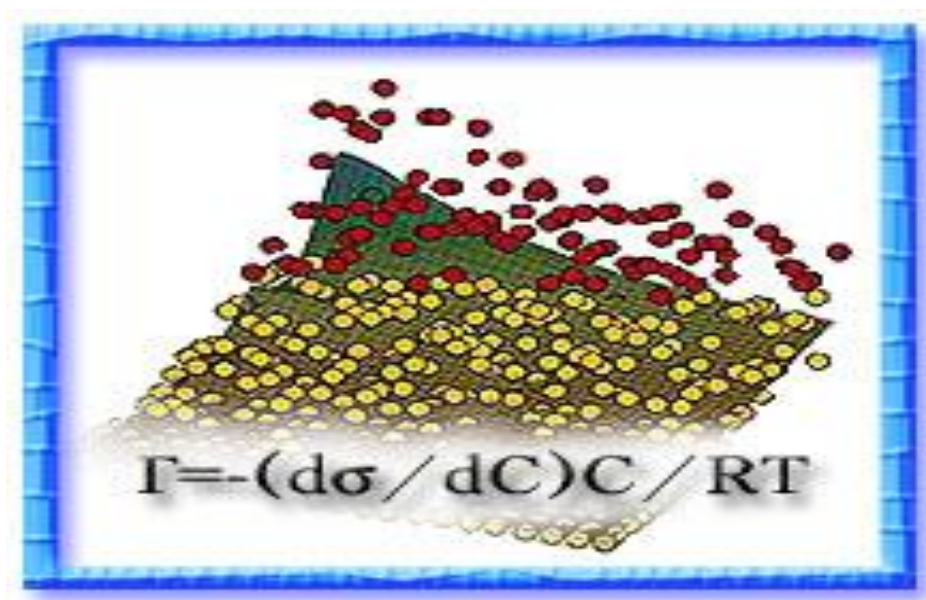


# ***Основы коллоидной химии***

Поверхностные явления

Дисперсные системы

Растворы ВМС



Учебно-методическое пособие для самостоятельной аудиторной и  
внеаудиторной работы студентов I курса медицинского вуза

Краснодар  
2010 г.

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ И СОЦИАЛЬНОГО  
РАЗВИТИЯ РФ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

(ГОУ ВПО КГМУ Росздрава)

---

Кафедра общей химии

***Основы коллоидной химии:***  
**Поверхностные явления**  
**Коллоидные растворы**  
**Растворы ВМС**

учебно-методическое пособие для самостоятельной аудиторной и  
внеаудиторной работы студентов I курса медицинского вуза

Рекомендовано Учебно-методическим объединением  
по медицинскому и фармацевтическому образованию  
вузов России в качестве учебного пособия для студентов,  
обучающихся по специальностям:

060101 65 – Лечебное дело, 060103 65 – Педиатрия, 060105 65 – Стоматология,  
060104 65 – Медико-профилактическое дело

Краснодар  
2010 г.

**Составители:**

Зав. каф. общей химии, д.п.н., профессор **Т.Н. Литвинова**

Доцент каф. общей химии КГМУ, к.х.н. **Н.К. Выскубова**

Ст. преподаватели каф. общей химии КГМУ, к.б.н. **Т.А.Слинькова**,  
к.п.н., **О.В. Балачевская**

Под редакцией профессора Т.Н. Литвиновой

**Рецензенты:**

зав. кафедрой общей химии Санкт-Петербургской государственной  
медицинской академии им. И.И. Мечникова, профессор, д.х.н.  
**В.И. Слесарев**

Зав. кафедрой общей и биоорганической химии Волгоградского  
государственного медицинского университета, профессор, д.х.н.  
**А.К. Брель**

Учебно-методическое пособие «Основы коллоидной химии» подготовлено на основе программы по общей химии (2002 г.) и в соответствии с интегративно-модульной системой обучения, разработанной на кафедре общей химии.

Предназначено для студентов лечебного, педиатрического, стоматологического, медико-профилактического факультетов медицинского вуза.

Пособие может быть полезным студентам биологического факультета университета, медицинских колледжей.

Рекомендовано к изданию ЦМС КГМУ,  
протокол №1 от 28 августа 2009

**Решение УМО по медицинскому и фармацевтическому образованию  
вузов России № 17-29/493 от 14.12.2009 года**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ТЕМА 1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ.....	11
1. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение .....	13
2. Смачивание, адгезия, когезия .....	14
3. Сорбция и ее виды.....	17
3.1. Абсорбция .....	18
3.2. Адсорбция на подвижной поверхности раздела фаз .....	20
3.3. Адсорбция на неподвижной поверхности раздела фаз .....	26
Адсорбция ионов из растворов.....	36
Ионообменная адсорбция.....	39
4. Хроматография .....	41
5. Биологические поверхностно-активные вещества .....	46
6. Медико-биологическое значение адсорбции .....	49
ТЕМА 2. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.....	56
1. Классификации дисперсных систем.....	57
2. Методы получения и очистки дисперсных систем.....	62
3. Лиофобные коллоидные растворы .....	68
4. Лиофильные коллоидные растворы .....	96
5. Микрогетерогенные дисперсные системы .....	104
5.1. Аэрозоли и их свойства .....	105
5.2. Порошки и их свойства .....	111
5.3. Суспензии и их свойства .....	112
5.4. Эмульсии и их свойства .....	114
5.5. Пены и их свойства .....	118
ТЕМА 3. СВОЙСТВА ВМС И ИХ РАСТВОРОВ .....	121
1. Высокомолекулярные соединения, их классификация, свойства .....	123
2. Полимерные полиэлектролиты .....	124
3. Набухание и растворение ВМС .....	131
4. Вязкость растворов ВМС.....	136
5. Осмотические свойства растворов ВМС .....	140
6. Мембранное равновесие Доннана .....	143
7. Устойчивость и разрушение растворов ВМС.....	144
8. Застудневание (желатинирование). Возникновение связнодис- персных систем и их свойства. ....	149
ОБУЧАЮЩИЕ ТЕСТЫ .....	153
ОБУЧАЮЩИЕ ЗАДАЧИ.....	159
УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ (УИЛР) ...	165
УИЛР № 1 Тема: Построение изотермы адсорбции уксусной кислоты на активированном угле. Качественные опыты по адсорбции и хроматографии.....	166
УИЛР № 2 Тема: Определение обменной емкости ионита .....	168

УИЛР № 3 Тема: Изотерма поверхностного натяжения и адсорбции изоамило-	
вого спирта на твердом адсорбенте.....	170
УИЛР № 4Тема: Изучение адсорбции ПАВ на твердом адсорбенте из водных растворов .....	172
УИЛР № 5 Тема: Получение и свойства лиофобных коллоидных растворов. .....	173
УИЛР № 6 Тема: Устойчивость и коагуляция лиофобных коллоидных раство- ров. Коллоидная защита. ....	176
УИЛР № 7 Тема : Получение и свойства эмульсий .....	178
УИЛР № 8 Тема: Вискозиметрическое определение молекулярной.....	181
массы полимера .....	181
УИЛР № 9 Тема. Набухание ВМС .....	183
Тестовые задания, задачи, упражнения для самостоятельного решения .....	186
Тестовый контроль по теме: «Поверхностные явления». ....	192
Тестовый контроль по теме: «Лиофобные коллоидные растворы».....	192
Тестовый контроль по теме: «Свойства ВМС и их растворов». ....	193
Теоретические вопросы к контрольной работе по модулю «Основы коллоидной химии» .....	198
Темы реферативных докладов .....	199
Список использованной литературы.....	200
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	200
1. Основные единицы измерения физических величин .....	200
2. Основные физические постоянные .....	200
3. Метрическая система мер.....	201
4. Множители и приставки для образования десятичных кратных и дольных единиц и их обозначения .....	201
5. Плотность ПАВ в жидком состоянии .....	202
6. Зависимость поверхностного натяжения воды от температуры .....	202
7. Поверхностное натяжение жидкостей при 293 К .....	202
8. Зависимость адсорбции газов на древесном угле от их физических свойств .....	203
9. Золотые числа .....	202
10. Критические концентрации мицеллообразования для некоторых мыл ....	203
11. Значения констант в уравнении Марка-Хаувинка и ОММ полимеров .....	203

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебно-методическое пособие предназначено для студентов I курса лечебного, педиатрического, стоматологического и медико-профилактического факультетов для изучения важнейших разделов программы по общей химии «Поверхностные явления», «Дисперсные системы», «Растворы ВМС», которые объединены в модуль содержания «Основы коллоидной химии». Учебный материал имеет медико-биологическую направленность и адаптирован для освоения студентами нехимического вуза.

Учебно-методическое пособие содержит краткий теоретический материал, обучающие задачи и тесты с решениями, описание учебно-исследовательских лабораторных работ, задания для самоподготовки, тестовые задания, упражнения и задачи для самоконтроля, темы УИРС, список основной и дополнительной литературы, ресурсы Интернет.

Отбор содержания учебного материала произведен на принципах гуманизации, фундаментальности, научности, минимизации, профессиональной направленности.

В учебно-методическом пособии учтены вопросы интеграции различных учебных дисциплин (биохимии, физиологии, фармакологии, урологии, терапии).

