 6.1, б). На наружной поверхности капле образуются адсорбционно-сольватные слои, снижающие поверхностное натяжение (*адсорбционно-сольватный фактор*), и обладающие прочностью и упругостью (*структурно-механический фактор*). Однако, в этом случае основным является *энтропийный фактор*, так как сближение капле вызывает уменьшение числа свободных конформаций углеводородных радикалов, направленных в дисперсионную среду и участвующих в молекулярно-кинетическом движении. Это должно приводить к уменьшению энтропии, что невыгодно для системы. В результате действия энтропийного фактора капли эмульсии стремятся равномерно распределиться по всему объему дисперсной системы и вероятность коалесценции их уменьшается.

Таким образом, олеат натрия стабилизирует эмульсии М/В, а олеат кальция — эмульсии В/М. Оказывается, что вообще тип образующейся эмульсии определяется природой эмульгатора. Эмульгаторы, лучше растворяющиеся в воде (гидрофильные) дают прямые эмульсии, а лучше растворимые в масле (гидрофобные или *липофильные*, от греческого "липос" — жир) — обратные.

Такая характеристика стабилизирующей способности ПАВ весьма приближительна. Оценить ее более точно можно, используя в качестве характеристики стабилизирующей способности числа гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ).

### 6.1.2. Гидрофильно-липофильный баланс ПАВ

❶ *ГЛБ* — это величина, характеризующая соотношение гидрофильных и липофильных свойств полярной и неполярной частей молекулы ПАВ. Условно были выбраны значения ГЛБ для следующих веществ:

олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$ —	1
2-аминоэтанол-1 $HOCH_2CH_2NH_2$ —	12
олеат натрия $C_{17}H_{33}COONa$ —	18,

а экспериментально — определены *групповые числа ГЛБ* — условные числа, характеризующие взаимодействие с водой отдельных групп, составляющих молекулы ПАВ. Групповые числа полярных (гидрофильных) групп положительны, а неполярных (липофильных) — отрицательны.

Таблица 6.1. Групповые числа ГЛБ некоторых групп, входящих в состав ПАВ.

Гидрофильные группы	Число ГЛБ	Липофильные группы	Число ГЛБ
$-SO_3Na$	38.7	$-CH_2-$	-0.475
$-COOK$	21.1	$-CH_3$	-0.475
$-COONa$	19.1	$-CH=$	-0.475
$\geq N$ (трет. амин)	9.4	$-(CH_2-CH_2)-O-$	-0.15
$-COOH$	2.1		
$-OH$	1.9		
$-O-$	1.3		

Групповые числа ГЛБ применяют для вычисления ГЛБ ПАВ. При этом считают, что свойство ГЛБ является аддитивным, и ГЛБ ПАВ определяют как алгебраическую сумму групповых чисел по следующей формуле:

$$\text{ГЛБ}_{\text{ПАВ}} = 7 + \Sigma(\text{ГЛБ}_{\text{гидроф}}) + \Sigma(\text{ГЛБ}_{\text{липоф}})$$

Эмульгаторы с ГЛБ от 8 до 20 дают прямые эмульсии, с ГЛБ от 3 до 6 — обратные. При полной сбалансированности гидрофильности и липофильности эмульгатора (ГЛБ = 7) образуются *множественные эмульсии*, совмещающие типы В/М и М/В. ПАВ с ГЛБ меньшим 3 не являются эмульгаторами.

Несмотря на эмпирический характер метода подсчета ГЛБ, он дает очень полезные для практики указания на выбор оптимального эмульгатора. Например, необходимо определить, какого типа эмульсию будет стабилизировать олеат калия  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOK}$ . Применяя указанную формулу, находим:

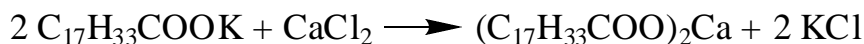
$$\text{ГЛБ} = 7 + 21.1 + (-0.475 \cdot 17) = 28.1 - 8.075 \approx 20.$$

Так как ГЛБ олеата калия 20, он будет стабилизировать эмульсии типа М/В.

### 6.1.3. Обращение фаз эмульсий

При определенных условиях можно превратить прямую эмульсию в обратную. Это явление называется *обращением фаз эмульсии*.

Обращение фаз может происходить при изменении характера эмульгатора, например, при химическом превращении. Так, если в эмульсию, стабилизированную олеатом калия, добавить хлорид кальция, то в результате обменной реакции



гидрофильный эмульгатор с ГЛБ = 20 превратится в гидрофобный с ГЛБ = 4.3. Вследствие этого произойдет обращение фаз — масло станет дисперсионной средой, а вода дисперсной фазой.

Идею обращения фаз используют в некоторых современных представлениях о биологических мембранах, как о твердофазных эмульсиях, изменяющих в процессе обмена веществ свой тип и проницаемых либо для водорастворимых веществ, либо для веществ, растворимых в липидах.

### 6.1.4. Стабилизация эмульсий ВМС и порошками

Особо сильным стабилизирующим действием по отношению к эмульсиям обладают высокомолекулярные соединения, например, белки. Адсорбируясь на поверхности капель дисперсной фазы, они образуют гидратированные и структурированные пленки и создают мощный структурно-механический фактор устойчивости.

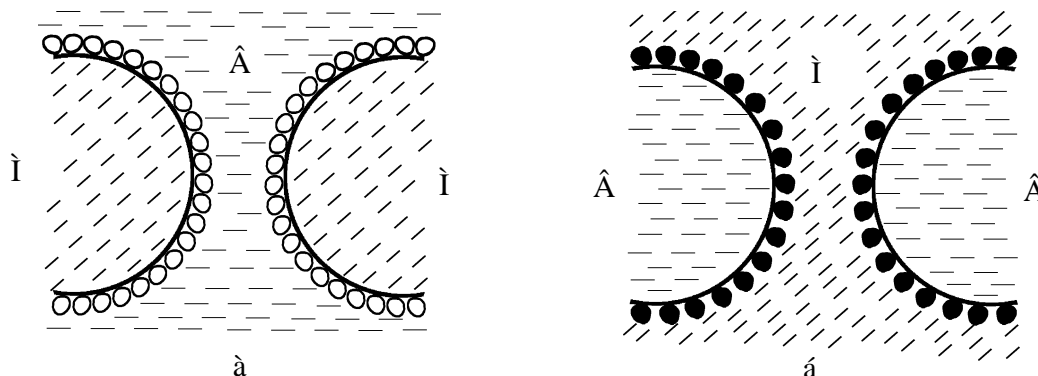


Рис. 6.2. Схемы стабилизации порошками: а) эмульсии М/В гидрофильным порошком и б) эмульсии В/М гидрофобным порошком

Механизм стабилизации эмульсий высокодисперсными порошками аналогичен механизму стабилизации ПАВ. Порошки с гидрофильными свойствами (глина, мел) стабилизируют прямые эмульсии (рис. 6.2, а). Гидрофобные порошки (сажа, гидрофобизированный силикагель) способны к стабилизации обратных эмульсий (рис. 6.2, б). Частицы порошка на поверхности капель эмульсии адсорбируются так, что большая часть их поверхности находится в дисперсионной среде. Они образуют прочную оболочку, препятствующую коалесценции капель эмульсии.

## 6.2. Пены

|| Пены — это высококонцентрированные дисперсные системы с газовой дисперсной фазой и жидкой или твердой дисперсионной средой.

В пене пузырьки газа плотно прижаты друг к другу и разделены пенными пленками. Их размеры могут значительно превышать размеры частиц эмульсий. Пены обладают очень большой полидисперсностью, поэтому для их характеристики используют такой показатель как средний диаметр пузырьков газа. Этот показатель называется *дисперсностью пены*.

Жидкие пены, как правило, нестабильны. Это связано с диффузией газа через жидкие пленки и с утоньшением и последующим разрывом пленок. Утоньшение пленок вызывается перетоком жидкости из тонких участков пленок в утолщенные, находящиеся в местах контактов нескольких пузырьков. Переток жидкости происходит под действием силы тяжести и капиллярного давления, большего в тонких участках. Этот процесс идет быстрее в верхних пузырьках, и поэтому разрушение пены начинается сверху.

Как и для всех дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой, для пен характерны кинетические и термодинамические факторы устойчивости.

ⓘ Кинетические факторы определяются гидродинамическими свойствами жидкости, например, вязкостью. Чем выше вязкость жидкости, тем медленнее она перетекает в утолщенные участки и тем дольше не происходит разрыв пенных пленок. Количественной характеристикой устойчивости пен является время, в течение которого объем пены уменьшается вдвое,  $(\tau_{1/2})$ . Эту величину называют *устойчивостью пены*. Например, если первоначальный объем пены ( $V$ ) был 120 мл, и скорость расслоения фаз ( $U$ ) равна 1 мл/с, то устойчивость будет равна

$$\tau_{1/2} = \frac{0.5V}{U} = \frac{60}{1} = 60 \text{ с} .$$

Для характеристики пен применяется и величина, называемая кратностью. *Кратность пены* — это отношение объема пены к объему жидкости, из которой она образовалась,  $(\beta)$ . Например, если из 20 мл раствора додецилсульфата натрия образовалась пена, занимающая вместе с 10 мл оставшейся жидкости объем 110 мл, то ее кратность будет равна

$$\beta = \frac{V_{\text{пены}}}{V_{\text{исходной жидкости}} - V_{\text{оставшейся жидкости}}} = \frac{110 - 10}{20 - 10} = 10 .$$

Агрегативную устойчивость пен обеспечивают стабилизаторы — ионогенные и неионогенные ПАВ, белки и другие ВМС. По отношению к пенам их называют *пенообразователями*. Стабилизаторы создают в пленках дисперсионной среды либо двойные электрические слои (ионогенные ПАВ),

либо адсорбционно-сольватные слои (неионогенные ПАВ, белки). Возникающие при этом электростатический и структурно-механический факторы устойчивости обеспечивают расклинивающее давление, препятствующее утоньшению пленок (рис. 6.3, б).

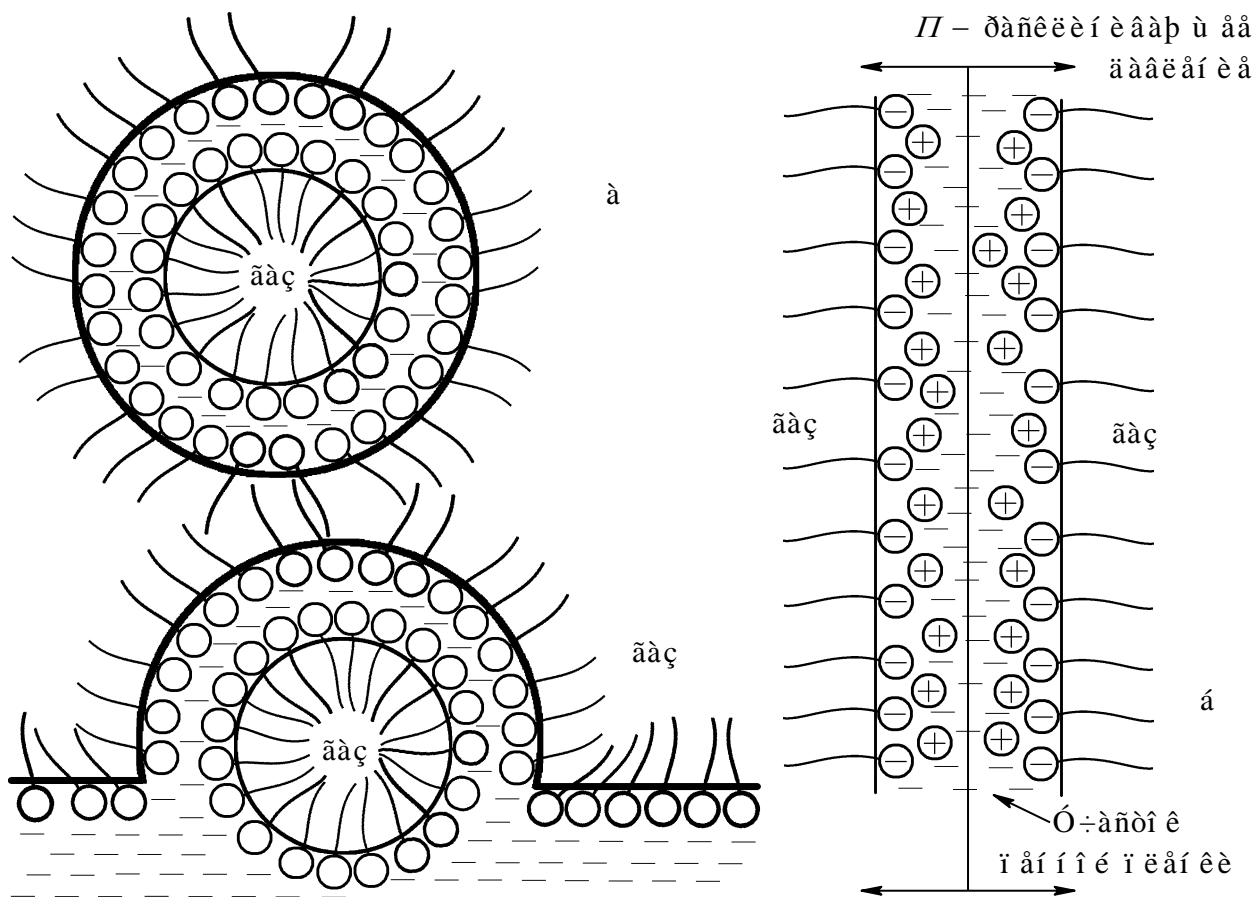


Рис. 6.3. Схема образования (а) и стабилизации пены, стабилизированной ионогенным ПАВ (б)

### 6.3. Аэрозоли

|| *Аэрозоли* — это дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой и жидкой (*туманы*) или твердой (*пыли, дымы*) дисперсной фазой.

Аэрозоли охватывают большой диапазон дисперсности — от  $10^{-2}$  до  $10^{-6}$  см, т. е. они могут существовать как в виде микрогетерогенных и грубодисперсных, так и в виде ультрамикрогетерогенных систем. Чаще это все же микрогетерогенные системы.

Аэрозоли характеризуются высокой седиментационной и агрегативной неустойчивостью. Это обусловлено малой плотностью газовой среды и слабым взаимодействием ее с дисперсной фазой. В аэрозолях не могут возникнуть термодинамические факторы устойчивости, так как газовая дисперсионная среда не в состоянии создать поверхностный слой, снижающий поверхностное натяжение, или образовать двойной электрический слой. Частицы аэрозолей могут адсорбировать некоторое количество ионов из газовой среды, приобретая при этом случайный электрический заряд, причем нередко частицы одного и того же золь оказываются заряжены противоположно.

Вследствие отсутствия стабилизирующих факторов и более интенсивного броуновского движения в газовой среде коагуляция частиц в аэрозолях наступает быстрее, чем в золях с жидкой дисперсионной средой. Коагуляции

способствует увеличению влажности среды в аэрозолях, так как пленки жидкости, образующиеся на частицах, стягивают столкнувшиеся частицы. В результате коагуляции частицы аэрозолей укрупняются, становятся массивнее и быстро оседают под действием силы тяжести.

#### **6.4. Разрушение эмульсий, пен и аэрозолей**

Методы разрушения эмульсий и пен (гашение пен) имеют много общего, так как связаны с устранением одинаковых факторов устойчивости этих систем. Эти методы подразделяют на химические и физические.

К химическим методам относятся добавление в эмульсии или пены минеральных кислот или солей многовалентных металлов, например, солей алюминия, при этом стабилизатор переводится в труднорастворимую форму и теряет способность стабилизировать эмульсии и пены. Можно вводить в эти системы поверхностно-активные вещества с поверхностной активностью большей, чем у стабилизаторов, но не обладающих способностью образовывать прочные поверхностные слои. К таким веществам относятся высшие спирты, органические кислоты, кремнийорганические и фосфорорганические соединения. Эмульгатор можно нейтрализовать другим эмульгатором, способствующим образованию эмульсий другого типа. Можно добавлять растворители (спирт, ацетон), которые растворяют пленки стабилизаторов и тем самым способствуют коалесценции капель или прорыву пенных пленок.

Физические методы разрушения эмульсий заключаются в повышении температуры, центрифугировании, фильтровании через пористые материалы, которые смачиваются дисперсионной средой, но не смачиваются веществом дисперсной фазы.

Из физических методов разрушения пен применяют механические (разбивание пены с помощью мешалок), термические (испарение жидкости из пенных пленок), акустические (действие ультразвуком).

Для разрушения аэрозолей и улавливания дисперсной фазы используют различные методы с применением специальных устройств, в частности, пылевых камер, электрофильтров. Наиболее эффективным и получившим широкое распространение является метод конденсации паров воды в среде аэрозоля. Частицы аэрозоля, выступая в качестве центров конденсации, укрупняются и коагулируют, что вызывает их оседание.

#### **6.5. Порошки и суспензии**

||| *Порошки* — их можно рассматривать как осажденные аэрозоли. Однако частицы в них могут быть и более крупными и достигать в диаметре до 1 – 2 мм.

В зависимости от размеров частиц для порошков приняты разные названия. Порошки с частицами от 0.2 до 0.002 см называют *песками*. Порошок с частицами от 2 до 20 мкм носит название *пыль*, а более мелкие порошки иногда называют *пудрой*.

Размеры частиц порошков, например в фармации, определяются их целевым назначением. Характерными свойствами порошков является текучесть (сыпучесть) и слеживаемость.

||| *Суспензии* — грубодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой.

Суспензии имеют ряд общих свойств с порошками, эти системы подобны по дисперсности. Если порошок поместить в жидкость и перемешать, то получится суспензия, а при высушивании суспензии она снова превращается в порошок.

В зависимости от дисперсности твердой фазы суспензии подразделяют на *грубые* (размер частиц более  $10^{-3}$  см) и *тонкие* (размер частиц от  $10^{-3}$  до  $10^{-5}$  см).

Суспензии характеризуются седиментационной неустойчивостью. По своим электрическим свойствам (возникновение ДЭС), агрегативной устойчивости и способности к электролитной коагуляции они имеют много общего с золями.



## **6.6. Биологическое и медицинское значение грубодисперсных и микрогетерогенных систем**

В жизни человека эмульсии занимают особое место. С первого дня своего существования человек получает жиры, являющиеся необходимой составной частью питания, в виде эмульсии — молока матери. Жиры нерастворимы в водной среде, составляющей основу жизнедеятельности организма, поэтому хорошо усваиваются только эмульгированные жиры — молоко, сметана, сливки, сливочное масло. Другие жиры, потребляемые с пищей (растительное масло, животные жиры), усваиваются только после перевода их в эмульгированное состояние.

Процесс превращения грубых дисперсий жиров, образовавшихся при пережевывании пищи, в высокодисперсные эмульсии происходит в двенадцатиперстной кишке. Кроме желчи, являющейся эмульгатором пищевых жиров, в двенадцатиперстную кишку выделяется секрет поджелудочной железы и кишечный сок, содержащие большое количество гидрокарбоната натрия. При взаимодействии его с кислой пищевой кашицей, поступающей из желудка (рН желудочного сока 0.9–1.1), выделяется углекислый газ, перемешивающий и диспергирующий пищевую кашицу. В результате этого начинается эмульгирование жиров. Соли желчных кислот адсорбируются на поверхности капель жира, стабилизируя образующуюся высокодисперсную жировую эмульсию. При эмульгировании резко увеличивается поверхность жиров, что облегчает взаимодействие их с ферментами и ускоряет гидролиз и всасывание.

Немалое значение для человека имеют и аэрозоли, особенно биологические, дисперсная фаза которых содержит биологически активный субстрат в виде патогенных микроорганизмов или их токсинов. Такие аэрозоли возникают при испарении жидких или высушивании и подъеме с пылью сухих экскрементов больных животных и человека. Они образуются и при выделении больными воздушно-капельным путем возбудителей инфекционных заболеваний или бацилл. Биологические аэрозоли, содержащие пыльцу или споры растений, могут вызывать аллергические заболевания.

Особую опасность для человека и окружающей среды представляют радиоактивные аэрозоли, образующиеся при ядерных взрывах, технологических или аварийных выбросах в атомной промышленности.



С образованием аэрозолей связаны многие профессиональные заболевания, такие как антракоз (у шахтеров), силикоз (у работников цементного и керамического производства), экзогенный гемосидероз (у сварщиков и металлургов) и ряд других.

Исходя из вышесказанного, было бы неверным полагать, что образование аэрозолей всегда негативное явление. Во многих случаях их получают специально, например, в аэрозольтерапии.

Определенное значение в медицинской практике имеют и пены. В частности, они образуются при травмах грудной клетки, сопровождающихся ранением легких. Воздух, выходящий из раненого легкого, вспенивает кровь, образующаяся пена закрывает операционное поле и мешает проведению операции.

Образование пены в легких всегда наблюдается при развитии отека легких, возникающего при левожелудочковой сердечной недостаточности, печеночной недостаточности, аллергическом шоке, травме черепа и других патологических состояниях. Пена вызывает обструкцию (закупорку) альвеол и бронхиол и острую дыхательную недостаточность.

Для гашения пены в легких используется или аэрозольная ингаляция или внутривенное введение 30%-го этилового спирта. Пену, образующуюся при травмах легких, в ходе операции разрушают механическим путем с помощью тампонов и электроотсоса.

## 6.7. Грубодисперсные и микрогетерогенные системы в фармакологии

Современная фармакологическая практика характеризуется многообразием лекарственных форм — удобными для применения и хранения состояниями лекарственных средств, обеспечивающих определенное лечебное действие.

К лекарственным формам относятся порошки (твердые формы), мази с содержанием порошкообразных веществ до 25% (мягкие формы), суспензии, эмульсии (жидкие формы) и аэрозоли (газообразные лекарственные формы).

Выбор той или иной лекарственной формы определяется многими факторами.

Агрегатное состояние лекарственной формы определяет скорость действия лекарства — жидкие лекарственные формы действуют быстрее, чем твердые, а газообразные — быстрее, чем жидкие.

Правильно подобранная лекарственная форма обеспечивает полноту действия лекарственного средства, а неудачная может уменьшить его. При этом большое значение имеют методы приготовления лекарственных форм, выбор основ, вспомогательных веществ. В одной и той же лекарственной форме можно получить действие лекарственного средства разной силы, а иногда и различного характера. Например, введение в лекарственную форму поверхностно-активных веществ способствует резкому повышению всасываемости, а, следовательно, и силы действия лекарственного средства.

Для введения лекарств через рот применяют прямые эмульсии, а при введении лекарственных препаратов через кожу — обратные эмульсии, поскольку кожа непроницаема для воды и растворенных в ней веществ.

Суспензии вводятся в организм путем инъекций (с нарушением целостности кожных покровов), аэрозоли — путем вдыхания, введением в различные полости организма или нанесением их на пораженные участки поверхности тела (аэрозольтерапия).

На слизистые оболочки лекарства наносятся в виде мазей, порошков. Сложные лекарственные препараты, состоящие, например, из антибиотиков, облепихового масла или рыбьего жира применяются в виде пен для лечения ожоговых и других раневых поверхностей. Применение пены в этом случае обеспечивает надежную защиту раневой поверхности, что позволяет проводить лечение открытым способом, обеспечивает наименьшую травматизацию тканей и сводит до минимума болевые ощущения.

В виде твердых пен используются гемостатические губки (твердые пены на основе белков крови, содержащие коагулянты), применяющиеся для остановки диффузных кровотечений, например, при разрывах печени.

Лекарственные пленки (двумерные дисперсные системы) широко применяются для лечения глазных заболеваний и для профилактики осложнений после операций на глазном яблоке. Применение их позволяет пролонгировать действие препарата и более точно дозировать лекарственные средства, а также отказаться от болезненных процедур, например, от инъекций под конъюнктиву глаза. Применение лекарственных пленок дает хороший эффект при лечении тонкокишечных свищей. Пленки в этом случае защищают окружающие свищ ткани от воздействия активных ферментов тонкокишечного содержимого, выделяющегося из свища, и способствуют заживлению мацерированных поверхностей.



## 6.8. Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы

### Вариант 1

1. Какие факторы стабилизации действуют при образовании эмульсии типа м/в в присутствии олеата натрия?
2. Какого типа эмульсия образуется при встряхивании смеси толуола с водой, если в эту смесь добавлен порошок сажи?
3. Укажите, какие из следующих веществ являются эмульгаторами в системе толуол—вода: хлорид кальция, стеарат натрия ( $C_{17}H_{35}COONa$ ), глюкоза, желчь, олеат кальция [ $(C_{17}H_{33}COO)_2Ca$ ].
4. Почему при стабилизации эмульсии олеатом натрия образуется эмульсия типа м/в, а при использовании в качестве стабилизатора олеата кальция — эмульсия типа в/м?
5. Укажите, какие из следующих веществ являются пенообразователями в системе вода—воздух: хлорид натрия, желатин, пальмитат натрия ( $C_{15}H_{31}COONa$ ), серная кислота, бензол, желчь, сахароза.
6. Что произойдет с эмульсией или пеной, стабилизированных ПАВ с ГЛБ равным 18 при добавлении в них спирта, минеральных кислот, при центрифугировании, действии ультразвуком или при нагревании?
7. Каким образом можно осуществить взаимные превращения следующих микрогетерогенных систем: аэрозоль  $\rightleftharpoons$  порошок  $\rightleftharpoons$  суспензия?



## Вариант 2

1. Какого типа эмульсия образуется при взбалтывании бензола в воде в присутствии олеата натрия? Изобразите строение частицы полученной эмульсии.
2. Какого типа эмульсия образуется при добавлении к эмульсии из п. 1 раствора  $\text{CaCl}_2$ ? Как называется это явление?
3. Высота столба эмульсии ( $h$ ) 45 см. Определите время жизни эмульсии ( $\tau$ ), если скорость отделения фазы ( $U$ ) 1.5 см/с. (Ответ:  $\tau = 30$  с)
4. Какого типа эмульсии стабилизируют пальмитат натрия и олеат кальция, если их числа ГЛБ равны 19 и 4.3, соответственно?
5. Лекарственный препарат представляет собой обратную эмульсию (В/М). Как Вы считаете: для наружного применения или для приема внутрь он предназначен?
6. Из 180 мл раствора белка образовалась пена, которая вместе с оставшейся жидкостью (40 мл) заняла объем 400 мл. Определите устойчивость пены ( $\tau_{1/2}$ ) и ее кратность ( $\beta$ ), если скорость отделения фазы равна 1.5 мл/с. (Ответ:  $\tau_{1/2} = 120$  с,  $\beta = 2.57$ )
7. Каким образом можно погасить пену, образовавшуюся в легких больного при развитии отека легких?

## Вариант 3

1. Какого типа эмульсия образуется в результате встряхивания растительного масла (триолеилглицерина) в присутствии водного раствора  $\text{NaOH}$ ? Изобразите строение частицы полученной эмульсии.
2. Какое явление будет наблюдаться при добавлении в эмульсию из п. 1 раствора  $\text{MgCl}_2$ ? Каково строение частицы образующейся при этом эмульсии?
3. Высота столба эмульсии ( $h$ ) 100 см. Определите время жизни эмульсии ( $\tau$ ), если скорость отделения фазы ( $U$ ) 2.5 см/с. (Ответ:  $\tau = 40$  с)
4. Какого типа эмульсии получатся, если использовать стабилизаторы-ПАВ с а) ГЛБ = 18, б) ГЛБ = 5, в) ГЛБ = 2.5?
5. Что произойдет с эмульсией, стабилизированной олеатом калия, если:  
а) в эмульсию добавить раствор сульфата алюминия;  
б) профильтровать эмульсию через фильтр смачиваемый водой, но не смачиваемый эмульгированным веществом?
6. Из 200 мл раствора белка образовалась пена, которая вместе с оставшейся жидкостью (50 мл) заняла объем 500 мл. Определите устойчивость пены ( $\tau_{1/2}$ ) и ее кратность ( $\beta$ ), если скорость отделения фазы равна 2 мл/с. (Ответ:  $\tau_{1/2} = 112.5$  с,  $\beta = 3$ )
7. Объясните, почему наиболее эффективным способом разрушения аэрозолей является конденсация паров воды в фазе аэрозоля?

## 7. КОЛЛОИДНЫЕ ПАВ. МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ КОЛЛОИДНЫХ ПАВ. СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МИЦЕЛЛЫ И МЕМБРАНЫ

### 7.1. Коллоидные ПАВ

Все поверхностно-активные вещества можно разделить на два класса — истинно растворимые и коллоидные.

*Истинно растворимые ПАВ* — дифильные органические соединения с небольшими углеводородными радикалами: низшие спирты, карбоновые кислоты и их соли, амины, фенолы.

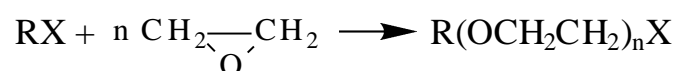
❶ *Коллоидные ПАВ* — длинноцепочечные дифильные органические соединения с числом атомов углерода в радикале от 10 до 20. По способности к диссоциации в воде коллоидные ПАВ подразделяют на ионогенные и неионогенные. В свою очередь ионогенные ПАВ делятся на анионные, катионные и амфолитные.

*Анионные* — диссоциируют с образованием поверхностно-активного аниона; это соли высших карбоновых кислот (мыла), например, олеат натрия  $C_{17}H_{33}COONa$ ; соли алкилсерных кислот  $C_nH_{2n+1}OSO_3M$ , где  $n = 10 - 20$ ,  $M = K, Na$ , например, додецилсульфат натрия  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ ; соли алкиларилсульфоновых кислот  $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3M$ , где  $n = 8 - 22$ ,  $M = K, Na$ , например, *n*-октилбензолсульфонат натрия  $C_8H_{17}C_6H_4SO_3Na$  и ряд других.

*Катионные* — диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного катиона; это соли первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов, например, октадециламмоний хлорид  $[C_{18}H_{37}NH_3]^+Cl^-$ ; соли алкилзамещенных аммониевых оснований, например, цетилпиридиний хлорид  $[C_{16}H_{33}N \text{ (цикл) } ]^+Cl^-$ .

*Амфолитные* — содержат две функциональные группы — одну кислотного, другую основного характера, например, карбоксильную и аминогруппу. В зависимости от pH среды амфолитные ПАВ обладают анионноактивными или катионноактивными свойствами.

*Неионогенные* — не диссоциируют в воде на ионы, например, оксиэтилированные спирты, амины, фенолы, аминспирты. Их получают присоединением оксида этилена к соответствующим исходным веществам по реакции:



В радикале R от 6 до 18 атомов углерода, число групп  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$  может меняться от нескольких единиц до сотен. Гидрофильной частью в этих ПАВ является полиоксиэтиленовая цепь.

### 7.2. Мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ

Коллоидные ПАВ обладают невысокой истинной растворимостью. Растворы, в которых они молекулярно диспергированы, могут иметь максимальную концентрацию от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  моль/л. Это следствие наличия у молекул ПАВ длинных углеводородных радикалов.

❶ Малая растворимость ПАВ влечет за собой ассоциацию их молекул, с ростом концентрации переходящую в мицеллообразование. Концентрация раствора ПАВ, при которой начинают образовываться мицеллы, называется *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ).

Изотермы поверхностного натяжения коллоидных ПАВ отличаются от изотерм истинно растворимых ПАВ более резким понижением поверхностного натяжения с увеличением концентрации и наличием излома на изотерме (рис. 7.1). Концентрация в точке излома соответствует критической концентрации мицеллообразования, выше которой в растворе самопроизвольно протекает процесс образования мицелл и истинный раствор переходит в ультрамикрорегетогенную систему — золь.

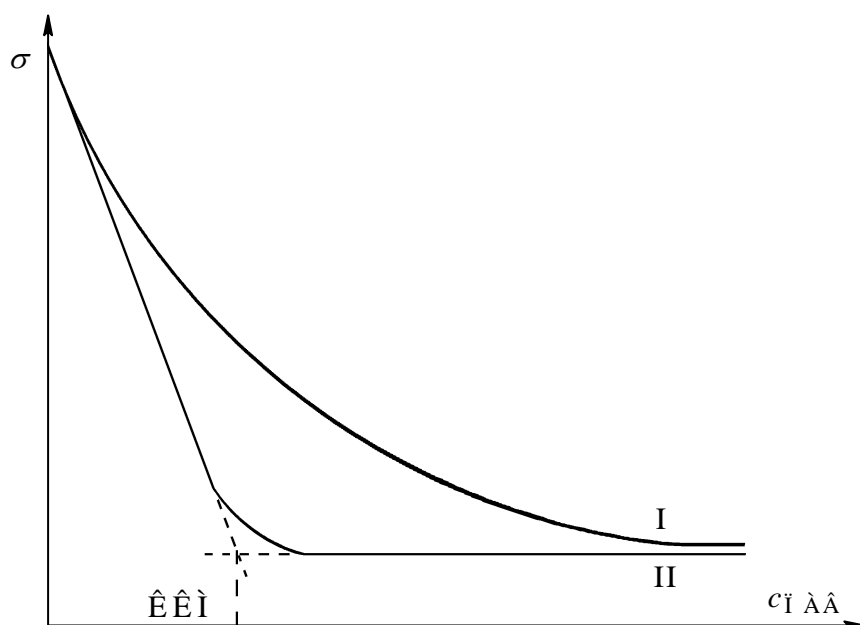


Рис. 7.1. Изотермы поверхностного натяжения: I — истинно растворимого ПАВ; II — коллоидного ПАВ. Точка излома на изотерме II соответствует переходу истинного раствора в золь

### 7.3. Механизм и термодинамика мицеллообразования

С ростом концентрации ионы или молекулы ПАВ выходят в поверхностный слой на границе раздела фаз и уменьшают поверхностное натяжение раствора. Когда поверхностный слой полностью заполнен (это состояние соответствует достижению ККМ), в системе начинается ассоциация углеводородных радикалов молекул ПАВ. В результате ассоциации образуются мицеллы, внутренняя часть которых, так называемое *ядро*, состоит из плотно упакованных, объединившихся радикалов, практически это жидкий углеводород. Полярные группы молекул ПАВ ориентированы в воду. Они образуют гидрофильную оболочку, которая изолирует ядро мицеллы от воды (рис. 7.2). Гидрофильность оболочек мицелл придает образовавшейся гетерогенной системе лиофильность, а, значит, и термодинамическую устойчивость.

При дальнейшем росте концентраций ПАВ (выше ККМ) количество необъединенных в мицеллы молекул или ионов ПАВ в поверхностном слое остается постоянным, но увеличивается количество мицелл.

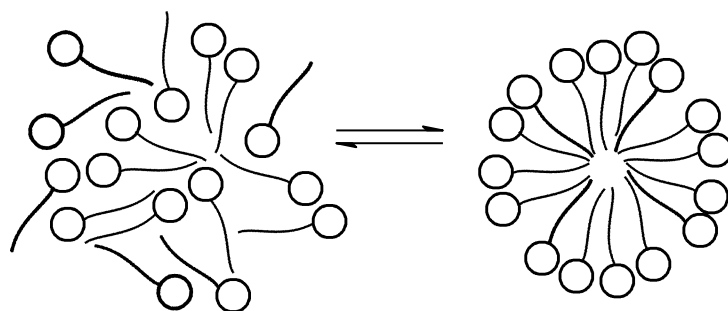


Рис. 7.2. Образование мицеллы в водном растворе коллоидного ПАВ

Движущей силой образования мицелл являются *гидрофобные взаимодействия*. Энтальпия взаимодействий углеводородных радикалов ПАВ друг с другом меньше энтальпии взаимодействия их с водой. Для системы термодинамически выгоднее состояние с минимумом энтальпии, поэтому радикалы выталкиваются из водной среды в ядра мицелл, чтобы избежать, насколько это возможно, контакта с водой. В результате этого энтальпия уменьшается.

Когда молекулы или ионы ПАВ находятся в неассоциированном состоянии, вокруг их углеводородных радикалов из молекул воды образуются льдоподобные упорядоченные структуры. Переход радикалов ПАВ из воды в мицеллы разупорядочивает структуру воды, вследствие чего повышается энтропия системы.

Уменьшение энтальпии и увеличение энтропии приводит к снижению энергии Гиббса системы:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0.$$

Для процесса мицеллообразования уменьшение энергии Гиббса вследствие указанных изменений термодинамических параметров составляет примерно 2600 Дж/моль на каждую  $-\text{CH}_2-$  группу углеводородных радикалов. Поэтому процесс образования мицелл термодинамически выгоден и идет самопроизвольно.

Термодинамическая выгодность мицеллообразования в растворах коллоидных ПАВ обусловлена также еще и тем, что гидрофильность образующейся оболочки обеспечивает минимальное межфазное натяжение на границе мицелла—вода. Сравнительно небольшая поверхностная энергия системы компенсируется энтропийным фактором, вызывающим равномерное распределение мицелл в дисперсионной среде.

Процесс мицеллообразования обратим: при разбавлении до концентраций меньших ККМ мицеллы распадаются на ионы или молекулы (их называют *мономерами* в отличие от мицелл) и дисперсная ультрамикрорегетерогенная система переходит в молекулярный истинный раствор. Это говорит о том, что мицеллы находятся в термодинамическом равновесии с мономерами ПАВ.

Таким образом, мицеллярные системы в растворах коллоидных ПАВ являются достаточно редким примером самопроизвольно образующихся термодинамически устойчивых лиофильных гетерогенных систем — равновесных систем с минимумом энергии Гиббса, несмотря на имеющуюся у них огромную межфазную поверхность.

## 7.4. Структура мицелл коллоидных ПАВ

На строение мицелл коллоидных ПАВ оказывают влияние различные факторы: способность полярных групп к изолированию углеводородного ядра от контакта с водой, размеры углеводородного радикала, количество углеводородных радикалов у полярной части, характер полярной части молекулы ПАВ (ионогенная, неионогенная), полярность среды. На строение мицелл влияет также и изменение концентрации ПАВ.

### 7.4.1. Структура мицелл коллоидных ПАВ в водных растворах

При концентрациях ПАВ, несколько превышающих ККМ, образуются сферические мицеллы. Диаметр их примерно равен удвоенной длине молекул ПАВ. Число молекул в сферических мицеллах быстро растет в пределах узкого интервала концентраций, а потом остается практически неизменным (до перехода сферических мицелл в мицеллы другой формы). Число молекул ПАВ в мицеллах называется *числом агрегации* или *степенью ассоциации* ( $m$ ).

В зависимости от длины углеводородного радикала и способности полярной части молекулы изолировать ядро мицеллы от воды число агрегации в сферических мицеллах может меняться от 20 до 100. Например, число агрегации в мицеллах додецилсульфата натрия, по данным светорассеяния, равно 73.

В отличие от ПАВ с одним углеводородным радикалом, поверхностно-активные вещества с двумя радикалами (например, соли высших жирных кислот и щелочноземельных металлов, фосфолипиды) в области ККМ образуют мицеллы в виде бислоя дифильных молекул (плоского или сферического) с углеводородными радикалами внутри слоя и полярными частями снаружи, обращенными к воде. Такие плоские мицеллы называются *везикулами*, а сферические — *липосомами* (рис. 7.3).

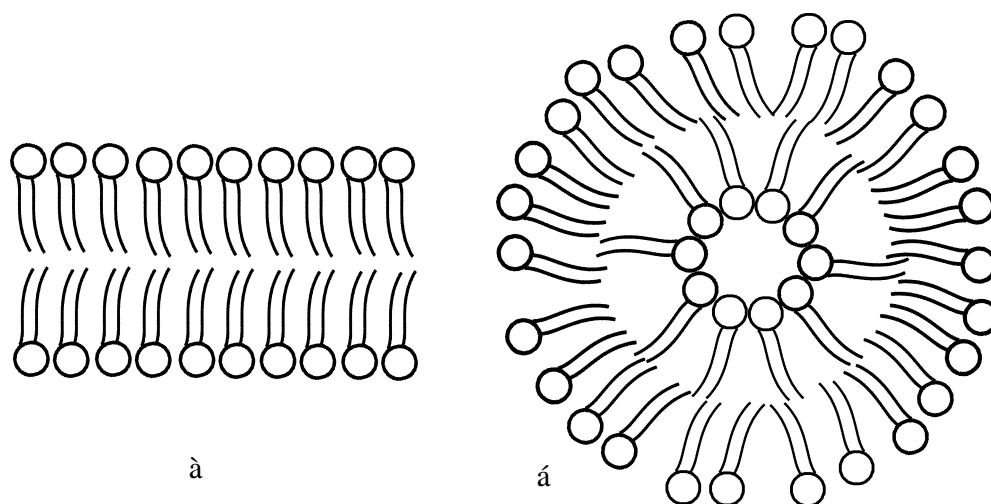


Рис. 7.3. Схемы строения: участка везикулы (а) и липосомы (б)

При увеличении концентрации коллоидных ПАВ выше ККМ мицеллярная система проходит ряд равновесных состояний, характеризующихся определенным числом агрегации и формой мицелл (см. рис. 7.4 и пояснение в тексте).

Образование мицелл со значительно большим, чем было указано, числом агрегации при сохранении сферической формы термодинамически невыгодно, поскольку должно сопровождаться вхождением полярной группы в объем неполярного ядра мицеллы. Вследствие этого число агрегации в мицеллах растет не за счет увеличения размера сферических мицелл, а за счет изменения их формы — перехода к асимметричному строению.

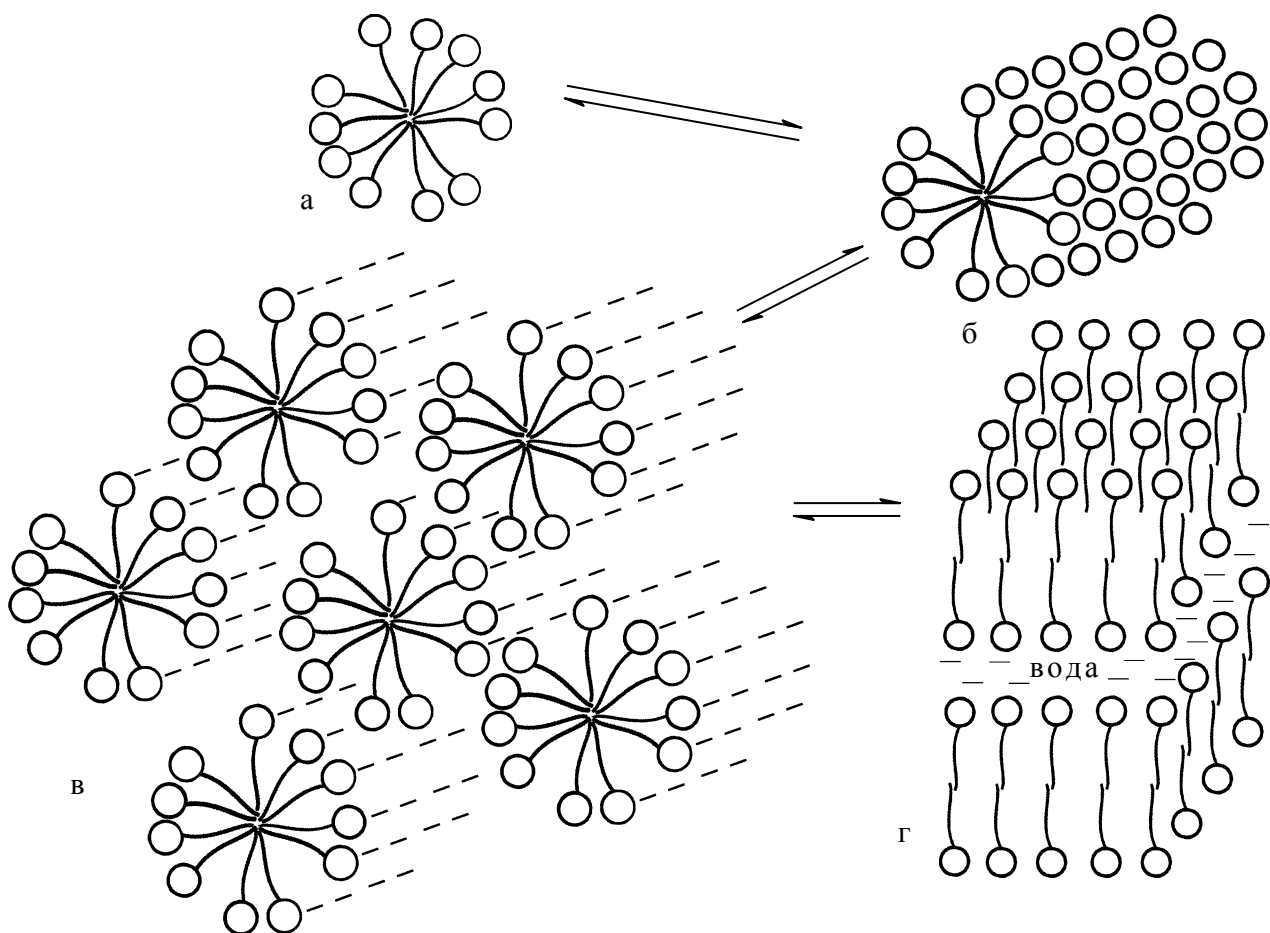


Рис. 7.4. Переход сферических мицелл (а) в цилиндрические (б); переход упаковки цилиндрических мицелл (в) в пластинчатую мицеллу (г)

При достижении определенной концентрации сферические мицеллы (а) начинают взаимодействовать между собой, что приводит к образованию палочкообразных, цилиндрических мицелл (б). С дальнейшим ростом концентрации из цилиндрических мицелл образуются пластинчатые мицеллы (г). Сплошная структура в этом состоянии мицеллярной системы образована параллельной упаковкой протяженных гибких бимолекулярных слоев с прослойками воды. Эти прослойки утоньшаются по мере увеличения содержания ПАВ. Такие плоские мицеллы подобны биологическим мембранам — сложным бислоям с гидрофобным ядром и гидрофильным окружением.

Таким образом, из сказанного выше можно сделать существенный вывод. Рассматривая процесс превращения сферических мицелл коллоидных ПАВ в пластинчатые, мы, по сути дела, пришли к рассмотрению механизма образования важнейших биологических структур — бислоевых липидных мембран.

#### 7.4.2. Строение двойного электрического слоя мицелл ионогенных ПАВ в водных растворах

В растворах ионогенных ПАВ мицеллы обычно несут двойной электрический слой с определенным электрическим зарядом, который зависит от кислотно-основных свойств функциональных групп ПАВ и от характера среды (рН, наличие электролитов, температура и др.).

Слой полярных ионогенных групп в ионной мицелле вместе с непосредственно связанной с каждой из них  $\text{CH}_2$ -группой выступает над поверхностью ядра на 0.2 – 0.5 нм и располагается в водной фазе. В результате этого поверхность мицеллы не гладкая, а, как говорят, *шероховатая*.

Шероховатость приводит к тому, что противоионы, попавшие в зазоры между соседними заряженными полярными группами, связаны с ними прочнее, чем остальные ионы, которые входят в диффузный слой.

Строение двойного электрического слоя этих мицелл аналогично уже рассмотренному строению ДЭС мицелл неорганического золя: заряженные полярные группы соответствуют потенциалопределяющим ионам; часть противоионов вместе с полярными группами составляет плотный (подобно адсорбционному слою в неорганических мицеллах) слой, а остальные противоионы входят в диффузный слой.

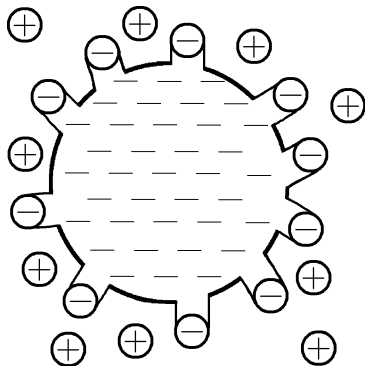


Рис. 7.5. Схема строения мицеллы анионноактивного коллоидного ПАВ

Нетрудно заметить, что и в целом строение сферической мицеллы ПАВ полностью сходно со строением типичной коллоидной мицеллы. Объединившиеся углеводородные радикалы играют в мицелле ПАВ роль агрегата обычной мицеллы, а диссоциированные ионогенные группы образуют двойной электрический слой (рис. 7.5).

В соответствии с этим строение ионных мицелл можно записывать так же, как строение мицелл неорганических зольей. Например, мицелла олеата натрия с числом агрегации "m" может быть изображена формулой  $\{[m (C_{17}H_{33}COO^-) \cdot (m-x) Na^+] \cdot x Na^+\}$ .

Наличие ДЭС на поверхности ионных мицелл обуславливает все электрические и электрокинетические свойства рассматриваемых ультрамикрорегетерогенных систем, аналогичные соответствующим свойствам неорганических зольей: электропроводности, электрофорезу, электроосмосу и др.

### 7.4.3. Строение мицелл коллоидных ПАВ в неводных средах

Аналогично тому, как в водных растворах ПАВ возникают мицеллы с ориентацией полярных групп в сторону водной фазы, в растворах ПАВ в углеводородах могут образовываться мицеллы с противоположной ориентацией молекул.

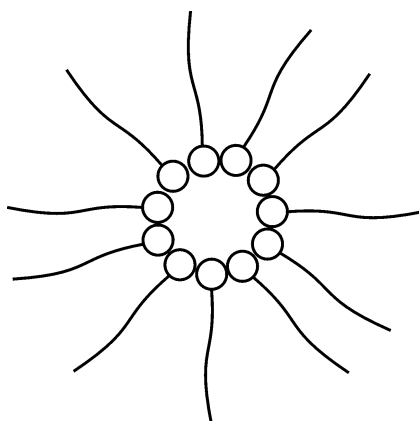


Рис. 7.6. Схема строения мицелл коллоидных ПАВ в неводных средах

При формировании таких *обратных мицелл* в ядро объединяются полярные группы, а углеводородные радикалы, обращенные в сторону родственной им неполярной среды, образуют олеофильную оболочку ("олеос" — масло), изолирующую внутреннюю гидрофильную часть мицеллы от контакта с углеводородной средой. Число агрегации молекул в обратных мицеллах значительно меньше, чем в мицеллах водных растворов ПАВ, так как необходимая для обеспечения термодинамической устойчивости мицелл изоляция ядра, состоящего из небольших по сравнению с углеводородными радикалами групп, достигается при малых числах агрегации.

### 7.5. Методы определения критической концентрации мицеллообразования

Для всех мицеллообразующих ПАВ критическая концентрация мицеллообразования лежит в области  $10^{-6} - 10^{-3}$  моль/л. Значения ККМ зависят от разных факторов: от длины углеводородных радикалов, от наличия в растворе электролитов или органических растворителей, от характера полярной группы.

Значение ККМ уменьшается с ростом длины углеводородного радикала ПАВ, так как при этом уменьшается истинная растворимость ПАВ. Введение электролитов снижает ККМ ионогенных ПАВ из-за уменьшения гидратируемости (а, следовательно, и ухудшения растворимости) полярных частей молекул ПАВ и слабо влияет на ККМ неионогенных ПАВ. Добавление в раствор органических полярных растворителей увеличивает ККМ вследствие усиления растворяющей способности среды.

Все эти закономерности установлены на основании экспериментального определения ККМ коллоидных ПАВ.

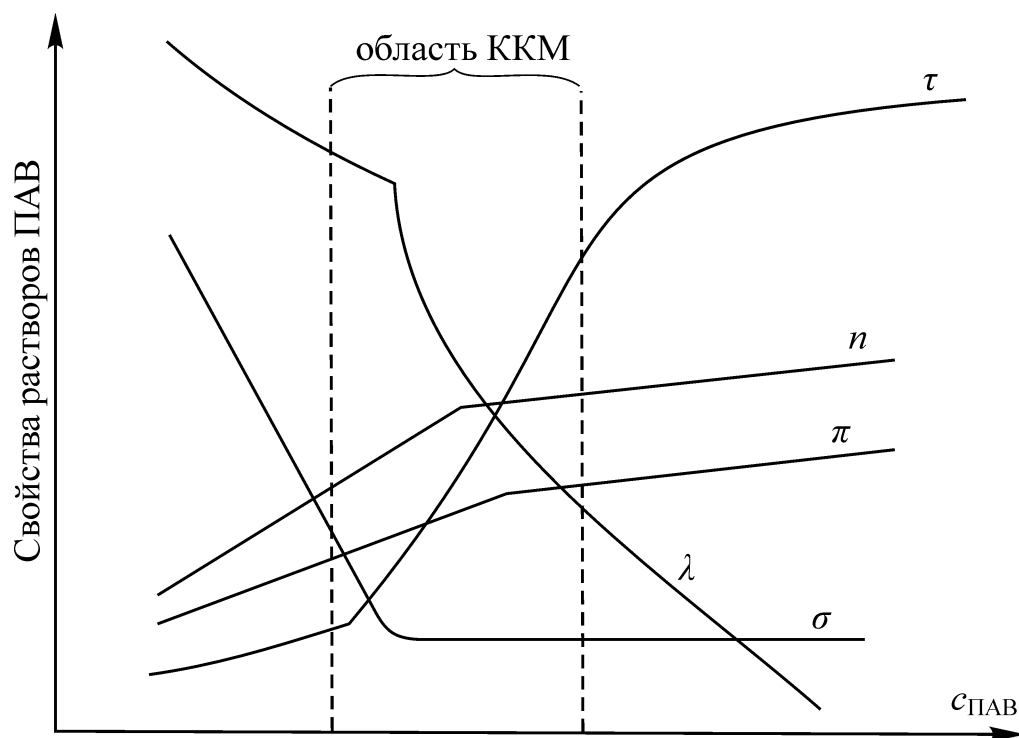


Рис. 7.7. Зависимость мутности  $\tau$ , эквивалентной электропроводности  $\lambda$ , поверхностного натяжения  $\sigma$ , показателя преломления  $n$ , осмотического давления  $\pi$  раствора ионогенного ПАВ в воде от его концентрации



Возникновение мицелл в растворе ПАВ сопровождается резким экспериментально фиксируемым изменением физико-химических свойств системы, которое в большинстве случаев выражается в появлении характерных изломов на кривых зависимости физико-химических параметров от концентрации ПАВ (рис. 7.7).

Более четко точка излома выявляется на кривых зависимости свойств ПАВ от концентрации в координатах "свойство –  $\lg c$ ".

Наиболее распространенными методами определения ККМ являются кондуктометрический и сталагмометрический.\*

Кондуктометрический метод определения ККМ применяется для ионогенных ПАВ. Он основан на концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности растворов этих ПАВ. При концентрациях, соответствующих ККМ, на графике зависимости эквивалентной электропроводности наблюдается излом, так как при этих концентрациях начинают формироваться ионные мицеллы, окруженные диффузным слоем противоионов. Подвижность ионов при этом снижается и электропроводность с увеличением концентрации ПАВ уменьшается резче, чем до критической концентрации мицеллообразования (рис. 7.7,  $\lambda$ ).

В сталагмометрическом методе определения ККМ измеряется поверхностное натяжение водных растворов ПАВ, которое резко уменьшается с ростом концентрации вплоть до ККМ, а затем остается практически постоянным (рис. 7.7.,  $\sigma$ ). Этот метод применим для ионогенных и для неионогенных коллоидных ПАВ.

## 7.6. Солюбилизация в растворах коллоидных ПАВ

|| *Солюбилизацией* (или коллоидным растворением) называется явление проникновения молекул низкомолекулярных веществ в мицеллы ПАВ.

В водных мицеллярных системах ПАВ солюбилизируются вещества, практически нерастворимые в воде, например, углеводороды — гептан, бензол, красители, жиры. Это обусловлено тем, что вводимые в раствор ПАВ вещества включаются в состав мицелл. Они растворяются в ядрах мицелл, обладающих свойствами неполярных жидкостей — углеводородов.

Вещество, растворяющееся в мицеллах, называется *солюбилизатом*. Способ включения молекул солюбилизата в мицеллы зависит от их природы.

Неполярные углеводороды, внедряясь в мицеллы, располагаются внутри углеводородных ядер мицелл (рис. 7.8, а). Полярные органические вещества (спирты, амины, кислоты, жиры) встраиваются между молекулами ПАВ так, чтобы их полярные группы были обращены к воде, а углеводородные радикалы — ориентированы параллельно углеводородным радикалам ПАВ (рис. 7.8, б).

Если мицеллы образованы неионогенными ПАВ, то молекулы солюбилизата не проникают внутрь мицелл, а закрепляются на их поверхности, располагаясь между беспорядочно изогнутыми полиоксиэтиленовыми цепями (рис. 7.8, в).

---

\* О сталагмометрическом методе см. раздел 2.3.

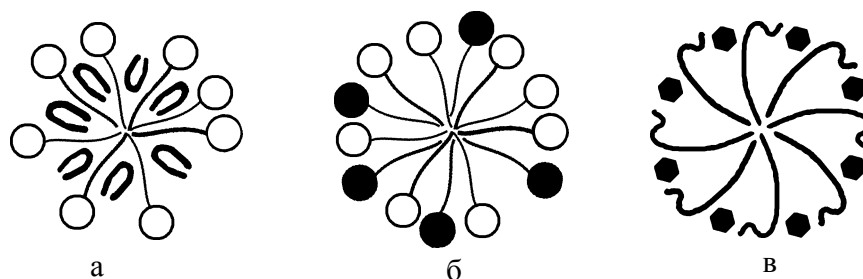


Рис. 7.8. Способы включения органических веществ в мицеллы в водных растворах ПАВ; а) углеводорода в ионную мицеллу; б) полярного вещества в ионную мицеллу; в) фенола в мицеллу неионогенного ПАВ

Солюбилизирующая способность ПАВ различна и зависит от следующих факторов:

- от длины углеводородных радикалов ПАВ — с увеличением их длины солюбилизация увеличивается;
- от концентрации ПАВ — с ростом концентрации солюбилизация увеличивается, так как увеличивается количество мицелл;
- от молекулярной массы самого солюбилизата — растворимость, например, углеводов, увеличивается с уменьшением их молекулярной массы;
- от полярности солюбилизата — солюбилизация увеличивается с увеличением полярности вещества.

Процесс солюбилизации является самопроизвольным и обратимым. Данной концентрации ПАВ и температуре соответствует вполне определенное насыщение раствора солюбилизатом.

Количественной характеристикой солюбилизации является *относительная солюбилизация* ( $S$ ) — отношение числа моль солюбилизированного вещества ( $n_{\text{сол}}$ ) к числу моль ПАВ, находящегося в мицеллярном состоянии, ( $n_{\text{миц}}$ ):

$$S = n_{\text{сол}} / n_{\text{миц}}$$

### 7.7. Мицеллярные системы в растворах коллоидных ПАВ — модели для изучения свойств биологических мембран

При решении ряда задач, связанных с выяснением механизмов мембранного транспорта, закономерностей взаимодействия мембран, белок—липидного взаимодействия и специфики протекания ферментативных реакций в гетерогенных мембранных системах, широко используются искусственные мембраны. В качестве таких модельных мембран используют:

- мономолекулярные слои липидов на поверхности раздела вода—воздух или на поверхности раздела гептан—вода;
- бимолекулярные липидные мембраны (БЛМ) — плоские, сформированные на отверстиях в гидрофобных материалах, и сферические (липосомы);
- многослойные липидные мембраны в виде импрегнированных (пропитанных) липидом пористых материалов.

Наибольшее распространение получили следующие модельные системы: БЛМ + белок, липосома + белок, БЛМ + липосома, БЛМ + сферические фрагменты биологических мембран.

Приведем пример того, как получают модельные двухслойные липидные мембраны. На отверстие в пластмассовой диафрагме кисточкой наносят каплю раствора лецитина в гексане. По мере испарения растворителя и увеличения отверстия диафрагмы формируется плоская двухслойная структура, которая и является моделью биологической мембраны.

Насколько правомочным и удачным оказалось описываемое моделирование, показывает сравнение некоторых физико-химических свойств биологических и искусственных фосфолипидных мембран, приведенное в следующей таблице.

Таблица 7.1. Некоторые физико-химические свойства биологических и искусственных фосфолипидных мембран.

Свойство	Биологические мембраны	Искусственные фосфолипидные мембраны
Толщина (нм)	6.0 – 10.0	6.0 – 7.5
Удельная электрическая емкость (мкф/см <sup>2</sup> )	0.5 – 1.3	0.38 – 1.0
Сопротивление (ом·см <sup>2</sup> )	10 <sup>3</sup> – 10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup> – 10 <sup>9</sup>
Напряжение пробоя (мВ)	100	150 – 200
Поверхностное натяжение (10 <sup>-3</sup> Дж/м <sup>2</sup> )	0.03 – 1.0	0.5 – 2.0
Проницаемость (10 <sup>2</sup> ·мкм/с) для глицерина	0.01 – 27	4.6
для мочевины	0.15 – 280	4.2

## 7.8. Мицеллы в биологии, физиологии и медицине

В последние годы при изучении мицеллярных систем, образующихся в организме, была установлена их роль в механизме возникновения проницаемости клеточных мембран для водорастворимых и малорастворимых веществ, в солюбилизации холестерина и белков при включении их в клеточные мембраны, в прямом включении мицеллярной фазы в каталитические реакции (например, с участием ферментов), в транспорте и адсорбции липидов, в процессах усвоения пищевых ингредиентов, в физиологическом действии лекарств, например, таких, как анестетики и транквилизаторы, активность которых обусловлена их дифильной структурой, определяющей взаимодействие их с биологическими мембранами.

Рассмотрим, например, какую роль играют мицеллы в транспорте липидов. В предыдущем разделе мы остановились на рассмотрении образования высокодисперсных эмульсий жиров, что ускоряет их ферментативный гидролиз и всасывание. Однако, основная часть жиров всасывается в тонком кишечнике только лишь после расщепления их ферментом поджелудочной железы на жирные кислоты и моноглицериды. Всасывание этих соединений происходит при участии желчи. Жирные кислоты и моноглицериды образуют с компонентами желчи мицеллы, которые солюбилизируют холестерин и

жирорастворимые витамины (А, D, Е, К). Таким образом, мицеллярная система обеспечивает растворимость витаминов, липидов и продуктов их распада в водной среде организма и всасывание их в кишечную стенку. Малые размеры мицелл (они примерно в 100 раз меньше самых маленьких капель эмульсий) и гидрофильность их оболочек позволяет мицеллам активно передавать липиды акцепторам клеточных мембран и осуществлять транспорт липидов внутрь клетки.

Биологическая активность и, особенно, специфичность многих биохимических процессов требует соответствующей структурной организации биологически важных компонентов организма. Мицеллообразование обеспечивает один из уровней организации молекул, причем, эта организация обратима. Переход мономер — мицелла в организме может быть одним из регулирующих механизмов, а равновесие между сферическими и плоскими мицеллами рассматривается как способ регуляции свойств биологических мембран.

Наконец, переход липидных бислоев клеточных мембран в сферические мицеллы считается существенным для обеспечения слияния клеток, поскольку липидный бимолекулярный слой представляет собой термодинамически устойчивую систему, которая может противостоять слиянию с себе подобными структурами.

В современной медицинской практике существует растущая потребность в "адресных" лекарственных формах, при применении которых может быть осуществлен контроль поступления лекарств к тем клеточным структурам, на которые и направлено действие лекарственного препарата, другие клетки при этом не подвергаются такому воздействию. Использование лекарственных препаратов, солюбилизированных в мицелах коллоидных ПАВ, или, как теперь принято называть такие формы, инкапсулированных в мицеллах, дает возможность создавать такие "адресные" лекарства. Примером "адресного" лекарства является созданный в России препарат "Веторон", содержащий каротин, солюбилизированный в липидных мицеллах.



## 7.9. Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы

### Вариант 1

1. Укажите, какие из приведенных соединений относятся к коллоидным ПАВ:  
а)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ ; б)  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ ; в)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ; г)  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_2\text{Na}$ ;  
д)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; е)  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ; ж)  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+\text{H}_3\text{Cl}^-$ ; з)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ .
2. Чем отличаются изотермы поверхностного натяжения коллоидных ПАВ от изотерм истинно растворимых ПАВ?
3. Изобразите, как происходит формирование сферических мицелл в растворах коллоидных ПАВ, изобразите строение и напишите формулу мицеллы олеата натрия  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$  с числом агрегации "m".
4. Представьте схематически изменение формы мицелл с ростом концентрации растворов коллоидных ПАВ. Почему при увеличении концентрации раствора число агрегации увеличивается за счет изменения формы мицелл, а не за счет увеличения их диаметра?

- Нарисуйте схему включения в ионную мицеллу: а) бензола; б) полярных органических веществ, нерастворимых в воде (длинноцепочечных кислот, аминов, спиртов).
- Каким образом обеспечивается растворимость жирорастворимых витаминов и липидов в водной среде организма и транспорт их внутрь клетки?

### Вариант 2

- Укажите, какие из приведенных соединений относятся к коллоидным ПАВ: а)  $C_6H_5CH_2OH$ ; б)  $CH_3CH_2COOH$ ; в)  $C_{16}H_{33}N^+H_3Cl^-$ ; г)  $C_{17}H_{31}COONa$ ; д)  $C_{10}H_{21}OSO_2Na$ ; е)  $CH_3(CH_2)_2COOH$ ; ж)  $C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_3Cl^-$ ; з)  $CH_3(CH_2)_4NH_2$ .
- Представьте схематически как происходит образование сферических мицелл в растворах коллоидных ПАВ, изобразите строение и напишите формулу мицеллы додецилсульфата натрия  $C_{12}H_{25}OSO_2Na$  с числом агрегации "m".
- Для двух коллоидных ПАВ экспериментально установлены числа ККМ:  $2 \cdot 10^{-6}$  моль/л и  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Какие выводы на основании этого можно сделать: а) о величине гидрофобной части молекул ПАВ; б) о числе агрегации этих ПАВ?
- Объясните, почему при увеличении концентрации растворов коллоидных ПАВ число агрегации увеличивается за счет изменения формы мицелл, а не за счет увеличения их диаметра?
- Нарисуйте схему включения в ионную мицеллу октилового спирта  $C_{18}H_{33}OH$  и додециламина  $C_{12}H_{25}NH_2$ . В каком случае относительная солюбилизация будет выше?
- Возможно ли создание таких лекарственных форм, при применении которых лекарства поступают только к тем клеточным структурам, на которые направлено их действие? Как называются такие лекарственные формы?

### Вариант 3

- Охарактеризуйте указанные коллоидные ПАВ по их способности к диссоциации в водной среде: олеат калия  $C_{17}H_{33}COOK$ , октадециламмоний бромид  $[C_{18}H_{37}NH_3]^+Br^-$ , 10-аминодекановая кислота  $NH_2(CH_2)_9COOH$ , додецилсульфат натрия  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ , цетилпиридиний хлорид  $[C_{16}H_{33}N^+ \langle \text{pyridine ring} \rangle]Cl^-$ .
- Проанализируйте все виды дисперсных систем, которые могут быть получены из следующих веществ: вода, толуол, олеат натрия ( $C_{17}H_{33}COONa$ ). Объясните на этом примере смысл понятий: ККМ и солюбилизация.
- Объясните, почему процесс мицеллообразования в растворах коллоидных ПАВ является самопроизвольным, несмотря на то, что образующаяся коллоидно-дисперсная система обладает очень большой поверхностью раздела фаз?
- Какие биологические структуры организма образуются в результате процесса мицеллообразования коллоидных ПАВ?
- Приведите конкретные примеры, характеризующие медицинское и биологическое значение мицеллярных систем коллоидных ПАВ.

## ЧАСТЬ II

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ ВМС

## 8. ПРЕДМЕТ И ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ ВМС

Среди встречающихся в природе разнообразных веществ резко выделяется группа соединений, отличающихся от всех других особыми физическими и химическими свойствами. Эти вещества получили название *высокомолекулярных соединений (ВМС)* или *полимеров*. К ним относятся полисахариды (крахмал, целлюлоза), белки, нуклеиновые кислоты и некоторые другие соединения, широко распространенные в растительном и животном мире, где они образуются в результате жизнедеятельности организмов; по этой причине указанные вещества носят общее название *биополимеры*.

Несмотря на распространенность и доступность биополимеров и тесную связь их с жизнью человека, строение и природа этих соединений выяснены сравнительно недавно. Было установлено, что белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты (НК) представляют собой молекулы-гиганты, *макромолекулы*, состоящие из десятков и даже сотен тысяч атомов, а молекулярные массы полимеров лежат в пределах от  $10^4$  до  $10^6$  Дальтон.

Также было выяснено, что только макромолекулы обладают комплексом свойств, необходимых для существования и функционирования живых организмов. Более того, имеются веские основания считать, что без образования биополимеров вообще было бы невозможно возникновение жизни на Земле.

Биополимеры функционируют в водных средах, где они находятся в виде растворов или студней. Поэтому основное внимание в учебнике уделено свойствам растворов ВМС, процессам, предшествующим образованию этих растворов, и тому, как ведут себя биополимеры в растворах в зависимости от различных факторов, причем, акцент будет сделан на растворах белков.

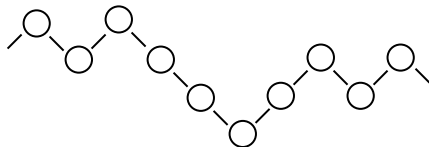
### 8.1. Классификация высокомолекулярных соединений

ВМС можно классифицировать по различным признакам, а именно:

- *по происхождению*:
  - природные: а) органические (биополимеры — белки, НК, полисахариды); б) неорганические (силикаты, алмаз, графит);
  - синтетические: а) органические (полиэтилен, полиамиды); б) неорганические (полифосфонитрилхлорид).
- *по механизму образования*:
  - полимерные (полученные реакцией полимеризации, например, полиэтилен);
  - поликонденсационные (полученные реакцией поликонденсации, например, белки).
- *по типу атомов, входящих в главную цепь макромолекулы*:
  - карбоцепные, входят только атомы углерода (полиэтилен);
  - гетероцепные, кроме атомов углерода входят атомы О, N, P (белки, НК, полисахариды).

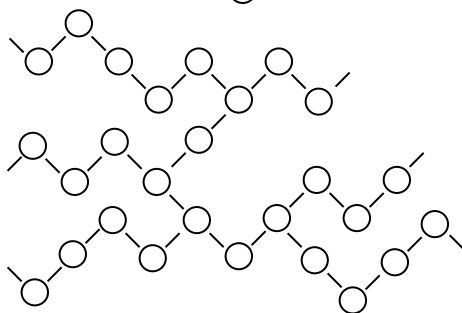
- по пространственной структуре:

- линейные



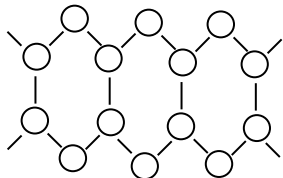
(целлюлоза);

- разветвленные



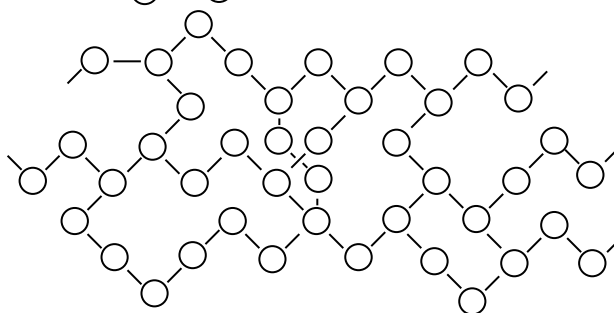
(гликоген);

- лестничные



(искусственные волокна);

- сетчатые



(шерсть).

## 8.2. Особенности свойств ВМС и их растворов

Особые свойства высокомолекулярных соединений являются следствием больших размеров их макромолекул. Молекулы многих ВМС анизодиаметричны, т. е. их длина во много раз превышает их диаметр.

**i** В первую очередь следует отметить *пластичность* высокомолекулярных соединений и *гибкость* их макромолекул — способность изменять пространственную форму вследствие перехода от одной конформации к другой без разрыва химических ковалентных связей. В результате конформационных изменений макромолекулы могут принимать различную форму: линейную (фибрилярную), клубка или глобулы. *Глобула* — это частица, образованная из скрученной макромолекулы. В отличие от клубка, размеры которого в результате конформационных изменений могут быть разными, а сама форма образуется за счет преимущественного взаимодействия между далеко отстоящими звеньями, в глобуле осуществляется связь между соседними звеньями, в результате чего глобула имеет постоянный размер.

Многие биополимеры, в частности высокомолекулярные полипептиды, белки, нуклеиновые кислоты и др. способны к самоорганизации, самопроизвольно образуя сложные пространственные структуры. Так, в белках несколько полипептидных цепей, сохраняя первичную, вторичную и третичную структуры, могут собираться в сложные агрегаты — *субъединицы*, которые затем образуют *мультимерную* структуру с более высоким уровнем пространственной организации, т. е. четвертичную структуру.

Для высокомолекулярных соединений возможны два агрегатных состояния: *аморфное* и *кристаллическое*.

Наконец, самые необычные свойства ВМС — способность набухать при контакте с подходящим растворителем, образовывать пленки и волокна.

Растворы ВМС обладают свойствами как истинных растворов, так и коллоидных систем, а также специфическими, присущими только им свойствами.

Свойства, сходные со свойствами растворов *низкомолекулярных соединений*: растворы ВМС образуются самопроизвольно, гомогенны, термодинамически устойчивы, равновесны и обратимы, лиофильны.

Свойства, сходные со свойствами *коллоидных дисперсных систем*: макромолекулы ВМС не способны проникать через полупроницаемые мембраны, так как их размеры сопоставимы с размерами коллоидных частиц —  $10^{-6} - 10^{-7}$  см; замедлены процессы диффузии и броуновского движения, малые значения осмотического давления, высокая способность к образованию молекулярных комплексов и пространственных структур.

❗ Свойства, присущие только растворам ВМС: они образуются в результате неограниченного набухания сухого вещества ВМС, обладают очень высокой вязкостью даже при небольших концентрациях, способны изменять вязкость в зависимости от различных факторов и от свойств растворителя, при определенных условиях могут терять устойчивость.

### 8.3. Кислотно-основные свойства белков

Важнейшие из природных полимеров: белки и нуклеиновые кислоты отличаются от большинства высокомолекулярных соединений тем, что в их состав входят многочисленные различные ионогенные группы. Такие высокомолекулярные соединения называют *полиэлектролитами*.

В зависимости от характера ионогенных групп различают сильные и слабые *поликислоты*, *полиоснования*, *полисоли* и *полиамфолиты* (амфотерные полиэлектролиты). К природным сильным поликислотам относятся, например, агар-агар и естественный антикоагулянт крови гепарин, которые содержат остатки серной кислоты; слабые поликислоты с карбоксильными группами — пектин, полигалактуроновая кислота. Природных полиоснований и полисолей не существует, но такие полиэлектролиты синтезированы из мономеров, включающих основные или солевые группы: поливиниламин, поливинилпиридинийбромид и другие.

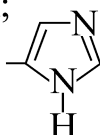
Белки являются *полиамфолитами*. В боковых цепях белки содержат ионизирующиеся группы как кислотного, так и основного характера: карбоксильные группы аспарагиновой и глутаминовой кислот, аминогруппу лизина, гидроксигруппу тирозина, гуанидиновую группировку аргинина, имидазольную гистидина и меркаптогруппу цистеина. Кроме того, молекула белка имеет концевые карбоксильную и аминогруппу. В табл. 8.1 приведены области значений pH, в которых имеет место диссоциация кислотных и протонированных основных групп белков.