## ВВЕДЕНИЕ

Важнейшим разделом программы по общей химии является раздел, посвященный основам коллоидной химии, изучающей поверхностные явления, свойства дисперсных систем, к которым относятся лиофобные и лиофильные коллоидные растворы, а также растворы ВМС.

Большинство реальных систем существует в коллоидном состоянии. Многие минералы представляют собой дисперсии твердых, а иногда жидких и газообразных частиц в твердой дисперсионной среде. Речная вода содержит минеральные и органические вещества в виде частиц различной дисперсности. Почва представляет собой дисперсию различных минералов и органических веществ растительного и животного происхождения. Находящиеся в атмосфере облака, пыль и дым также образуют дисперсные системы, равно как и капилляры, и узкие поры. К дисперсным системам относятся нефть, лаки, краски, моющие средства, полимеры, бумага, ткани, молоко, масло и т. д.

Наконец, тело человека содержит гели и растворы высокомолекулярных соединений, а кровь представляет собой коллоидный раствор, содержащий макромолекулы и капли эмульсий. Согласно крылатому определению И.И. Жукова, человек – "ходячий коллоид".

Многие разнообразнейшие биологические процессы, протекающие в клетке, тканях и органах, происходят с веществами, находящимися в коллоидном состоянии. Характерные изменения коллоидных систем (коагуляция, пептизация и др.) постоянно происходят в организме. Они тесно связаны с обменом веществ и проявлением функций живых тканей. Знание и понимание особенностей коллоидного состояния помогает понять сущность процессов в условиях нормального физиологического функционирования организма (пищеварение, дыхание, сокращение мышц, сохранение постоянства осмотического давления, реакции среды и т.д.), а также их изменения в условиях патологии.

Изучение основ коллоидной химии является необходимым звеном в подготовке будущего врача.

**Цели изучения модуля:** формирование основных понятий модуля, приобретение знаний основ коллоидной химии, их систематизация, интеграция; формирование понимания процессов, протекающих на границе раздела фаз, с участием коллоидных систем, ВМС, ценностного отношения к получаемым знаниям и умениям, как профессионально значимым.

### ***В результате изучения модуля:***

Студент должен **иметь представление** о:

- поверхностных явлениях, их биологическом значении (адсорбция, адгезия, смачивание);
- физико-химической основе адсорбционной терапии;
- устойчивости дисперсных систем;
- природе коллоидного состояния; методах получения и очистки коллоидных растворов;
- хроматографическом методе анализа, возможностях его применения в медико-биологических и санитарно-гигиенических исследованиях;
- электрокинетических явлениях (электрофорез, электроосмос, потенциалы течения, оседания, СОЭ);
- мембранном равновесии Доннана;
- микрогетерогенных системах, их применении в медицине;
- применении полимеров в медицине, в санитарно-гигиенической практике.

Студент должен **знать**:

- причины возникновения свободной поверхностной энергии;
- суть и виды сорбции, теоретические основы адсорбции;
- суть хроматографического анализа;
- структурные единицы лиофобных и лифилльных коллоидов;
- особенности лиофобных и лифилльных коллоидов, их биологическую роль;
- механизм коагуляции, биологическое значение, принцип коллоидной защиты;
- принцип строения ПАВ, их биологическую роль;
- особенности строения ВМС, их классификацию;
- свойства растворов биополимеров (осмос, осмотическое и онкотическое давление; набухание, застудневание, вязкость, денатурация, высаливание, ИЭС, ИЭТ- рI).
- свойства биологических жидкостей и тканей организма как дисперсных систем.

Студент должен **уметь**:

- используя соответствующий математический аппарат рассчитывать величину адсорбции, порог коагуляции, вязкость раствора ВМС, молекулярную массу полимера, степень набухания ВМС, защитное число, осмотическое давление, ИЭТ;
- объяснять поведение молекул белка в среде с разным значением рН, направление движения при электрофорезе;



- составлять формулу мицеллы лиофобного золя;
- описывать наблюдения эксперимента и представлять результаты наблюдений лабораторных опытов в виде таблиц, графиков, делать выводы из результатов эксперимента и оформлять отчет по лабораторной работе.

Студент должен **закреплять навыки:**

- самостоятельно работать с учебной, научной и справочной литературой, вести информационный поиск и делать обобщающие выводы;
- соблюдать элементарные правила техники безопасности и правила работы в химических лабораториях, с лабораторной посудой.

### **Опорные знания**

1. Способы выражения концентрации вещества в растворе.
2. Основы химической термодинамики.
3. Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье. Константа химического равновесия.
4. Диффузия, осмос.
5. Свойства растворов электролитов, pH растворов, электрическая проводимость.
6. Возникновение двойного электрического слоя, потенциала на межфазной границе.
7. Строение и получение белков, реакции полимеризации и поликонденсации.
8. Виды химической связи.

### **ЛИТЕРАТУРА**

#### **Основная:**

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учебник для мед. спец. вузов /А. Берлянд, Ю. Ершов, А. Книжник.– М., Высшая школа, 2007. – 560 с.
2. Попков В.А., Пузаков С.А.Общая химия. Электронный учебник для вузов. – Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2007.– 976 с. (печатный вариант, 2009.– 976 с.)
3. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого. СПб: Химиздат, 2005. – 784 с.
4. Литвинова Т.Н. Сборник задач по общей химии. Задачи по общей химии с медико-биологической направленностью: учебное пособие для студентов медицинских вузов.– 3-е изд., перераб. Гриф УМО МЗ и СР//– М.: ООО «Изд-во Оникс»: ООО «Издательство «Мир и образование», 2007 – 224 с.– (Высшее образование)
5. 1000 тестов по общей химии для студентов медицинских вузов Учебное пособие. Гриф УМО МЗ и СР / Т.Н. Литвинова [и др.]. –Изд.2-е,

испр. и доп. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 429 с.

### **Дополнительная**

1. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.Н. Коллоидная химия. – СПб.: «Лань», 2003. – 336 с.
2. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия: Учебник для вузов. – М.: АГАР, 2001. – 320 с.
3. Физическая и коллоидная химия: учебник для вузов / А. П. Беляев [и др.]; под ред. А.П. Беляева. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008. - 701 с.

### **Список Интернет-сайтов по химии**

1. Химия и жизнь–XXI век: научно-популярный журнал.  
<http://www.hij.ru>
2. Alhimik. <http://www.alhimik.ru>
3. Химия для всех. Электронный справочник за полный курс химии.  
<http://www.informika.ru/text/database/chemy/START.html>
4. Репетитор по химии. <http://www.chemistry.nm.ru>
5. <http://www.webelement.narod.ru>
6. IQlib – электронная Интернет-библиотека образовательных и просветительских изданий, в коллекции которой собраны электронные учебники, справочные и учебные пособия, общеобразовательные и научные издания.

### **Сокращения, использованные в тексте:**

**АИП** – аппарат «искусственная почка»  
**ВМС** – высокомолекулярные соединения  
**ГЛБ** – гидрофильно-липофильный баланс  
**ДЛФО** – теория коагуляции Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека  
**ДЭС** – двойной электрический слой  
**ЖКТ** – желудочно-кишечный тракт  
**ИЭС** – изоэлектрическое состояние  
**ИЭТ (pI)** – изоэлектрическая точка  
**ККМ** – критическая концентрация мицеллообразования  
**НМВ** – низкомолекулярные вещества  
**ООД** – ориентировочная основа действий  
**ПАВ** – поверхностно-активные вещества  
**ПИВ** – поверхностно-инактивные вещества  
**ПНВ** – поверхностно-неактивные вещества  
**ПОИ** – потенциалопределяющие ионы  
**СОЭ** – скорость оседания эритроцитов  
**СМС** – синтетические моющие средства  
**ТСХ** – тонкослойная хроматография

## Тема 1. Поверхностные явления

**Цели изучения:** получение представления о поверхностных явлениях, их биологическом значении; физико-химической основе адсорбционной терапии; хроматографическом методе анализа, возможностях его применения в медико-биологических и санитарно-гигиенических исследованиях; приобретение знаний о причинах возникновения поверхностной энергии; сути и видах сорбции, теоретических основах адсорбции; формирование умения пользоваться математическим аппаратом для расчета величины адсорбции; выработка ценностного отношения к получаемым занятиям и умениям как профессионально значимым.

### Повторите и вспомните:

1. Основы химической термодинамики. Системы гомогенные и гетерогенные. Фаза. Энергия Гиббса.
2. Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье. Константа химического равновесия.
3. Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение и методы его определения (из курса физики).
4. Способы выражения концентрации вещества в растворе.

### Учебно-целевые вопросы

1. Поверхностные явления. Основные определения: фаза, межфазная граница, свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение. Примеры поверхностных явлений, их медико-биологическое значение.
2. Особенности энергетического состояния молекул в поверхностном слое и объеме жидкости.
3. Сорбция и ее виды. Основные понятия: сорбент, сорбтив, сорбционный комплекс, сорбционное равновесие. Использование сорбции для детоксикации организма.
4. Адсорбция на подвижной поверхности раздела фаз. Уравнение Гиббса. Положительная и отрицательная адсорбция.
5. Поверхностноактивные (ПАВ) и поверхностноинактивные (ПИВ) вещества, их строение и ориентация на границе раздела фаз. Изотермы поверхностного натяжения для ПАВ и ПИВ.
6. Понятие о поверхностной активности. Правило Траубе-Дюкло.
7. Биологическая роль ПАВ.
8. Абсорбция в системах газ/жидкость, жидкость/жидкость, твердое/жидкость. Законы Генри и Сеченова. Роль абсорбции в жизнедеятельности организма.
9. Адсорбция на неподвижной поверхности раздела фаз. Удельная адсорбция. Уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра для расчета величины

адсорбции. Изотерма адсорбции.