Ниже приведен фрагмент макромолекулы белка, где боковые цепи (R) могут содержать:



нейтральные группы:  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ , и другие;

кислотные группы:  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ;

основные группы:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-\text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{NH} \end{matrix}$ , 

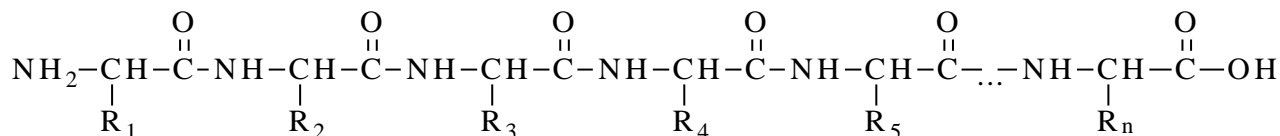
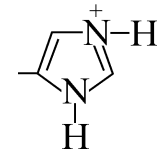
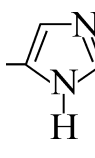
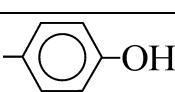
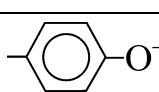
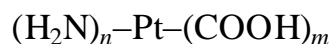


Таблица 8.1. Области значений рН, в которых происходит диссоциация ионогенных групп белков

Кислотные группы	2	4	6	8	10	12	14	Сопряженные основные группы
$-\text{COOH}$	■							$-\text{COO}^-$
				■				
$-\text{NH}_3^+(\alpha)$					■			$-\text{NH}_2(\alpha)$
$-\text{NH}_3^+(\epsilon)$						■		$-\text{NH}_2(\epsilon)$
					■			
$-\text{SH}$					■			$-\text{S}^-$
$\begin{matrix} \text{H}_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{NH}_2^+ \\ \diagup \\ \text{HN} \end{matrix}$						■		$\begin{matrix} \text{H}_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{NH} \\ \diagup \\ \text{HN} \end{matrix}$
Значения рН	2	4	6	8	10	12	14	

Все перечисленные ионогенные группы (табл. 8.1) вносят свой вклад в кислотно-основные свойства белков. Для упрощения будем считать, что кислотно-основные свойства белков определяются, главным образом, карбоксильными и аминогруппами. В этом случае макромолекулу белка можно изобразить упрощенной формулой:



где Pt сокращение от английского protein (белок), примеры значений  $n$  и  $m$  см. в табл. 8.2.

При этом учитывается, что группы  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{COOH}$  располагаются не только на концах длинной полипептидной цепи, но и в боковых заместителях, распределенных по всей длине макромолекулы.

В растворе белка при определенном значении рН число ионизированных карбоксильных групп равно числу протонированных аминогрупп; следовательно, число отрицательных зарядов равно числу положительных и суммарный заряд макромолекулы равен нулю.

Такое состояние белка называется *изоэлектрическим*, а то значение рН раствора, при котором наступает изоэлектрическое состояние, называется *изоэлектрической точкой белка*, обозначаемой ИЭТ или  $pI$ .

В изоэлектрическом состоянии белок представляет собой *диполярный полиион*:



В зависимости от соотношения числа ионогенных групп белки могут быть нейтральными, для них  $pI = 5.5 - 7$ , основными (преобладают основные группы), для них  $pI > 7$  или кислыми (преобладают кислотные группы), для которых  $pI < 5.5$  (см. табл. 8.2).

Изоэлектрическая точка большинства белков животных тканей лежит в пределах от 5.5 до 7.0. Однако, в природе есть белки, у которых значения изоэлектрической точки находятся при крайних значения рН среды. Например, величина  $pI$  пепсина (фермента желудочного сока) равна 1, а сальмина (основного белка из молок семги) — почти 12.

Для определения изоэлектрических точек белков применяются различные методы. ИЭТ определяют по:

- электрофоретической подвижности (электрофорез — перемещение заряженных частиц в электрическом поле), при  $pH < pI$  белок движется к катоду (-), при  $pH > pI$  — к аноду (+), а при  $pH = pI$  белок неподвижен;
- степени набухания (при  $pH = pI$  минимальна);
- растворимости (при  $pH = pI$  минимальна);
- скорости застудневания (при  $pH = pI$  максимальна);
- вязкости растворов (при  $pH = pI$  минимальна);
- величине осмотического давления (при  $pH = pI$  минимальна).

Таблица 8.2. Характеристики некоторых белков

Белок	М	Число аминокислотных остатков				$pI$	Форма макромолекулы
		общее	основных ( $n$ )	кислых ( $m$ )	нейтральных		
Инсулин	8000	50	6	4	40	8.2	глобулярный
Пепсин	22000	150	4	71	75	~ 1	глобулярный
Альбумин	62000	520	99	126	295	4.7	глобулярный
Гемоглобин	66000	570	94	52	430	6.8	глобулярный
Коллаген	135000	960	85	124	750	~ 6	фибрилярный
Фибриноген	360000	~ 2000	~ поровну		~ 60%	6.0	фибрилярный

Кислотно-основные свойства белков, как полиамфолитов, проявляются в том, что они в зависимости от рН растворов могут находиться в различных формах: белок-кислота (поликатионы), белок-основание (полианионы) и в виде диполярного полииона (белок-соль). При изменении рН происходит превращение одних форм белка в другие, причем эти превращения обратимы в определенных границах изменения рН (схема 8.1).



лиофильными (гидрофильными), а чем лиофильнее частицы в системе, тем она термодинамически устойчивее.

- ⓘ Влияние кислотности среды на пространственную форму макромолекул определяет зависимость практически всех физико-химических свойств растворов белков от рН. В изоэлектрическом состоянии гибкие макромолекулы свернуты в более или менее компактные клубки вследствие взаимного притяжения разноименных зарядов. В более кислой или более щелочной (по сравнению с  $pI$ ) среде в макромолекуле преобладают заряды одного знака и в результате их взаимного отталкивания молекулы распрямляются и существуют в растворе в виде длинных гибких цепочек (рис. 8.1).

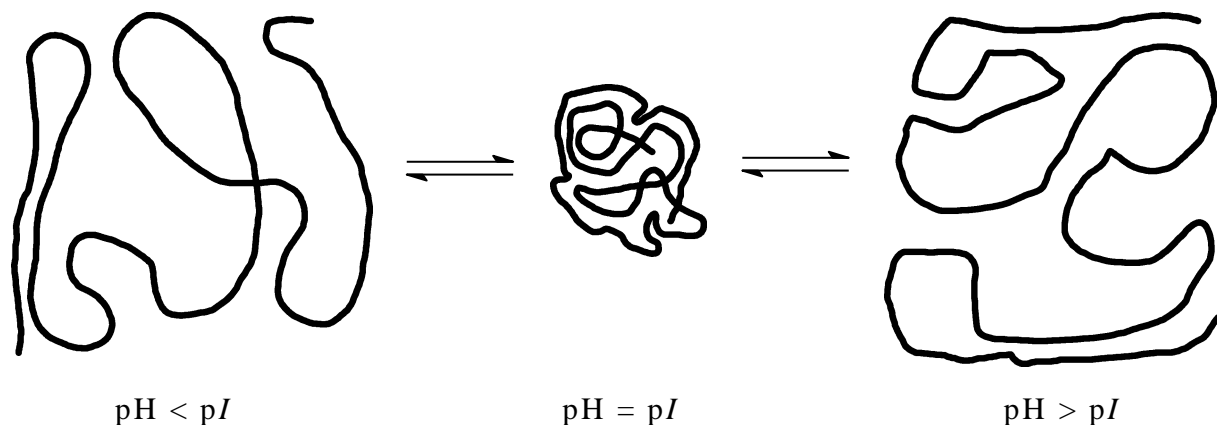


Рис. 8.1. Влияние рН среды на пространственную форму макромолекул

В соответствии с такими изменениями форм макромолекул свойства растворов белков, как уже упоминалось, проходят через экстремальные значения в изоэлектрической точке: осмотическое давление и вязкость, набухание и растворимость минимальны в ИЭТ, скорость застудневания и высаливание в ИЭТ максимальны.

#### 8.4. Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы

##### Вариант 1

- Охарактеризуйте приведенные ниже ВМС: а) по происхождению (природные, синтетические), б) по механизму образования (полимеризационные, поликонденсационные), в) по типу атомов в главной цепи (карбоцепные, гетероцепные), г) по структуре (линейные, разветвленные, лестничные): целлюлоза, поливинилацетат, амилопектин, искусственное волокно, натуральный каучук, гемоглобин, РНК.
- Тождественны ли понятия: полимер, полиэлектролит, полиамфолит? Какие из нижеперечисленных соединений можно отнести к указанным веществам: полиаланин, полиакриловая кислота, каучук, целлюлоза, полиэтилен?
- Правильны ли утверждения, что: 1) макромолекулы ВМС и коллоидные частицы одинаковы по а) размерам, б) форме, в) гибкости, г) лиофильности; 2) растворы ВМС не образуются самопроизвольно и термодинамически неустойчивы; 3) растворы ВМС являются равновесными лиофильными системами; 4) растворы ВМС являются коллоидными системами?
- Процесс ступенчатой ионизации кислотных и основных функциональных групп в молекуле белка в зависимости от рН можно упрощенно представить схемой:

$$(\text{NH}_3^+)_n\text{Pt}(\text{COOH})_m \rightleftharpoons (\text{NH}_3^+)_n\text{Pt}(\text{COO}^-)_m + m \text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{NH}_2)_n\text{Pt}(\text{COO}^-)_m + n \text{H}^+$$

(1) катионные формы      (2) диполярный полиион      (3) анионные формы  
 белок-кислота,  $\text{pH} < \text{pI}$        $m = n$  ИЭС,  $\text{pH} = \text{pI}$       белок-основание,  $\text{pH} > \text{pI}$   
 Какие формы белка образуют буферную систему в растворе с  $\text{pH} > \text{pI}$ ?

- ИЭТ многих белков крови лежит в слабокислой области  $\text{pH}$ . Какие функциональные группы (кислотные или основные) преобладают в составе макромолекул этих белков?
- Раствор, содержащий белки: альбумин ( $\text{pI} = 4.7$ ), и глобулин ( $\text{pI} = 6.4$ ) имеет  $\text{pH} = 8.0$ . Какие по знаку заряды имеют данные белки в этом растворе и к какому электроду (катоде или аноду) они будут перемещаться при электрофорезе? Какой белок будет перемещаться быстрее (считать, что радиусы сольватированных белков одинаковы)?
- Рассчитайте, сколько молекул воды может теоретически связать одна молекула желатина, содержащая в своем составе 140 свободных групп  $-\text{COOH}$ , 90 групп  $-\text{NH}_2$  и 900 пептидных связей, если принять, что одна группа  $-\text{COOH}$  связывает 4 молекулы воды, группа  $-\text{NH}_2$  — 2–3, а пептидная связь — 1 молекулу. (Ответ: 1685)
- При каком из указанных значений  $\text{pH}$  раствора белка миоглобина ( $\text{pI} = 8.2$ ) он будет обладать максимальной электрофоретической подвижностью: а) 5.3; б) 7.1; в) 8.3?

## Вариант 2

- Охарактеризуйте приведенные ниже ВМС: а) по происхождению (биополимеры, синтетические ВМС), б) по механизму образования (полимеризационные, поликонденсационные), в) по типу атомов в главной цепи (карбоцепные, гетероцепные), г) по структуре (линейные, разветвленные, сетчатые): амилоза, полипропилен, гликоген, шерсть, бутадиеновый каучук, глобулин, ДНК.
- В чем состоит различие между полиамфолитами и поликислотами? Какие из перечисленных соединений относятся к указанным веществам: нуклеиновая кислота, поли-L-лизин, поливиниламин, альбумин, гепарин?
- Правильны ли утверждения, что: 1) макромолекулы ВМС отличаются от коллоидных частиц а) размерами, б) формой, в) гибкостью, г) лиофильностью; 2) растворы ВМС образуются самопроизвольно и термодинамически устойчивы; 3) растворы ВМС являются неравновесными лиофобными системами; 4) растворы ВМС являются истинными?
- Объясните, почему белки обладают широким диапазоном буферного действия, тогда как, например, у ацетатной буферной системы область буферного действия находится в пределах  $\text{pH}$  от 3.75 до 5.75?
- ИЭТ сывороточного альбумина равна 4.7. Что можно сказать о соотношении кислотных и основных групп в его молекуле?
- Раствор, содержащий белки:  $\beta$ -лактоглобулин ( $\text{pI} = 5.2$ ), и  $\gamma$ -глобулин ( $\text{pI} = 6.6$ ) имеет  $\text{pH} = 5.0$ . Какие по знаку заряды имеют данные белки в этом растворе и к какому электроду (катоде или аноду) они будут перемещаться при электрофорезе? Какой белок будет перемещаться быстрее (считать, что радиусы сольватированных белков одинаковы)?

7. Рассчитайте, сколько молекул воды связано в растворе с одной молекулой альбумина и с одним аминокислотным остатком, если известно, что 1 г альбумина связывает 0.3 г воды,  $M = 68000$  г/моль, число аминокислотных остатков 515. (Ответ: 1133; 2.2)
8. При каком из указанных значений рН раствора белка глобулина ( $pI = 6.4$ ) он будет обладать максимальной электрофоретической подвижностью: а) 3.7; б) 6.3; в) 8.0?

## 9. ОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ ВМС

### 9.1. Набухание

Взаимодействие полимеров с растворителями начинается с набухания, предшествующего образованию ими растворов.

**Набухание** — это самопроизвольный процесс избирательного поглощения низкомолекулярного растворителя высокомолекулярным соединением за счет односторонней диффузии растворителя, сопровождающийся увеличением массы и объема полимера.

Набухание сопровождает жизнедеятельность всех растительных и животных организмов. Почки человека помимо основной функции (выведение из организма продуктов обмена веществ) осуществляют регулирование количества воды, а их соединительная ткань служит индикатором водного обмена между кровью и клетками. Вследствие набухания соединительная ткань способна принимать излишек воды и отдавать его клеткам или направлять в кровь.

Процесс набухания обычно протекает в две стадии.

*Первая стадия.* Полимер поглощает до 20 – 30% (от массы сухого полимера) растворителя. Движущей силой первой стадии является *диффузия* молекул низкомолекулярного растворителя в ВМС. В случае набухания белков в воде происходит *гидратация* макромолекул, обусловленная электростатическим взаимодействием диполей воды и зарядов макромолекул, возникающих при ионизации различных функциональных групп. Диполи воды в гидратных оболочках определенным образом ориентированы и структурированы (упорядочены и уплотнены). Образование *гидратной оболочки* сопровождается выделением тепла (*теплота набухания*) —  $\Delta H < 0$ . Вода, образующая гидратные оболочки, называется "связанной", она обладает такими же химическими свойствами, как и обычная, но вследствие своей структурированности отличается физическими: меньшей упругостью пара, худшей растворяющей способностью, повышенной плотностью (до 1.2 – 1.4 г/мл), пониженной температурой замерзания (до  $-20$  °С) и т. д. Чем больше гидрофильность макромолекулы белка, тем большее количество воды он связывает. Например, в студне желатина масса связанной воды в 2 раза больше массы сухого белка.

В жизни животных и растительных организмов связанная вода играет важную роль, так как ее присутствие обеспечивает морозоустойчивость, поддерживает запасы воды, определяет морфологические структуры тканей и клеток. В человеческом организме доля связанной воды составляет ~ 70% у младенцев, снижаясь к старости до 40%. Высокое содержание связанной воды в тканях и протоплазме, представляющих собой сложнейшие системы, образованные биополимерами, обуславливает высокую эластичность и

проницаемость этих систем — свойств, необходимых для активного процесса обмена веществ, роста и развития организмов. Уменьшение количества связанной воды вызывает снижение этих свойств, а как следствие — дряблость мышц и кожи, появление морщин, уменьшение сопротивляемости к низким температурам и, что самое главное, замедление и ухудшение качества обменных процессов.



Объем системы белок—вода на первой стадии набухания не увеличивается, а, как правило, даже уменьшается, такое явление называется *контракцией*. Причинами контракции являются: ориентация молекул воды в гидратных оболочках, что приводит к уплотнению системы, а также проникновение молекул воды в промежутки между макромолекулами, ведущее к большей компактности системы.

*Вторая стадия.* На второй стадии набухание происходит без выделения теплоты, поглощается до 70–80% (от массы сухого полимера) воды; это "свободная" вода, в которой и растворяется гидратированный белок. Движущей силой второй стадии является *осмос*, так как гидратированный белок представляет собой полупроницаемую мембрану. Происходит увеличение объема белка, связи между макромолекулами ослабевают и возрастает число их свободных конформаций —  $\Delta S > 0$ . Расстояния между макромолекулами увеличиваются, отдельные макромолекулы отрываются от набухшего белка и медленно диффундируют в растворитель. Если что-либо препятствует увеличению объема системы, возникает *давление набухания* (до 100–1000 атм).

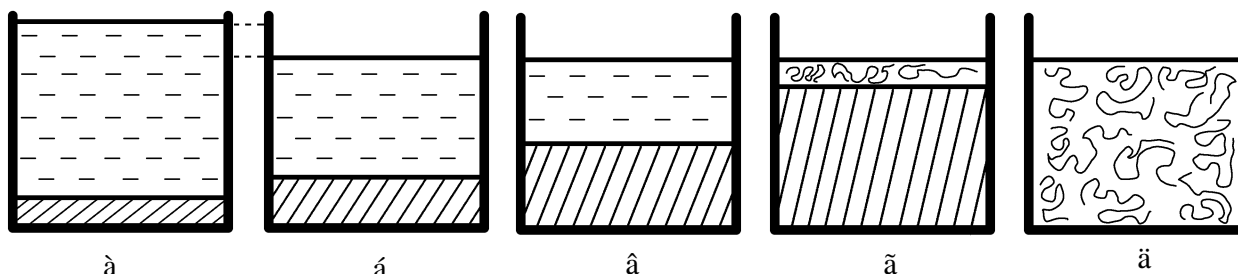


Рис. 9.1. Стадии набухания

а — система белок + вода до набухания; б — первая стадия набухания, наблюдается контракция; в — вторая стадия набухания, наблюдается увеличение объема белка; г — вторая стадия набухания с частичным растворением белка; д — образовался раствор белка

Набухание полимеров характеризуется *степенью набухания*  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100 \text{ (\%)} \text{ или } \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100 \text{ (\%)},$$

где  $m$  и  $V$ , соответственно, масса и объем ВМС после набухания;  $m_0$  и  $V_0$  — масса и объем ВМС до набухания.

Степень набухания может изменяться от десятков до тысяч процентов; для биополимеров степень набухания обычно не превышает 1600%.

Различают *неограниченное* и *ограниченное набухание*. В первом случае полимер поглощает растворитель, затем при той же температуре постепенно переходит в раствор, т. е. происходит растворение полимера. При *ограниченном набухании* процесс останавливается на второй стадии набухания независимо от времени пребывания полимера в растворителе, при этом образуется студень.

Причинами ограниченного набухания могут быть:

- ограниченная растворимость ВМС в растворителе вследствие отсутствия сродства между ними, например, по полярности, так, неполярный натуральный каучук в полярном спирте набухает ограниченно;
- наличие *мостиковых связей* между макромолекулами, например, дисульфидных мостиков  $-S-S-$  в вулканизированном каучуке, которые не позволяют макромолекулам отделяться друг от друга и переходить в раствор.

Иногда между ограниченным и неограниченным набуханием нельзя провести четкую границу, так как полимер ограниченно набухающий в одних условиях, может неограниченно набухать в других: желатин в холодной воде набухает ограниченно и неограниченно — в теплой.

## 9.2. Термодинамика набухания и растворения ВМС

На первой стадии набухания за счет взаимодействия молекул растворителя с макромолекулами выделяется теплота, следовательно, *энтальпия системы уменьшается* ( $\Delta H < 0$ ). Вторая стадия набухания сопровождается *ростом числа свободных конформаций* макромолекул, что ведет к значительному росту *энтропии* ( $\Delta S > 0$ ). Энтальпия системы на второй стадии набухания практически не изменяется ( $\Delta H \approx 0$ ). При неограниченном набухании образуется раствор ВМС, макромолекулы принимают максимально возможное число свободных конформаций — *энтропия системы увеличивается еще больше*. Экспериментально установлено, что при растворении, например, полиизобутилена в изооктане энтропия увеличивается на 2200 Дж/моль·К. Такая совокупность изменений термодинамических параметров системы полимер/растворитель снижает *энергию Гиббса* ( $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ ), поэтому в соответствии со вторым законом термодинамики набухание и растворение ВМС являются самопроизвольными процессами.

## 9.3. Факторы, влияющие на набухание

### *Природа ВМС:*

а) форма и гибкость макромолекул в сухом полимере: лучше всего набухают ВМС с гибкими анизодиаметрическими макромолекулами, хуже набухают ВМС, состоящие из жестких макромолекул. Плохо или вообще не набухают полимеры с небольшой молекулярной массой и сферическими молекулами, в которых силы межмолекулярных взаимодействий, приходящиеся на молекулы с малой поверхностью, невелики по сравнению с теми же силами, приходящимися на большие линейные структуры. Такие полимеры могут растворяться, минуя стадию набухания;

б) агрегатное состояние ВМС: аморфные ВМС набухают быстрее кристаллических из-за более высокой скорости диффузии молекул растворителя в аморфный полимер.

*Температура* влияет на первую стадию набухания в соответствии с принципом Ле-Шателье: поскольку на этой стадии выделяется теплота, то с повышением температуры степень набухания на этой стадии уменьшается — процесс лучше идет при низких температурах. На второй стадии набухания при повышении температуры увеличивается интенсивность *осмоса* ( $\pi = cRT$ ), поэтому после окончания первой стадии набухание полимера лучше происходит при повышенных температурах.



**Электролиты:** если ионы электролитов, связывающие "свободную" воду в собственных гидратных оболочках, не адсорбируются на макромолекулах, например  $F^-$  или  $Li^+$ , то они уменьшают набухание или даже дегидратируют макромолекулы. Напротив, слабо гидратирующиеся и адсорбирующиеся вместе со своими гидратными оболочками ионы, такие как  $\Gamma^-$  и  $CNS^-$ , увеличивают гидратацию макромолекул и благоприятствуют набуханию (схема 9.1):

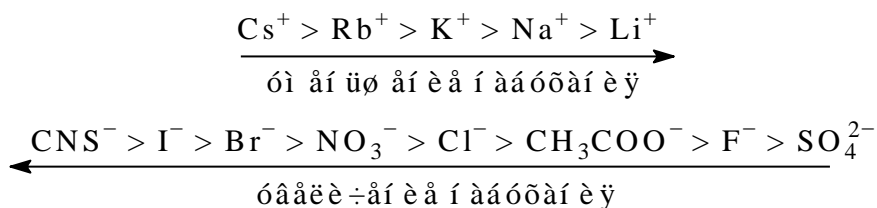


Схема 9.1. Лиотропные ряды катионов и анионов, влияющих на набухание

**ⓘ pH среды:** при набухании белков в растворах с pH, близких к pI, макромолекулы белка сворачиваются в клубки, ионизированные заряженные группы оказываются внутри клубков, они трудно доступны молекулам воды, поэтому гидратные оболочки минимальны и белок хуже всего набухает. При изменении pH по сравнению с pI в более кислую или более щелочную среду макромолекулы разворачиваются, лучше гидратируются и белок набухает сильнее (рис. 9.2).

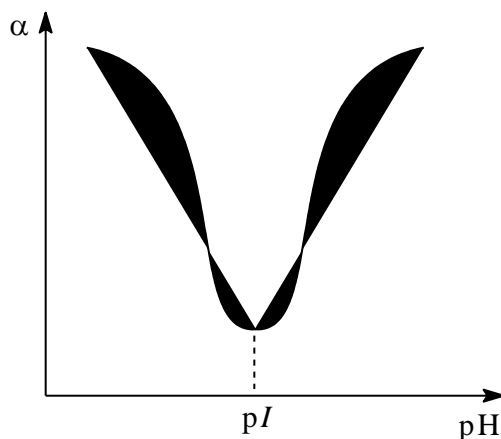


Рис. 9.2. Кривая, характеризующая зависимость степени набухания белков от pH среды. Иллюстрирует метод определения изоэлектрических точек белков по степени набухания

#### 9.4. Антагонистическое набухание

Антагонистическое набухание (набухание одного ВМС за счет обезвоживания другого) происходит в процессах жизнедеятельности растительных и животных организмов.

При определенных условиях вода может переходить из одних белковых систем в другие, иначе говоря, одни белки могут набухать, обезвоживая другие. При изменении условий (в частности, pH среды) эти взаимоотношения могут обращаться (рис. 9.3).

Причиной антагонистического набухания является разница в значениях изоэлектрических точек белковых систем организма. Примерами систем — антагонистов могут служить: основное вещество соединительной ткани (кислые мукополисахариды, ковалентно связанные с белками, называемые протеогликанами) и коллаген, соединительная ткань и клетка.

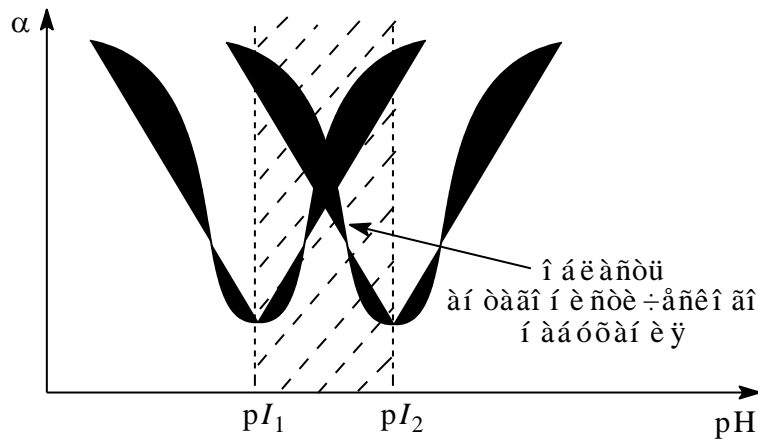


Рис. 9.3. Кривые зависимостей степени набухания систем-антагонистов от рН среды, иллюстрирующие антагонистическое набухание

### Некоторые системы-антагонисты организма

Основное вещество соединительной ткани — белки соединительной ткани. Основное вещество образовано кислыми мукополисахаридами, присоединенными ковалентными связями к белкам (протеогликаны). В водной среде они образуют студни и в ткани заполняют пространство между клетками. К мукополисахаридам относятся: гиалуроновая кислота, хондроитинсульфат, дерматансульфат. Белки соединительной ткани — фибриллярные белки — коллаген и эластин.

Клетка — основное вещество соединительной ткани (межклеточный матрикс).

Таблица 9.1. Примеры взаимоотношений некоторых систем-антагонистов

Системы антагонисты	рН, при котором набухает коллаген или клетка	рН, при котором набухает основное вещество соединительной ткани
Основное вещество соединительной ткани	незначительное набухание	сильное набухание
Коллаген	сильное набухание	незначительное набухание
Основное вещество соединительной ткани	обезвоживание	набухание
Клетка	набухание	обезвоживание

При постепенном понижении рН от высоких значений до  $pI_2$  наблюдается обезвоживание обоих компонентов соединительной ткани (основного вещества и коллагеновых волокон), затем в интервале от  $pI_2$  до  $pI_1$  наступает область антагонистического набухания и, наконец, при рН ниже  $pI_1$  — совместное набухание (рис. 9.3).

Например, если происходит увеличение концентрации ионов  $H^+$  в соединительной ткани, то ее основное вещество набухает незначительно, коллаген же при этом набухает очень сильно. Этот же фактор оказывает противоположное влияние на набухание и обезвоживание, с одной стороны, соединительной ткани в целом и, с другой стороны, клеток. При рН среды, вызывающем набухание клеток, вода поступает в них из "водного депо" — соединительной ткани, которая при этом обезвоживается. Чередование в зависимости от рН среды процессов набухания и обезвоживания

соединительной ткани регулирует распределение воды и ионов между соединительной тканью и клеткой. Антагонистическое набухание наблюдается при самых различных процессах: регенерации или воспалении тканей, образовании отеков, при ожогах крапивой и укусах насекомых, всегда сопровождающихся изменением рН среды в тканях.

## 9.5. Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы

### Вариант 1

1. Какие явления, из перечисленных ниже характерны для первой стадии набухания: 1) небольшое увеличение объема и массы ВМС; 2) значительное увеличение объема и массы ВМС; 3) давление набухания; 4) гидратация макромолекул; 5) контракция; 6) диффузия макромолекул в растворитель; 7) диффузия растворителя в ВМС?
2. Какие изменения термодинамических параметров системы ВМС/растворитель наблюдаются на первой стадии набухания: 1)  $\Delta H < 0$ ; 2)  $\Delta H > 0$ ; 3)  $\Delta S < 0$ ; 4)  $\Delta S > 0$ ; 5)  $\Delta G < 0$ ; 6)  $\Delta G > 0$ ?
3. Какие полимеры набухают и (или) растворяются в воде, какие в неполярных растворителях, например, в бензоле: глобулярные белки, каучуки, фибриллярные белки, крахмал?
4. Как изменится (увеличится, уменьшится, не изменится) степень набухания желатина ( $pI = 4.7$ ) в воде при добавлении небольших количеств: а)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; б)  $\text{KOH}$ ; в)  $\text{NaCl}$ ; г)  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ? Ответ объясните.
5. Вулканизированный каучук (резина) даже в толуоле набухает только ограниченно. Что является причиной ограниченного набухания в данном случае?
6. Рассчитайте степень набухания ( $\alpha$ ) каучука, если 2 г полимера за определенное время поглощают 5 мл бензола ( $\rho = 0.86$  г/мл).  
(Ответ:  $\alpha = 215\%$ ).
7. Белки А и Б имеют  $pI$  при рН 6.4 и 4.7, соответственно. В какой области рН возможно их антагонистическое набухание? Покажите графически. Какой белок набухает, а какой обезвоживается при рН = 6.3?  
(Ответ: набухает Б, обезвоживается А).
8. Что такое "связанная вода" и чем ее свойства отличаются от свойств "свободной воды"? Какова биологическая роль "связанной воды"?

### Вариант 2

1. Какие явления, из перечисленных ниже, наблюдаются на второй стадии набухания: 1) небольшое увеличение объема и массы ВМС; 2) давление набухания; 3) контракция; 4) значительное увеличение объема и массы ВМС; 5) гидратация макромолекул; 6) диффузия макромолекул ВМС в растворитель; 7) осмос растворителя в ВМС?
2. Какие изменения термодинамических параметров системы ВМС/растворитель характерны для второй стадии набухания: 1)  $\Delta H > 0$ ; 2)  $\Delta H < 0$ ; 3)  $\Delta H \approx 0$ ; 4)  $\Delta S > 0$ ; 5)  $\Delta S < 0$ ; 6)  $\Delta G < 0$ ; 7)  $\Delta G > 0$ ?
3. Какой из двух белков: альбумин ( $pI = 4.7$ ) или гемоглобин ( $pI = 6.8$ ) сильнее набухает и при одинаковых условиях лучше растворяется в воде?

4. Как изменится (увеличится, уменьшится, не изменится) степень набухания желатина ( $pI = 4.7$ ) в воде при добавлении небольших количеств: а)  $HCl$ ; б)  $NaOH$ ; в)  $Na_2SO_4$ ; г)  $KCNS$ ? Ответ объясните.
5. Как можно объяснить тот факт, что каучук ограниченно набухает в спирте, хотя в толуоле он набухает неограниченно (растворяется)?
6. Белки А и Б имеют  $pI$  при  $pH$  5.4 и 3.7, соответственно. Какой белок набухает, а какой обезвоживается при  $pH = 3.9$ ? Какое явление будет наблюдаться при  $pH$  меньшем 3.7?
7. Рассчитайте степень набухания ( $\alpha$ ) крахмала, если 1 г крахмала через 3 часа поглощает 3 мл раствора с  $\rho = 1.05$  г/мл. (Ответ:  $\alpha = 315\%$ ).
8. Почему основное вещество соединительной ткани набухает в щелочной среде и обезвоживается в кислой? Для ответа используйте данные табл. 9.1.

## 10. НАРУШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТВОРОВ ВМС

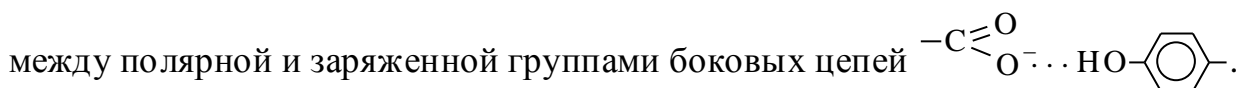
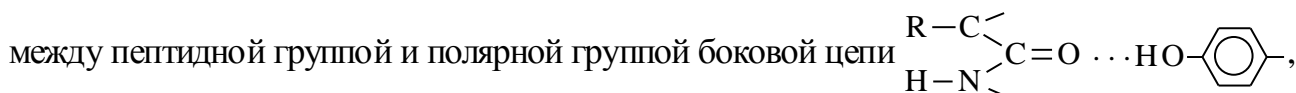
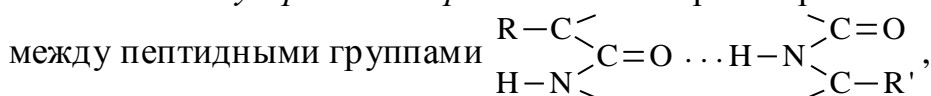
Принципиальное отнесение растворов полимеров к истинным растворам не означает, что они всегда находятся в равновесии и не могут потерять устойчивость.

Для истинных растворов всякое произвольно взятое состояние полностью определяется тремя параметрами: температурой, давлением и составом. При этом безразлично, каким образом было достигнуто такое состояние: путем разбавления или концентрирования, охлаждения или нагревания. Увеличивая концентрацию раствора и снова разбавляя его, нагревая и снова охлаждая, и так далее, мы опять возвращаемся к исходному состоянию. Другими словами, все процессы в истинных растворах протекают совершенно обратимо, что и является основным признаком истинного раствора. Действительно, так все и происходит, когда рассматриваемый раствор содержит низкомолекулярные соединения, например, негидролизующиеся соли, сахара и т. п.

**i** В силу особенностей строения высокомолекулярных соединений их растворы при некоторых условиях могут прийти в неравновесное состояние и потерять устойчивость. Причинами этого являются **сильные нековалентные взаимодействия между макромолекулами и замедленность всех процессов, происходящих в растворах ВМС**.

Макромолекулы ВМС даже в очень разбавленных растворах никогда не бывают изолированными друг от друга и всегда находятся во взаимодействии между собой, что обусловлено: наличием межмолекулярных водородных связей, межионных взаимодействий, гидрофобных взаимодействий и сил Ван-дер-Ваальса.

*Межмолекулярные водородные связи* в растворах белков возникают:



*Ионные связи* образуются за счет электростатического притяжения между отрицательно заряженными группами  $-\text{COO}^-$  боковых цепей аспарагиновой и глутаминовой кислот в одной молекуле белка и положительно заряженными группами в фрагментах гистидина, лизина и аргинина в других молекулах (табл. 8.1).

*Гидрофобные межмолекулярные взаимодействия* проявляются между неполярными радикалами аминокислот валина, лейцина, изолейцина и фенилаланина.

*Силы Ван-дер-Ваальса* — это электростатические взаимодействия: постоянных диполей полярных участков макромолекул (ориентационный эффект), полярных и неполярных участков в результате поляризации последних (индукционный эффект) и мгновенных диполей (дисперсионный эффект).

Все эти *нековалентные взаимодействия* примерно в сто раз слабее ковалентных, но поскольку практически каждый атом является их источником, то в белках, размеры молекул которых, а следовательно, и числа атомов в них, очень велики, суммарный эффект таких нековалентных взаимодействий весьма значителен.

В результате межмолекулярных взаимодействий макромолекулы соединяются в агрегаты (*ассоциаты*). Такая *ассоциация* имеет место также и в некоторых чистых низкомолекулярных жидкостях, например, в воде. Наиболее часто встречающееся число молекул в ассоциате называется *средней степенью ассоциации*, причем, каждому состоянию раствора соответствует своя *равновесная степень ассоциации*, зависящая от температуры и концентрации: с понижением температуры и повышением концентрации степень ассоциации увеличивается и, напротив, уменьшается при повышении температуры и понижении концентрации. Однако между ассоциатами низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений есть важное различие.

**i** Если отрыв от ассоциатов и присоединение к ним маленьких молекул низкомолекулярных соединений (НМС) происходит очень быстро, то у макромолекул эти процессы происходят намного медленнее. Средний период жизни ассоциатов НМС очень мал (примерно  $10^{-10}$  с). У ВМС, подвижность молекул которых невелика, этот период значительно больше, поэтому при переходе от одних концентраций полимера и температур раствора к другим равновесная степень ассоциации устанавливается не сразу, как у НМС, а только по истечении довольно длительного промежутка времени. В течение этого времени, называемого *временем релаксации*, раствор будет находиться в неравновесном состоянии, и при действии некоторых факторов в нем могут происходить медленные самопроизвольные изменения, проявляющиеся в потере устойчивости.

### 10.1. Виды нарушения устойчивости растворов ВМС

Наиболее мягким видом нарушения устойчивости растворов ВМС является *коацервация* (расслоение). Дословно коацервация (лат.) означает накопление, собиранье в кучу.

Коацервация наступает вследствие ассоциации макромолекул и наблюдается при понижении температуры, изменении рН, при введении в раствор небольших количеств низкомолекулярных электролитов (солей), спиртов или при незначительном изменении концентрации раствора.

Внешне процесс коацервации проявляется в образовании в растворе изолированных друг от друга *макроскопических капель* второй жидкой фазы — *коацервата*. Эти капли состоят из *микроскопических капелек*, представляющих собой ассоциат из нескольких макромолекул, разделенных гидратными оболочками.

Если выделившаяся вторая фаза имеет не слишком большую вязкость, то ее капли сливаются (*коалесцируют*) и через некоторое время раствор расслаивается на две жидкие фазы с различным содержанием белка — в коацервате концентрация его больше, а в другой части раствора меньше, чем в исходном растворе.

Если вязкость капель большая, то они не коалесцируют, а соединяются друг с другом, образуя *флокулы* (*флокуляция*), которые или оседают на дно сосуда в виде рыхлого осадка, или всплывают на поверхность наподобие виноградных гроздей (флокула (лат.) — гроздочка) в зависимости от того, что выше — плотность раствора или коацервата (схема 10.1).

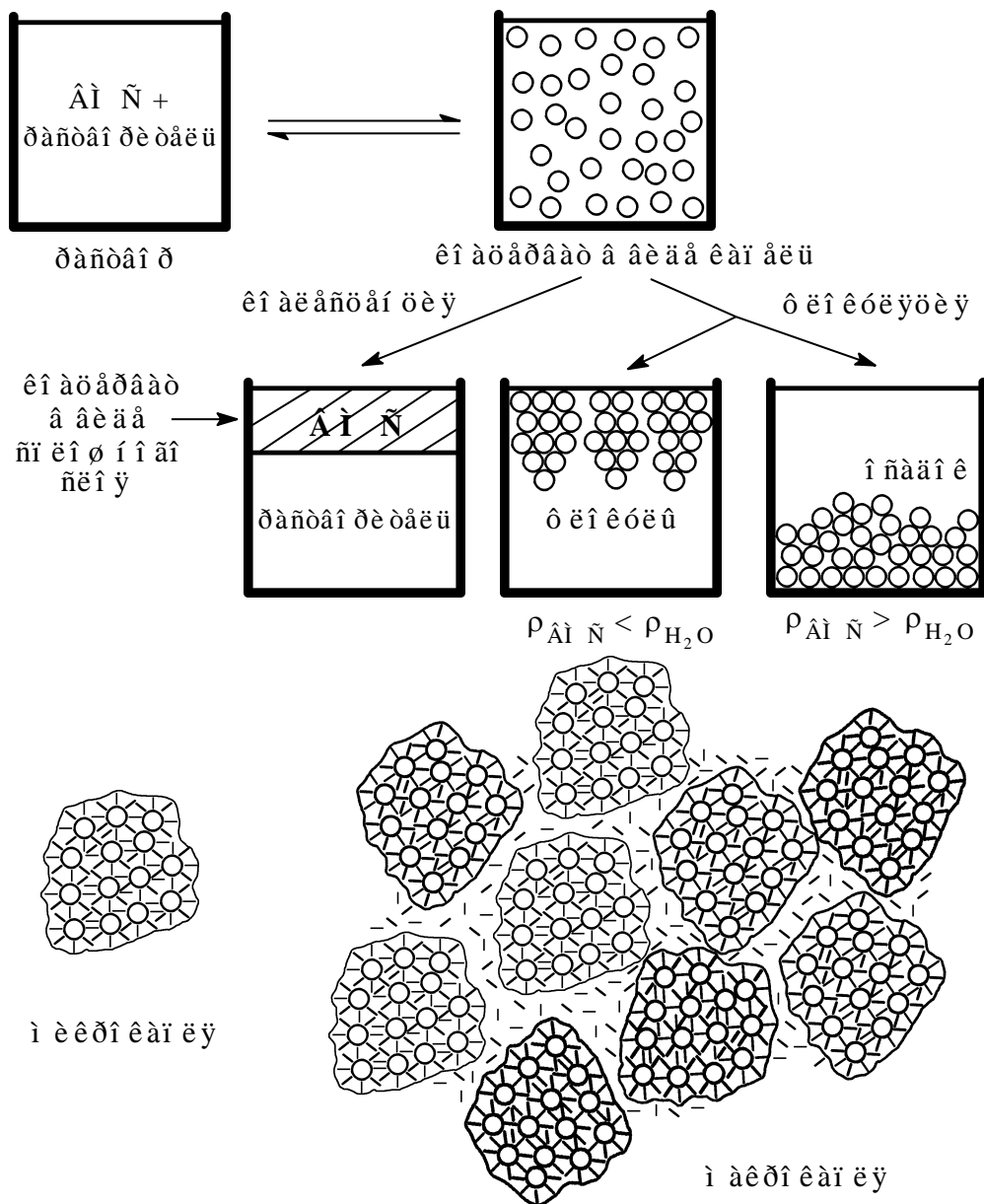


Схема 10.1. Коацервация раствора белка

Явление коацервации обратимо. При изменении условий, вызвавших ее, коацерват может перейти в исходный раствор.

**Высаливание.** Это осаждение белков при введении в раствор больших количеств нейтральных электролитов — солей.

Высаливающее действие солей заключается в связывании молекул воды в гидратных оболочках ионов, образующихся при диссоциации солей. Происходит как бы "удаление" молекул воды, необходимой для растворения белка, его

эффективная концентрация становится больше растворимости и белок осаждается из раствора в виде хлопьев, волокон или рыхлых осадков. Этот процесс, хотя он и называется часто в медицинской литературе коагуляцией белков, только внешне напоминает коагуляцию коллоидных систем (табл. 10.1).

Таблица 10.1. Различия между высаливанием белков и коагуляцией зелей

Высаливание белков	Коагуляция зелей
большое количество электролита	небольшое количество электролита
не подчиняется правилу Шульце—Гарди	подчиняется правилу Шульце—Гарди
причина — конкуренция за "свободную воду" между ионами добавляемого электролита и макромолекулами	причина — сжатие ДЭС, адсорбция ионов, уменьшение $\zeta$ -потенциала
обратимо	чаще всего необратима

При высаливании белков основную роль играют анионы, которые имеют большую способность к связыванию "свободной" воды и по своему *высаливающему действию* могут быть расположены в прямой лиотропный ряд Гофмейстера:



Высаливающим действием по отношению к белкам обладают также некоторые органические растворители, в которых белки растворимы хуже, чем в воде, например, спирт или ацетон.

Полнота высаливания зависит от молекулярной массы белков: чем больше молекулярная масса, тем меньше их растворимость и тем полнее и быстрее происходит осаждение. На этой зависимости основан метод *фракционированного высаливания*. Сущность его состоит в последовательном осаждении отдельных фракций белковой смеси возрастающими порциями электролита или спирта.

На высаливание влияет температура: при понижении температуры растворимость белков уменьшается и они осаждаются быстрее. На сочетании действия спирта, солей и охлаждения основан метод *детального фракционирования по Кону*. Этим методом из сыворотки крови было выделено 12 белков.

**i** Высаливание лучше всего происходит при значениях pH растворов, близких к *pI* белков, так как в изоэлектрическом состоянии макромолекулы плотно свернуты, имеют минимальные гидратные оболочки и наименьшую растворимость.

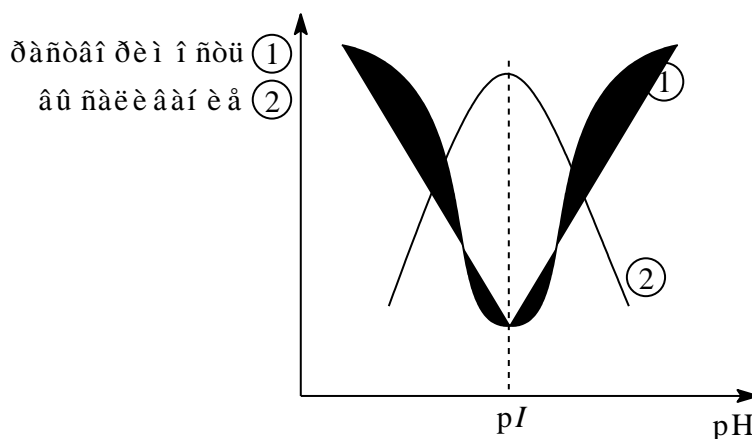



Рис. 10.1. Кривые, характеризующие зависимость растворимости и высаливания от pH среды и иллюстрирующие метод определения ИЭТ белков по растворимости

При высаливании не происходит изменения нативной (природной) структуры биополимеров, поэтому данный метод осаждения белков обратим и нашел широкое применение для выделения и очистки белков.

*Комплексная коацервация.* Это явление наблюдается при смешивании растворов электролитов, имеющих противоположные заряды макромолекул (например, двух белков с различными  $pI$  или белков и нуклеиновых кислот) или резко отличающихся по гидрофильности (например, желатина и крахмала или белков и лецитина). По существу, комплексная коацервация — это нарушение устойчивости раствора одного биополимера под действием другого.

При комплексной коацервации возможны следующие наиболее типичные случаи:

- белок А намного гидрофильнее белка Б, тогда белок Б высаливается и выпадает в виде хлопьев;
- белок А гидрофильнее белка Б, но не в такой степени, как в предыдущем случае, в итоге происходит коацервация белка Б, образующего вязкий коацерват.

 Коацервация, особенно комплексная, играет огромную роль в биологических процессах, происходящих в клеточном веществе — цитоплазме. По некоторым своим свойствам коацерваты похожи на цитоплазму. Комплексная коацервация может сопровождать образование нуклеопротеинов, липопротеинов и других сложных белков. Согласно одной из теорий происхождения жизни на Земле (А. И. Опарин) именно коацерваты являются зародышами клеток и древних форм жизни.

*Денатурация.* Это нарушение нативной пространственной структуры белка (четвертичной, третичной и вторичной структур), приводящее к изменению его физико-химических и биологических свойств.

В результате денатурации изменяются форма и размеры макромолекул, увеличивается вязкость растворов, уменьшаются растворимость и степень набухания, уменьшается или исчезает биологическая активность, белки теряют гидрофильность, становятся гидрофобными и выпадают в осадок, при этом, если денатурирующие агенты окрашены (таннины, сульфат меди), то образующиеся осадки тоже имеют окраску.

В ряду нарушений устойчивости растворов белков денатурация занимает особое положение. Она не является следствием сильных межмолекулярных взаимодействий или замедленности процессов ассоциации в растворах ВМС. Главные отличия денатурации от высаливания и коацервации заключаются в глубоких нарушениях нативной структуры белков в результате очень "грубых" воздействий на них денатурирующих факторов и в *необратимости* этого процесса. Денатурация является следствием разрыва нековалентных связей, фиксирующих нативную структуру макромолекулы, а также разрыва или образования дисульфидных связей между различными участками молекулы белка. Факторы, вызывающие денатурацию, суммированы в табл. 10.2.



Таблица 10.2. Факторы, вызывающие денатурацию

Физические	Химические
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Повышение температуры (вызывает глубокое нарушение конформации белков, разрушение водородных связей).</li> <li>• Замораживание и оттаивание (то же, что и при повышении температуры).</li> <li>• Ультразвук (происходит разворачивание макромолекул, вплоть до разрыва ковалентных связей).</li> <li>• Высокое давление (то же, что и под действием ультразвука).</li> <li>• Проникающая радиация (вызывает разрушение водородных связей, образование свободных радикалов, окисление дисульфидных мостиков).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Кислоты и щелочи (вызывают резкое изменение рН среды, приводящее к изменению пространственной структуры).</li> <li>• Соли тяжелых металлов: Cu, Pb, Hg (образуются комплексные соединения или труднорастворимые соли по –SH-группам).</li> <li>• Сильногидратирующиеся соли: сульфаты, оксалаты, цитраты в больших количествах (обезвоживание белковых молекул).</li> <li>• Органические растворители в больших количествах (обезвоживание белковых молекул).</li> <li>• Гуанидин, мочевины (конкуренция за водородные связи в молекулах белка).</li> <li>• Окислители и восстановители (вызывают разрушение и образование дисульфидных мостиков в третичной структуре белка).</li> </ul>

**И** В отличие от высаливания денатурацию нельзя применять для выделения белков, так как при "мягкой" или обратимой денатурации, которую вызывают некоторые соли или органические реагенты, обратимость денатурации наблюдается очень редко, чаще же всего белок после прекращения действия даже мягкого денатурирующего агента не полностью идентичен по своим свойствам нативному. Возможность провести обратимую денатурацию, т. е. вновь после денатурации получить белок с исходной структурой и биологическими свойствами, впервые была показана на ферменте рибонуклеазе. Если путем восстановления четырех дисульфидных связей этого белка избытком 2-меркаптоэтанола в растворе мочевины развернуть его молекулу, а после удаления денатурирующих агентов провести контролируемое окисление, то белок приобретает нативную структуру и почти полностью восстанавливает ферментативную активность.

**С** Денатурация белков имеет большое значение для физиологии и медицинской практики. В первую очередь это — кулинарная и технологическая обработка пищевых белков, применение вяжущих, дубящих и дезинфицирующих средств, лечение отравлений тяжелыми металлами, когда больному назначают сырой куриный белок, который сам легко денатурируется вследствие содержания большого числа групп — SH, защищая тем самым белки организма. Она играет большую роль в процессе пищеварения и во взаимных превращениях активных и неактивных форм некоторых ферментов и гормонов. В недавно проведенных исследованиях механизма старения организма было показано, что одной из причин этого процесса является медленная денатурация белков организма, наступающая в результате изменения химического состава растворов белков, обусловленного сложными биологическими процессами — процессами обмена веществ.

## 10.2. Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы

### Вариант 1

1. Какие типы межмолекулярных взаимодействий проявляются в растворах белков?
2. Ниже описаны явления, протекающие в растворах белков при действии различных факторов. Назовите эти явления, используя приведенные ответы:
  - 1) К сыворотке крови последовательно добавляли возрастающие количества сульфата аммония, при этом в осадок выпали 3 белковые фракции: эйглобулины, псевдоглобулины и альбумины.
  - 2) Белковый фермент пепсин, инактивированный в растворе нагреванием или действием щелочи вновь приобретает исходную активность после стояния или возврата к прежнему значению рН.
  - 3) При добавлении к раствору желатина раствора крахмала наблюдается выделение капель другой жидкой фазы, а через некоторое время происходит разделение системы на два слоя с четкой границей между ними.
  - 4) После добавления к раствору яичного белка в воде некоторого количества раствора сульфата меди (II) выпал нерастворимый осадок бледно-голубого цвета. (Ответы: а) коацервация; б) высаливание; в) необратимая денатурация; г) комплексная коацервация; д) обратимая денатурация.)
3. Для разделения методом высаливания белковых фракций альбуминов ( $M \approx 68000$ ,  $pI \approx 4.7$ ) и глобулинов ( $M \approx 160000$ ,  $pI \approx 6.4$ ), входящих в состав яичного белка, можно использовать хлорид натрия. На чем основано это разделение? Какими методами можно еще разделить данные белки, используя другие электролиты или способ Кона?
4. Каково биологическое значение денатурации? Можно ли использовать денатурацию при выделении белков для медицинских целей?
5. На чем основано применение сырого яичного белка для оказания первой помощи при лечении отравлений солями тяжелых металлов?

### Вариант 2

1. В чем заключается основное отличие процессов, протекающих в растворах белков, от процессов в растворах низкомолекулярных соединений?
2. Ниже описаны явления, происходящие в растворах белков под действием различных факторов. Назовите эти явления, используя приведенные ответы:
  - 1) Действием 20%-го (полунасыщенного) раствора сульфата аммония из сыворотки крови в осадок выделен  $\gamma$ -глобулин. После удаления соли с помощью диализа или молекулярно-ситовой хроматографии осадок снова переведен в раствор.
  - 2) При добавлении небольшого количества 2-меркаптоэтанола-1 ( $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) к раствору белка рибонуклеазы произошла частичная потеря ферментативной активности этого белка, но после стояния и воздействия кислорода каталитические свойства фермента восстановились.
  - 3) При добавлении к раствору желатина небольшого количества изопропилового спирта в объеме раствора образовались капли, обогащенные белком, после слияния которых произошло разделение системы на два жидких слоя с четкой границей между ними.
  - 4) После добавления к раствору яичного белка в воде некоторого количества раствора трихлоруксусной кислоты образовался нерастворимый в воде белый осадок.

(Ответы: а) коацервация; б) высаливание; в) необратимая денатурация; г) комплексная коацервация; д) обратимая денатурация.)

3. Имеется раствор, содержащий белки фибриноген ( $pI = 6.0$ ) и альбумин ( $pI = 4.7$ ). Предложите схему разделения этих белков высаливанием, используя их кислотно-основные свойства. В Вашем распоряжении есть растворы кислот (или оснований) и одна из высаливающих солей, например,  $NaCl$ .
4. Какой из указанных факторов при действии на растворы белков способствует высаливанию, а какой вызывает денатурацию: а) добавление большого количества гуанидина; б) добавление небольшого количества ацетона; в) добавление нитрата свинца; г) понижение температуры; д) pH, близкое к  $pI$ ?
5. Каково биологическое значение комплексной коацервации?

## 11. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В КОЛЛОИДНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ И РАСТВОРАХ ВМС

Как уже отмечалось раньше, растворы ВМС обладают рядом свойств, аналогичных свойствам зольей, поэтому удобно рассматривать некоторые процессы, протекающие в этих системах, не по отдельности, а в совокупности. К таким процессам относится образование гелей в зольях и студней в растворах ВМС. По этой же причине далее будут совместно рассмотрены вязкостные, молекулярно-кинетические, коллигативные и электрокинетические свойства зольей и растворов ВМС.

Коллоидные системы и растворы ВМС при некоторых условиях способны образовывать *пространственные структуры: гели и студни*. Гели и студни являются *связнодисперсными системами*.

*Гели* — коллоидные системы, потерявшие текучесть в результате образования внутренних структур. Они обычно эластичны, но могут быть хрупкими.

*Гелеобразование* — процесс превращения зольей в гели.

*Студни* — растворы ВМС, потерявшие текучесть в результате образования в них внутренних структур, эластичны.

*Застудневание* — процесс превращения растворов ВМС в студни.

### 11.1. Основные закономерности гелеобразования

Образование гелей, как и коагуляция, происходит в результате снижения агрегативной устойчивости коллоидных систем. Однако, между гелеобразованием и коагуляцией есть различие. При коагуляции факторы устойчивости полностью перестают действовать, частицы дисперсной фазы теряют агрегативную устойчивость и образуют плотный осадок. При образовании гелей действие факторов устойчивости в частично астабилизированных зольях ослабевает только на некоторых участках поверхности частиц: на выступах, ребрах, углах. Частицы контактируют этими участками и образуют пространственную сетку, в ячейках которой находится дисперсионная среда (рис. 11.1).

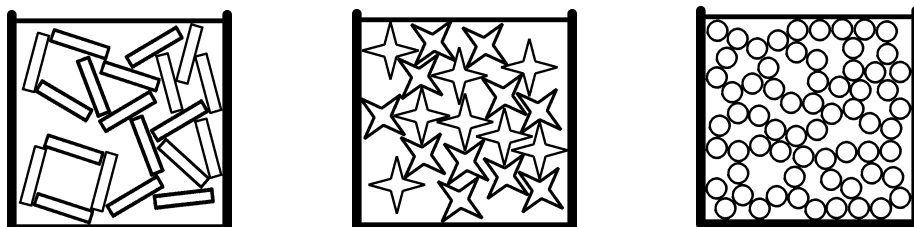


Рис. 11.1. Образование структур в зольях с частицами разной формы

В начале процесса гелеобразования в местах контактов частиц остаются прослойки дисперсионной среды, поэтому такие структуры эластичны, их называют *коагуляционными структурами* (рис. 11.2).

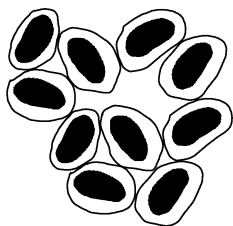


Рис. 11.2. Коагуляционная структура (эластичный гель)



Рис. 11.3. Конденсационно-кристаллизационная структура (хрупкий гель)

С течением времени коагуляционные структуры превращаются в *конденсационно-кристаллизационные* (рис. 11.3), в которых частицы соединены либо за счет образования химических связей, либо вследствие сращивания кристалликов, образующихся в процессе выкристаллизовывания новой фазы в местах контактов частиц (так происходит сращивание отломков костей после переломов). В гелях такие структуры образуются при более сильной астабилизации, когда осуществляются полные контакты между частицами и прослойки дисперсионной среды между ними вытесняются (*совершенствование контактов*). Конденсационно-кристаллизационные структуры более прочные, чем коагуляционные и хрупкие (не эластичные).

На гелеобразование влияют:

- *концентрация золя* — с повышением концентрации возрастает число контактов, приходящихся на единицу объема, увеличивается скорость образования геля;
- *форма частиц* — золи с анизодиаметрическими частицами (длина частиц существенно больше их толщины) быстрее превращаются в гели, чем золи со сферическими частицами, особенно при наличии у частиц выступов, углов и ребер, где двойные электрические слои и сольватные оболочки развиты менее всего;
- *температура* — при небольшом повышении температуры время гелеобразования уменьшается, но при большом повышении температуры увеличивается интенсивность броуновского движения частиц и гели могут переходить в жидкое состояние — *плавиться*;
- *механические воздействия*, например, перемешивание, обычно препятствуют образованию гелей.

## 11.2. Основные закономерности застудневания

Студни образуются в результате взаимодействия макромолекул, приводящего к возникновению надмолекулярных структур, предшественниками которых являются ассоциаты. Если средний период существования ассоциатов становится очень большим, то их распад не происходит и временные связи между макромолекулами могут превратиться в постоянные за счет:

- сильного взаимодействия полярных групп;
- взаимодействия противоположно заряженных ионизированных групп;
- образования водородных связей;
- гидрофобных взаимодействий;
- образования химических связей (например,  $-S-S-$ ).

Существенно при этом, что связи возникают не по концам макромолекул, как при образовании гелей из золь, а между любыми участками гибких

макромолекул, на которых ослаблена или отсутствует гидратная оболочка, это так называемые "оголенные" участки.

Макромолекулы, связываясь между собой на "оголенных" участках, образуют рыхлую пространственную структуру, или общий каркас, в ячейках которого достаточно прочно удерживается весь объем растворителя (рис. 11.4).



Рис. 11.4. Структура студня, образованного фибриллярным белком

Образование студня обычно достаточно медленный процесс; время застудневания может колебаться от нескольких минут до недель в зависимости от различных факторов.

На застудневание влияют:

- *концентрация раствора* — при повышении концентрации увеличивается частота столкновений макромолекул и число связей, образующихся в единице объема;
- *температура* — повышение температуры препятствует застудневанию из-за возрастания интенсивности броуновского движения и уменьшения числа и длительности контактов между молекулами; понижение температуры ускоряет застудневание;
- *pH среды* — застудневание растворов белков лучше всего идет при pH, близких к  $pI$ , так как в изоэлектрическом состоянии макромолекулы наименее гидратированы, в них много "оголенных" участков, а расположенные на этих участках противоположно заряженные группы, взаимодействуя с такими же группами других молекул, способствуют установлению межмолекулярных связей;
- *электролиты* — их действие на застудневание противоположно влиянию на набухание: ионы, усиливающие набухание, замедляют застудневание или делают его вообще невозможным; ионы, уменьшающие набухание, способствуют застудневанию (см. раздел 9.3);
- *форма макромолекул* — хорошо застудневают растворы фибриллярных белков, хуже — глобулярных.

### 11.3. Особенности гелей и студней

Гели при высыхании уменьшаются в объеме и становятся хрупкими, затем рассыпаются в порошок.

Студни также уменьшаются в объеме, но сохраняют эластичность.

Студни способны к набуханию, гели не набухают.

Гели коагуляционной структуры и студни, в которых не образовались химические ковалентные связи, *тиксотропны*.

**|||** *Тиксотропия* — способность структурированных систем постепенно самопроизвольно восстанавливаться после их механического разрушения.

Конденсационно-кристаллизационные структуры не тиксотропны.

Тиксотропия — явление достаточно распространенное. Оно наблюдается в золях  $V_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$ , в различных суспензиях бентонитовых глин, в растворах вируса табачной мозаики, белка миозина.

Для структурированных систем характерно так называемое *старение*. Это проявляется в том, что после образования коагуляционных структурированных систем с течением времени наблюдается уменьшение их объема с сохранением формы, а растворитель или дисперсионная среда выдавливаются из уплотнившегося студня или геля, сначала в виде отдельных капель на их поверхности, которые затем сливаются вместе, образуя сплошную жидкую фазу. Это явление называется *синерезисом* (рис. 11.5).

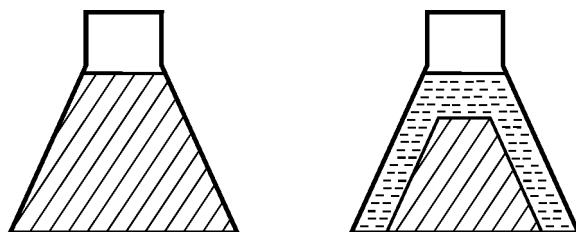


Рис. 11.5. Синерезис студня

Синерезис наступает вследствие *усовершенствования, постепенного упрочнения и сжатия* внутренних структур. В студнях этот процесс сводится к установлению большего числа связей между макромолекулами, а в гелях — за счет увеличения числа контактов между частицами при перегруппировке их. В гелях процесс синерезиса необратим, так как приводит к образованию конденсационно-кристаллизационных структур, у студней, наоборот, синерезис обратим. Иногда достаточно простого нагревания, чтобы студень после синерезиса вернулся в исходное состояние.

Скорость синерезиса увеличивается при незначительном повышении температуры и концентрации. У белковых студней синерезис ускоряется при  $pH = pI$  и при добавлении электролитов, способствующих застудневанию.

Явление синерезиса в быту и в технологии многих материалов чаще всего нежелательны. Примером этого могут быть черствение хлеба, сыра, отмокание кондитерских изделий и т. д. Для растительных и животных организмов синерезис также является отрицательным фактором (см. раздел 11.5).

#### 11.4. Физико-химические свойства студней и гелей

Студни являются гомогенными системами и, несмотря на потерю текучести, сохраняют некоторые свойства обычных жидкостей. Свободная диффузия низкомолекулярных частиц (ионов, молекул) в студнях принципиально не отличается от диффузии в чистом растворителе, но скорость ее несколько ниже и тем меньше, чем больше концентрация студня. То же самое относится к электропроводности студней, содержащих электролиты.

Гели — системы гетерогенные и обычно являются хорошими адсорбентами, так как обладают развитой поверхностью раздела фаз, на которой идут адсорбционные процессы.

Химические реакции в студнях идут медленно и часто не до конца. Нередко наблюдается периодичность отложения осадков, состоящих из продуктов этих реакций.



## 11.5. Медико-биологическое значение студней, тиксотропии и синерезиса

Студни очень широко представлены в растительных и животных организмах, они определяют структуру клеток, водообмен и другие свойства организма. Так, в организме человека студнями являются цитоплазма клеток, водянистое содержимое глазного яблока, вещество мозга.

Мышцы включают студни, содержащие фибриллярный белок миозин. Студни миозина обладают сильно выраженными тиксотропными свойствами. Под влиянием нервных импульсов и вследствие эластичности эти своеобразные студни способны сокращаться, совершать работу и обеспечивать двигательные процессы организма. Протоплазма клеток также тиксотропна. Легкий переход цитоплазмы из студня в раствор и обратно (переход цитоскелет  $\rightleftharpoons$  раствор) лежит в основе функционального состояния клеток.

Синерезис белковых студней приводит к уплотнению тканей, что отрицательно сказывается на проницаемости, например, клеточных мембран и цитоплазмы и ведет к нарушению обмена веществ между клеткой и окружающей средой, в результате чего изменяется химический состав среды и усиливается медленная денатурация белковых систем организма.



## 11.6. Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы

### Вариант 1

1. Золь  $V_2O_5$  через определенное время после его получения потерял текучесть. Какое явление может быть причиной этого?
2. В каком из двух зольей оксида железа (III): 2%-м или 3%-м раньше начнется процесс гелеобразования? Ответ поясните.
3. Имеются три золя с одинаковой массовой долей дисперсной фазы. В первом золе частицы имеют форму тонких палочек, во втором частицы листочкообразные и в третьем — сферические. Какой из этих зольей при одинаковых условиях быстрее превратится в гель?
4. Как влияет температура на процесс гелеобразования? Что может произойти с образующимся гелем при значительном повышении температуры?
5. Суспензия бентонитовой глины с массовой долей дисперсной фазы 10% представляет собой пластическое твердообразное тело, не обладающее текучестью, но после встряхивания разжижается и легко вытекает из сосуда. Через некоторое время суспензия снова становится твердообразной. Как называется описанное явление?
6. Если структурированная система обладает способностью к тиксотропии, то какая в ней образовалась структура: конденсационно-кристаллизационная или коагуляционная?
7. На экзамене по химии студент дал следующее определение синерезиса: "Это, когда при старении гель плачет". Как Вы считаете, принял экзаменатор этот ответ?
8. Какова биологическая роль синерезиса в животных организмах?

## Вариант 2

1. При охлаждении 0.1%-го раствора агар-агара от 45 °С до 10 °С через некоторое время наблюдается увеличение вязкости раствора и потеря текучести. О каком явлении идет речь?
2. В каком из двух растворов яичного белка: 5%-м или 8%-м раньше начнется процесс застудневания? Ответ поясните.
3. 2%-й раствор желатина превращается в студень при комнатной температуре, а 0.5%-й при этой же температуре студня не образует. Как можно и этот раствор желатина превратить в студень?
4. Объясните, почему в средах с рН, близкими к рI белков, структурирование растворов белков при прочих равных условиях происходит быстрее?
5. Как можно объяснить тот факт, что 5%-й раствор желатина застудневает при добавлении K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> через 25 мин, при добавлении KI — через 200 мин, а при добавлении KCNS образование студня не происходит?
6. При нагревании сгустка крови до 35 – 40 °С наблюдается выделение из него слегка окрашенной почти прозрачной сыворотки. Назовите это явление.
7. Какова биологическая роль тиксотропии белковых систем организма?
8. Какие явления лежат в основе старения белковых структур организма?

## 12. ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЗОЛЕЙ И РАСТВОРОВ ВМС

### 12.1. Вязкость зольей

Вязкость — свойство текучих тел (газов и жидкостей) оказывать сопротивление необратимому перемещению одной их части относительно другой. Иными словами, величина вязкости ( $\eta$ ) характеризует интенсивность сил трения между слоями движущейся жидкости.

Ламинарное (слоистое) течение\* жидкостей описывается законами Ньютона и Пуазейля. По закону Ньютона сила внутреннего трения ( $F$ ) прямо пропорциональна коэффициенту внутреннего трения или вязкости ( $\eta$ ), которая является постоянной величиной, и не зависит от *напряжения сдвига* ( $P$ ) (прилагаемого давления, вызывающего течение жидкости), площади ( $S$ ) трущихся друг о друга слоев жидкости и скорости их движения ( $v$ ) и обратно пропорциональна расстоянию между слоями ( $x$ ) (рис.12.1):

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

где  $\frac{dv}{dx}$  — градиент скорости перемещения слоев жидкости;  $\eta$  — вязкость, Н·с/м<sup>2</sup> или Па·с.

---

\* Примером ламинарного течения является течение крови в здоровых неповрежденных сосудах.



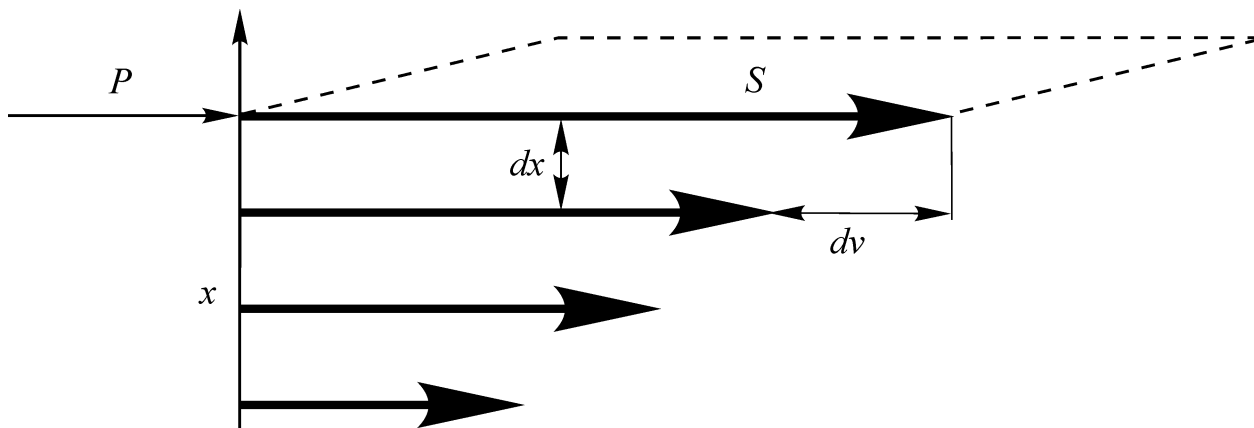


Рис. 12.1. Схема ламинарного течения жидкости

В соответствии с законом Пуазейля при ламинарном течении объем жидкости ( $V$ ), протекшей через трубку, прямопропорционален давлению ( $p$ ) на входе в трубку и обратно пропорционален вязкости:

$$V = \frac{\pi \cdot r^4}{8\eta \cdot l} p \cdot \tau$$

где  $r$  и  $l$  — радиус и длина трубки;  $\tau$  — время.

Жидкости, подчиняющиеся законам Ньютона и Пуазейля, называются *ньютоновскими жидкостями*.

Следует отметить, что указанные закономерности выполняются при малых напряжениях сдвига. При больших напряжениях ламинарный поток переходит в турбулентный (вихревой) и вязкость зольей и растворов ВМС резко возрастает, а законы Ньютона и Пуазейля не выполняются.

Основы теории вязкости агрегативно устойчивых зольей заложены Эйнштейном, установившим связь между вязкостью коллоидных дисперсных систем и объемной долей дисперсной фазы:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \cdot \varphi),$$

где  $\eta$  и  $\eta_0$  — вязкость дисперсной системы и дисперсионной среды, соответственно;  $\varphi$  — объемная доля дисперсной фазы;  $\alpha$  — коэффициент, зависящий от формы частиц.

**ⓘ** При выводе этого уравнения предполагалось, что *система несжимаема*, отсутствует *скольжение* частиц в жидкости, частицы *не взаимодействуют* между собой, а течение *ламинарное*. В этих условиях система (золь) ведет себя как ньютоновская жидкость — подчиняется законам Ньютона и Пуазейля.

Вязкость зольей с одинаковой объемной долей дисперсной фазы зависит от формы частиц: для *сферических* частиц  $\alpha$  равен 2.5, а для *анизодиаметрических*, как правило, превышает 2.5, вследствие того, что у последних *объем вращения* больше, и выше сопротивление их перемещению. Причиной возникновения объема вращения является отсутствие скольжения: при перемещении частиц в потоке они вращаются вместе с прилегающими слоями жидкости, толщина которых определяется формой частиц (рис. 12.2).

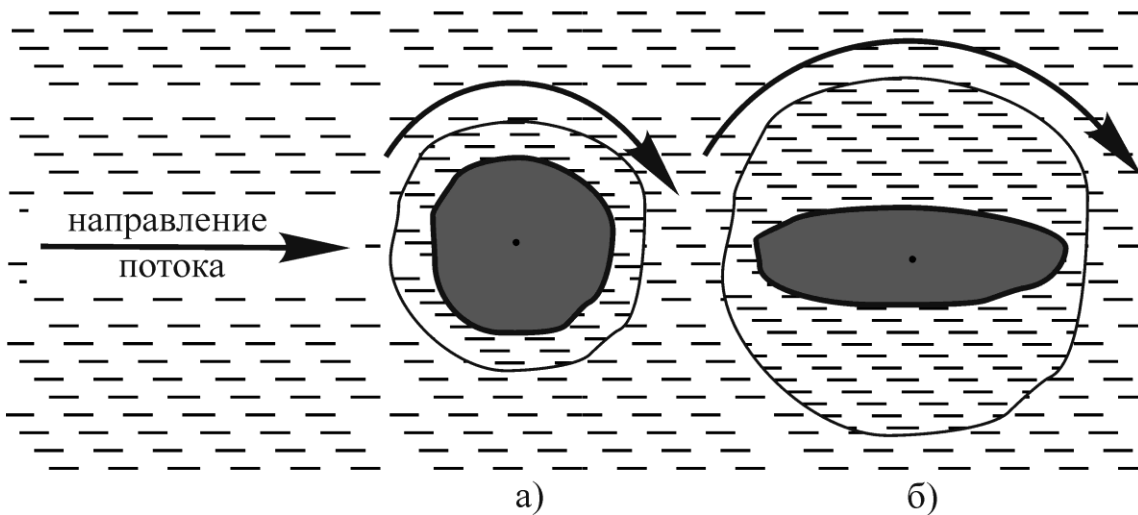


Рис. 12.2. Объемы вращения частиц одинаковой массы, но разной формы:  
 а) сферическая частица, б) частица анизодиаметрической формы

Точное определение абсолютной вязкости дисперсных систем затруднительно, поэтому были введены понятия *относительной* и *удельной вязкости*.

$$\text{Относительная вязкость: } \eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} = 1 + \alpha \cdot \varphi;$$

$$\text{удельная вязкость: } \eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} - 1 = \alpha \cdot \varphi,$$

где  $\eta$  и  $\eta_0$  — вязкости системы и чистой дисперсионной среды, используемой в качестве стандарта;  $\tau$  и  $\tau_0$  — времена истечения системы и дисперсионной среды из капилляра вискозиметра.