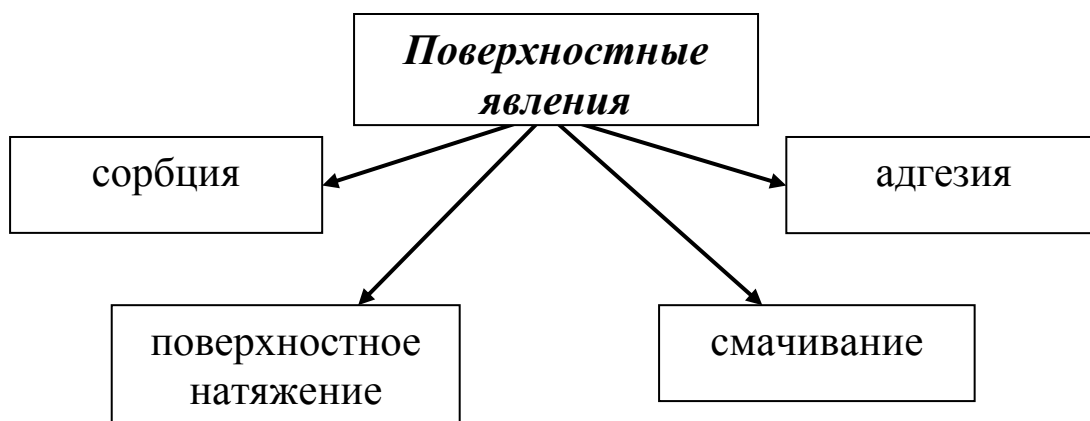
10. Адсорбция из растворов, ее особенности. Молекулярная и ионная адсорбция. Правило Панета–Фаянса, лиотропные ряды электролитов.
11. Ионообменная адсорбция, иониты, их классификация. Применение ионитов в медицине, санитарно-гигиенической практике.
12. Понятие о хроматографии и ее видах. Применение хроматографии в медицине, медико-биологических исследованиях.
13. Применение адсорбции в медицине, санитарно-гигиенической практике.

### Краткая теоретическая часть

**Поверхностные явления** происходят на границах раздела фаз и обусловлены особенностями состава и структуры поверхностей.

**Фаза** – однородная часть гетерогенной системы, которая имеет одинаковый химический состав и одинаковые значения термодинамических параметров.

Фазы в гетерогенных системах отделены друг от друга поверхностью раздела, при переходе через которую свойства системы изменяются скачкообразно.



В зависимости от агрегатного состояния контактирующих фаз различают поверхностные явления на *подвижной* и *неподвижной* поверхности раздела.

## 1. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение

Причиной поверхностных явлений служит особое энергетическое состояние молекул в слоях жидкостей и твердых тел, прилегающих к поверхности раздела фаз и находящихся в глубине их объема.

В объеме жидкости результирующая сила действия на молекулу равна нулю. В поверхностном слое межмолекулярные силы не уравновешиваются и их равнодействующая не равна нулю. Кроме того молекулы поверхностного слоя находятся под действием газовой фазы, поэтому молекулы на поверхности стремятся «втянуться» внутрь – поверхность раздела стремится к уменьшению (рис.1.).

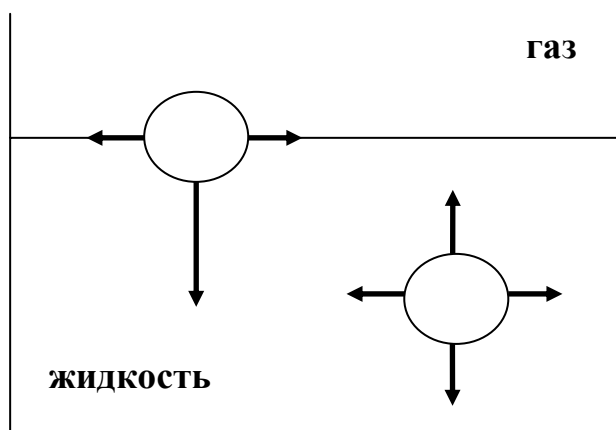


Рис. 1. Возникновение поверхностной энергии

Следовательно, потенциальная энергия молекул на поверхности раздела фаз выше, чем у молекул внутри фазы. Эти отличия в энергетическом состоянии всех молекул поверхностного слоя характеризуются свободной поверхностной энергией ( $G_s$ ), которая является энергией межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз с частицами каждой из контактирующих фаз.

$$G_s = \sigma \cdot s$$

где  $\sigma$  – удельная свободная поверхностная энергия (коэффициент поверхностного натяжения), Дж/м<sup>2</sup>, Н/м;  $s$  – площадь поверхности раздела фаз.

**Свободная поверхностная энергия ( $G_s$ )** – термодинамический параметр, характеризующий энергию межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз с частицами каждой из контактирующих фаз.

**Поверхностное натяжение ( $\sigma$ )** – это поверхностная энергия, отнесенная к единице поверхности (Дж/м<sup>2</sup>, Н/м).

$$\sigma = \frac{G}{s}$$

Величина поверхностного натяжения зависит от:

- природы соприкасающихся фаз;
- природы и концентрации растворенных веществ;
- температуры.

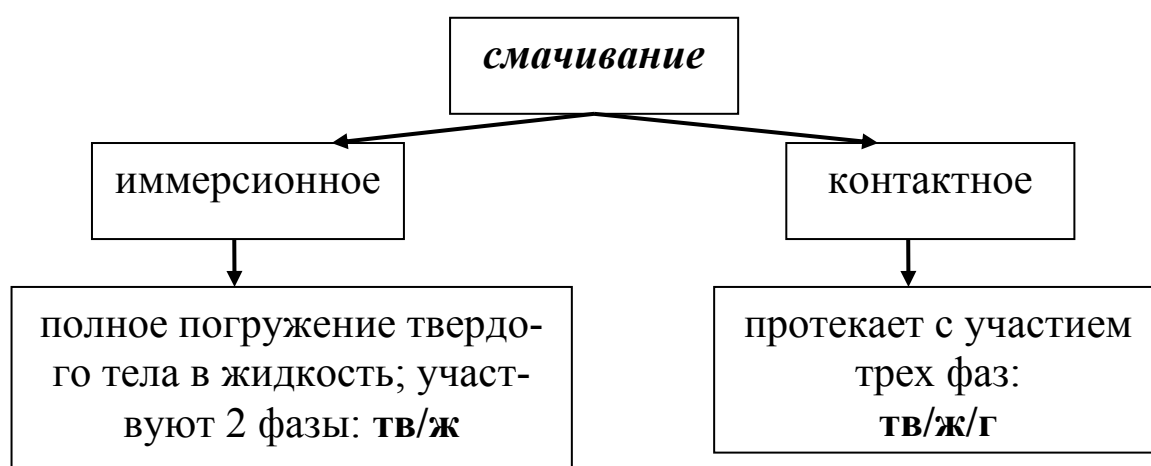
Самопроизвольно протекают процессы, которые сопровождаются уменьшением свободной энергии Гиббса. Так как  $G_s$  – это произведение величины поверхностного натяжения на величину межфазной поверхности, то уменьшение  $G_s$  произойдет, соответственно, при уменьшении множителей  $\sigma$  и  $s$ , т.е. поверхностного натяжения и площади межфазной поверхности раздела.

Поверхностное натяжение можно снизить за счет адсорбции, адгезии, а площадь межфазной поверхности уменьшается при коалесценции (например, слияние капелек жира на поверхности воды), при коагуляции (объединение более мелких частиц в агрегаты).

## 2. Смачивание, адгезия, когезия

Поверхностное натяжение и межмолекулярные взаимодействия внутри фаз обуславливают процессы смачивания, растекания капли жидкости на твердых и жидких поверхностях, а также явления когезии и адгезии.

**Смачивание** – поверхностное явление, которое наблюдается при контакте жидкости с твердым телом в присутствии третьей фазы – газа (пара) или другой жидкости, которая не смешивается с первой.



Смачивание влияет на ход многих процессов в природе, медицине, технике, так как служит начальной стадией взаимодействия жидкостей с твердыми телами.

Количественной мерой процесса смачивания служит **краевой угол смачивания** (тэта,  $\theta$ ), значения которого могут изменяться от 0 до 180°.

Если на твердую поверхность нанести каплю жидкости, то возможны

три случая:

1) капля растекается по поверхности, краевого угла нет, например, ртуть на поверхности цинка;

2) капля остается в виде шарика,  $180^\circ > \theta > 90^\circ$  (рис. 2 б), например, вода на парафине;

3) капля растекается лишь частично, образуя с поверхностью некоторый **краевой угол**  $90^\circ > \theta > 0^\circ$ , (рис. 2 а), например, вода на металле, покрытом оксидной пленкой.

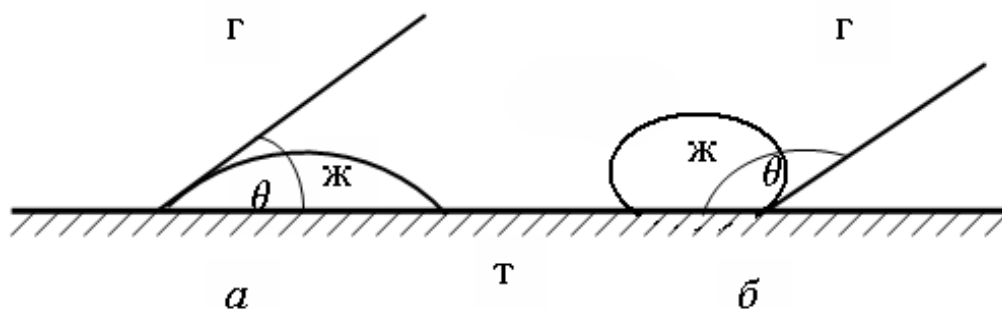


Рис. 2. Краевые углы смачивания:  
а – смачивающая жидкость; б – несмачивающая жидкость

Твердые поверхности, хорошо смачиваемые водой, называются **гидрофильными** (силикагель, глины, пористые стекла и др.), а несмачиваемые – **гидрофобными** (сажа, активированный уголь).

Если угол смачивания определить затруднительно, то для количественной характеристики процесса смачивания используют теплоту смачивания ( $Q_{см}$ , Дж/м<sup>2</sup>, Дж/кг), которая выделяется при погружении твердого тела в жидкость. Для гидрофильных поверхностей теплота смачивания водой больше, чем органическими жидкостями, для гидрофобных поверхностей – обратная зависимость.

Чем выше полярность жидкости, тем слабее ее смачивающие свойства: высокополярная ртуть смачивает только некоторые металлы, вода смачивает поверхности многих полярных веществ, органические жидкости (спирты, бензол и др.) смачивают практически любую поверхность.

Адгезия и смачивание, как правило, сопровождают друг друга: адгезия обуславливает связь между твердым телом и контактирующей с ним жидкостью, а смачивание – результат этой связи.

Адгезия является причиной склеивания двух разных веществ за счет действия физических или химических межмолекулярных сил.

**Адгезия** – это поверхностное явление, которое заключается в возникновение связи между поверхностными слоями двух разнородных (твердых или жидких) тел (фаз), приведенных в соприкосновение.

**Когезия** – сцепление однородных молекул, атомов или ионов, которое включает все виды межмолекулярного и межатомного притяжения **внутри одной фазы**.

Когезия определяет существование веществ в конденсированном (твердом и жидком) состоянии. Для твердых тел и жидкостей характерна высокая когезия, а для газов – малая когезия.

Количественно когезию и адгезию характеризуют величиной работы когезии ( $W_c$ ) и работы адгезии ( $W_a$ ).

Работа когезии равна энергии, которую нужно затратить на разрыв сил сцепления между молекулами данной фазы.

Численно  $W_c = 2 \cdot \sigma$  (Дж/м<sup>2</sup>), где  $\sigma$  - поверхностное натяжение разрываемого вещества на границе с воздухом.

Работа адгезии (Дж/м<sup>2</sup>) – это работа, затрачиваемая на отрыв молекул одной фазы от молекул другой фазы. Работа адгезии тем больше, чем больше поверхностное натяжение каждой из фаз на границе с воздухом и чем меньше поверхностное натяжение на границе раздела соприкасающихся фаз. По величине  $W_a$  можно судить о прочности склеивания, прилипания.

Адгезийная прочность зависит от следующих факторов:

- энергии связи;
- полноты контакта;
- рельефа поверхности;
- условий формирования контакта.

На явлении адгезии основано действие клеев, применяемых в медицине, пломбировочных материалов и связующих веществ, используемых в стоматологической практике.

Адгезия происходит при повреждении стенки кровеносных сосудов, на поверхности тромбоцитов, что запускает механизм свертывания крови. Адгезия является промежуточным этапом многих межклеточных контактов: макрофага и поврежденной клетки, сперматозоида и яйцеклетки и др.

Явления когезии и адгезии играют важную роль во многих технологических процессах, в частности в технологии лекарств. Когезия и адгезия влияют на взаимодействие компонентов в сложных лекарственных формах, на разрушаемость таблеток, прочность покрытия их оболочками, на процессы растворения и, в конечном итоге, на эффективность терапевтического действия.



### 3. Сорбция и ее виды

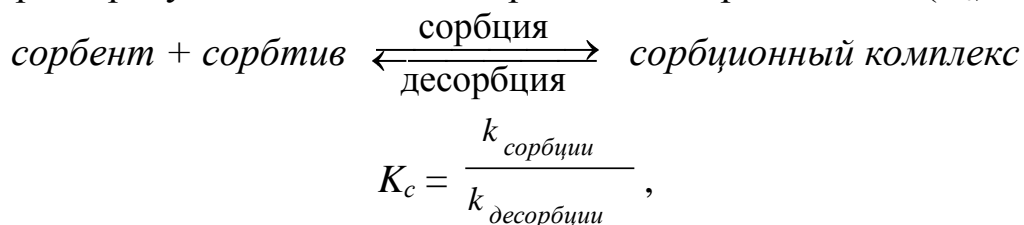
**Сорбция** – гетерогенный процесс самопроизвольного поглощения твердым телом или жидкостью веществ из окружающей среды.

**Сорбент** – твердое вещество или жидкость, способное поглощать вещества из окружающей среды.

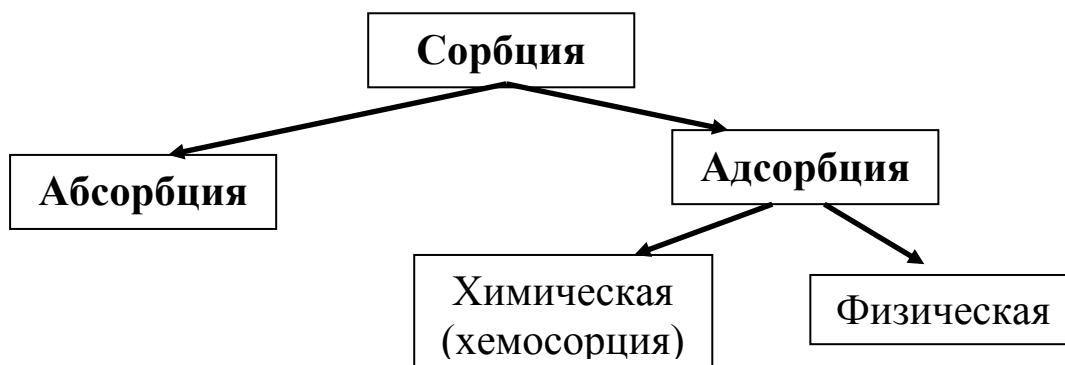
**Сорбтив** – это вещество, которое может поглощаться сорбентом.

**Сорбат** – вещество, поглощенное сорбентом, т.е. находящееся в связи с ним.

В зависимости от степени прочности связывания сорбтива сорбентом сорбция может быть обратимой и необратимой. Если она является обратимой (что бывает чаще), то в системе устанавливается равновесие, которое характеризуется константой сорбционного равновесия ( $K_c$ ):



если  $K_c \gg 1$ , то преобладает процесс сорбции,  
если  $K_c \ll 1$ , то преобладает процесс десорбции.



**Физическая адсорбция** – адсорбция, обусловленная межмолекулярным взаимодействием за счет сил Ван-дер-Ваальса: ориентационных, индукционных и дисперсных; характеризуется обратимостью, неспецифичностью и экзотермичностью.

**Химическая адсорбция (хемосорбция)** – адсорбция, которая осуществляется при взаимодействии адсорбента с адсорбтивом с образованием химической связи; характеризуется необратимостью, специфичностью, локализованностью.

### 3.1. Абсорбция

**Абсорбция** – самопроизвольный процесс поглощения веществ, при котором поглощаемые вещества (абсорбтивы) за счет диффузии распространяются по всему объему вещества – поглотителя (абсорбента).

Распределение поглощаемого вещества между контактирующими фазами характеризуются константой абсорбционного равновесия (константа распределения):

$$K_{\text{распр}} = \frac{c_1}{c_2},$$

где  $c_1$  – концентрация поглощаемого вещества в абсорбенте,

$c_2$  – концентрация поглощаемого вещества в окружающей среде.

Константа распределения зависит от:

- природы контактирующих фаз
- температуры

Абсорбция подчиняется закономерности «подобное с подобным», т.е. полярное вещество хорошо абсорбируется полярной фазой, а неполярное вещество – неполярной фазой.

Например:  $\text{HCl}(\text{г})$  хорошо абсорбируется водой, а  $\text{O}_2$  – перфтордекалином ( $\text{C}_{10}\text{F}_{22}$  – основа эмульсионного кровезаменителя).

Абсорбируемость газа жидкостью зависит от:

- Природы газа;
- Давления газа;
- Температуры;
- Присутствия электролитов.