## 12.2. Вязкость разбавленных растворов ВМС

Прежде чем рассматривать вязкость растворов высокомолекулярных соединений, необходимо определить, какие растворы являются разбавленными, а какие — концентрированными. Принято считать, что если раствор ВМС является ньютоновской жидкостью, то он разбавленный, а если нет, то — концентрированный. Оказалось, что для некоторых полимеров массовая доля вещества в разбавленном растворе, когда он еще является ньютоновской жидкостью, не превышает 0.05%.

Теория Эйнштейна была использована Штаудингером для вывода формулы удельной вязкости ( $\eta_{\text{уд}}$ ) разбавленных растворов ВМС, связывающей ее величину с молекулярной массой полимера:

$$\eta_{\text{уд}} = K \cdot M \cdot c^*,$$

где  $K$  — константа, характерная для данного полимера в данном растворителе, определяемая экспериментально;  $M$  — молекулярная масса полимера\*;  $c^*$  — массовая концентрация, выражаемая в г/см<sup>3</sup> или г/100 см<sup>3</sup>.

\* Здесь и далее в уравнениях для удельной и характеристической вязкости, в уравнении Галлера  $M$  — это *относительная молекулярная масса ВМС*, величина безразмерная. Однако, при расчетах значений вязкости и осмотического давления для того, чтобы получить правильную размерность определяемых величин, молекулярную массу заменяют молярной, имеющей такое же численное значение, но размерность [г/моль], см., например, решение задачи по определению осмотического давления раствора  $\beta$ -лактоглобулина, №3, 15.12.

Из уравнения Штаудингера следовало, что чем больше молекулярная масса полимера, тем больше объем вращения его макромолекул и тем выше вязкость раствора при одной и той же концентрации. Тогда удельная вязкость, отнесенная к единице концентрации (*приведенная вязкость*), не должна зависеть от концентрации и быть пропорциональной молекулярной массе полимера:

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{c^*} = K \cdot M$$

❶ Это уравнение, однако, справедливо только для растворов полимеров с *короткими* и *жесткими* макромолекулами, которые могут сохранять палочкообразную *форму* и *не взаимодействуют между собой*. Гибкие же макромолекулы полимеров, имеющие большую длину, обычно сворачиваются в клубок, что уменьшает сопротивление их движению, т. е. вязкость. При этом константа  $K$  изменяется и зависимость приведенной вязкости от молекулярной массы полимера оказывается нелинейной. В таком случае более правильно связывать с молекулярной массой *характеристическую вязкость*  $[\eta]$ , так как именно этой величиной оценивается прирост вязкости раствора, вызванный наличием макромолекул и их вращением:

$$[\eta] = \lim_{c^* \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{c^*}.$$

Из данной формулы следует, что характеристическая вязкость — это предел приведенной вязкости при концентрации раствора ВМС, стремящейся к нулю.

Характеристическую вязкость определяют экстраполяцией графика экспериментальной зависимости приведенной вязкости от концентрации полимера, получаемой при минимально возможных концентрациях (рис. 12.3).

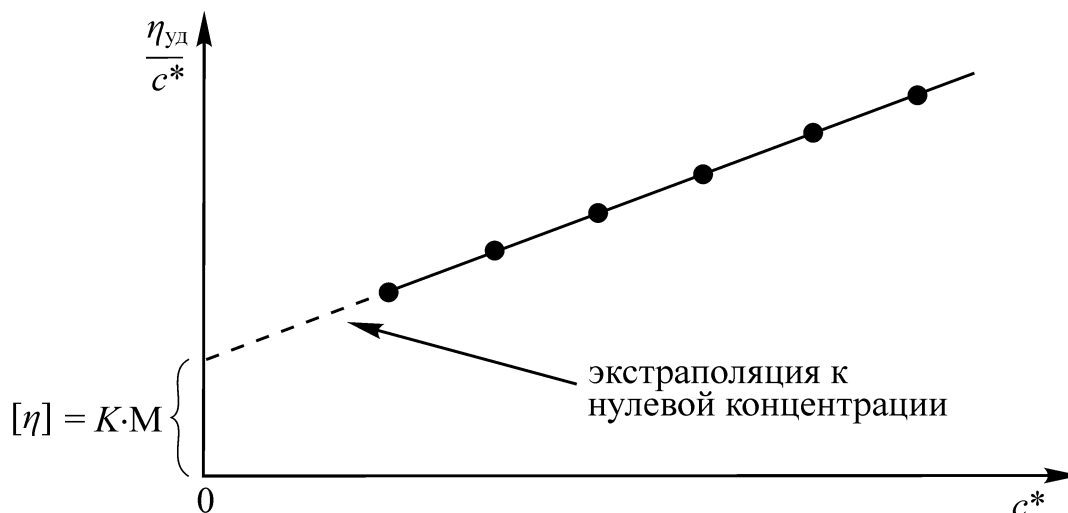


Рис. 12.3. График зависимости приведенной вязкости  $\frac{\eta_{\text{уд}}}{c^*}$  от концентрации, иллюстрирующий вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимера

Уравнение для нахождения характеристической вязкости используют в вискозиметрическом методе определения молекулярной массы полимеров.

❶ При вискозиметрическом определении молекулярной массы экспериментально определяют значение  $K$ , затем из графика концентрационной зависимости приведенной вязкости находят величину  $[\eta] = K \cdot M$ , по которой рассчитывают молекулярную массу.

Позже уравнение Штаудингера было модифицировано Марком, Куном и Хаувинком и получило название обобщенного уравнения Штаудингера:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha,$$

где  $K$  и  $\alpha$  — постоянные для данного полимергомологического ряда, определяемые экспериментально, а показатель степени  $\alpha$  зависит от формы макромолекул. Следовательно, если молекулярная масса, например, белка известна, то последнее уравнение позволяет охарактеризовать форму его макромолекул в растворе: для глобулярных белков  $\alpha \approx 0.5$ , для длинных жестких макромолекул —  $\alpha \approx 1 - 1.8$ , для плотных сферических молекул —  $\alpha = 0$  и уравнение Штаудингера преобразуется в уравнение Эйнштейна.

На вязкостные свойства разбавленных растворов белков, кроме концентрации и молекулярной массы, влияют и другие факторы, определяющие пространственную форму макромолекул: рН среды, низкомолекулярные электролиты, природа растворителей.

- ⓘ Вязкость растворов белков уменьшается при приближении рН растворов к  $pI$ . В изоэлектрическом состоянии макромолекулы наиболее компактны, имеют небольшой объем вращения и вязкость раствора минимальна. Аналогичное действие оказывают электролиты, ухудшающие набухание белков (см. раздел 9.3), и, так называемые, "плохие" растворители, в которых макромолекулы сворачиваются в статистические клубки. При изменении рН растворов по сравнению с  $pI$  макромолекулы белков разворачиваются, увеличивается объем вращения и вязкость возрастает (рис. 12.4).

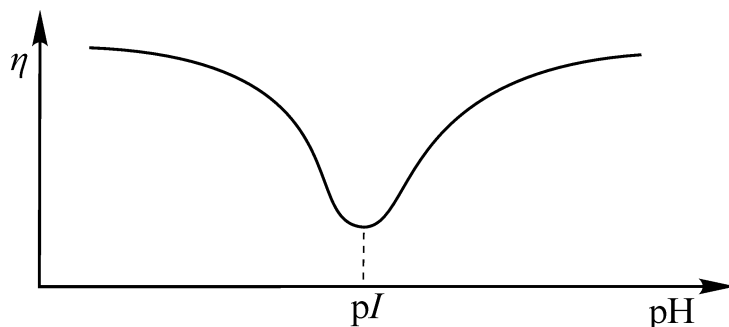


Рис. 12.4. Кривая зависимости вязкости раствора белка от рН. Иллюстрирует вискозиметрический метод определения  $pI$

### 12.3. Вязкость концентрированных растворов ВМС

Вязкость растворов полимеров резко возрастает при увеличении концентрации, что обусловлено сильными межмолекулярными взаимодействиями, приводящими к образованию пространственных структур: каркасов, сеток и т. п., которые оказывают большое сопротивление перемещению слоев жидкости (рис. 12.5).

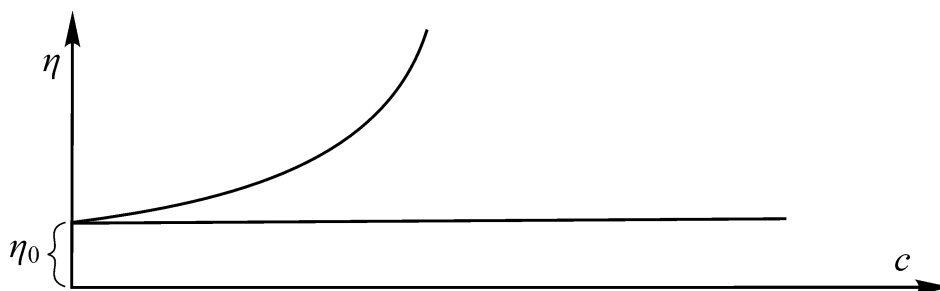


Рис. 12.5. Зависимость вязкости растворов от концентрации  
1 — раствор низкомолекулярного соединения; 2 — раствор ВМС

Концентрированные растворы ВМС не подчиняются законам Ньютона и Пуазейля, они являются неньютоновскими жидкостями.

Отклонение от закона Ньютона проявляется в зависимости величины вязкости от напряжения сдвига  $P$ . При больших напряжениях сдвига, как уже отмечалось, течение переходит в турбулентное и закон Ньютона не выполняется (рис. 12.6).

Отклонение от закона Пуазейля выражается в увеличении объема жидкости, протекающей через трубку, в большей степени, чем увеличение давления.

Эти отклонения вызваны тем, что при увеличении давления надмолекулярные структуры разрушаются, макромолекулы разворачиваются, ориентируются вдоль потока, что приводит к уменьшению вязкости или к увеличению объема протекающего раствора.

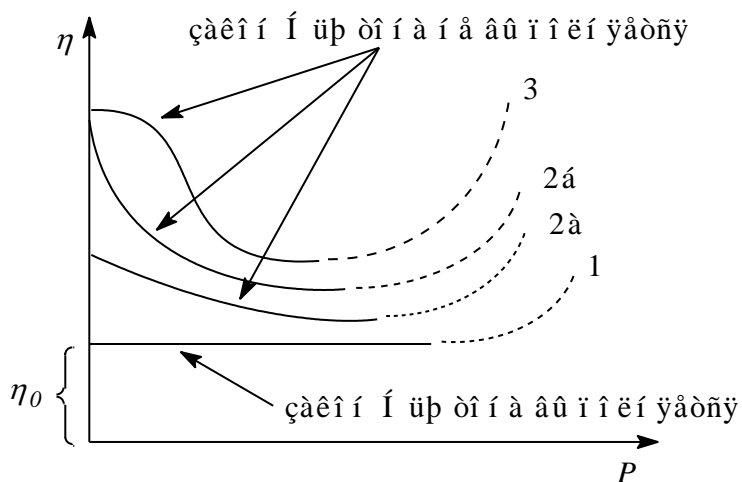


Рис. 12.6. Зависимость вязкости от напряжения сдвига:

- 1 — ньютоновская жидкость; 2 — растворы ВМС с шарообразными (а) и вытянутыми (б) макромолекулами; 3 — структурированная система (пунктиром показана область турбулентности потока)

Вязкость растворов ВМС, вызванная образованием внутренних структур, называется *структурной*. В общем случае вязкостные свойства концентрированных растворов ВМС являются суммой структурной вязкости и *нормальной вязкости*, обусловленной наличием неассоциированных макромолекул:

$$\eta = \eta_n + \eta_{стр.}$$

Структурная вязкость является причиной *аномалий вязкости* (аномальная вязкость), проявляющихся в неподчинении закону Ньютона, уменьшении вязкости растворов ВМС при перемешивании, при предварительном нагревании, то есть при воздействиях, вызывающих разрушение структур в концентрированных растворах ВМС.

Вязкость биологических жидкостей организма, главным образом крови, составляет предмет изучения *биореологии*. Вязкость крови зависит от содержания белков и форменных элементов, от калибра кровеносных сосудов. Измеряемая на капиллярных кровяных вискозиметрах, вязкость крови в 4–5 раз выше вязкости воды. При патологических состояниях, возникших вследствие изменений в свертывающей системе или нарушения водно-электролитного баланса, этот показатель может изменяться и является, таким образом, важным лабораторно-диагностическим симптомом.



## 12.4. Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы

### Вариант 1

1. Рассчитайте удельную вязкость ( $\eta_{уд}$ ) разбавленного золя оксалата кальция, если при изучении его вязкости получены следующие результаты: время истечения из вискозиметра: золя — 69 с, а воды — 64 с. (Ответ:  $\eta_{уд} = 0.078$ )
2. Определите объемную долю ( $\varphi$ ) вещества дисперсной фазы в золе иодида серебра с частицами сферической формы по экспериментальным данным вискозиметрического метода: время истечения золя — 87 с, а время истечения воды — 82 с. (Ответ: ( $\varphi = 2.44\%$ ))
3. Некоторое количество раствора желатина разделили на две равные части. В одну из них добавили сульфат натрия, а во вторую — иодид калия, затем оба раствора пропустили через вискозиметр. У какого из этих растворов время истечения из капилляра вискозиметра было больше? Ответ поясните.
4. Характеристическая вязкость некоторого биополимера  $[\eta]$  равна  $2.8 \text{ см}^3/\text{г}$ , экспериментально определенная константа ( $K$ ) в обобщенном уравнении Штаудингера равна  $0.75 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}/\text{г}^2$ , молярная масса полимера  $1.2 \cdot 10^6 \text{ г}/\text{моль}$ . Рассчитайте величину показателя ( $\alpha$ ) в уравнении Штаудингера и сделайте вывод о форме макромолекул этого биополимера. (Ответ:  $\alpha = 0.75$ , форма молекулы промежуточная между сферической и палочкообразной)
5. Для раствора полиметилакрилата в хлороформе определены значения приведенной вязкости ( $\eta_{уд}/c^*$ ) при различных концентрациях ( $c^*$ ):

$c^*$ , г/см <sup>3</sup>	$0.05 \cdot 10^{-2}$	$0.1 \cdot 10^{-2}$	$0.15 \cdot 10^{-2}$	$0.2 \cdot 10^{-2}$
$\eta_{уд}/c^*$	5.24	5.50	5.72	6.00

Определите характеристическую вязкость  $[\eta]$  полимера, построив график зависимости  $\eta_{уд}/c^*$  от  $c^*$ , и вычислите среднюю молярную массу полимера. (Ответ:  $[\eta] = 5.0 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $M = 77400 \text{ г}/\text{моль}$ )

### Вариант 2

1. Определите приведенную вязкость ( $\eta_{прив}$ ) раствора полимера, используя экспериментальные данные, полученные вискозиметрическим методом: время истечения из вискозиметра раствора  $\tau = 87 \text{ с}$ , время истечения растворителя  $\tau_0 = 80 \text{ с}$ ; содержание полимера в растворе  $2.5 \text{ г}/\text{л}$ . (Ответ:  $\eta_{прив} = 35 \text{ см}^3/\text{г}$ )
2. К двум одинаковым порциям раствора желатина в воде с  $\text{pH} = 4.7$  добавили разные количества  $\text{HCl}$  и измеряли времена истечения этих растворов и воды из вискозиметра. Время истечения одного раствора оказалось равным 69 с, другого — 83 с, а воды — 46 с. Сравните значения  $\text{pH}_1$  и  $\text{pH}_2$  растворов белка ( $\text{pI}$  желатина = 4.7). (Ответ:  $\text{pH}_1 > \text{pH}_2$ )
3. Макромолекулы белка плазмы крови альбумина имеют форму глобул, а белок фибриноген — фибриллярный. У какого из этих белков больше значение характеристической вязкости и объем вращения при перемещении в ламинарном потоке?
4. Определение характеристической вязкости используется при исследовании денатурации (разворачивании) биополимеров. При денатурации многих белков было найдено, что для них показатель ( $\alpha$ ) в обобщенном уравнении

Штаудингера равен 0.5 – 0.6, а для ДНК он равен 1.13. Какие выводы можно сделать о форме макромолекул этих биополимеров после денатурации?

5. Для раствора поливинилацетата в ацетоне экспериментально определенное значение характеристической вязкости  $[\eta] = 1.5 \text{ см}^3/\text{г}$ . Рассчитайте молярную массу поливинилацетата, если  $K = 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}/\text{г}^2$  и  $\alpha = 0.76$ .

(Ответ:  $M = 80600 \text{ г}/\text{моль}$ )

### 13. МОЛЕКУЛЯРНО - КИНЕТИЧЕСКИЕ И КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА ЗОЛЕЙ И РАСТВОРОВ ВМС

К молекулярно-кинетическим и коллигативным свойствам относятся: броуновское движение, диффузия, седиментационное равновесие, осмос, мембранное равновесие Доннана, вызванные хаотическим тепловым движением молекул дисперсионной среды или растворителя и имеющие статистический характер.

#### 13.1. Броуновское движение

Непрерывное поступательное, вращательное или колебательное движение коллоидных частиц и макромолекул является следствием беспорядочно наносимых им ударов молекулами окружающей среды. Для коллоидных частиц (меньших  $4 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ ) число ударов молекул среды неодинаково со всех сторон и они получают импульсы, заставляющие их двигаться в разных направлениях по очень сложной траектории. Броуновское движение не зависит от природы вещества, его интенсивность меняется при изменении температуры, вязкости дисперсионной среды и размеров частиц.

С возрастанием размеров и массы частиц увеличиваются их инертность и вероятность компенсации ударов, в результате чего частицы размером  $4 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$  совершают колебательные движения около некоторого центра равновесия, а если их размер больше  $5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ , броуновское движение практически прекращается (рис. 13.1).

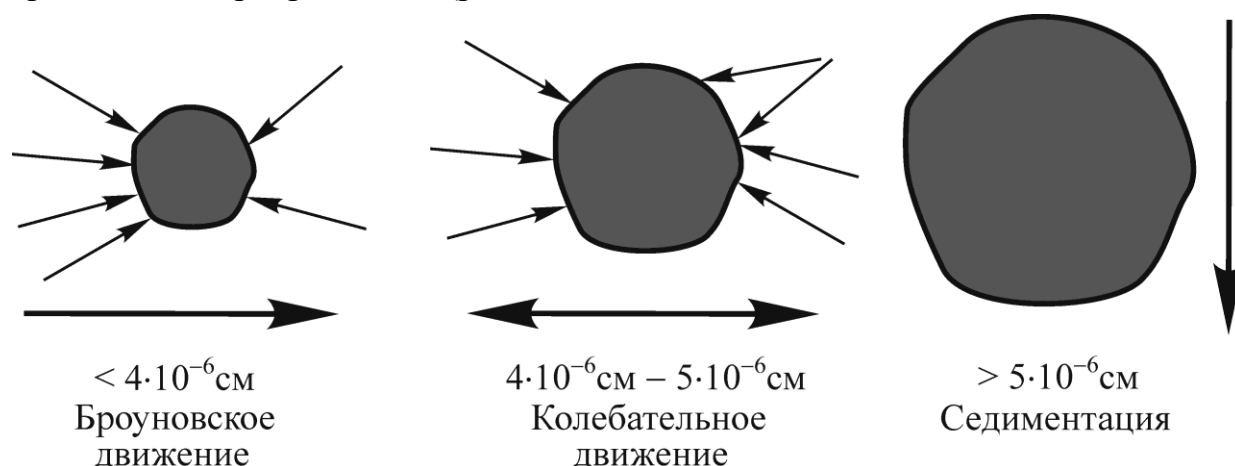


Рис. 13.1. Поведение коллоидных частиц в зависимости от их размеров

За секунду коллоидная частица, участвующая в броуновском движении, может изменять направление движения от  $10^{14}$  до  $10^{20}$  раз. Поэтому измерить ее истинный путь невозможно и обычно определяют расстояние, на которое она смещается в единицу времени — *среднеквадратичное проекции смещения частицы на ось X* —  $\overline{\Delta}_x$  (рис. 13.2):

$$\overline{\Delta}_x = \sqrt{\frac{\Delta_{x1}^2 + \Delta_{x2}^2 + \Delta_{x3}^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}},$$

где  $\Delta_{x1}, \Delta_{x2} \dots$  — отдельные проекции смещения;  $n$  — число таких проекций, взятых для расчета.

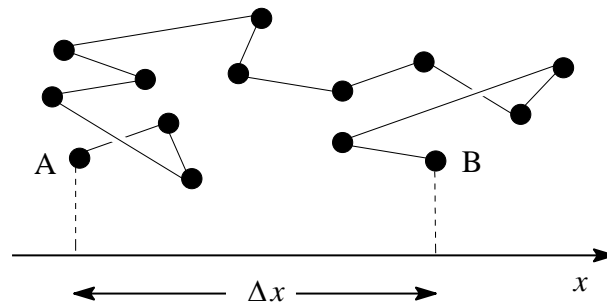


Рис. 13.2. Схема проекции смещения частицы на ось X

Среднеарифметическим значением самой проекции пользоваться нельзя, так как оно вследствие равновероятности всех направлений смещения частицы равно нулю.

Зависимость интенсивности броуновского движения от температуры и вязкости среды отражена в уравнении Эйнштейна—Смолуховского:

$$\frac{\overline{\Delta_x^2}}{\tau} = \frac{R \cdot T}{3\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot r}$$

где  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура;  $\tau$  — время;  $\eta$  — вязкость;  $r$  — радиус частиц;  $\pi$  и  $N_A$  — числа Пифагора и Авогадро, соответственно.

**ⓘ** В растворах ВМС броуновское движение идентично движению коллоидных частиц, но носит *сегментный характер* (схема 13.1). Это обусловлено тем, что в гибких макромолекулах ВМС возможно более или менее свободное вращение вокруг связей С—С.

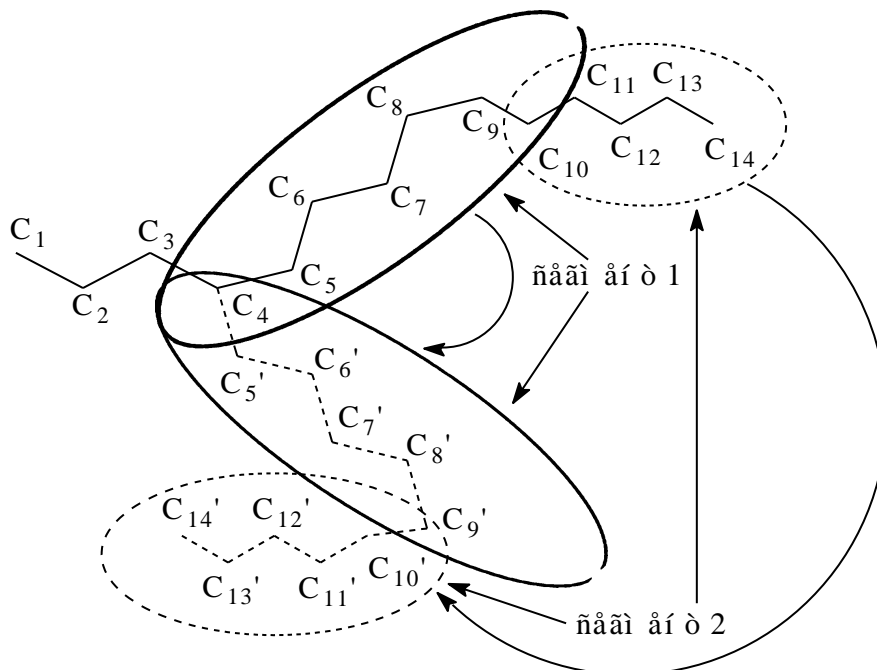


Схема 13.1. Упрощенная схема образования сегментов макромолекул

Допустим, если один атом углерода может повернуться на  $36^\circ$ , то следующий — уже на  $72^\circ$ , а одиннадцатый — на  $360^\circ$  и так далее. При этом некоторая часть молекулы (*сегмент*) при переходе от одной конформации к другой перемещается относительно соседних частей, то есть ведет себя как *кинетически независимая активная частица*. В гибких макромолекулах число



элементарных звеньев, входящих в сегмент, равно в среднем 11, в жестких оно достигает 100 и более. Из-за сегментного характера броуновское движение в растворах ВМС называют "микроброуновским".

Для растворов ВМС, молекулы которых часто имеют анизодиаметрическую форму, броуновское движение приобретает еще и вращательный характер, оно описывается *среднеквадратичным угловым смещением*  $\bar{\alpha}$ :

$$\bar{\alpha} = \sqrt{\frac{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 \dots + \alpha_n^2}{n}} \quad \text{и} \quad \frac{\bar{\alpha}^2}{\tau} = \frac{R \cdot T}{4\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot r^3} \quad (\text{Перрен}).$$

Броуновское движение является причиной диффузии частиц во всех видах дисперсных систем.

### 13.2. Д и ф ф у з и я

Диффузия — это самопроизвольный и необратимый перенос вещества, протекающий в любых первоначально неоднородных дисперсных системах, обусловленный выравниванием концентрации ионов, молекул, коллоидных частиц и макромолекул ВМС.

Самопроизвольность и необратимость диффузии определяется тем, что она приводит к состоянию системы с максимальной энтропией, энергия Гиббса при этом уменьшается.

Перенос какого-либо вещества в процессе диффузии (рис. 13.3) выражается уравнением Фика:

$$dn = -D \cdot S \frac{dc}{dx} d\tau,$$

где  $dn$  — количество вещества, прошедшего через площадь  $S$  за время  $d\tau$ ,  $dc/dx$  — градиент концентрации;  $D$  — коэффициент диффузии.

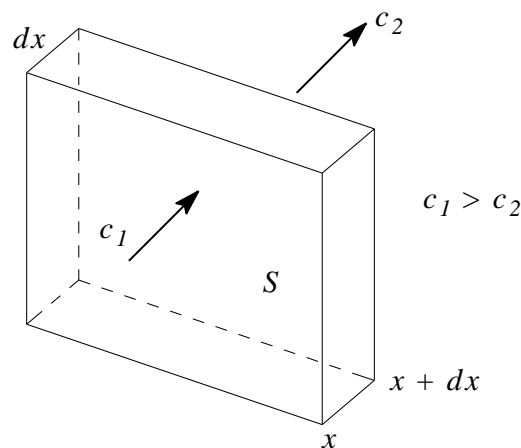


Рис. 13.3. К определению процесса диффузии

Если в системе поддерживать постоянный градиент концентрации, то устанавливается стационарный процесс диффузии и уравнение переноса вещества принимает вид:

$$n = -D \cdot S \frac{dc}{dx} \tau,$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Эйнштейн вывел уравнение, связывающее коэффициент линейной диффузии с температурой, вязкостью среды и радиусом частиц:

$$D = \frac{R \cdot T}{6N_A \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}$$

Аналогичное уравнение выведено для коэффициента вращательной диффузии ( $\Theta$ ) макромолекул (Перрен):

$$\Theta = \frac{R \cdot T}{8N_A \cdot \pi \cdot \eta \cdot r^3}$$


Поскольку причиной диффузии в дисперсных системах и растворах ВМС является броуновское движение, то существует взаимосвязь среднеквадратичных проекций смещения и среднеквадратичных угловых смещений с коэффициентами диффузий, выраженная в следующих уравнениях:

$$D = \frac{\bar{\Delta}_x^2}{2\tau}; \bar{\Delta}_x = \sqrt{2D \cdot \tau} = \sqrt{\frac{R \cdot T \cdot \tau}{3N_A \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}}; \Theta = \frac{\bar{\alpha}^2}{2\tau}; \bar{\alpha} = \sqrt{2\Theta \cdot \tau} = \sqrt{\frac{R \cdot T \cdot \tau}{4N_A \cdot \pi \cdot \eta \cdot r^3}}$$

(Эйнштейн) (Эйнштейн—Смолуховский) (Перрен)

Растворы ВМС и коллоидные системы близки по способности к диффузии. Аналогичны и их отличия от истинных растворов. Молекулярно-кинетические свойства в растворах ВМС и золях замедлены по сравнению с низкомолекулярными системами — сказываются значительно большие размеры коллоидных частиц и макромолекул.

**i** Определение коэффициента диффузии макромолекул используют для нахождения молекулярной массы полимеров. По величине коэффициента диффузии определяется радиус макромолекулы, то есть ее объем, а затем по плотности сухого полимера рассчитывается молекулярная масса.

 Физиологическое значение диффузии заключается в разнообразных процессах транспорта в различных системах организма как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений, в насыщении крови кислородом, в возникновении потенциала действия клетки и т. д.

### 13.3. Седиментация в дисперсных системах и растворах ВМС. Ультрацентрифугирование. Седиментационный анализ

Ультрамикрорегетерогенные коллоидные системы (золи) являются седиментационно устойчивыми, так как седиментации коллоидных частиц противостоит их стремление к равномерному распределению по всему объему системы вследствие броуновского движения (см. раздел 5.1). Однако, при определенных условиях седиментационное равновесие может быть нарушено, при этом сила тяжести, действующая на частицы, начинает преобладать и происходит седиментация дисперсной фазы.


Скорость седиментации коллоидных частиц ( $v$ ) описывается уравнением:

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

где  $g$  — ускорение свободного падения;  $\rho$  — плотность частиц;  $\rho_0$  — плотность дисперсионной среды;  $\eta$  — вязкость дисперсионной среды.

Микрогетерогенные системы седиментационно устойчивы в меньшей степени, чем ультрамикрогетерогенные, тем не менее в них частицы седиментируют очень медленно. Например, частицы суспензии кварца с радиусом  $10^{-5}$  см оседают на 1 см за 86.2 часа. Но, если создать гравитационное поле со значительно большим ускорением до  $10^5 - 10^6$  g, то частицы будут оседать гораздо быстрее. Так, при  $10^5$  g та же суспензия кварца оседает на 1 см за 3 секунды. Получить такие ускорения стало возможным при использовании *ультрацентрифуг* — специальных центрифуг с частотой вращения ротора до нескольких десятков тысяч оборотов в минуту.

**i** Применение ультрацентрифугирования позволило проводить не только седиментацию коллоидных частиц, но также и седиментационное разделение макромолекул. Ультрацентрифугирование дисперсных систем и растворов ВМС лежит в основе *седиментационного анализа* — совокупности методов определения размеров частиц в дисперсных системах, молекулярной массы биополимеров\*, разделения макромолекул по массе, размеру и плотности. С помощью седиментационного анализа можно получать информацию о степени гидратации (количестве связанной воды) белков, о размерах и форме молекул нуклеиновых кислот, о равновесии между субъединицами и мультимерными структурами, характерными для белков, нуклеиновых кислот и других биополимеров. Этим методом можно разделять компоненты биологических мембран.

 Наиболее известным примером использования седиментационного анализа является исследование спаривания молекул ДНК, с помощью которого было получено прямое доказательство двухцепочечной структуры ДНК. В этом эксперименте бактерии, меченые тяжелым изотопом азота  $^{15}\text{N}$ , были перенесены в среду с азотом  $^{14}\text{N}$ . При репликации молекул ДНК к концу второго поколения бактерий должны были появиться молекулы ДНК, содержащие  $^{15}\text{N}$  и  $^{14}\text{N}$ . Это полностью подтвердилось, когда ультрацентрифугированием удалось разделить молекулы ДНК, представляющие собой равную смесь  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ -ДНК и  $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ -ДНК, разность молекулярных масс которых составляла всего  $\sim 0.5 - 1.0\%$ .

### 13.4. Осмотическое давление зольей и растворов ВМС

Осмотическое давление разбавленных агрегативно устойчивых зольей подчиняется закону Вант-Гоффа:

$$\pi = \frac{W/m}{V \cdot N_A} R \cdot T = c_v \cdot R \cdot T,$$

где  $W$  — масса вещества дисперсной фазы;  $m$  — масса частицы;  $N_A$  — число Авогадро;  $V$  — объем системы;  $T$  — температура;  $R$  — газовая постоянная;  $c_v$  — частичная концентрация.

---

\* Большинство значений молекулярных масс белков, приведенных в литературе, найдено седиментационными методами.

Частичная концентрация выражается отношением количества вещества частиц дисперсной фазы к единице объема и имеет смысл и размерность молярной концентрации с той разницей, что молярная масса вещества в этом случае заменена *частичной массой*, то есть массой 1 моль частиц:

$$c_v = \frac{W/m}{V \cdot N_A}; \quad [c_v] = \left[ \frac{\text{г/г}}{\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}} \right] = \left[ \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right],$$

где моль<sup>-1</sup> — размерность числа Авогадро.

Осмотическое давление зелей очень мало по сравнению с давлением в истинных растворах, так как при одинаковой массовой доле диспергированного вещества концентрация частиц (молекул или ионов) в растворах намного больше частичной концентрации зелей. Например, осмотическое давление красного зеля золота составляет всего  $4 \cdot 10^{-2}$  кПа. Кроме того, осмотическое давление коллоидных систем непостоянно и со временем падает вследствие агрегации частиц и уменьшения их частичной концентрации.

К растворам ВМС уравнение Вант-Гоффа применимо ограниченно по двум причинам.

Во-первых, экспериментально определяемое осмотическое давление растворов ВМС оказывается выше, чем рассчитанное по уравнению Вант-Гоффа. Это результат того, что и в данном случае проявляется сегментный характер ВМС: кинетически независимыми частицами являются не макромолекулы, а их сегменты, концентрация которых больше концентрации самих макромолекул.

Во-вторых, осмотическое давление при повышении концентрации ВМС растет не пропорционально ее увеличению, а быстрее: с ростом концентрации из-за сильных взаимодействий на долю каждой макромолекулы приходится меньший свободный объем и длина сегментов резко уменьшается, а их число — увеличивается (рис. 13.4).

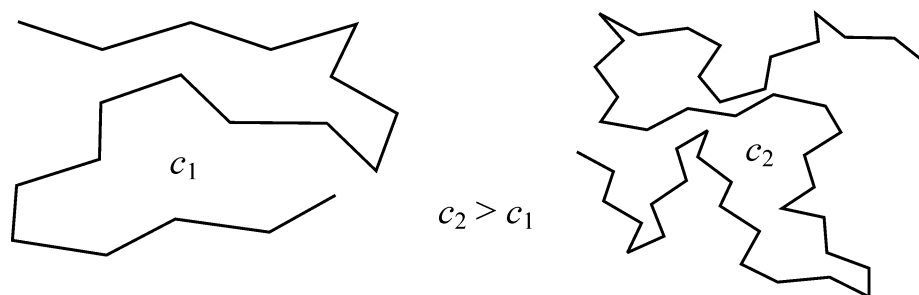


Рис. 13.4. Зависимость числа сегментов от концентрации ВМС

Увеличение числа сегментов при повышении концентрации — следствие "тесноты" и уменьшения длины участков, на которых молекулы могут изгибаться.

Осмотическое давление в растворах ВМС рассчитывается по уравнению Галлера:

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

где  $b$  — коэффициент, зависящий от формы макромолекул и учитывающий увеличение числа сегментов, [кПа·л<sup>2</sup>/г<sup>2</sup>];  $c^*$  — массовая концентрация, [г/л];  $M$  — молекулярная масса.

Если обе части уравнения Галлера разделить на  $c^*$ , то получится уравнение прямой:

$$\frac{\pi}{c^*} = \frac{R \cdot T}{M} + b \cdot c^*,$$

где  $\frac{\pi}{c^*}$  — приведенное осмотическое давление.

С помощью последнего уравнения можно определять молекулярную массу полимеров и значение коэффициента  $b$  (рис. 13.5).

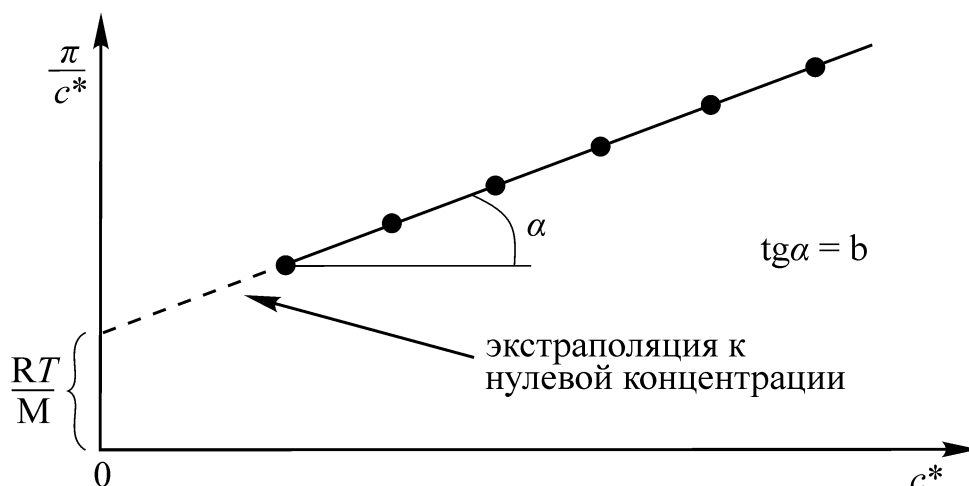


Рис. 13.5. График зависимости  $\frac{\pi}{c^*}$  от концентрации, иллюстрирующий осмометрический метод определения молекулярной массы полимеров

❶ При осмометрическом определении молекулярной массы экспериментально получают зависимость приведенного осмотического давления от концентрации, экстраполируют прямую к нулевой концентрации, находят значение  $R \cdot T/M$ , а затем и величину  $M$ .