**Влияние природы газа:**

☞ **Чем легче газ сжимается, тем сильнее он поглощается.**

**Газы-токсиканты хорошо растворяются в воде, что связано не только с полярностью их молекул, но и со способностью газа к химическому взаимодействию с водой.**



1 объем воды может при  $15^\circ\text{C}$  и давлении 744 мм рт ст растворить в себе, т.е. абсорбировать 1/50 объема атмосферного воздуха, 1 объем углекислоты, 43 объема сернистого газа и 727 объемов аммиака. Объем газа, который при  $0^\circ\text{C}$  и давлении 760 мм рт ст поглощается единицей объема жидкости, называется коэффициентом поглощения газа для этой жидкости. Коэффициент

этот для различных газов и различных жидкостей - различен. Чем выше наружное давление и ниже температура, тем больше растворяется в жидкости газа, тем больше коэффициент поглощения.

### Влияние давления газа:

Абсорбция газов в жидкости подчиняется *закону Генри*:

📖 *При постоянной температуре абсорбция газа в единице объема жидкости прямопропорциональна парциальному давлению этого газа в газовой смеси над жидкостью.*

Математическое выражение закона:

$$c(X) = k \cdot p(X),$$

где  $c(X)$  – концентрация газа в жидкости, моль/л;  $p(X)$  – парциальное давление газа в смеси, Па;  $k$  – константа абсорбционного равновесия;

$$p(X) = p_{(\text{общ})} \cdot n(X).$$

Закон Генри объясняет возникновение профессиональных заболеваний у водолазов, кессонщиков, летчиков, космонавтов, работа которых связана с переходом из среды с большим давлением в среду с меньшим давлением. При этом растворимость газа в крови уменьшается, образуются пузырьки, которые закупоривают капилляры, вызывая *кессонную болезнь*.

### Влияние температуры:

С увеличением температуры, растворимость (абсорбция) газов уменьшается.

### Влияние электролитов:

Абсорбция газов в растворах электролитов подчиняется *закону Сеченова*:

📖 *Растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов понижается вследствие высаливания газов.*

Математическое выражение закона:

$$\frac{\ln c_0}{\ln c} = k_c c_{\text{эл}},$$

где  $c_0$  – растворимость газа в чистой воде;  $c$  – растворимость газа в присутствии электролита  $k_c$  – константа Сеченова;  $c_{\text{эл}}$  – концентрация электролита.

Константа Сеченова зависит от:

- природы газа;
- ионной силы раствора электролита;
- температуры.

Понижение растворимости газов в растворе электролитов связано с процессом сольватации ионов.

Уменьшению растворимости газов в воде способствуют также белки, которые подвергаются гидратации, что приводит к уменьшению количество свободных молекул растворителя.

Абсорбция происходит при газовом обмене в легких, при процессах питания живых клеток.

### 3.2. Адсорбция на подвижной поверхности раздела фаз

В соответствии со II законом термодинамики свободная поверхностная энергия жидкостей стремится к минимуму ( $G_s \rightarrow \min$ ). В чистых жидкостях уменьшение этой энергии может произойти только путем сокращения поверхности. В растворах свободная поверхностная энергия может понижаться или увеличиваться. Понижение свободной поверхностной энергии происходит за счет уменьшения удельного поверхностного натяжения в результате адсорбции растворенного вещества в поверхностном слое жидкости. Адсорбция растворенных веществ на поверхности жидких адсорбентов описывается уравнением Гиббса, отражающим зависимость между концентрацией вещества на единице поверхности раздела фаз и концентрацией его в растворе, которое имеет вид:

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

где  $\Gamma$  – величина адсорбции растворенного вещества, измеряемая количеством этого вещества, приходящегося на единицу площади поверхности адсорбента, моль/м<sup>2</sup>;

$c$  – равновесная молярная концентрация растворенного вещества, моль/л, которая в узких интервалах измерений рассчитывается как средняя величина

$$\text{на } \frac{c_1 + c_2}{2};$$

$-\frac{d\sigma}{dc}$ ,  $-\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$  – изменение удельного поверхностного натяжения, вызванное изменением концентрации растворенного вещества в поверхностном слое;

$R$  – газовая постоянная, 8,31 Дж/(моль·К).

Величина  $-\frac{d\sigma}{dc}$  или  $-\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$  называется *поверхностной активностью*,

обозначается  $q$ , служит характеристикой поведения растворенного вещества при его адсорбции поверхностью раздела фаз. Физический смысл поверхностной активности состоит в том, что она представляет силу, удерживающую молекулы растворенного вещества на поверхности.

Если с увеличением концентрации вещества удельное поверхностное натяжение на границе раздела фаз понижается ( $\sigma_2 < \sigma_1$ ,  $\Delta\sigma < 0$ ), то  $q > 0$ , и такое вещество называют **поверхностно-активным** (ПАВ). В этом случае адсорбция положительна ( $\Gamma > 0$ ). Это означает, что концентрация растворенного вещества в поверхностном слое больше, чем в объеме раствора.

Примером ПАВ по отношению к воде являются мыла, фосфолипиды, желчные кислоты, холестерин.

Если с увеличением концентрации вещества удельное поверхностное натяжение на границе раздела фаз повышается ( $\sigma_2 > \sigma_1$ ,  $\Delta\sigma > 0$ ), то  $q < 0$  и такое вещество называют **поверхностно-инактивным** (ПИВ). В этом случае адсорбция отрицательная ( $\Gamma < 0$ ). Отрицательная адсорбция ( $\Gamma < 0$ ) означает, что концентрация адсорбированного вещества в объеме больше, чем в поверхностном слое раствора. Примером ПИВ по отношению к воде являются неорганические соли, кислоты и щелочи, молекулы или ионы которых взаимодействуют с водой сильнее, чем молекулы воды между собой. Вследствие высокой энергии гидратации молекулы или ионы втягиваются в глубину раствора. Поэтому в растворах сильных электролитов пограничный слой толщиной в несколько молекулярных диаметров состоит преимущественно из молекул воды, а ионы солей содержатся в очень малой концентрации, попадая в поверхностный слой благодаря тепловому движению. Из-за такого состава поверхностного слоя и вследствие усиления полярных свойств системы в целом поверхностное натяжение таких растворов повышается в сравнении с чистым растворителем (рис. 3).

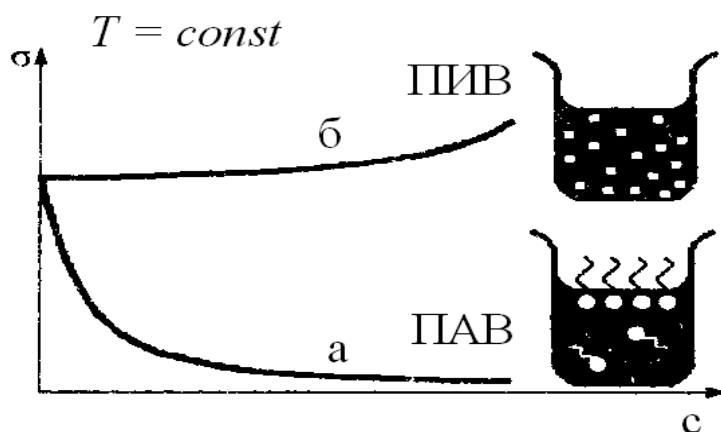
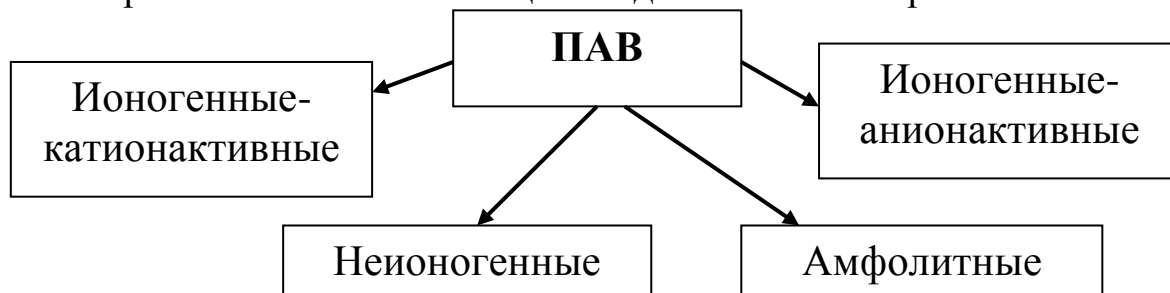


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ (а) и ПИВ (б)