Как и другие свойства, осмотическое давление растворов белков зависит от рН. В изоэлектрическом состоянии (при  $pH \approx pI$ ) большая часть сегментов находится внутри свернутой в клубок макромолекулы, где они не могут проявляться как кинетически активные частицы, — давление минимальное. При изменении рН молекулы разворачиваются, сегменты выходят из клубка — осмотическое давление, обусловленное молекулами белка, увеличивается (рис. 13.6).

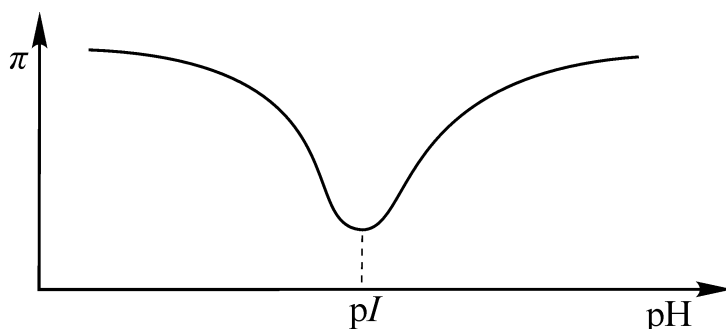


Рис. 13.6. Кривая зависимости осмотического давления раствора белка от рН среды. Иллюстрирует осмометрический метод определения  $pI$

⚕ Осмотическое давление биологических жидкостей организма (крови, лимфы, межклеточной и спинномозговой жидкостей), складывается главным образом из давления, создаваемого низкомолекулярными электролитами и высокомолекулярными соединениями. Например, осмотическое давление крови определяется преимущественно хлоридом натрия (НМС), белками (альбуминами и глобулинами, ВМС) и форменными элементами (ФЭ) — эритроцитами, лейкоцитами, тромбоцитами

$$\pi_{\text{крови}} = \pi_{\text{НМС}} + \pi_{\text{ВМС}} + \pi_{\text{ФЭ}}$$

Часть общего кровяного давления, создаваемого белками, называется *онкотическим давлением*. Оно является *неизменяющимся компонентом* осмотического давления

$$\pi_{\text{онк.}} = \pi_{\text{ВМС}}$$

Онкотическое давление составляет примерно 0.5% от давления крови, но имеет большое биологическое значение, поддерживая состояние осмотического равновесия между кровью и тканевыми жидкостями, что обеспечивает обмен низкомолекулярных веществ и конечных продуктов метаболизма.

Онкотическое давление сильнее всего проявляется в капиллярах и обусловлено постоянной концентрацией плазменных белков, неспособных проникать через полупроницаемые стенки кровеносных сосудов. Давление крови в артериальной области капилляров большое, в результате чего безбелковая часть плазмы проникает в межклеточное пространство, а в венозной области, где давление меньше, происходит обратный ток жидкости.

При понижении содержания белка в крови, т. е. при гипопротейемиях, вследствие голодания, нарушений деятельности пищеварительного тракта или при потере белков с мочой при заболеваниях почек, возникает разница в онкотическом давлении в тканевых жидкостях и в крови. Вода устремляется в сторону более высокого давления — в ткани; возникают так называемые онкотические отеки подкожной клетчатки ("голодные" и "почечные" отеки).



### 13.5. Мембранное равновесие Доннана

Мембранное равновесие Доннана описывает неравномерное перераспределение электролитов в системе, разделенной полупроницаемой мембраной на две части, в одной из которых находится соль белка ( $\text{Pt}^z\text{-Na}^+_z$ ), а в другой — низкомолекулярный электролит. Такой системой является клетка, погруженная в омывающий ее раствор NaCl (рис. 13.7).

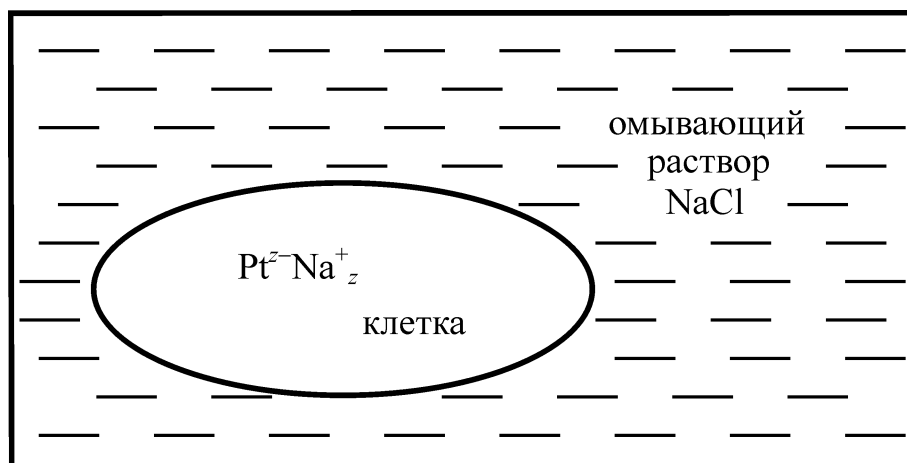


Рис. 13.7. К определению эффекта Доннана

Стенка клетки проницаема для ионов  $\text{Na}^+$  и СГ, а макромолекулы белка через нее проникать не могут.

Пусть до начала перераспределения ионов их концентрации в растворе будут  $[\text{Na}^+]_н = [\text{СГ}]_н$  (наружная), обозначим их  $c_н$ , а концентрация ионов  $\text{Na}^+$  в клетке  $[\text{Na}^+]_в$  (внутренняя), обозначим ее  $c_в$ .

При контакте клетки с раствором внутрь клетки продиффундирует некоторое количество ионов СГ, которых в клетке не было, обозначим это количество  $x$ . За ионами СГ в клетку перейдет такое же количество ионов  $\text{Na}^+$ , так как иначе возникнет электрическое поле, препятствующее диффузии ионов СГ, т. е. растворы внутри и снаружи клетки должны оставаться электронейтральными. Концентрации ионов после перераспределения и установления термодинамического равновесия будут соответственно равны:

$$[\text{Na}^+]_{\text{H}} = [\text{СГ}]_{\text{H}} = c_{\text{H}} - x \text{ и } [\text{Na}^+]_{\text{B}} = c_{\text{B}} + x$$

Условием термодинамического равновесия в системе является равенство мембранных потенциалов, возникающих на обеих сторонах мембраны при перераспределении ионов СГ и  $\text{Na}^+$ :

$$\varphi_{\text{B}} = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{[\text{Na}^+]_{\text{B}}}{[\text{Na}^+]_{\text{H}}}; \quad \varphi_{\text{H}} = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{[\text{СГ}]_{\text{H}}}{[\text{СГ}]_{\text{B}}}, \text{ откуда } \frac{[\text{Na}^+]_{\text{B}}}{[\text{Na}^+]_{\text{H}}} = \frac{[\text{СГ}]_{\text{H}}}{[\text{СГ}]_{\text{B}}},$$

$$\text{или } [\text{Na}^+]_{\text{B}} \cdot [\text{СГ}]_{\text{B}} = [\text{Na}^+]_{\text{H}} \cdot [\text{СГ}]_{\text{H}}, \text{ или } (c_{\text{B}} + x) \cdot x = (c_{\text{H}} - x)(c_{\text{H}} - x).$$

Решая это равенство, получаем:

$$c_{\text{B}} \cdot x + x^2 = c_{\text{H}}^2 - 2 c_{\text{H}} \cdot x + x^2; \quad c_{\text{B}} \cdot x + 2 c_{\text{H}} \cdot x = c_{\text{H}}^2; \quad (c_{\text{B}} + 2 c_{\text{H}}) \cdot x = c_{\text{H}}^2;$$

$$x = \frac{c_{\text{H}}^2}{c_{\text{B}} + 2 c_{\text{H}}} \text{ — уравнение Доннана.}$$

Если до начала перераспределения ионов  $c_{\text{H}} \gg c_{\text{B}}$ , то в уравнении можно пренебречь величиной  $c_{\text{B}}$ , тогда

$$x = \frac{c_{\text{H}}^2}{2 c_{\text{H}}} = \frac{c_{\text{H}}}{2},$$


то есть внутрь клетки из омывающего раствора перейдет половина ионов электролита.

Если же  $c_{\text{H}} = c_{\text{B}}$ , то

$$x = \frac{c_{\text{H}}^2}{c_{\text{H}} + 2 c_{\text{H}}} = \frac{c_{\text{H}}^2}{3 c_{\text{H}}} = \frac{c_{\text{H}}}{3},$$

и внутрь клетки перейдет третья часть ионов.

Наконец, если  $c_{\text{H}} \ll c_{\text{B}}$ , то в числителе будет малая величина, которая при делении даст еще меньшую величину, но отличную от 0.

 Итак, во всех случаях в клетку перейдет некоторое количество электролита, поэтому осмотическое давление в клетке, содержащей соль белка, всегда выше, чем в окружающей среде, и этим будет обусловлен *turgor* клеток.

Эффект Доннана оказывает большое влияние на функционирование клеток, на величину биопотенциалов и является одной из причин возникновения осмотического давления, электрических явлений, распределения электролитов и т. д. Особо важное значение имеет доннановский эффект для обмена гидрокарбонат- и хлорид-ионов между плазмой крови и внутренней областью эритроцитов, сопрягающий гидрокарбонатную и гемоглобин—оксигемоглобиновую буферные системы.

### 13.6. Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы

#### Вариант 1

1. В чем проявляются особенности броуновского движения, диффузии и осмотического давления в растворах ВМС по сравнению с этими свойствами растворов низкомолекулярных соединений?
2. Коэффициенты диффузии ( $D$ ) белка альбумина и этанола соответственно равны:  $0.067 \cdot 10^{-9}$  и  $1.1 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с. Как соотносятся среднеквадратичные проекции смещения молекул этих веществ ( $\overline{\Delta_{x\alpha}} : \overline{\Delta_{x\beta}}$ ) за время, равное 10 с? Выберите и подтвердите правильный ответ: а) 1 : 16.4; б) 16.4 : 1; в) 4 : 1; г) 1 : 4.
3. Коэффициент диффузии ( $D$ )сахарозы в воде составляет  $4 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с. За какое время молекула сахарозы продиффундирует от центра к стенке кровеносного сосуда диаметром  $8 \cdot 10^{-6}$  м? (Ответ:  $\tau = 2 \cdot 10^{-2}$  с)
4. Осмотическое давление раствора, содержащего 26 г/л гемоглобина в ИЭС, равно осмотическому давлению раствора, содержащего 0.0117 г/л NaCl. Рассчитайте молярную массу гемоглобина, если плотности растворов 1 г/мл, температура 25 °С и отклонением от закона Вант-Гоффа можно пренебречь. (Ответ:  $M = 65000$  г/моль)
5. Осмотическое давление крови человека при 37 °С составляет ~ 780 кПа. Предполагая, что кровь является идеальным раствором (подчиняется закону Вант-Гоффа), определите общую концентрацию веществ, содержащихся в крови. (Ответ:  $c = 0.3$  моль/л)
6. В три сосуда, каждый из которых разделен непроницаемой для белка мембраной на две части, поместили: в правое отделение 1 л раствора гемоглобина, а в левое — 1 л раствора низкомолекулярного вещества. В каком из приведенных случаев будет иметь место эффект Доннана? (Указаны массы веществ в растворах правого и левого отделений.)  
а) 20 г белка в форме Hb и 1 г NaCl;  
б) 200 г белка в форме Hb<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> и 0.5 г NaCl;  
в) 200 г белка в форме Hb<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> и 10 г глюкозы.
7. Концентрации исходных растворов в сосуде слева и справа от полупроницаемой мембраны равны соответственно:  $[Pt^{4-}Na^{+}_4] = 10^{-3}$  моль/л и  $[NaCl] = 10^{-2}$  моль/л. Определите концентрации ионов Na<sup>+</sup> и СГ в растворах в обеих частях после установления равновесия Доннана.  
(Ответ:  $[Na^{+}]_{\text{слева}} = 8.17 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[Na^{+}]_{\text{справа}} = 5.83 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  
 $[СГ]_{\text{слева}} = 4.17 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[СГ]_{\text{справа}} = 5.83 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

#### Вариант 2

1. В чем проявляются отличия броуновского движения, диффузии и осмоса в коллоидно-дисперсных системах от этих свойств истинных растворов низкомолекулярных соединений?
2. Коэффициенты диффузии ( $D$ ) белка миоглобина и глюкозы соответственно равны:  $1.13 \cdot 10^{-10}$  и  $5.9 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с. Как соотносятся времена ( $\tau_{\text{гл}}$ : $\tau_{\text{м}}$ ), соответствующие переносу этих веществ на расстояние в 1 мм? Выберите и подтвердите правильный ответ: а) 1 : 5; б) 5 : 1; в) 1 : 2.2; г) 2.2 : 1.



3. Коэффициент диффузии ( $D$ ) белка альбумина равен  $6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Рассчитайте примерный радиус молекул альбумина в растворе, считая, что они имеют сферическую форму, а вязкость среды равна  $0.001 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$ .  
(Ответ:  $r = 3.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ )
4. Рассчитайте осмотическое давление 1.4%-го раствора белка  $\beta$ -лактоглобулина ( $M = 35000 \text{ г}/\text{моль}$ ) в форме  $\text{PtNa}$  при  $37^\circ\text{C}$ , допуская для этого случая справедливость закона Вант-Гоффа, и считая плотность раствора равной  $1 \text{ г}/\text{мл}$ .  
(Ответ:  $\pi = 2.06 \text{ кПа}$ )
5. Осмотическое давление раствора белка, полученного растворением  $800 \text{ мг}$  белка в  $10 \text{ мл}$  воды, при  $25^\circ\text{C}$  оказалось равным  $1.6 \text{ кПа}$ . Определите молярную массу исследуемого белка при условии, что отклонением от закона Вант-Гоффа можно пренебречь.  
(Ответ:  $M = 124000 \text{ г}/\text{моль}$ )
6. В три сосуда, каждый из которых разделен полупроницаемой мембраной на два отделения, поместили: в правое отделение раствор белка, а в левое — равный объем раствора низкомолекулярного соединения. В каком из приведенных ниже случаев будет наблюдаться эффект Доннана?  
(Указаны массы веществ в растворах правых и левых отделений.)  
а)  $30 \text{ г}$  белка в нейтральной форме  $\text{Pt}$  и  $2 \text{ г}$   $\text{KCl}$ ;  
б)  $150 \text{ г}$  белка в форме  $\text{Pt}^x\text{Na}_x^+$  и  $2 \text{ г}$   $\text{NaCl}$ ;  
в)  $150 \text{ г}$  белка в форме  $\text{Pt}^x\text{Na}_x^+$  и  $8 \text{ г}$  мочевины.
7. Клетку, содержащую соль белка  $[\text{Pt}^5\text{Na}_5^+]$ , поместили в раствор  $\text{NaCl}$ . Определите концентрацию  $\text{NaCl}$  внутри клетки после установления равновесия Доннана, если в омывающем клетку растворе концентрация  $\text{NaCl}$  равна  $10^{-2} \text{ моль}/\text{л}$ , а концентрация соли белка  $[\text{Pt}^5\text{Na}_5^+]$  в клетке составляет  $10^{-3} \text{ моль}/\text{л}$ .  
(Ответ:  $c_{\text{NaCl}} = 4.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{л}$ )

## 14. Э Л Е К Т Р О К И Н Е Т И Ч Е С К И Е С В О Й С Т В А З О Л Е Й И Р А С Т В О Р О В В М С

Электрокинетические явления — это процессы, проходящие в дисперсных системах под действием электрического поля или при относительном перемещении дисперсной фазы и дисперсионной среды.

К электрокинетическим свойствам относятся:

*электрофорез* — направленное движение заряженных микрочастиц: мицелл, макромолекул белков в жидкой (обычно водной) среде под действием внешнего электрического поля;

*электроосмос* — движение дисперсионной среды относительно дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля;

*потенциал оседания* — возникновение в неподвижном столбе жидкости разности потенциалов при оседании заряженных частиц дисперсной фазы;

*потенциал протекания* — возникновение разности потенциалов при продавливании жидкости через пористые тела.

В данном разделе мы ограничимся рассмотрением главным образом электрофореза — явления, получившего широкое практическое применение как при изучении электрических свойств дисперсных систем, так и в медицине и биологии.

Электрокинетические явления в дисперсных системах возможны вследствие наличия на границах раздела дисперсная фаза—дисперсионная среда двойных

электрических слоев, включающих плотные адсорбционные и диффузные слои. При относительном перемещении фаз, например, в ультрамикрорегетерогенных системах, независимо от причин, его вызвавших (действие электрического поля, броуновское движение), происходит сдвиг диффузной части двойного электрического слоя по так называемой *границе скольжения*. В результате этого противоположно заряженные гранулы мицелл и противоионы вместе с их гидратными оболочками в электрическом поле движутся в разных направлениях (рис.14.1).

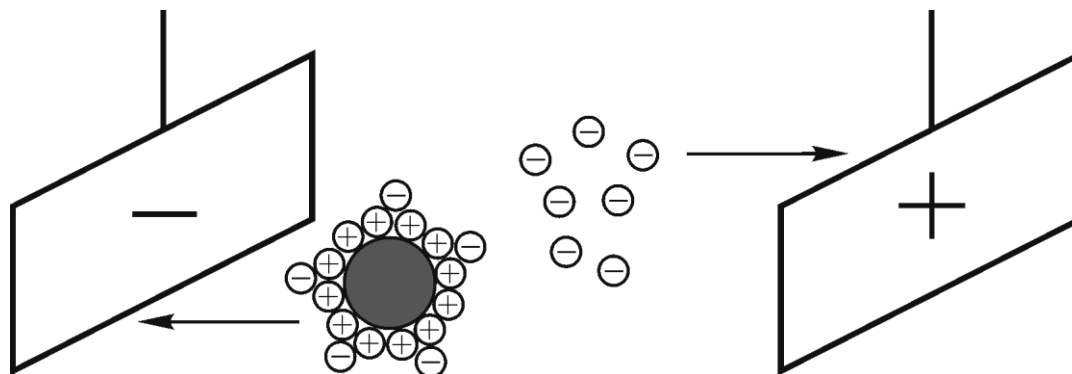


Рис.14.1. Движение гранул положительного золя к катоду (электрофорез) и противоионов к аноду (электроосмос)

#### 14.1. Электрофорез в изучении коллоидных дисперсных систем и растворов биополимеров

Рассмотрим применение электрофоретических данных для расчета величины электрокинетического потенциала коллоидных частиц.

Направление и скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе экспериментально определяют с помощью специального прибора, схематично изображенного на рис. 14.2.

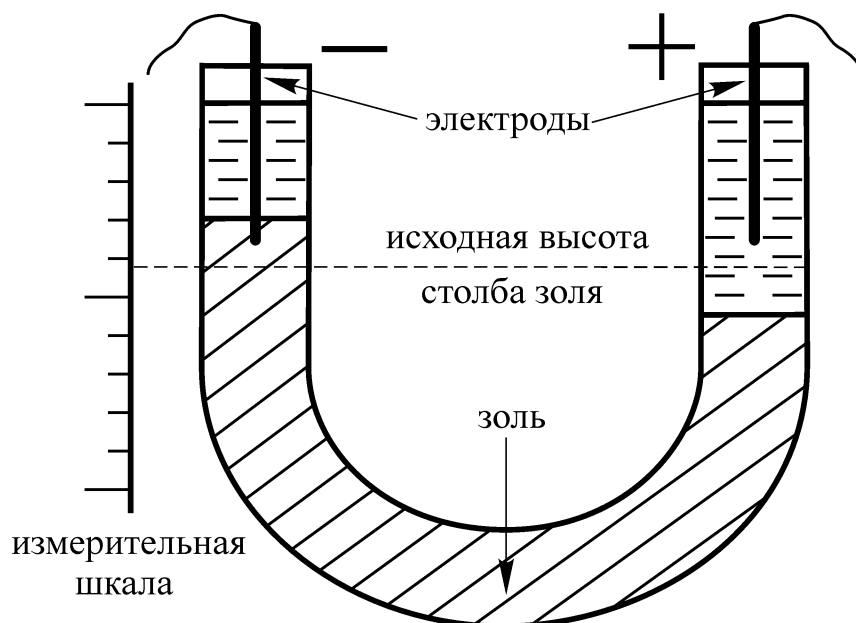


Рис.14.2. Схема прибора для наблюдения за электрофорезом

Скорость электрофореза ( $U_0$ ) можно рассчитать, используя уравнение Гельмгольца—Смолуховского:

$$U_0 = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \Delta\varphi \cdot \zeta}{k \cdot \pi \cdot \eta \cdot l},$$

где  $U_0$  — скорость электрофореза, м/с;  $\varepsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость среды;  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная, равная  $8.9 \cdot 10^{-12}$  А·с/В·м;  $\Delta\varphi$  — разность потенциалов, В;  $\zeta$  — электрокинетический потенциал, В;  $k$  — коэффициент, зависящий от формы частиц;  $\eta$  — вязкость дисперсионной среды, Н·с/м<sup>2</sup>;  $l$  — расстояние между электродами, м;  $\pi$  — число Пифагора.

Отношение скорости электрофореза ( $U_0$ ) к разности потенциалов электрического поля ( $\Delta\varphi$ ) называется электрофоретической подвижностью ( $U_{\text{эф}}$ ):

$$U_{\text{эф}} = \frac{U_0}{\Delta\varphi} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \zeta}{k \cdot \pi \cdot \eta \cdot l}.$$

Преобразуя это уравнение относительно  $\zeta$ , получаем выражение:

$$\zeta = \frac{k \cdot \pi \cdot \eta \cdot l \cdot U_{\text{эф}}}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0},$$

после подстановки в которое числовых значений  $k$ ,  $\pi$ ,  $l$ ,  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_0$ , приходим к простому соотношению для расчета  $\zeta$ -потенциала частиц в разбавленных водных системах:

$$\zeta = 1.42 \cdot 10^6 \cdot U_{\text{эф}},$$

где  $U_{\text{эф}}$  выражена в м<sup>2</sup>/с·В.

В растворах биополимеров электрофорез обусловлен тем, что большинство из них являются полиамфолитами и, в зависимости от рН среды могут иметь разные по величине и знаку заряды.

В изоэлектрическом состоянии макромолекулы белков ведут себя как незаряженные (нейтральные) частицы. При рН растворов, отличных от рI, макромолекулы несут электрические заряды и способны двигаться под действием внешнего электрического поля.

Скорость электрофореза в растворах белков зависит от размеров, формы макромолекул и от величины их зарядов, поэтому скорости движения разных белков оказываются неодинаковыми, что позволяет проводить анализ и разделение белковых смесей.

По аппаратному оформлению различают свободный электрофорез и электрофорез в поддерживающих средах, например, в гелях сефадекса, крахмала, агар-агара, полиакриламидном геле и ряде других.

Для описания закономерностей электрофореза белков применяются те же уравнения, что и для зольей, при этом величины электрокинетических потенциалов заменяются величинами зарядов макромолекул.

**И** Электрофоретические методы исследования широко применяются при изучении свойств биополимеров и для выделения их из сложных смесей. Так, с помощью электрофореза определяют изоэлектрические точки белков, их молекулярные массы. Разнообразными модификациями электрофореза (гель-электрофорез, изоэлектрическое фокусирование в градиенте рН, иммуноэлектрофорез) можно разделять нуклеиновые кислоты, антитела, бактериологические клетки, ферменты, форменные элементы крови, антибиотики, сложные белки — нуклеопротеиды, глюко- и липопротеиды и другие смеси веществ, частицы которых имеют достаточные электрические заряды.

## 14.2. Электрофорез в медицине

В медицине электрофорез применяется для диагностики и контроля за течением различных болезней, для чего проводится анализ смесей макромолекул в биологических жидкостях: сыворотке крови, спинномозговой жидкости, моче.

В качестве примера приведем электрофореграмму белков сыворотки крови в норме (рис. 14.3, а) и характерные изменения в ней при инфекционном гепатите (рис. 14.3, б)

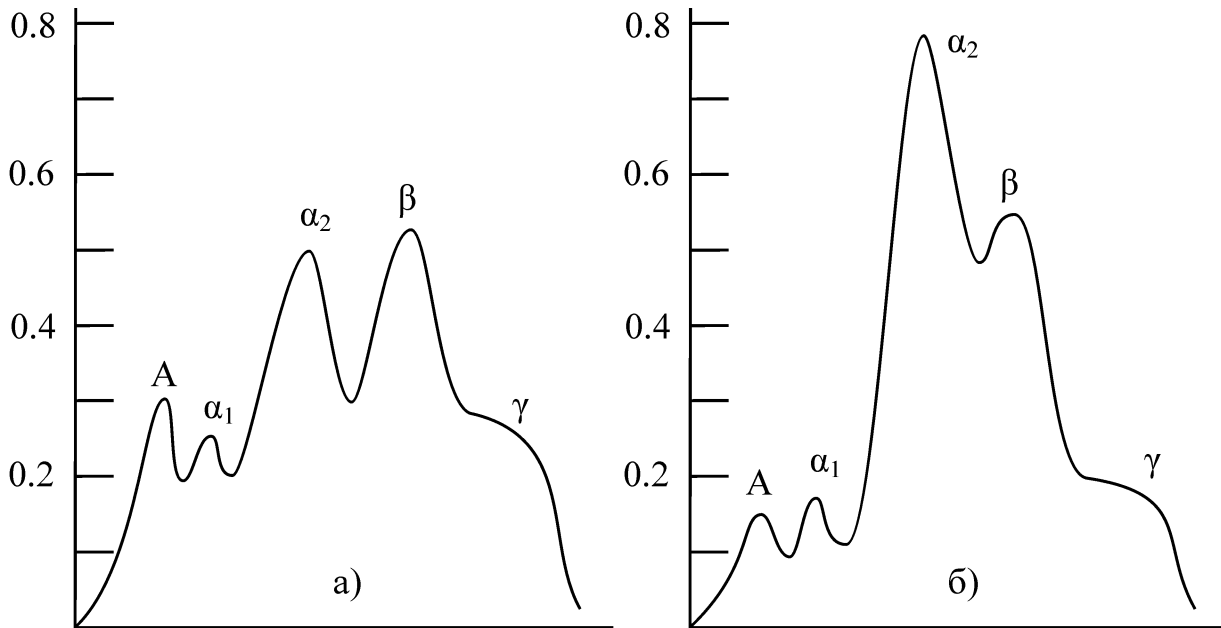


Рис. 14.3. Электрофореграмма альбумина (А) и глобулинов ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) при электрофорезе в геле ацетата глюкозы:  
а) нормальной сыворотки крови;  
б) сыворотки крови при инфекционном гепатите

Электрофорез лекарственных веществ через неповрежденную кожу используется в лечении ожогов, ревматизма, атеросклероза, нервно-психических и других заболеваний.



## 15. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ТИПОВЫХ ОБУЧАЮЩИХ ЗАДАЧ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

### 15.1. Поверхностные явления

- Из перечисленных ниже веществ укажите, какие относятся к ПАВ, ПИВ или к ПНВ и нарисуйте изотермы поверхностного натяжения для них: сульфат натрия, глюкоза, стеарат натрия, пентанол-1, фосфатидилсерин, глицерин, нитрат калия.

**Ответ:**

ПАВ — стеарат натрия, пентанол-1 и фосфатидилсерин; ПИВ — сульфат натрия и нитрат калия; ПНВ — глюкоза и глицерин.

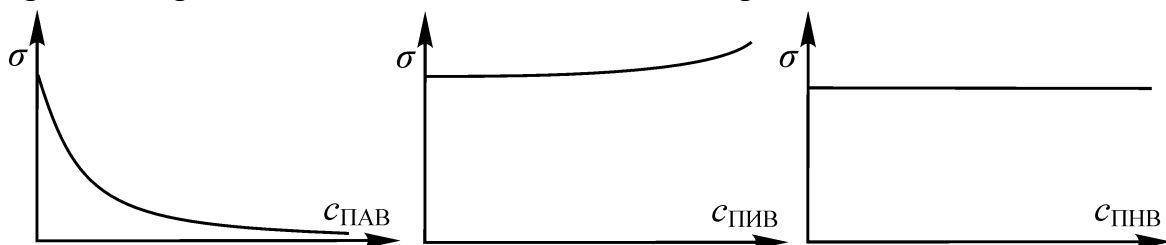


Рис. 15.1. Изотермы поверхностного натяжения ПАВ, ПИВ и ПНВ

2. На рисунке 15.2 представлены изотермы гиббсовской адсорбции для гомологического ряда карбоновых кислот  $C_nH_{2n+1}COOH$  ( $n = 3 - 6$ ).
- а) Как следует из рисунка, все изотермы стремятся к одному и тому же значению адсорбции  $\Gamma_\infty$ . Какому состоянию поверхностного слоя соответствует эта предельная величина адсорбции?
- б) На основании приведенных изотерм сделайте вывод о зависимости величины адсорбции ПАВ от длины их углеводородных радикалов.
- в) Соотнесите величины поверхностной активности ( $g$ ) указанных кислот с их структурными формулами:  $-272 \cdot 10^{-3}$ ,  $-25.6 \cdot 10^{-3}$ ,  $-864 \cdot 10^{-3}$ ,  $-85 \cdot 10^{-3}$  (Дж·м·моль $^{-1}$ ) и покажите на примере одной пары этих кислот применимость правила Дюкло—Траубе.

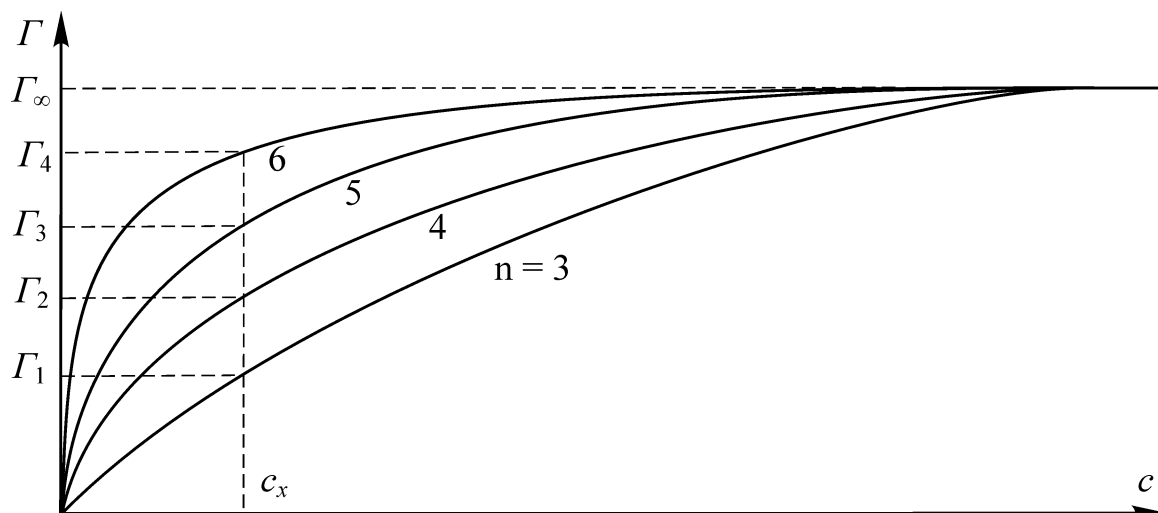


Рис. 15.2. Изотермы гиббсовской адсорбции карбоновых кислот  $C_nH_{2n+1}COOH$

**Ответ:**

а) Предельная величина адсорбции соответствует образованию полностью насыщенного поверхностного слоя, когда вся поверхность раствора покрыта углеводородными радикалами ПАВ (чаще кол Ленгмюра);

б) Из приведенного графика видно, что величина адсорбции карбоновых кислот увеличивается с ростом длины углеводородных радикалов;

в) Наименьшее значение поверхностной активности у бутановой кислоты ( $n = 3$ )  $g = -25.6 \cdot 10^{-3}$ , затем следуют: пентановая ( $n = 4$ )  $g = -85 \cdot 10^{-3}$ , гексановая ( $n = 5$ )  $g = -272 \cdot 10^{-3}$  и гептановая кислота ( $n = 6$ )  $g = -864 \cdot 10^{-3}$  Дж·м·моль $^{-1}$ . Отношение величин  $g$ , например, гексановой и пентановой кислот составляет  $\frac{-272 \cdot 10^{-3}}{-85 \cdot 10^{-3}} \approx 3.2$ , что соответствует правилу Дюкло—Траубе.

3. При сталагмометрическом определении поверхностного натяжения раствора некоторого вещества были получены следующие результаты: число капель ( $n_x$ ) раствора, вытекающего из сталагмометра равно 75 капель, для воды ( $n_{H_2O}$ ) — 60. Каким по отношению к воде является это вещество — ПАВ или ПИВ? Считать плотности раствора и воды одинаковыми,  $\sigma_{H_2O} = 72.5 \cdot 10^{-3}$  Дж/м $^2$ .

**Решение:**

Для определения  $\sigma$  раствора используем формулу

$$\sigma_x = \sigma_{H_2O} \frac{n_{H_2O}}{n_x};$$

$$\sigma_{p-pa} = \frac{72.5 \cdot 10^{-3} \cdot 60}{75} = 58 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

**Ответ:** так как  $\sigma_{p-pa} < \sigma_{H_2O}$ , вещество — ПАВ.

4. При нормальных условиях величина предельной адсорбции ( $a_\infty$ )  $CO_2$  на адсорбенте цеолите равна 0.05 моль/г. Равновесная концентрация  $CO_2$ , соответствующая величине адсорбции 0.025 моль/г, равна  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Определите, какую массу цеолита необходимо использовать для снижения в три раза концентрации  $CO_2$  в 100 л воздуха, если начальная концентрация  $CO_2$  равна  $4.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

**Решение:**

Так как в задаче речь идет об адсорбции газа на твердом адсорбенте, для решения используем уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$a = a_\infty \cdot \frac{c}{K + c},$$

где  $a_\infty = 0.05$  моль/г,  $K$  — постоянная для данного вещества ( $CO_2$ ), численно равная равновесной концентрации при  $a = 0.5a_\infty = 0.025$  моль/г, т. е.  $K = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

а) Определяем величину равновесной концентрации  $CO_2$  после адсорбции части его цеолитом

$$c_{\text{равн.}} = \frac{4.5 \cdot 10^{-3}}{3} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

б) Определяем величину адсорбции при  $c_{\text{равн.}} = 1.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л

$$a = 0.05 \frac{1.5 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-3} + 1.5 \cdot 10^{-3}} = 0.03 \text{ моль/г.}$$

в) Находим количество  $CO_2$ , которое необходимо адсорбировать из 100 л воздуха

$$n_{CO_2} = (c_{\text{нач.}} - c_{\text{равн.}}) \cdot 100 = (4.5 - 1.5) \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 0.3 \text{ моль.}$$

г) Рассчитываем массу цеолита, необходимого для адсорбции 0.3 моль  $CO_2$

$$m_{\text{цеолита}} = \frac{n_{CO_2}}{a} = \frac{0.3}{0.03} = 10 \text{ г.}$$

**Ответ:**  $m_{\text{цеолита}} = 10$  г.

5. Определите величину гиббсовской адсорбции ( $\Gamma$ , моль/м<sup>2</sup>) валериановой кислоты для ее раствора с концентрацией 0.02 моль/л, если для интервала концентраций 0.018 – 0.022 моль/л снижение поверхностного натяжения раствора составляет  $2.6 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>,  $T = 298$  К.

**Решение:**

Эта задача решается подстановкой данных в уравнение Гиббса

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

$$\Gamma = - \frac{2.6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 \cdot 0.02 \text{ моль/л}}{(0.018 - 0.022) \text{ моль/л} \cdot 8.31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 298 \text{ К}} = 5.25 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

**Ответ:**  $\Gamma = 5.25 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>.

## 15.2. Хроматография

1. Укажите, на каком доминирующем механизме разделения веществ основан каждый из указанных типов хроматографии: 1) распределительная; 2) биоспецифическая; 3) ионообменная; 4) молекулярно-ситовая.
- а) различная растворимость соединений, образующихся при взаимодействии с осадителем в неподвижной фазе;
  - б) различная степень специфичности связывания с неподвижной фазой;
  - в) различная проницаемость в неподвижную фазу;
  - г) различная способность к ионообменной адсорбции;
  - д) различные коэффициенты распределения разделяемых веществ.

**Ответ:** 1 — д; 2 — б; 3 — г; 4 — в.

2. Теплота адсорбции (в кДж/моль) при адсорбции галогенпроизводных углеводородов RNaI на различных адсорбентах имеет следующие величины:

	RF	RCl	RBr	RI
На Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.89	7.64	8.40	8.40
На силикагеле (SiO <sub>2</sub> )	5.46	5.54	5.54	5.38

- а) Какой адсорбент необходимо применить для разделения методом колоночной адсорбционной (жидкостно-твердофазной) хроматографии смеси, состоящей из 1-бромгексана, 1-фторгексана и 1-йодгексана?
- б) В каком порядке будут выходить из колонки разделяемые компоненты смеси?

**Ответ:**

а) Так как теплоты адсорбции галогенпроизводных углеводородов RBr и RI при адсорбции на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> одинаковы (8.40 кДж/моль), то для разделения данной смеси необходимо применить силикагель;

б) Чем больше у определенного вещества теплота адсорбции, тем дольше оно находится в сорбированном состоянии и тем медленнее перемещается вдоль колонки его концентрационная зона; первым будет выходить 1-йодгексан, затем 1-фторгексан и последним — 1-бромгексан.

3. При анализе смеси нуклеиновых оснований методом бумажной хроматографии были получены следующие результаты: длина пробега фронта растворителя  $l_0 = 257$  мм, расстояния от середины пятен до линии старта  $l_1 = 77$  мм,  $l_2 = 94$  мм,  $l_3 = 205$  мм,  $l_4 = 184$  мм. Пользуясь таблицей  $R_f$ , определите, какие вещества обнаружены в смеси.

В-во	аденин	аденозин	гуанин	гуанозин	цитозин	урацил	уридин
$R_f$	0.30	0.53	0.37	0.58	0.80	0.72	0.81

**Решение:**

По формуле  $R_f = \frac{l_x}{l_0}$  определяем факторы удерживания компонентов смеси и, сравнивая полученные значения  $R_f$  с табличными, делаем вывод о составе смеси.

$$R_{f1} = \frac{77}{257} = 0.299, \text{ ближайшее значение } 0.30 \text{ у аденина};$$

$$R_{f2} = \frac{94}{257} = 0.366, \text{ ближайшее значение } 0.37 \text{ у гуанина};$$

$$R_{f3} = \frac{205}{257} = 0.768, \text{ ближайшее значение } 0.80 \text{ у цитозина}.$$

**Ответ:** в смеси обнаружены аденин, гуанин и цитозин.

4. Можно ли разделить методом ионообменной хроматографии следующие смеси: а) фенол, *o*-нитрофенол, *p*-метилфенол; б) ксилит, сорбит, маннит? Ответ обоснуйте, исходя из структуры разделяемых веществ.

**Ответ:**

Сахара не являются ионогенными веществами, а фенолы при  $pH = 10 - 12$  образуют феноксид-анионы, следовательно, методом ионообменной хроматографии можно разделить только смесь (а).

5. На рисунке 15.3 изображена тонкослойная хроматограмма смеси аминокислот, выполненная в варианте со "свидетелями". Какие вещества присутствуют в смеси? Какие вещества не идентифицированы и можно ли их идентифицировать с помощью таблицы  $R_f$  для аналогичных условий анализа, если  $l_0 = 100$  мм,  $l_1 = 18.6$  мм,  $l_2 = 35.8$  мм?

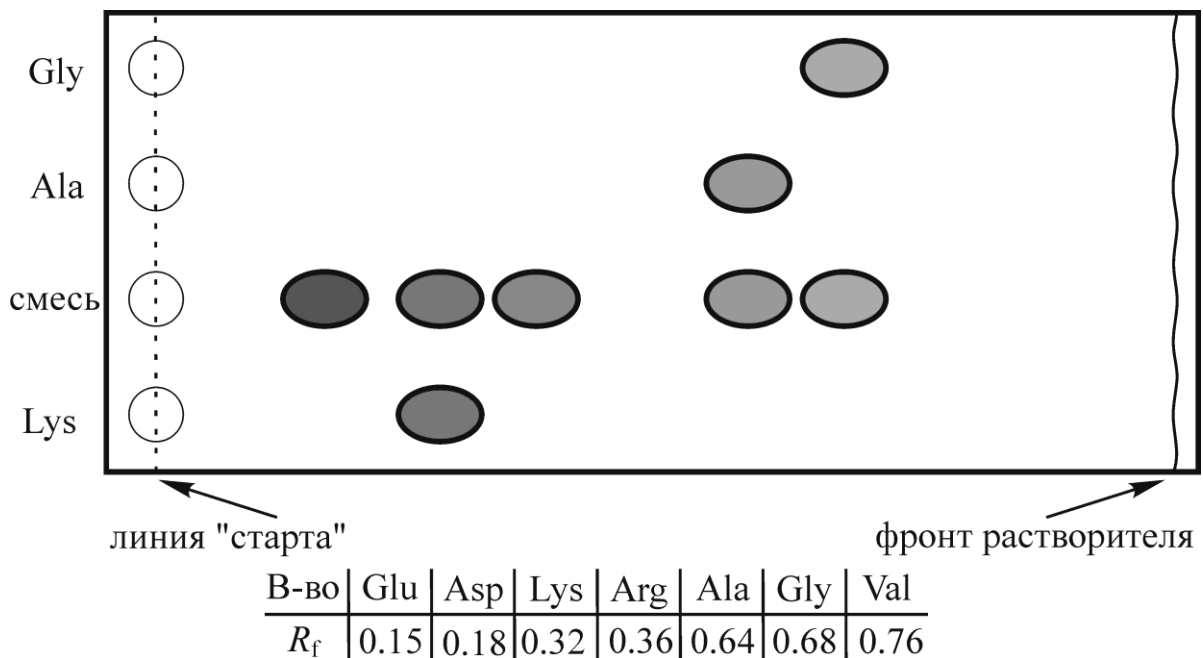


Рис. 15.3. Тонкослойная хроматограмма смеси аминокислот

**Ответ:**

Отмечаем на хроматограмме наличие и расположение пятен "свидетелей" и веществ из анализируемой смеси, в результате чего делаем вывод: в смеси присутствуют глицин, аланин и лизин. Два пятна с  $R_f = 0.186$  и  $0.358$  с помощью "свидетелей" не идентифицированы, но, судя по данным таблицы, они могут принадлежать аспарагиновой кислоте и аргинину. Достоверное заключение о составе смеси можно сделать, повторив анализ со "свидетелями", включающими аспарагиновую кислоту и аргинин.



### 15.3. Дисперсные системы

1. Кристалл хлорида серебра помещен в раствор, в котором находятся следующие электролиты: NaBr, AlCl<sub>3</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Какие из ионов, входящие в состав этих электролитов, будут преимущественно адсорбироваться на поверхности кристалла?

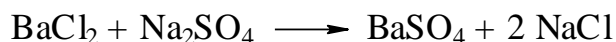
**Ответ:**

В соответствии с правилом избирательной адсорбции на кристалле AgCl будут адсорбироваться ионы, или входящие в состав AgCl — ионы Cl<sup>-</sup>, или изоморфные ионам Cl<sup>-</sup> — ионы Br<sup>-</sup>, или образующие с одним из ионов AgCl труднорастворимое соединение — ионы PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

2. Золь сульфата бария получен добавлением 8 мл водного раствора BaCl<sub>2</sub> с концентрацией 0.05 моль/л к 10 мл раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с концентрацией 0.02 моль/л. Схематически изобразите строение мицеллы полученного золя, укажите, какие ионы будут входить в плотный адсорбционный, а какие — в диффузный слой. Какой заряд гранулы полученного золя?

**Решение:**

- а) Напишем уравнение реакции и определим какой электролит взят в избытке

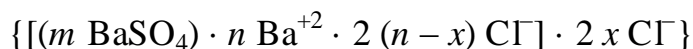


$$n_{\text{BaCl}_2} = 0.008 \cdot 0.05 = 0.0004 \text{ моль,}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0.01 \cdot 0.02 = 0.0002 \text{ моль.}$$

б) В избытке BaCl<sub>2</sub>, следовательно, двойной электрический слой мицелл образующегося золя будет включать ионы Ba<sup>2+</sup> — потенциалообразующие и ионы Cl<sup>-</sup> — противоионы.

Строение мицеллы золя BaSO<sub>4</sub>



**Ответ:** заряд гранулы полученного золя положительный.

3. Частицы золя берлинской лазури Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> перемещаются при электрофорезе к положительно заряженному электроду. Предложите методику приготовления такого золя из хлорида железа (III) и гексацианоферрата (II) калия K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и изобразите строение его мицеллы.

**Решение:**

Так как частицы золя перемещаются к положительно заряженному электроду, то заряд гранул должен быть отрицательным, следовательно, потенциалоопределяющими ионами должны быть анионы; в данном случае такими анионами могут быть только [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>. Значит, для приготовления такого золя следует взять избыток K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]



**Ответ:**

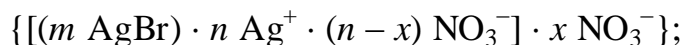
Строение мицеллы полученного золя



4. Величина электрокинетического потенциала ( $\zeta$ ) частиц положительного золя бромида серебра, определенная методом электрофореза, составляет 0.0495 В. Рассчитайте число противоионов  $\text{NO}_3^-$  ( $x$ ), входящих в диффузный слой мицеллы, если потенциал единичного иона  $\text{NO}_3^-$  ( $E_{\text{NO}_3^-}$ ) равен  $1.1 \cdot 10^{-9}$  В. Приведены абсолютные величины потенциалов, считать потенциалы ионов аддитивными.

**Решение:**

Строение мицеллы положительного золя AgBr:



так как мицелла электронейтральна, то

$$E_{\text{Ag}^+} \cdot n_{\text{Ag}^+} = E_{\text{NO}_3^-} \cdot (n - x)_{\text{NO}_3^-} + E_{\text{NO}_3^-} \cdot x_{\text{NO}_3^-}, \text{ а}$$

$$E_{\text{Ag}^+} \cdot n_{\text{Ag}^+} = \varphi \text{ и}$$

$$\zeta = \varphi - E_{\text{NO}_3^-} \cdot (n - x)_{\text{NO}_3^-} = E_{\text{Ag}^+} \cdot n_{\text{Ag}^+} - E_{\text{NO}_3^-} \cdot (n - x)_{\text{NO}_3^-} = E_{\text{NO}_3^-} \cdot x_{\text{NO}_3^-},$$

где  $E_{\text{Ag}^+}$  и  $E_{\text{NO}_3^-}$  — потенциалы единичных ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ , откуда

$$\zeta = E_{\text{NO}_3^-} \cdot x_{\text{NO}_3^-},$$

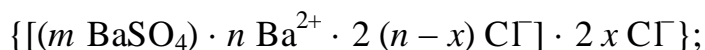
$$x_{\text{NO}_3^-} = \zeta / E_{\text{NO}_3^-} = 0.0495 \text{ В} / 1.1 \cdot 10^{-9} \text{ В} = 4.5 \cdot 10^7.$$

**Ответ:**  $x = 4.5 \cdot 10^7$ .

5. Электрокинетический потенциал ( $\zeta$ ) частиц положительного золя сульфата бария, полученного из хлорида бария и серной кислоты, по данным измерения электрофоретической подвижности равен 0.054 В. Рассчитайте величину электротермодинамического потенциала частицы этого золя ( $\varphi$ ), учитывая, что потенциал единичного иона СГ ( $E_{\text{Cl}^-}$ ) составляет  $1.2 \cdot 10^{-9}$  В, а их число в плотном адсорбционном слое  $\sim 10^7$ . Приведены абсолютные величины потенциалов, считать потенциалы ионов аддитивными.

**Решение:**

Строение мицеллы положительного золя  $\text{BaSO}_4$ :



так как мицелла электронейтральна, то

$$E_{\text{Ba}^{2+}} \cdot n_{\text{Ba}^{2+}} = E_{\text{СГ}} \cdot 2(n - x)_{\text{СГ}} + E_{\text{СГ}} \cdot 2x_{\text{СГ}} = \varphi,$$

где  $E_{\text{Ba}^{2+}}$  и  $E_{\text{СГ}}$  — потенциалы единичных ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и СГ, откуда

$$\varphi = \zeta + E_{\text{СГ}} \cdot 2(n - x)_{\text{СГ}} = 0.054 + 1.2 \cdot 10^{-9} \cdot 10^7 = 0.054 + 0.012 = 0.066 \text{ В}.$$

**Ответ:**  $\varphi = 0.066 \text{ В}$ .

**15.4. Устойчивость дисперсных систем. Коагуляция. Пептизация. Коллоидная защита**

1. На основании сходства бериллия с алюминием полагали, что валентность бериллия равна трем. Пользуясь данными о пороговых концентрациях электролитов, вызывающих коагуляцию отрицательного золя  $\text{As}_2\text{S}_3$ , и правилом Шульце—Гарди, решите вопрос о валентности бериллия.

Электролиты	LiCl	KCl	BeCl <sub>x</sub>	CaCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>
$c_{\text{пор}}$ (ммоль/л)	71.5	69.1	0.936	0.905	0.013

### Решение:

Коагуляцию отрицательного золь вызывают катионы.

а) По формуле  $V_{\text{KC}} = 1/c_{\text{пор}}$  рассчитываем коагулирующие способности ионов — коагулянтов.

$$V_{\text{KC Li}^+} = \frac{1}{71.5} \approx 0.014 ; V_{\text{KC K}^+} = \frac{1}{69.1} \approx 0.014 ; V_{\text{KC Be}^{x+}} = \frac{1}{0.936} \approx 1.07 ;$$

$$V_{\text{KC Ca}^{2+}} = \frac{1}{0.905} \approx 1.1 ; V_{\text{KC Al}^{3+}} = \frac{1}{0.013} \approx 77 .$$

б) По правилу Шульце—Гарди ионы-коагулянты с равными зарядами обладают примерно одинаковой коагулирующей способностью. Сравнивая полученные величины, находим, что

$$V_{\text{KC Ca}^{2+}} \approx V_{\text{KC Be}^{x+}} .$$

Следовательно, заряд иона Be равен 2+, а валентность Be равна (II).

**Ответ:** валентность Be равна (II).

2. Положительный золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и отрицательный золь  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  коагулировали порознь при действии растворов с равной молярной концентрацией эквивалентов следующих солей:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Какого раствора потребовалось для коагуляции каждого из золь наибольшее и наименьшее количество?

### Ответ:

Ионы-коагулянты для положительного золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , а для отрицательного золь  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ :  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . При равных молярных концентрациях эквивалентов данных солей концентрации ионов-коагулянтов равны. Тогда, в соответствии с правилом Шульце—Гарди, для коагуляции золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  потребуется наибольшее количество раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , а наименьшее количество раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Для коагуляции золь  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  потребуется наибольшее количество раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а наименьшее — раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

3. Чтобы вызвать коагуляцию 10 мл золь  $\text{As}_2\text{S}_3$ , потребовалось в каждом отдельном случае добавить 0.25 мл 2 М раствора  $\text{NaBr}$ , 1.3 мл 0.005 М раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и 2.76 мл 0.00005 М раствора  $\text{AlCl}_3$ . Определите знак заряда частиц золь и вычислите пороги коагуляции ( $c_{\text{пор}}$ ) каждого электролита.

### Решение:

а) У всех указанных электролитов анионы однозарядные. Если бы золь был заряжен положительно, количества анионов-коагулянтов, необходимые для коагуляции, были бы примерно одинаковыми. В данном случае количества анионов соответственно равны:

$$n_{\text{Br}^-} = 0.25 \cdot 2 = 0.5 \text{ ммоль}, n_{\text{NO}_3^-} = 1.3 \cdot 0.005 \cdot 2 = 0.013 \text{ ммоль},$$

$$n_{\text{Cl}^-} = 2.76 \cdot 0.00005 \cdot 3 = 0.000414 \text{ ммоль}.$$

Тогда коагуляцию вызывают катионы, количества которых тоже разные

$$n_{\text{Na}^+} = 0.5 \text{ ммоль}, n_{\text{Ca}^{2+}} = 0.0065 \text{ ммоль}, n_{\text{Al}^{3+}} = 0.000138 \text{ ммоль},$$

но они имеют различные заряды, а, значит, обладают различной коагулирующей способностью:

$$V_{\text{KC Na}^+} < V_{\text{KC Ca}^{2+}} < V_{\text{KC Al}^{3+}},$$

поэтому их количества, необходимые для коагуляции золя, изменяются в обратном порядке:

$$n_{\text{Na}^+} > n_{\text{Ca}^{2+}} > n_{\text{Al}^{3+}},$$

следовательно, золь заряжен отрицательно.

б) Определяем пороги коагуляции данных электролитов по формуле:

$$c_{\text{пор}} = \frac{c_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}}}{V_{\text{общ}}} 1000 \quad (\text{ммоль/л})$$

$$c_{\text{пор NaBr}} = \frac{2 \cdot 0.25}{10 + 0.25} 1000 = 48.78 \text{ ммоль/л},$$

$$c_{\text{пор Ca(NO}_3)_2} = \frac{1.3 \cdot 0.005}{10 + 1.3} 1000 = 0.575 \text{ ммоль/л},$$

$$c_{\text{пор AlCl}_3} = \frac{2.76 \cdot 0.00005}{10 + 2.76} 1000 = 0.0108 \text{ ммоль/л}.$$

**Ответ:**

Золь отрицательный;  $c_{\text{пор NaBr}} = 48.78$  ммоль/л,  $c_{\text{пор Ca(NO}_3)_2} = 0.575$  ммоль/л,  
 $c_{\text{пор AlCl}_3} = 0.0108$  ммоль/л.

4. Два золя AgI получены смешиванием растворов с равными концентрациями: один — 16 мл раствора AgNO<sub>3</sub> и 20 мл раствора KI, другой — 20 мл раствора AgNO<sub>3</sub> и 16 мл раствора KI. Будут ли наблюдаться какие-либо явления при смешивании этих зольей?

**Ответ:**

Первый золь AgI получен при избытке KCl, строение его мицеллы  $\{[(m \text{ AgI}) \cdot n \text{ Cl}^- \cdot (n - x) \text{ K}^+ \cdot x \text{ K}^+]\}$ , золь отрицательный. Второй золь AgI получен при избытке AgNO<sub>3</sub>, строение его мицеллы  $\{[(m \text{ AgI}) \cdot n \text{ Ag}^+ \cdot (n - x) \text{ NO}_3^-] \cdot x \text{ NO}_3^-\}$  золь положительный. При смешивании этих зольей будет наблюдаться взаимная коагуляция.

5. При диагностике гнойного менингита определяют защитное число (*S*) белков спинномозговой жидкости. Определите это число, если известно, что для предотвращения коагуляции 20 мл золя AgBr при действии 2 мл 10%-го NaNO<sub>3</sub> потребовалось добавить к этому золю 3 мл спинномозговой жидкости, содержащей 2 г белков в 1 л.

**Решение:**

а) Концентрацию белка рассчитываем в мг/мл, т. е.

$$2000 \text{ мг} / 1000 \text{ мл} = 2 \text{ мг/мл};$$

в 3 мл спинномозговой жидкости содержится

$$2 \text{ мг/мл} \cdot 3 \text{ мл} = 6 \text{ мг белка};$$

б) защитное число (*S*) определяем по отношению к 10 мл золя, а так как в данном случае объем золя равен 20 мл, то

$$S = 6 / 2 = 3 \text{ мг}.$$

**Ответ:**

Защитное число (*S*) белков спинно-мозговой жидкости по отношению к 10%-му раствору NaNO<sub>3</sub> равно 3 мг.

## 15.5. Микрогетерогенные и грубодисперсные системы

1. Какого типа эмульсия образуется в результате взбалтывания смеси бензола с водой в присутствии олеата натрия? Изобразите строение частицы полученной эмульсии.

**Ответ:**

Тип образующейся эмульсии зависит от гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) эмульгатора. ГЛБ олеата натрия равен 18, следовательно, в присутствии этого эмульгатора образуется эмульсия 1-го типа — прямая (масло в воде). Строение частицы полученной эмульсии будет следующим (рис. 15.4):

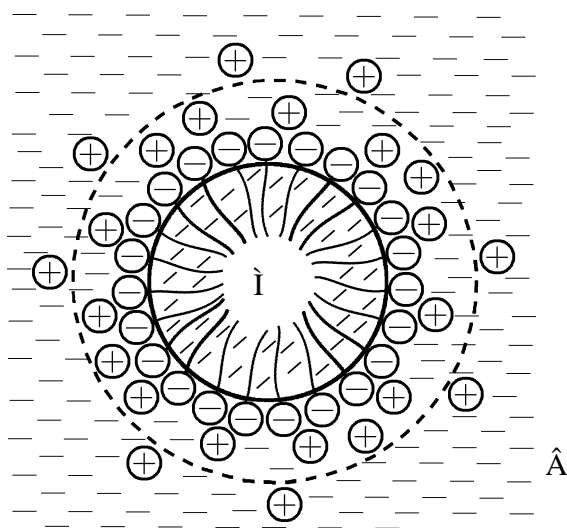


Рис. 15.4. Строение частицы эмульсии бензола в воде, стабилизированной олеатом натрия

2. Какое явление будет наблюдаться при добавлении в эмульсию из п. 1 раствора  $MgCl_2$ ? Каково строение частицы образующейся при этом эмульсии?

**Решение:**

При добавлении в эмульсию, стабилизированную олеатом натрия, раствора  $MgCl_2$  произойдет обменная реакция

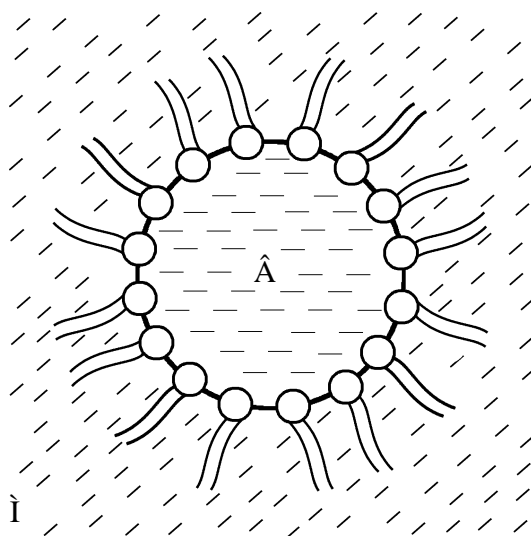
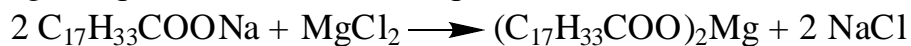


Рис. 15.5. Строение частицы эмульсии воды в бензоле, стабилизированной олеатом магния

Гидрофильный эмульгатор с ГЛБ = 18 превратится в гидрофобный с ГЛБ = 4. Вследствие этого прямая эмульсия превратится в обратную — масло станет дисперсионной средой, а вода дисперсной фазой. Это явление называется обращением фаз эмульсии. Строение частицы образовавшейся эмульсии показано на рис. 15.5.

3. При определении относительной устойчивости эмульсии были получены следующие результаты: высота столба эмульсии ( $h$ ) была равна 75 см; через 10 секунд высота столба отслоившейся фазы составила 5 см. Определите время жизни эмульсии ( $\tau$ ).

**Решение:**

- а) Определяем скорость расслоения фаз ( $U$ )

$$U = \frac{5 \text{ см}}{10 \text{ с}} = 0.5 \text{ см/с} .$$

- б) Находим "время жизни" эмульсии ( $\tau$ )

$$\tau = \frac{h}{U} = \frac{75 \text{ см}}{0.5 \text{ см/с}} = 150 \text{ с} .$$

**Ответ:** "время жизни" эмульсии  $\tau = 150 \text{ с}$ .

4. Из 200 мл ( $V_{\text{исходной жидкости}}$ ) раствора мыла образовалась пена, которая вместе с оставшейся жидкостью ( $V_{\text{оставшейся жидкости}} = 50 \text{ мл}$ ) заняла объем  $V_{\text{общ}} = 500 \text{ мл}$ . Определите кратность пены ( $\beta$ ) и ее устойчивость ( $\tau_{1/2}$ ), если скорость отделения фазы ( $U$ ) составляет 1.5 мл/с.

**Решение:**

- а) Определяем объем пены

$$V_{\text{пены}} = V_{\text{общ}} - V_{\text{оставшейся жидкости}} = 500 - 50 = 450 \text{ мл}.$$

- б) Определяем кратность пены ( $\beta$ )

$$\beta = \frac{V_{\text{пены}}}{V_{\text{исходной жидкости}} - V_{\text{оставшейся жидкости}}} = \frac{450}{200 - 50} = 3 .$$

- в) Находим устойчивость пены ( $\tau_{1/2}$ )

$$\tau_{1/2} = \frac{0.5 V_{\text{пены}}}{U} = \frac{225 \text{ мл}}{1.5 \text{ мл/с}} = 150 \text{ с} .$$

**Ответ:** кратность пены  $\beta = 3$ , устойчивость пены  $\tau_{1/2} = 150 \text{ с}$ .

5. Объясните, почему наиболее эффективным способом разрушения аэрозолей является конденсация паров воды в среде аэрозоля?

**Ответ:**

Пары воды конденсируются на частицах аэрозоля, являющихся центрами конденсации. При этом частицы укрупняются, коагулируют и, делаясь массивнее, оседают значительно быстрее, чем в сухой среде.

### 15.6. Коллоидные ПАВ. Мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ. Солюбилизация. Биологические мицеллы и мембраны

1. Укажите, какие из приведенных ниже соединений относятся к коллоидным ПАВ: а)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ; б)  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ ; в)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ; г)  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ ; д)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; е)  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ; ж)  $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3]^+\text{Cl}^-$ ; з)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  и назовите их.

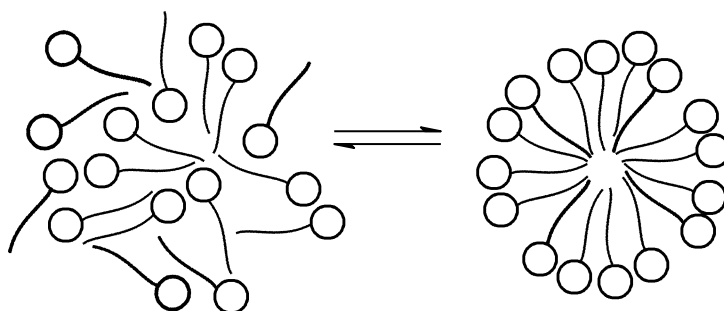
**Ответ:**

Коллоидные ПАВ содержат в радикалах от 10 до 20 атомов углерода, поэтому из приведенных соединений к коллоидным ПАВ относятся:  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$  — пальмитат натрия,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$  — додецилсульфат натрия,  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$  — *пара*-октилбензолсульфонат натрия,  $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3]^+\text{Cl}^-$  — октадециламмонийхлорид.

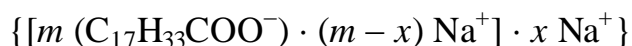
2. Представьте схематически как происходит формирование сферических мицелл в растворах коллоидных ПАВ, изобразите строение и напишите формулу мицеллы олеата натрия  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$  с числом агрегации "m".

**Ответ:**

Схематически формирование сферических мицелл в растворах коллоидных ПАВ можно представить следующим образом



Строение мицеллы олеата натрия с числом агрегации "m" может быть изображено формулой



3. Нарисуйте схему включения: а) бензола в ионную мицеллу; б) полярных органических веществ, нерастворимых в воде (длинноцепочечных кислот, аминов, спиртов), в ионную мицеллу.

**Ответ:**

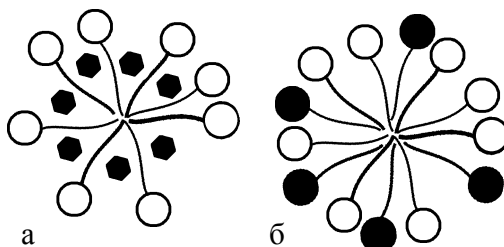


Рис. 15.6. Схема солюбилизации: а) бензола и б) полярных органических веществ в ионных мицеллах

При солюбилизации в ионных мицеллах коллоидных ПАВ неполярные углеводороды внедряются в углеводородные ядра мицелл и хаотично располагаются внутри них (рис. 15.6, а). Полярные органические вещества встраиваются между молекулами ПАВ таким образом, что их полярные группы располагаются в слое полярных групп ПАВ, а углеводородные радикалы ориентированы параллельно радикалам ПАВ (рис. 15.6, б).

## 15.7. Кислотно - основные свойства белков

1. Процесс ступенчатой ионизации кислотных и основных функциональных групп в молекуле белка в зависимости от pH можно упрощенно представить схемой:  
 $(\text{NH}_3^+)_n\text{Pt}(\text{COOH})_m \rightleftharpoons (\text{NH}_3^+)_n\text{Pt}(\text{COO}^-)_m + m\text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{NH}_2)_n\text{Pt}(\text{COO}^-)_m + n\text{H}^+$   
(1) катионные формы (2) диполярный полиион (3) анионные формы  
белок-кислота,  $\text{pH} < \text{pI}$   $m = n$  ИЭС,  $\text{pH} = \text{pI}$  белок-основание,  $\text{pH} > \text{pI}$   
Какие формы белка образуют буферную систему в растворе с  $\text{pH} < \text{pI}$ ?

**Ответ:**

Буферную систему образуют белок-кислота (катионные формы) (1) и диполярный полиион (2).

2. Рассчитайте, сколько молекул воды связано в растворе с одной молекулой альбумина и с одним аминокислотным остатком, если известно, что 1 г альбумина связывает 0.3 г воды,  $M = 68000$  г/моль, число аминокислотных остатков 515.

**Решение:**

$$x_{1 \text{ мол } \text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{белка}}} = \frac{0.3/18}{1/68000} = \frac{68000 \cdot 0.3}{18} = 1133 ; x_{2 \text{ мол } \text{H}_2\text{O}} = \frac{1133}{515} = 2.2 .$$

## 15.8. Образование растворов ВМС

1. Как изменится (увеличится, уменьшится, не изменится) степень набухания желатина ( $\text{pI} = 4.7$ ) в воде при добавлении небольших количеств а) HCl; б) NaOH; в)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; г) KCN? Ответ поясните.

**Ответ:**

а) при добавлении HCl pH раствора уменьшается и, если  $\text{pH} < \text{pI}$ , набухание увеличится;

б) при добавлении NaOH  $\text{pH} > \text{pI}$ , набухание увеличится;

в) ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  гидратируются, связывая свободную воду, и уменьшают набухание;

г) ионы  $\text{CNS}^-$  адсорбируются на макромолекулах вместе со своими гидратными оболочками, набухание увеличится.

2. Рассчитайте степень набухания крахмала, если 1 г крахмала через два часа поглощает 0.3 мл раствора с  $\rho = 1.05$  г/мл.

**Решение:**

$$m_{\text{крахмала через 2 часа}} = m_0 + V \cdot \rho_{\text{р-ра}} = 1 + 0.3 \cdot 1.05 = 1.315 \text{ г.}$$

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100 \% = \frac{1.315 - 1}{1} \cdot 100 \% = 31.5 \%$$

3. Почему основное вещество соединительной ткани набухает в щелочной среде и обезвоживается в кислой?

**Ответ:**

Основное вещество соединительной ткани состоит из полисахаридов, связанных с белками. Полисахариды соединительной ткани: гиалуроновая кислота и хондроитинсульфат, называемые также кислыми мукополисахаридами, содержат карбоксильные и сульфогруппы. В щелочной среде эти группы диссоциируют и полисахариды превращаются в сильнозаряженные полианионы, хорошо взаимодействующие с водой, в



результате чего основное вещество набухает. В кислой среде диссоциация кислотных групп подавляется, взаимодействие полисахаридов с водой уменьшается и основное вещество обезвоживается.

### 15.9. Нарушение устойчивости растворов ВМС

1. Для разделения методом высаливания белковых фракций альбуминов ( $M \approx 68000$ ,  $pH \approx 4.7$ ) и глобулинов ( $M \approx 160000$ ,  $pH \approx 6.4$ ), входящих в состав яичного белка, можно использовать хлорид натрия. На чем основано это разделение? Какими еще методами можно разделить данные белки, используя другие электролиты или способ Кона?

**Ответ:**

Растворимость глобулинов меньше, чем альбуминов. При добавлении NaCl из раствора сначала выпадут глобулины, после их отделения альбумины выпадут при введении в оставшийся раствор еще некоторого количества соли. Этот метод называется "детальное фракционирование". Высаливание указанных белков можно провести, используя одну порцию хлорида натрия, но изменяя pH раствора: при  $pH = 6.4$  выпадут глобулины, а при  $pH = 4.7$  — альбумины. Охлаждением раствора и сочетанием высаливающего действия соли и спирта также можно разделить данную белковую смесь, это способ Кона.

2. Назовите явление, протекающее в растворе белкового фермента пепсина: инактивированный в растворе при нагревании или при воздействии щелочи белок вновь приобретает исходную активность после стояния или возврата к прежнему значению pH.

**Ответ:**

В данном случае речь идет о редко наблюдаемом явлении обратимой денатурации.

### 15.10. Структурообразование в коллоидных дисперсных системах и растворах ВМС

1. Имеются три золи с одинаковой массовой долей дисперсной фазы. В первом золе частицы имеют форму тонких палочек, во втором частицы листочкообразные и в третьем — сферические. Какой из этих золь при одинаковых условиях быстрее превратится в гель?

**Ответ:**

Золи с анизодиаметрическими частицами превращаются в гели быстрее, чем золи со сферическими частицами, так как анизодиаметрические частицы имеют углы и ребра, где факторы стабилизации развиты меньше всего, и именно между этими местами образуются контакты, поэтому в гель быстрее превратится первый золь, а затем — второй, медленнее всего перейдет в гель третий золь.

2. Как можно объяснить тот факт, что 5%-й раствор желатина застудневает при добавлении  $K_2SO_4$  через 25 мин, при добавлении KI — через 200 мин, а при добавлении KCNS образование студня не происходит?

**Ответ:**

Ионы  $SO_4^{2-}$  связывают в своих гидратных оболочках "свободную воду", но на макромолекулах не адсорбируются, поэтому они способствуют застудневанию, повышая эффективную концентрацию белка. Ионы I<sup>-</sup> и CNS<sup>-</sup> гидратируются слабо и способны адсорбироваться на макромолекулах

вместе со своими гидратными оболочками, увеличивая гидратацию молекул белка, что затрудняет застудневание (ионы Г) или делает его вообще невозможным (ионы CNS<sup>-</sup>).

### 15.11. Вязкостные свойства зелей и растворов ВМС

- К двум одинаковым порциям раствора желатина в воде с рН = 4.7, добавили разные количества HCl и измеряли времена истечения этих растворов и воды из вискозиметра. Время истечения одного раствора оказалось равным 69 с, другого — 83 с, а воды — 46 с. Сравните значения рН<sub>1</sub> и рН<sub>2</sub> растворов белка (рI<sub>желатина</sub> = 4.7): а) рН<sub>1</sub> > рН<sub>2</sub>; б) рН<sub>1</sub> < рН<sub>2</sub>; в) рН<sub>1</sub> = рН<sub>2</sub>.

**Решение** (см. рис. 15.7):

Если даны времена истечения растворов и растворителя, можно рассчитать относительную вязкость растворов

$$\eta_{1 \text{ отн}} = \frac{69}{46} = 1.5; \quad \eta_{2 \text{ отн}} = \frac{83}{46} = 1.8; \quad \text{таким образом, } \eta_{1 \text{ отн}} < \eta_{2 \text{ отн}}.$$

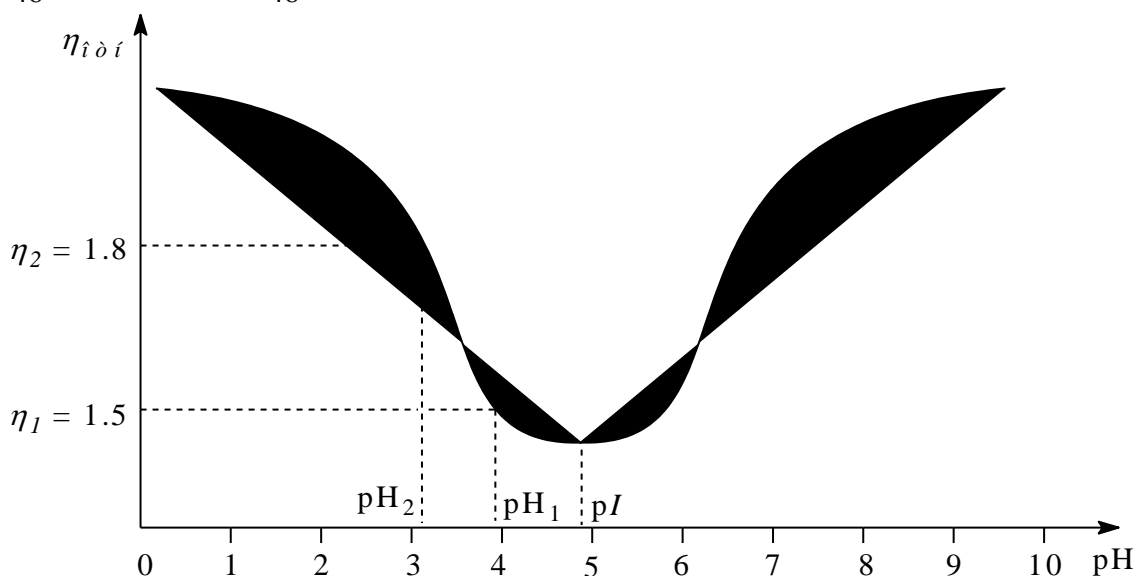


Рис. 15.7. Схема зависимости вязкости полученных растворов белка от рН

Из этого графика видно, что вязкость раствора белка тем выше, чем больше отклонение рН от рI, следовательно, рН<sub>1</sub> > рН<sub>2</sub> (а).

- Для раствора поливинилацетата в ацетоне экспериментально определенное значение характеристической вязкости ( $[\eta]$ ) равно 1.5 см<sup>3</sup>/г. Рассчитайте молярную массу поливинилацетата, если  $K = 2.8 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>·моль/г<sup>2</sup> и  $\alpha = 0.76$ .

**Решение:**

Для нахождения М поливинилацетата используем обобщенное уравнение Штаудингера  $[\eta] = K \cdot M^\alpha$ . При его логарифмировании получаем

$$\begin{aligned} \lg [\eta] &= \lg K + \alpha \lg M, \text{ т. е. } \lg 1.5 = \lg 2.8 \cdot 10^{-4} + 0.76 \lg M; \\ 0.76 \lg M &= \lg 1.5 - \lg 2.8 \cdot 10^{-4} = \lg 1.5 - \lg 2.8 - \lg 10^{-4}; \\ \lg M &= 4.907; \quad M = 80600 \text{ г/моль.} \end{aligned}$$

- Определите приведенную вязкость ( $\eta_{\text{прив}}$ ) раствора полимера, используя экспериментальные данные, полученные вискозиметрическим методом: время истечения из вискозиметра раствора  $\tau = 87$  с, время истечения растворителя  $\tau_0 = 80$  с, содержание полимера в растворе 2.5 г/л.