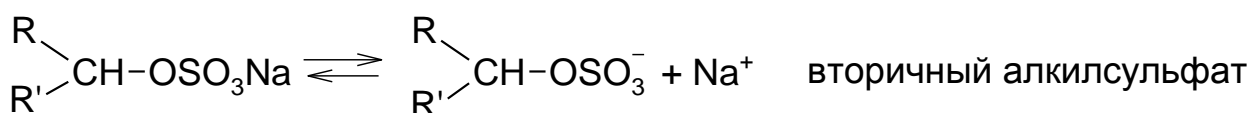
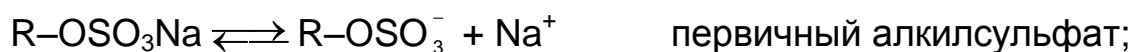
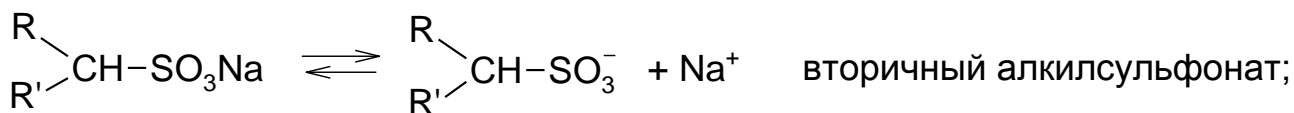
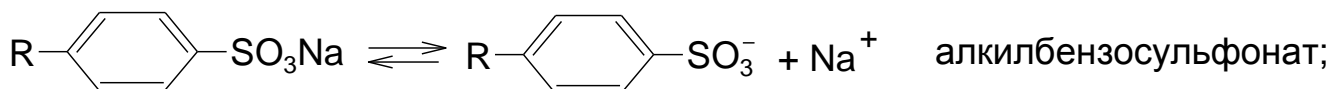
Молекулы ПАВ имеют четко выраженное асимметричное строение, так как содержат два фрагмента: **гидрофобный** (неполярный) и **гидрофильный** (полярный), структура их дифильна. К полярным группам относятся:  $-\text{SO}_3\text{H}$ ;  $-\text{COOH}$ ;  $-\text{NO}_2$ ;  $-\text{OH}$ ;  $-\text{NH}_2$ ;  $-\text{SH}$  и др. Они хорошо гидратируются и поэтому гидрофильны. Неполярные фрагменты — углеводородные и ароматические радикалы, которые сольватируются неполярными органическими растворителями. Дифильные молекулы принято изображать в виде «головастика» , в котором «головка» соответствует полярной группе, а «хвост» — гидрофобному фрагменту.

Все поверхностно-активные вещества делятся на четыре класса:



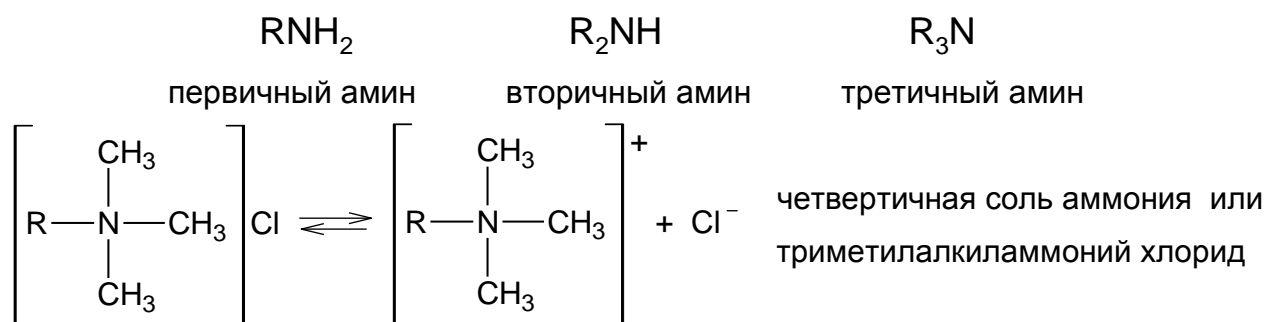
Анионактивные ПАВ - это соединения, которые в водных растворах диссоциируют с образованием анионов (отрицательно заряженных ионов), обуславливающих поверхностную активность. На долю анионоактивных из всех производимых ПАВ приходится более 70%. Среди них наибольшее значение имеют алкилбензолсульфонаты натрия, алкилсульфонаты натрия и алкилсульфаты натрия.

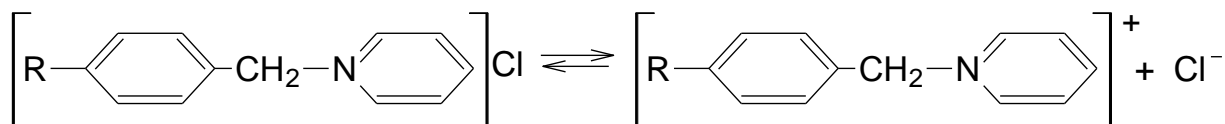
Алкилбензолсульфонатами называются соли сульфокислот ароматических соединений, алкилсульфатами – соли сульфэфиров спиртов и алкилсульфонатами – соли сульфокислот алканов.



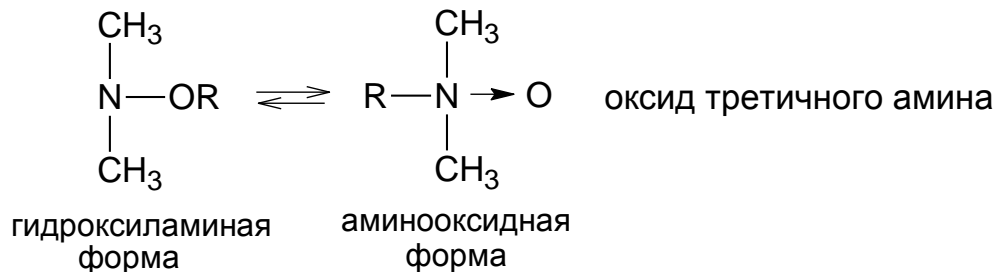
R, R' – неразветвленные углеводородные радикалы длиной от 10 до 20 атомов углерода.

Катионактивные ПАВ – это соединения, которые в водном растворе диссоциируют с образованием катионов, определяющих поверхностную активность. Одним из представителей катионоактивных ПАВ являются:

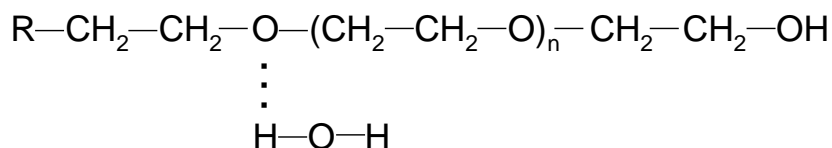




четвертичная соль пиридиния или алкилбензилпиридинийхлорид (катапин)

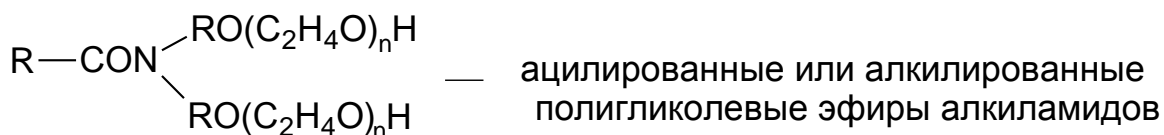
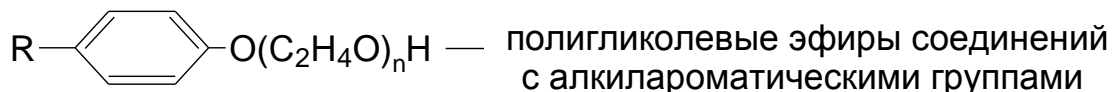


Неионогенные ПАВ – это соединения, которые растворяются в воде, не ионизируясь. Растворимость неионогенных ПАВ в воде обуславливается наличием в них функциональных групп. Как правило, они образуют гидраты в водном растворе вследствие возникновения водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода полиэтиленгликолевой части молекулы ПАВ.



К неионогенным ПАВ относятся:

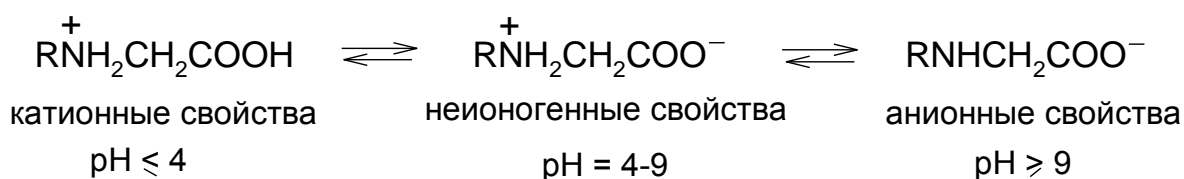
$\text{RCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$  – полигликолевые эфиры жирных кислот;  
 $\text{RCONH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$  – полигликолевые эфиры амидов жирных кислот.



Кроме указанных имеется множество других неионогенных ПАВ. По объему производства и потребления неионогенные ПАВ стоят на втором месте после анионоактивных; биоразлагаемость их достигает 100%. Они хорошо стабилизируют пены и оказывают благоприятное действие на ткани, меха и кожу.

Амфолитные (амфотерные) ПАВ – это соединения, которые в водных растворах ионизируются и проявляют в зависимости от условий (главным образом от pH среды) свойства и катионных веществ, т. е. в кислом растворе проявляют свойства катионоактивных, а в щелочном раство-

ре - анионоактивных поверхностно-активных веществ. Например, к амфотерным ПАВ относятся биобелки.



ПАВ находят применение более чем в 100 отраслях народного хозяйства. Большая часть производимых ПАВ используется в составе моющих средств, в производстве тканей и изделий на основе синтетических и природных волокон. Амфолитные ПАВ широко применяются в производстве пеномоющих средств и шампуней благодаря их мягкому воздействию на кожу. Водные растворы

ПАВ в большей или меньшей концентрации поступают в сточные воды и, в конечном счете, – в водоемы. Очистке сточных вод от ПАВ уделяется большое внимание, т. к. из-за низкой скорости разложения ПАВ вредные результаты их воздействия на природу и живые организмы непредсказуемы. Сточные воды, содержащие продукты гидролиза полифосфатных ПАВ, могут вызвать интенсивный рост растений, что приводит к загрязнению ранее чистых водоемов: по мере отмирания растений начинается их гниение, а вода обедняется кислородом, что в свою очередь ухудшает условия существования др. форм жизни в воде. Среди способов очистки сточных вод в отстойниках - перевод ПАВ в пену, адсорбция активированным углем, использование ионообменных смол, нейтрализация катионактивными веществами и др. Эти методы дороги и недостаточно эффективны, поэтому предпочтительна очистка сточных вод от ПАВ в отстойниках (аэротенках) и в естественных условиях (в водоемах) путем биологического окисления под действием гетеротрофных бактерий (преобладающий род-*Pseudomonas*), которые входят в состав активного ила.

### Адсорбция ПАВ в системе воздух-вода

Вода является полярной фазой, воздух – неполярной, т.к. состоит из неполярных молекул азота и кислорода. В соответствии с правилом Ребиндера молекула ПАВ ориентируется на границе раздела фаз таким образом, что полярная группа направлена в воду, а гидрофобная часть - к неполярной части (воздух), выравнивая, таким образом, полярность контактирующих фаз. При этом на границе раздела фаз образуется мономолекулярный слой ПАВ.

У дифильных молекул с короткой углеводородной цепью преобладают гидрофильные свойства, поэтому такие молекулы хорошо растворимы в воде. С удлинением углеводородной цепи усиливаются гидрофобные свойства молекул, и понижается их растворимость в воде, поэтому они в большей степени вытесняются на поверхность, вызывая снижение поверхностного натяжения.

Влияние природы ПАВ на их поверхностную активность описывается **правилом Траубе-Дюкло** (рис. 4):



📖 Поверхностная активность ПАВ в разбавленных водных растворах при одинаковой молярной концентрации увеличивается в 3-3,5 раза при удлинении гидрофобной части на одну метиленовую группу ( $-\text{CH}_2-$ ).

Из графика видно: чем длиннее углеводородная цепь, тем больше снижается поверхностное натяжение водного раствора.

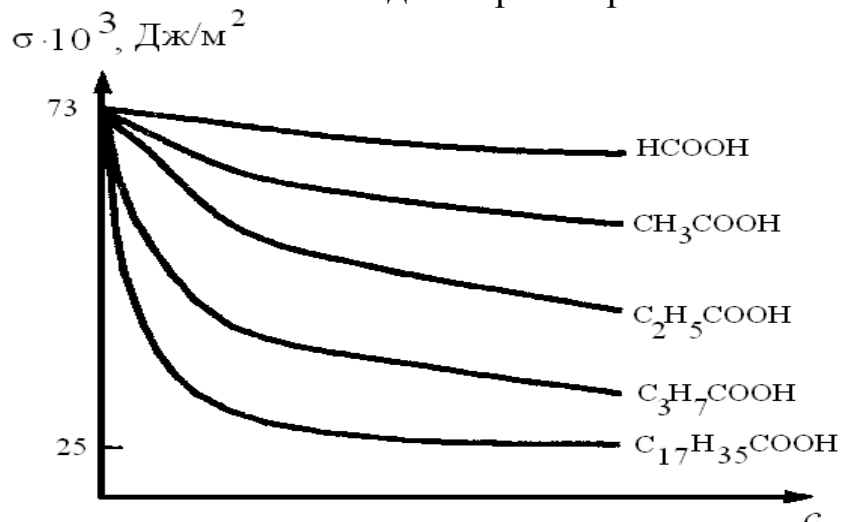


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения от природы ПАВ

Правило Траубе-Дюкло соблюдается для водных растворов некоторых ПАВ при небольшой длине УВ-радикала и комнатной температуре.

В зависимости от концентрации ПАВ в растворе строение поверхностного слоя будет различным. При небольших концентрациях молекул в поверхностном слое углеводородные цепи лежат на поверхности, а полярная группа погружена в воду. По мере увеличения концентрации ПАВ углеводородные цепи поднимаются и при концентрации, которая соответствует мономолекулярному слою, полностью заполняющему поверхность, они размещаются перпендикулярно поверхности. При дальнейшем увеличении концентраций ПАВ в растворе строение адсорбционного слоя, а также поверхностное натяжение не изменяются.

Для характеристики поверхностной активности молекул ПАВ можно использовать их **гидрофильно-липофильный баланс** (ГЛБ). ГЛБ заключается в том, что в молекуле любого поверхностно-активного вещества имеется определенное соотношение между активностями гидрофильных и гидрофобных групп. От соотношения гидрофильных и гидрофобных свойств зависит пригодность ПАВ для той или иной цели. Так, для пеногасителей нужны ПАВ, в молекулах которых гидрофобные свойства значительно превосходят гидрофильные. Для получения эмульсий масло в воде необходимы ПАВ, в молекулах которых гидрофильные свойства уже становятся заметными, но гидрофобные свойства еще сильно преобладают. Для получения эмульсий воды в масле нужны ПАВ, в молекулах которых гидрофобные свойства уже близки к гидрофильным свойствам. При использовании ПАВ в качестве моющих средств применяют вещества, в

молекуле которых гидрофобные свойства выражены незначительно меньше, чем гидрофильные свойства.

Жидкости, резко отличающиеся по полярности, например, вода и масло, при смешивании всегда расслаиваются. Появится граница раздела между ними. Если в этой системе растворить ПАВ, то они будут адсорбироваться на границе раздела фаз, снижая межфазное поверхностное натяжение. Молекулы ПАВ своей полярной гидрофильной частью будут ориентированы к воде (полярной жидкости), а гидрофобной - к маслу (неполярной жидкости). Положение молекул ПАВ на границе будет зависеть от соотношения активностей полярного и неполярного фрагментов, т.е. от величины ГЛБ.



### 3.3. Адсорбция на неподвижной поверхности раздела фаз

#### Адсорбция газов и паров на твердых адсорбентах

Адсорбция газов и паров на твердых адсорбентах (г/тв, ж/тв) является чисто поверхностным процессом, который заключается во взаимодействии молекул адсорбата (адсорбтива) с поверхностью адсорбента за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей. Количество поглощенного газа или пара твердым адсорбентом в результате адсорбции зависит от следующих факторов:

- природы и площади поверхности адсорбента;
- природы поглощаемого газа или пара;
- концентрации адсорбтива (газа или пара);
- температуры.

Адсорбция газов и паров на твердых адсорбентах зависит прежде всего от свободной поверхностной энергии, которая имеет большую величину для адсорбентов с аморфной структурой (активированный уголь) на выступах, впадинах и в капиллярах, а для кристаллических (оксиды кремния, алюминия) - на ребрах, углах и в трещинах кристаллов. Поэтому адсорбент тем эффективней, чем мельче измельчен и чем выше его пористость. Важной характеристикой твердых адсорбентов является величина удельной поверхности  $S_{уд}$  (м<sup>2</sup>/г). У непористых адсорбентов (оксиды металлов, соли, сажа)  $S_{уд} = 0,01 - 10$  м<sup>2</sup>/г, а у пористых (активированный уголь, силикагель  $(SiO_2)_n$ , цеолиты  $(Me_nAl_xSi_y(H_2O)_z)$ , где  $Me - Na, K, Ca, Mg$ ) -  $S_{уд} = 10^3 - 10^5$  м<sup>2</sup>/г. Процесс активации углей заключается в обжиге

угля без доступа воздуха или в пропарке его перегретым паром, при этом происходит увеличение их пористости за счет очистки от смол, заполняющих поры, и создание новых пор. Например, 1 таблетка активированного угля, массой 0,25 г, имеет поверхность  $\approx 100 \text{ м}^2$ .

Пористые тела классифицируют на макропористые, переходнопористые и микропористые в зависимости от размера пор и механизма протекающих в них адсорбционных процессов.

Макропористые тела имеют поры радиусом больше 50 нм,  $S_{\text{уд}} = 0,5\text{--}2 \text{ м}^2/\text{г}$ . Такие поры намного больше адсорбируемых молекул. Их стенки рассматривают как ровные поверхности, поэтому для макропористых тел применима теория адсорбции Ленгмюра. В адсорбентах макропоры играют роль транспортных каналов. К макропористым телам относятся асбест, древесина, хлеб, сухари и др.

Переходнопористые (мезопористые) тела имеют размеры пор 2–50 нм,  $S_{\text{уд}} = 10\text{--}500 \text{ м}^2/\text{г}$ . На стенках этих пор при малых давлениях происходит полимолекулярная адсорбция паров, которая с увеличением давления заканчивается капиллярной конденсацией. К переходнопористым адсорбентам можно отнести силикагели, алюмогели, алюмосиликагели.

Микропористые тела обладают порами, соизмеримыми с размерами адсорбируемых молекул. Радиусы пор лежат в пределах от 0,5 до 2 нм,  $S_{\text{уд}} = 500\text{--}1000 \text{ м}^2/\text{г}$  и выше. Отличительная черта микропор – близкое расположение противоположных стенок. Поэтому поля поверхностных сил перекрываются и действуют во всем объеме микропор. К микропористым телам применима адсорбционная теория объемного заполнения микропор. К микропористым адсорбентам относят цеолиты и некоторые активированные угли.

Для микропористых адсорбентов характерен так называемый «ситовый» эффект. Он заключается в том, что адсорбироваться могут только те молекулы, размеры которых меньше размеров микропор или равны им, в связи с чем, все микропористые адсорбенты называют «молекулярными ситами».