### Решение:

При решении используем известные формулы для приведенной, удельной и относительной вязкости:

$$\eta_{\text{прив}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c^*} = \frac{\eta_{\text{отн}} - 1}{c^*} = \frac{\eta/\eta_0 - 1}{c^*} = \frac{\tau/\tau_0 - 1}{c^*} = \frac{87/80 - 1}{0.0025} = 35 \text{ см}^3/\text{Г},$$

где 0.0025 — величина массовой концентрации ( $c^*$ ), равная по условию задачи  $2.5 \text{ г/л} = \frac{2.5 \text{ г}}{1000 \text{ см}^3} = 0.0025 \text{ г/см}^3$ .

## 15.12. Молекулярно-кинетические и коллигативные свойства зелей и растворов ВМС

1. Коэффициенты диффузии ( $D$ ) белка альбумина и этанола соответственно равны:  $0.067 \cdot 10^{-9}$  и  $1.1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ . Как соотносятся среднеквадратичные проекций смещения молекул этих веществ  $\overline{\Delta_{xa}} : \overline{\Delta_{xэ}}$  за время 10 с? Выберите правильный ответ: а) 1:16.4; б) 16.4:1; в) 4:1; г) 1:4.

### Решение:

Для решения используем уравнение Эйнштейна  $\overline{\Delta_x} = \sqrt{2D \cdot \tau}$ ;

$$\frac{\overline{\Delta_{xa}}}{\overline{\Delta_{xэ}}} = \frac{\sqrt{2 \cdot 0.067 \cdot 10^{-9}}}{\sqrt{2 \cdot 1.1 \cdot 10^{-9}}} = \frac{0.366}{1.48} = \frac{1}{4}.$$

Правильный ответ (г).

2. Осмотическое давление раствора, содержащего 26 г/л гемоглобина в ИЭС, равно осмотическому давлению раствора, содержащего 0.0117 г/л NaCl. Рассчитайте молярную массу гемоглобина, если плотности растворов равны 1 г/мл, температура 25 °С и отклонением от закона Вант-Гоффа можно пренебречь.

### Решение:

Определяем осмотическое давление растворов NaCl и гемоглобина (Hb)

$$\pi_{\text{NaCl}} = i \cdot c \cdot R \cdot T = 2 \cdot \frac{0.0117}{58.5} \cdot 8.31 \cdot 298 = 0.99 \text{ кПа}; \quad \pi_{\text{Hb}} = \frac{c^* \cdot R \cdot T}{M};$$

$$\text{откуда } M_{\text{Hb}} = \frac{c^* \cdot R \cdot T}{\pi} = \frac{26 \cdot 8.31 \cdot 298}{1 \cdot 0.99} = 64957 \approx 65000 \text{ г/моль},$$

где  $c^*$  — массовая концентрация белка,  $c^* = \frac{26 \text{ г}}{1 \text{ л}}$ .

3. Рассчитайте осмотическое давление 1.4%-го раствора белка  $\beta$ -лактоглобулина ( $M = 35000 \text{ г/моль}$ ) в форме PtNa при 37 °С, допуская для этого случая справедливость уравнения Вант-Гоффа и считая плотность раствора равной 1 г/мл.

### Решение:

Пересчитываем массовую долю белка в массовую концентрацию: в 100 г (100 мл) раствора — 1.4 г белка, в 1 л — 14 г. Далее решаем задачу с учетом размерностей всех подставляемых в уравнение величин:

$$\pi = \frac{i \cdot c^* \cdot R \cdot T}{M} = \frac{2 \cdot 14 \text{ г} \cdot 8.31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 310 \text{ К}}{1 \text{ л} \cdot 35000 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 2.06 \frac{\text{Дж}}{\text{л}},$$

учитывая, что Дж = Н·м; 1 л = 1·10<sup>-3</sup> м<sup>3</sup>; Па = Н/м<sup>2</sup>, получаем

$$2.06 \frac{\text{Дж}}{\text{л}} = 2.06 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} = 2.06 \cdot 10^3 \text{ Па} = 2.06 \text{ кПа}.$$

4. Коэффициент диффузии ( $D$ ) белка альбумина равен  $6.15 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$  при 25 °С. Рассчитайте примерный радиус молекул альбумина в растворе, считая, что они имеют сферическую форму, а вязкость среды равна  $0.001 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ .

#### Решение:

При решении воспользуемся уравнением Эйнштейна для коэффициента диффузии

$$D = \frac{R \cdot T}{6 N_A \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}, \text{ т. е. } 6.15 \cdot 10^{-11} = \frac{8.31 \cdot 298}{6 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 3.14 \cdot 0.001 \cdot r}, \text{ откуда}$$

$$r = \frac{8.31 \cdot 298}{6 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 3.14 \cdot 0.001 \cdot 6.15 \cdot 10^{-11}} \approx 3.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

5. Концентрации исходных растворов в сосуде слева и справа от полупроницаемой мембраны равны соответственно:  $[\text{Pt}^4\text{Na}^+_4] = 10^{-3} \text{ моль/л}$  и  $[\text{NaCl}] = 10^{-2} \text{ моль/л}$ . Определите концентрации ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в растворах в обеих частях после установления равновесия Доннана.

#### Решение:

Пусть объемы растворов равны; обозначим количество NaCl, перемещающегося справа налево  $x$ , тогда равновесные концентрации, удовлетворяющие условию электронейтральности растворов будут следующими:

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+]_{\text{слева}} &= 4 \cdot 10^{-3} + x & [\text{Cl}^-]_{\text{слева}} &= x \\ [\text{Na}^+]_{\text{справа}} &= 10^{-2} - x & [\text{Cl}^-]_{\text{справа}} &= 10^{-2} - x \end{aligned}$$

Подставляем эти величины концентраций в уравнение, описывающее равновесие Доннана:

$$\frac{[\text{Na}^+]_{\text{слева}}}{[\text{Na}^+]_{\text{справа}}} = \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{справа}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{слева}}} \quad \text{или} \quad \frac{4 \cdot 10^{-3} + x}{10^{-2} - x} = \frac{10^{-2} - x}{x};$$

$$4 \cdot 10^{-3} x + x^2 = 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2} x + x^2; \quad 10^{-4} = 4 \cdot 10^{-3} x + 2 \cdot 10^{-2} x;$$

$$x = \frac{10^{-4}}{0.004 + 0.02} = \frac{10^{-4}}{0.024} = 4.17 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Тогда концентрации ионов в растворах после установления равновесия будут следующими:

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+]_{\text{слева}} &= 4 \cdot 10^{-3} + 4.17 \cdot 10^{-3} = 8.17 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \\ [\text{Na}^+]_{\text{справа}} &= 10^{-2} - 4.17 \cdot 10^{-3} = 5.83 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \\ [\text{Cl}^-]_{\text{слева}} &= 4.17 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \\ [\text{Cl}^-]_{\text{справа}} &= 10^{-2} - 4.17 \cdot 10^{-3} = 5.83 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \end{aligned}$$

## 16. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. И. Болдырев. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа. 1983.
2. С. С. Воюцкий. Курс коллоидной химии. М.: Химия. 1964.
3. А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. Коллоидная химия. М.: Химия. 1995.
4. В. Калоус, З. Павличек. Биофизическая химия. М.: Мир. 1985.
5. Н. Н. Малиновский, В. А. Козлов. Антикоагулянтная и тромболитическая терапия в хирургии. М.: Медицина. 1976.
6. Э. Маршелл. Биофизическая химия. М.: Мир. 1981.
7. М. И. Равич-Щербо, В. В. Новиков. Курс физической и коллоидной химии. М.: Высшая школа. 1975.
8. Д. А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. Л.: Химия. 1984.
9. Ю. Г. Фролов. Курс коллоидной химии. М.: Химия. 1982.
10. Р. Чанг. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. М.: Мир. 1980.
11. А. М. Шур. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа. 1981.
12. Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. Коллоидная химия. М.: Издательство Московского университета. 1982.
13. Большая медицинская энциклопедия. Изд. третье. М.: Советская энциклопедия. 1975/81.
14. Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия. 1983.

## 17. С Л О В А Р Ь О С Н О В Н Ы Х Т Е Р М И Н О В

*Ассоциация* — взаимодействие одинаковых или близких по природе молекул в растворах или чистых жидкостях с образованием относительно неустойчивых групп — *ассоциатов*, в которых молекулы связаны ван-дер-ваальсовыми, диполь-дипольными и другими силами.

*Броуновское движение* — беспорядочное непрерывающееся движение мелких частиц в газе или жидкости, вызванное тепловым воздействием молекул окружающей среды.

*Время релаксации* — время, за которое измеряемая характеристика системы изменится в  $e$  раз по сравнению с исходным значением ( $e$  — основание натурального логарифма). В зависимости от типов систем времена релаксации могут варьировать от  $10^{-13}$  с до  $10^6$  лет.

*Высокомолекулярные соединения* — вещества, состоящие из большого числа повторяющихся группировок (мономерных звеньев), соединенных между собой химическими связями, характеризуются молекулярными массами от нескольких тысяч до миллионов дальтон.

*Гели* — дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, в которых частицы дисперсной фазы образуют пространственную структуру (сетку), содержащую в своих ячейках дисперсионную среду. Высушиванием геля получают хрупкие микропористые тела, называемые аэрогелями (силикагель, алюмогель).

*Гемостатическая губка* — кровоостанавливающее средство местного действия, представляющее собой сухую пористую массу, получаемую из донорской крови, содержащую коагулянты: тромбин, тромбокиназу и некоторые соли.

*Гидрофобные взаимодействия* — взаимодействия, возникающие в водной среде между неполярными частицами, молекулами или неполярными радикалами сложных молекул (белков).

*ГЛБ (гидрофильно-липофильный баланс)* — полуэмпирическая безразмерная величина, характеризующая соотношение гидрофильных и гидрофобных (липофильных) свойств полярной и неполярной частей молекул ПАВ.

*Градиент* — мера возрастания или убывания в пространстве какой-либо физической величины при перемещении на единицу длины.

*Дальтон* — атомная единица массы (а.е.м.), равная  $\frac{1}{12}$  массы атома углерода  $^{12}\text{C}$ .

*Дисперсность пены* — средний диаметр пузырьков газа пены.

*Диффузия* — самопроизвольный и необратимый перенос вещества, обусловленный выравниванием концентрации в первоначально неоднородной системе.

*Золи* — седиментационно-устойчивые ультрамикрорегетерогенные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой.

*ККМ (критическая концентрация мицеллообразования)* — такая концентрация коллоидных ПАВ, при которой в растворе возникают мицеллы, находящиеся в термодинамическом равновесии с молекулами или ионами ПАВ.

*Коагулирующая способность* — величина, обратная порогу коагуляции, характеризует способность электролитов вызывать коагуляцию коллоидных систем, зависит от природы иона-коагулянта (величины заряды, радиуса, способности к избирательной адсорбции).

*Коагуляция* — слипание частиц дисперсной фазы в коллоидных системах при их контакте и образование агрегатов из слипшихся частиц.

*Коалесценция* — слияние капель или газовых пузырьков при их соприкосновении в объеме дисперсионной среды эмульсий и пен.

*Коацервация* — выделение из раствора полимера новой жидкой фазы, обогащенной полимером; новая фаза (*коацерват*) остается в маточной среде в виде капель или образует сплошной слой.

*Кондуктометрия* — совокупность электрохимических методов исследования и анализа веществ, основанных на измерении электрической проводимости электролитов.

*Контракция* — уменьшение общего объема системы высокомолекулярное соединение — низкомолекулярный растворитель на первой стадии набухания ВМС.

*Конформации* молекул — различные пространственные формы молекул, возникающие в результате внутреннего вращения атомов или групп атомов вокруг  $\sigma$ -связей С–С.

*Кратность пены* — отношение объема пены к объему жидкости, из которой она образовалась.

*Мембранный потенциал* — разность электрических потенциалов между растворами электролитов, разделенных мембраной, проницаемой для ионов.

*Мицеллы коллоидных ПАВ* — ассоциаты из десятков и сотен дифильных молекул или ионов в растворах ПАВ, имеющие размеры ультрамикроразнообразных частиц, находящиеся в равновесии с растворенными молекулами или ионами ПАВ.

*Нативная структура* — структура биополимеров в естественном состоянии в живых организмах.

*Осмоз* — самопроизвольный переход вещества через полупроницаемую мембрану, разделяющую два раствора различной концентрации или чистый растворитель и раствор.

*ПАВ (поверхностно-активные вещества)* — вещества, самопроизвольно концентрирующиеся на поверхности раздела фаз и снижающие поверхностное натяжение.

*ПИВ (поверхностно-инактивные вещества)* — вещества, самопроизвольно концентрирующиеся в объеме жидкой фазы и либо не изменяющие (в малых и средних концентрациях) поверхностное натяжение, либо повышающие его (в больших концентрациях).

*ПНВ (поверхностно-неактивные вещества)* — вещества, обладающие поверхностным натяжением близким к поверхностному натяжению воды, равномерно распределяющиеся между объемом и поверхностью фазы и не изменяющие поверхностного натяжения их растворов.

*Полиэлектролиты* — полимеры, макромолекулы которых содержат ионогенные группы. Различают поликислоты, полиоснования, полисоли и полиамфолиты (последние содержат как кислотные, так и основные группы).

*Расклинивающее давление* — избыточное по сравнению с объемной фазой давление в тонком слое жидкости, вызванное перекрыванием поверхностных слоев сближающихся поверхностей, действующее на определенном расстоянии от границ раздела фаз в условиях термодинамического равновесия.

*Релаксация* — постепенный переход системы из неравновесного состояния, вызванного внешним воздействием, в состояние термодинамического равновесия.

*Свободнодисперсные системы* — системы, в которых частицы дисперсной фазы могут свободно перемещаться по всему объему системы.

*Связнодисперсные системы* — системы, частицы дисперсной фазы которых образуют каркас и не могут перемещаться друг относительно друга, каркас придает этим системам прочность и другие структурно-механические свойства.

*Седиментация* (оседание) — направленное движение частиц дисперсной фазы в жидкой или газовой дисперсионной среде под действием гравитации.

*Седиментационное равновесие* — состояние коллоидных дисперсных систем, когда вследствие компенсации седиментационного потока диффузионным наступает равновесие между процессами седиментации и диффузии, в результате которого устанавливается равномерное распределение частиц по объему системы.

*Синерезис* — самопроизвольное выделение жидкости из студней или гелей, вызванное уплотнением пространственной структурной сетки и уменьшением объема студня или геля с сохранением ими первоначальной формы.

*Сольватация* — взаимодействие частиц дисперсных систем с молекулами растворителя (дисперсионной среды), обусловленное электростатическими, ван-дер-ваальсовыми силами, а также координационными и водородными связями. Частный случай сольватации — гидратация, т. е. взаимодействие вещества с водой.

*Стабилизаторы* — вещества, обуславливающие устойчивость дисперсных систем за счет возникновения стабилизирующих факторов: электролиты, высокомолекулярные соединения, коллоидные ПАВ, ионы или молекулы которых могут адсорбироваться на поверхности частиц дисперсной фазы. Стабилизаторы эмульсий — эмульгаторы, стабилизаторы пен — пенообразователи.

*Студни* — структурированные связнодисперсные системы, заполненные жидкостью; каркас студней образуется из макромолекул ВМС.

*Устойчивость пены* — время, в течение которого исходный объем пены уменьшается вдвое.

*Устойчивость эмульсий* — а) "время жизни" отдельной капли эмульсии в контакте с другими каплями; б) "время жизни" эмульсии — отношение высоты столба (или объема) отслоившейся фазы к скорости расслоения.

*Флокуляция* — наблюдается при коацервации растворов ВМС, при этом капли коацервата образуют рыхлые агрегаты (*флокулы*).

*Экстраполяция* — нахождение по ряду значений функции других ее значений, находящихся вне этого ряда.









Таблица 18.1.5. Вязкость золей и растворов ВМС, уравнения для расчетов

Уравнение	Размерность
Уравнение Ньютона $F = \eta \frac{du}{dx} S$ , где $\eta$ — динамическая вязкость	$[F] = \text{н}$ , $[u] = \text{м/с}$ , $[x] = \text{м}$ , $[S] = \text{м}^2$ , $[\eta] = \text{н}\cdot\text{с}/\text{м}^2 = \text{кг}/\text{м}\cdot\text{с}$
Уравнение Эйнштейна для вязкости разбавленных золей <sup>1)</sup> $\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi)$	кг/м·с = Па·с
Относительная вязкость $\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}$	безразмерные
Удельная вязкость $\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} - 1$	
Приведенная вязкость $\eta_{\text{прив}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c^*}$	
Характеристическая вязкость <sup>2)</sup> $[\eta] = \lim_{c^* \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{c^*}$	л/моль, м <sup>3</sup> /моль, м <sup>3</sup> /кг, см <sup>3</sup> /кг, см <sup>3</sup> /г
Уравнение Штаудингера $[\eta] = KM$	
Обобщенное уравнение Штаудингера <sup>3)</sup> $[\eta] = KM^\alpha$ , $\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M$	

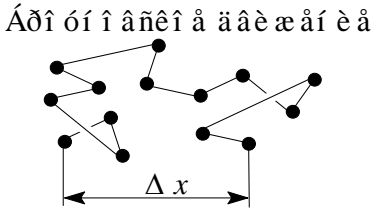
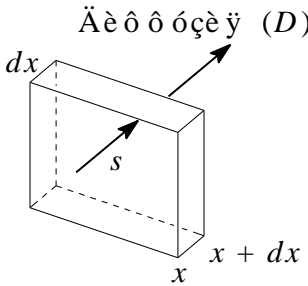
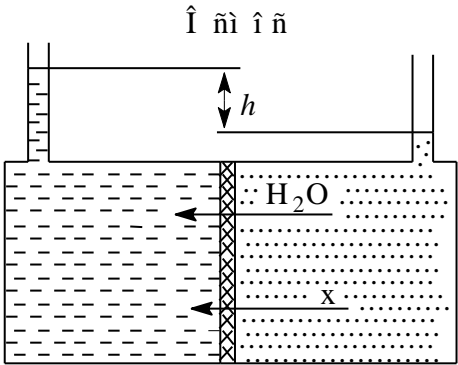
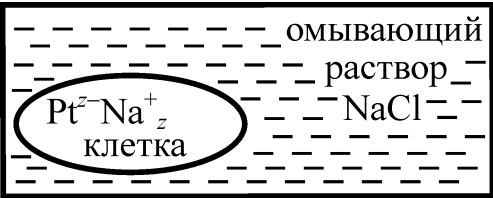
- 1) — Коэффициент  $\alpha$  зависит от формы частиц: для сферических частиц  $\alpha = 2.5$ , для анзодиаметрических частиц  $\alpha > 2.5$ .
- 2) — Для обозначения характеристической вязкости используются квадратные скобки, что не надо путать с обозначением размерности.
- 3) — Размерности экспериментально определяемых величин в уравнении:  $[K] = \text{см}^3 \cdot \text{моль}/\text{г}^2$ , если концентрация выражена в г/см<sup>3</sup>;  $\alpha$  — величина безразмерная, зависит от формы макромолекул,  $\alpha = 0$  — сферическая молекула,  $\alpha \approx 0.5$  — идеальный статистический клубок,  $\alpha \approx 1 - 1.8$  — длинная жесткая макромолекула

Таблица 18.1.6. Способы выражения концентрации растворов ВМС, применяемые для расчетов молекулярно-кинетических свойств и вязкости

	Единица измерения	Формула	Примечание
Массовая доля	—	$\omega(x) = m(x)/m$	Допускается выражать массовую долю в долях единицы, в процентах (%), в промилле (‰, тысячная часть) и в миллионных долях (млн <sup>-1</sup> ).
Молярная концентрация	моль/л, моль/м <sup>3</sup>	$c(x) = \nu(x)/V$	
Массовая концентрация	г/см <sup>3</sup> , г/100 см <sup>3</sup> , г/л, кг/м <sup>3</sup>	$c^*(x) = m(x)/V$	



Таблица 18.1.8. б) Уравнения для расчетов молекулярно-кинетических и коллигативных свойств растворов ВМС

	Уравнение	Размерность
	<p>Уравнение для определения среднеквадратичного проекции смещения частицы:</p> $\bar{\Delta}_x = \sqrt{\frac{\Delta_{x1}^2 + \Delta_{x2}^2 + \Delta_{x3}^2 + \dots + \Delta_{xn}^2}{n}}$	<p>см, м</p>
	<p>Закон Фика:</p> $dn = -D \cdot S \frac{dc}{dx} d\tau$ <p>Уравнение переноса вещества при постоянном градиенте концентрации:</p> $n = -D \cdot S \frac{dc}{dx} \tau$	<p>моль</p>
	<p>Уравнение Эйнштейна для коэффициента диффузии</p> $D = \frac{R \cdot T}{6N_A \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}$	<p>см<sup>2</sup>/с м<sup>2</sup>/с</p>
<p>* — Уравнения, отражающие взаимосвязь броуновского движения и диффузии</p>	<p>Уравнение Эйнштейна*</p> $\bar{\Delta}_x = \sqrt{2D \cdot \tau}$ <p>Уравнение Эйнштейна—Смолуховского*</p> $\bar{\Delta}_x = \sqrt{\frac{R \cdot T \cdot \tau}{3N_A \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}}$	<p>см, м</p>
 <p> <math>c_a</math> и <math>c_i</math>  <math>\hat{I} \hat{n} \hat{i} \hat{n}</math> </p>	<p>Уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления зелей</p> $\pi = \frac{W/m}{V \cdot N_A} \cdot R \cdot T,$ <p>где <math>W</math> — количество вещества дисперсной фазы; <math>m</math> — масса частицы; <math>V</math> — объем системы; <math>N_A</math> — число Авогадро</p> <p>Уравнение Галлера для осмотического давления растворов ВМС</p> $\pi = \frac{c^* \cdot R \cdot T}{M} + b \cdot c^{*2}$	<p>кПа</p> <p>кПа, [b] = [кПа·л<sup>2</sup>·г<sup>-2</sup>]</p>
<p>Мембранное равновесие</p> 	<p>Уравнение Доннана</p> $x = \frac{c_H^2}{c_B + 2c_H}$	<p>моль/л</p>







## 19. ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адсорбат ..... 14 – осмотическое..... 133  
Адсорбент ..... 14 – расклинивающее ..... 55, 160  
Адсорбция  
– газов..... 14, 16, 18 Двойной электрический слой  
– гиббсовская ..... 14 – адсорбционный ..... 40  
– избирательная ..... 20 – диффузный ..... 41  
– изотерма ..... 15, 18 – строение..... 40  
– – Ленгмюра ..... 18 – образование ..... 39  
– ионообменная ..... 40 Денатурация ..... 112  
– из растворов ..... 19 Десорбция ..... 17  
– теплота ..... 17 Дисперсионная среда..... 7  
– физическая ..... 17 Дисперсная фаза ..... 7  
– химическая ..... 17 Дисперсность ..... 7  
– эквивалентная ..... 20 Дисперсные системы  
– электролитов *см. Электролиты* – лиофильные..... 39, 48  
– свободнодисперсные ..... 38, 160  
– связнодисперсные ..... 38, 160  
Анализ седиментационный ..... 130 Диффузия ..... 129, 158  
Ассоциация ..... 109, 158 Дымы ..... 38, 76  
Аэрозоль..... 38, 76 Жидкость  
Броуновское движение..... 127, 158 – неньютоновская ..... 125  
– ньютоновская ..... 121, 125  
Белки  
– вязкость растворов..... 124 – 125  
– защитное действие..... 65 – 68  
– кислотно-основные свойства... 96 – 100  
– набухание ..... 102 – 107  
– нарушение устойчивости  
растворов ..... 108 – 113  
– осмотическое давление  
растворов ..... 133 – 135  
– стабилизация эмульсий, пен .. 74 – 76  
– хроматографирование ..... 29 – 32  
– электрофорез ..... 139 – 140  
Золь..... 38, 83, 120, 127, 137, 158  
Изоэлектрическая точка ..... 98  
Ионы потенциалопределяющие ..... 40  
Коагуляция  
– быстрая ..... 61  
– кинетика ..... 59  
– концентрационная ..... 57  
– медленная ..... 60  
– нейтрализационная ..... 57  
– порог..... 61, 159  
– скрытая ..... 60  
– электролитами..... 56  
– явная ..... 61  
Коалесценция ..... 53, 159  
Коацервация ..... 109, 159  
Коллоидная  
– защита ..... 64  
– система ..... 7  
Контракция ..... 103, 159  
Коэффициент  
– диффузии ..... 129 – 130  
– распределения ..... 31  
Макромолекула ..... 94  
Мембрана ..... 90 – 92, 134

Мицелла .....	46, 53, 85, 91, 158, 159	– надмолекулярные .....	116, 125
Мицеллообразование .....	82 – 84	Студни .....	38, 115 – 119, 160
– критическая концентрация .....	83, 88, 158	Суспензии .....	38, 77, 79
Набухание		Теория	
– антагонистическое .....	105	– ДЛФО .....	53
– неограниченное .....	103	– мономолекулярной адсорбции	
– ограниченное .....	103	Ленгмюра .....	11, 18
– термодинамика .....	104	– Эйнштейна .....	121
Осмоз .....	159	Тиксотропия .....	117
Пенообразователи .....	75	Туманы .....	38, 76
Пены .....	38, 75, 158, 159	Ультрацентрифугирование .....	130
Пептизация .....	63	Уравнение	
Поверхностная активность .....	15	– Гемгольца—Смолуховского .....	138
Поверхностно-активные вещества		– Гиббса .....	14
– коллоидные .....	82	– Доннана .....	135
– стабилизация пен .....	75	– Ленгмюра .....	18
– – эмульсий .....	72	– Липпмана .....	43
Поверхностное натяжение .....	8	– Перрена .....	129, 130
Поверхностно-инактивные вещества .....	10	– Смолуховского .....	60
Поверхностно-неактивные вещества .....	12	– Штаудингера .....	122 – 124
Поверхность межфазная .....	7	– Эйнштейна .....	121, 130
Полимеры		– Эйнштейна—Смолуховского .....	128, 130
– молекулярная масса, определение ..	122	Устойчивость	
– растворение .....	102	– агрегативная .....	53
Потенциал		– пен .....	75 – 77, 160
– мембранный .....	135, 159	– седиментационная .....	52
– оседания .....	137	– факторы .....	54 – 56, 72 – 76
– протекания .....	137	– эмульсий .....	72 – 74, 77, 160
– электрокинетический ( $\zeta$ ) .....	41	Флокуляция .....	110, 160
– электротермодинамический ( $\varphi$ ) .....	40	Хемосорбция .....	17
Порошки .....	38, 74, 77	Хроматография .....	24
Правило		Центрифуга .....	131
– Дюкло—Траубе .....	16	Цеолиты .....	28
– Ребиндера .....	19	Число защитное .....	65
– Фаянса—Панета .....	39	Шероховатость .....	87
– Шульце—Гарди .....	58	Электролиты	
Противоионы .....	40	– аддитивность .....	63
Пыли .....	38, 76	– адсорбция .....	20, 39 – 49, 56, 61 – 64
Равновесие		– антагонизм .....	63
– мембранное Доннана .....	134	– индифферентные .....	43
– седиментационное .....	52, 160	– неиндифферентные .....	44
Релаксация .....	109, 158, 160	– синергизм .....	63
Седиментация .....	52, 130, 160	Электроосмос .....	137
Силикагель .....	26, 28, 158	Электрофорез .....	137
Синерезис .....	118 – 119, 160	– скорость .....	138
Солубилизация .....	89	– подвижность электрофоретическая ..	139
Структурообразование .....	115	Эмульгаторы .....	72
Структуры		Эмульсии, обращение фаз .....	74
– коагуляционные .....	116	Явления	
– конденсационно-		– поверхностные .....	7
кристаллизационные .....	116	– электрокинетические .....	137

# СОДЕРЖАНИЕ

Список обозначений основных величин и сокращений.....	3
Предисловие .....	6
<b>ЧАСТЬ I. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ</b>	
<b>1. Введение</b>	
1.1. Предмет и основные понятия коллоидной химии .....	7
1.2. Значение коллоидной химии .....	8
<b>2. Поверхностные явления</b>	
2.1. Поверхностное натяжение .....	8
2.2. Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ и ПИВ.....	10
2.3. Методы определения поверхностного натяжения.....	12
2.4. Адсорбция.....	14
2.4.1. Адсорбция на границе раствор—газ (гиббсовская адсорбция). Фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса.....	14
2.4.2. Адсорбция на границе твердое тело—газ.....	16
2.4.3. Адсорбция на границе твердое тело—жидкость (раствор) .....	19
2.4.4. Биологическое значение процессов адсорбции.....	20
2.5. Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы .....	21
<b>3. Хроматография</b>	
3.1. Основные закономерности и понятия хроматографии .....	24
3.2. Классификация хроматографии .....	24
3.3. Применение различных методов хроматографии. Описание процессов хроматографического разделения .....	25
3.3.1. Адсорбционная хроматография .....	25
3.3.2. Молекулярно-ситовая хроматография (гель-фильтрация, гель-проникающая, эксклюзионная хроматография).....	28
3.3.3. Ионообменная хроматография .....	29
3.3.4. Биоспецифическая хроматография (аффинная, биоаффинная, хроматография по средству) .....	30
3.3.5. Распределительная хроматография.....	31
3.4. Применение хроматографии в медицине.....	32
3.5. Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы .....	33
<b>4. Дисперсные системы</b>	
4.1. Классификация дисперсных систем .....	38
4.1.1. По агрегатному состоянию фаз .....	38
4.1.2. По структуре.....	38
4.1.3. По дисперсности .....	38
4.1.4. По межфазному взаимодействию .....	39
4.2. Поверхностные явления в коллоидных дисперсных системах.....	39
4.2.1. Образование и строение двойного электрического слоя .....	39
4.2.2. Изменение поверхностной энергии в процессе образования двойного электрического слоя .....	42

4.3.	Влияние различных факторов на строение двойного электрического слоя и величину электрокинетического потенциала .....	43
4.3.1.	Влияние индифферентных электролитов .....	43
4.3.2.	Влияние неиндифферентных электролитов .....	44
4.3.3.	Влияние других факторов.....	46
4.4.	Образование и строение частиц дисперсной фазы.....	46
4.5.	Дисперсные системы организма.....	48
4.6.	Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы.....	49
<b>5.</b>	<b>Устойчивость дисперсных систем. Коагуляция. Пептизация. Коллоидная защита</b>	
5.1.	Устойчивость дисперсных систем.....	52
5.2.	Основы теории устойчивости дисперсных систем.....	53
5.3.	Факторы устойчивости дисперсных систем .....	54
5.3.1.	Термодинамические факторы устойчивости .....	54
5.3.2.	Кинетические факторы устойчивости .....	55
5.4.	Расклинивающее давление — суммарный фактор устойчивости дисперсных систем .....	55
5.5.	Коагуляция дисперсных систем .....	56
5.5.1.	Механизм электролитной коагуляции .....	56
5.5.2.	Кинетика электролитной коагуляции .....	59
5.6.	Особые случаи коагуляции .....	61
5.6.1.	Перезарядка зольей .....	61
5.6.2.	Чередование зон коагуляции .....	62
5.6.3.	Действие смесей электролитов.....	62
5.6.4.	Взаимная коагуляция .....	63
5.7.	Пептизация .....	63
5.8.	Коллоидная защита .....	64
5.8.1.	Механизм коллоидной защиты .....	65
5.8.2.	Астабилизация (сенсibiliзация) зольей .....	66
5.9.	Медико-биологическая значимость устойчивости коллоидных систем организма и ее оценки для некоторых систем организма .....	66
5.9.1.	Система кровообращения .....	66
5.9.2.	Желчный пузырь и печень.....	67
5.9.3.	Мочевыделительная система.....	67
5.9.4.	Некоторые заболевания, вызванные уменьшением содержания защитных белков в крови и других биологических жидкостях .....	67
5.9.5.	Определение защитного числа белков в спинномозговой жидкости с целью диагностики некоторых заболеваний .....	68
5.10.	Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы.....	68
<b>6.</b>	<b>Микрогетерогенные и грубодисперсные системы</b>	
6.1.	Эмульсии .....	70
6.1.1.	Стабилизация эмульсий поверхностно-активными веществами ....	72
6.1.2.	Гидрофильно-липофильный баланс ПАВ.....	73
6.1.3.	Обращение фаз эмульсий .....	74
6.1.4.	Стабилизация эмульсий ВМС и порошками .....	74
6.2.	Пены.....	75

6.3.	Аэрозоли .....	76
6.4.	Разрушение эмульсий, пен и аэрозолей .....	77
6.5.	Порошки и суспензии .....	77
6.6.	Биологическое и медицинское значение грубодисперсных и микрогетерогенных систем.....	78
6.7.	Грубодисперсные и микрогетерогенные системы в фармакологии .....	79
6.8.	Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы.....	80
<b>7.</b>	<b>Коллоидные ПАВ. Мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ. Солюбилизация. Биологические мицеллы и мембраны</b>	
7.1.	Коллоидные ПАВ .....	82
7.2.	Мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ.....	82
7.3.	Механизм и термодинамика мицеллообразования .....	83
7.4.	Строение мицелл коллоидных ПАВ .....	85
7.4.1.	Строение мицелл коллоидных ПАВ в водных растворах.....	85
7.4.2.	Строение двойного электрического слоя мицелл ионогенных ПАВ в водных растворах.....	86
7.4.3.	Строение мицелл коллоидных ПАВ в неводных средах .....	87
7.5.	Методы определения критической концентрации мицеллообразования.....	88
7.6.	Солюбилизация в растворах коллоидных ПАВ.....	89
7.7.	Мицеллярные системы в растворах коллоидных ПАВ — модели для изучения свойств биологических мембран .....	90
7.8.	Мицеллы в биологии, физиологии и медицине .....	91
7.9.	Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы.....	92
<b>ЧАСТЬ II. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ ВМС</b>		
<b>8.</b>	<b>Предмет и основные понятия химии ВМС</b>	
8.1.	Классификация высокомолекулярных соединений .....	94
8.2.	Особенности свойств ВМС и их растворов .....	95
8.3.	Кислотно-основные свойства белков .....	96
8.4.	Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы.....	100
<b>9.</b>	<b>Образование растворов ВМС</b>	
9.1.	Набухание .....	102
9.2.	Термодинамика набухания и растворения ВМС .....	104
9.3.	Факторы, влияющие на набухание.....	104
9.4.	Антагонистическое набухание .....	105
9.5.	Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы.....	107
<b>10.</b>	<b>Нарушение устойчивости растворов ВМС</b>	
10.1.	Виды нарушения устойчивости растворов ВМС.....	109
10.2.	Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы.....	114
<b>11.</b>	<b>Структурообразование в коллоидных дисперсных системах и растворах ВМС</b>	
11.1.	Основные закономерности гелеобразования .....	115
11.2.	Основные закономерности застудневания.....	116
11.3.	Особенности гелей и студней .....	117
11.4.	Физико-химические свойства студней и гелей.....	118
11.5.	Медико-биологическое значение студней, тиксотропии и синерезиса...	119
11.6.	Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы.....	119

<b>12. Вязкостные свойства зелей и растворов ВМС</b>	
12.1. Вязкость зелей.....	120
12.2. Вязкость разбавленных растворов ВМС.....	122
12.3. Вязкость концентрированных растворов ВМС.....	124
12.4. Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы.....	126
<b>13. Молекулярно-кинетические и коллигативные свойства зелей и растворов ВМС</b>	
13.1. Броуновское движение.....	127
13.2. Диффузия.....	129
13.3. Седиментация в дисперсных системах и растворах ВМС. Ультрацентрифугирование. Седиментационный анализ.....	130
13.4. Осмотическое давление зелей и растворов ВМС.....	131
13.5. Мембранное равновесие Доннана.....	134
13.6. Варианты вопросов и задач для самостоятельной работы.....	136
<b>14. Электрокинетические свойства зелей и растворов ВМС</b>	
14.1. Электрофорез в изучении коллоидных дисперсных систем и растворов биополимеров.....	138
14.2. Электрофорез в медицине.....	140
<b>15. Примеры решения некоторых типовых обучающих задач для самостоятельной работы</b>	
15.1. Поверхностные явления.....	140
15.2. Хроматография.....	143
15.3. Дисперсные системы.....	145
15.4. Устойчивость дисперсных систем. Коагуляция. Пептизация. Коллоидная защита.....	146
15.5. Микрогетерогенные и грубодисперсные системы.....	149
15.6. Коллоидные ПАВ. Мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ. Солюбилизация Биологические мицеллы и мембраны.....	151
15.7. Кислотно-основные свойства белков.....	152
15.8. Образование растворов ВМС.....	152
15.9. Нарушение устойчивости растворов ВМС.....	153
15.10. Структурообразование в коллоидных дисперсных системах и растворах ВМС.....	153
15.11. Вязкостные свойства зелей и растворов ВМС.....	154
15.12. Молекулярно-кинетические и коллигативные свойства зелей и растворов ВМС.....	155
<b>16. Список литературы.....</b>	<b>157</b>
<b>17. Словарь основных терминов.....</b>	<b>158</b>
<b>18. Приложения</b>	
18.1. Физическая химия растворов ВМС в таблицах.....	161
18.2. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева.....	167
18.3. Таблица растворимости некоторых солей и оснований в воде.....	168
<b>19. Предметный указатель.....</b>	<b>169</b>