Большинство промышленных адсорбентов характеризуется широкой полидисперсностью, и относится к смешанным типам адсорбентов.

В зависимости от природы адсорбенты подразделяются на неполярные (гидрофобные) – сажа, активированный уголь, тальк ( $3\text{MgO}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2$ ), фторопласт, и полярные (гидрофильные) – силикагель ( $(\text{SiO}_2)_n$ ), алюмогель ( $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ ), глины, цеолиты.

Адсорбируемость газа или пара определяется его сродством к поверхности адсорбента. Полярные вещества лучше адсорбируются на полярных адсорбентах, а неполярные – на неполярных адсорбентах. При этом, чем больше адсорбтив склонен к межмолекулярным взаимодействиям, тем лучше он адсорбируется.

Адсорбируемость различных газов на активированном угле приве-

дена в табл. 1 (см. также табл.8 приложения).

Таблица 1

Газ	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
T <sub>кип.</sub> , К	14	77	83	195	240
Г, моль/Г	2,1·10 <sup>-4</sup>	3,6·10 <sup>-4</sup>	4,2·10 <sup>-4</sup>	21·10 <sup>-4</sup>	81·10 <sup>-4</sup>

📖 При физической адсорбции смеси газов или паров лучше адсорбируется тот компонент, который легче сжижается, так как его молекулы более склонны к межмолекулярным взаимодействиям.

Влияние концентрации (или давления) газов или паров на процесс адсорбции имеет сложный характер. Графически (рис. 5) это выражается зависимостью величины удельной адсорбции (Г) от концентрации поглощаемого вещества в системе при постоянной температуре и называется **изотермой адсорбции**.

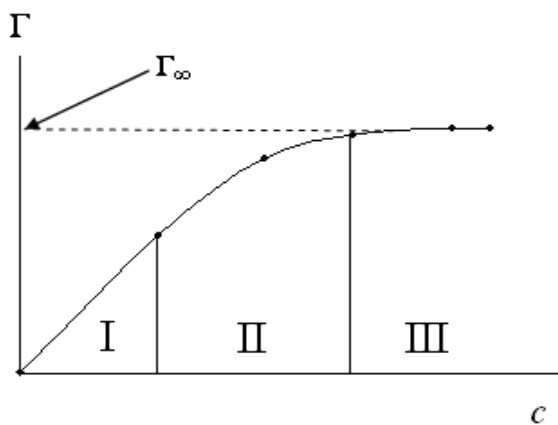


Рис. 5. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Скорость адсорбции на легкодоступной поверхности большая, а на пористых адсорбентах протекает медленнее, и с тем меньшей скоростью, чем тоньше поры адсорбента. Поэтому время установления адсорбционного равновесия на пористых адсорбентах, как правило, значительно, что нужно помнить при работе с пористыми адсорбентами.

При равновесии концентрация газа или пара в окружающей среде и на поверхности адсорбента постоянны. С увеличением концентрации или давления газа в системе возрастает и его адсорбция, но до определенного предела. В этом случае **изотерма адсорбции** содержит три участка. При очень малых концентрациях изотерма прямолинейна (I), т.е. удельная адсорбция (Г) возрастает практически прямо пропорционально концентрации газа. При больших концентрациях изотерма имеет вид горизонтальной прямой (III), т.е. величина удельной адсорбции, достигнув величины  $\Gamma_{\infty}$ , не изменяется. Это предел адсорбции, отвечающий полному насыщению поверхности адсорбента молекулами адсорбтива. Средний участок изотермы (II) адсорбции соответствует еще неполному насыщению поверхности.

Закономерности адсорбции, которые выявляет изотерма адсорбции,

описываются **теорией Ленгмюра**, основные положения которой следующие:

- адсорбция молекул происходит не на всей поверхности адсорбента, а только на адсорбционных (активных) центрах, где имеются участки с нескомпенсированными силовыми полями;
- каждый адсорбционный центр может удерживать только одну молекулу адсорбтива, при этом адсорбированные молекулы не взаимодействуют со свободными молекулами, что и приводит к образованию мономолекулярного слоя поглощаемого вещества;
- процесс адсорбции носит динамический характер, т.к. адсорбированные молекулы удерживаются адсорбционными центрами только в течение определенного промежутка времени, после чего происходит десорбция этих молекул и адсорбция того же числа новых молекул.

Исходя из этих положений, Ленгмюр предложил уравнение адсорбции:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{c}{\alpha + c},$$

где  $\Gamma_{\infty}$  – величина предельной адсорбции;  $c$  – равновесная концентрация адсорбтива в системе,  $\alpha$  – константа адсорбционного равновесия.



Американский химик **Ирвинг Ленгмюр** (1881-1957) родился в Нью-Йорке, в Бруклине. Он был третьим ребенком в семье Чарльза и Сэиди (Каминг) Ленгмюр. Отец его, шотландец по происхождению, работал страховым агентом, а род его матери восходил к первым английским переселенцам-пуританам, которые высадились на землю Северной Америки с корабля «Мейфлауэр» в 1620 г. Получив два образования – химическое и по математической физике, – Ленгмюр посвятил свою жизнь фундаментальным научным исследованиям.

В основе его первого крупного вклада в науку лежали исследования, проведенные им в ходе подготовки докторской диссертации. Они касались характеристик нитей по их способности гореть в различных газах. Через три года после того, как Ленгмюр начал работать в компании «Дженерал электрик», он оспорил общепринятое среди инженеров-электриков представление о том, что безукоризненная лампа получается благодаря безукоризненному вакууму. Вместо этого он доказал, что если колба электрической лампы наполнена азотом, то лампа светит сильнее и ярче, чем любая другая. Простота и эффективность новой электрической лампы обеспечивала экономию огромного количества энергии. Интерес Ленгмюра к явлениям, связанным с вакуумом, привел его к изобретению в 1916 г. ртутного высоковакуумного насоса. Этот насос был в 100 раз более мощным, чем любой из ранее существовавших, и с его помощью Ленгмюру удалось создать низкое давление, необходимое для изготовления вакуумных трубок, которые применяются в радиотехнике. Приблизительно в это же время Ленгмюр подверг анализу узкую пластинку вольфрама, покрытую оксидом тория, с целью установить ее способность испускать электроны. Он обнаружил, что вольфрамовая нить «ведет себя лучше всего», если она покрыта слоем оксида тория толщиной всего в одну молекулу.

Это открытие заставило Ленгмюра обратиться к изучению **поверхностных явлений** – молекулярной активности, которая наблюдается в тонких покрытиях или на поверхностях. В этом фактически двухмерном мире он изучал адсорбцию и поверхностное напряжение, а также поведение тонких покрытий жидких и твердых тел. Адсорбцию – способность определенных веществ удерживать на своей поверхности молекулы других веществ – исследовали в XIX в. шотландский химик Д. Дьюар и американский физик Д. Гиббс. Однако обобщенная, опирающаяся на результаты экспериментов концепция все еще не была выработана.

Основываясь на имеющихся достижениях в области теории строения атома, Ленгмюр описал химическое поведение поверхностей как поведение отдельных атомов и молекул, которые занимают определенные места, подобно фигурам на шахматной доске. Он также установил, что в явлении адсорбции принимают участие 6 сил: кулоновские силы, дипольные межмолекулярные силы, валентные силы, силы притяжения Вандер-Ваальса, силы отталкивания, вызываемые непроницаемостью заполненных электронных оболочек, и электронное давление, которое уравнивает силы кулоновского взаимодействия. Во время первой мировой войны Ленгмюру пришлось прервать изучение химии поверхностей, так как он разрабатывал механизм обнаружения подводных лодок для военно-морских сил США.

В 1923 г. Ленгмюр приступил к продолжавшемуся в течение девяти лет исследованию свойств электрических разрядов в газах. Ученый ввел термин «плазма» для ионизированного газа, который образовывался, когда в ходе экспериментов применялись чрезвычайно мощные переменные токи. Он также разработал теорию электронной температуры и способ измерения как электронной температуры, так и ионной плотности с помощью специального электрода, называемого теперь щупом Ленгмюра. Контролируемый термоядерный синтез основывается на теориях плазмы, которые были впервые выдвинуты Ленгмюром.

В 1932 г. Ленгмюру была присуждена **Нобелевская премия** по химии «за открытия и исследования в области химии поверхностных явлений». Его вклад в химию поверхностных процессов имел очень большое значение для многих технических областей: в биологии – для изучения сложных вирусов, в химии – для исследования гигантских молекул, в оптике – для изучения передачи света.

Начиная с 1938 г. и до выхода в отставку Ленгмюр посвятил себя изучению мира природы, особенно атмосферы. Во время второй мировой войны Ленгмюр участвовал в создании аппаратуры, обеспечивающей дымовую завесу, которая скрывала войска и корабли от наблюдения противника. Ученый работал также над созданием методов предотвращения оледенения самолетов. После войны Ленгмюр вернулся к интересовавшим его занятиям метеорологией и выступал за создание контроля над погодой, осуществляемого путем рассеивания облаков с помощью сухого льда (твердой углекислоты) и йодида серебра.

Ленгмюр, которого постоянно приглашали выступать в качестве лектора и популяризатора научных знаний, с удовольствием делился своими взглядами на философию науки и взаимоотношение науки и общества. Одной из его наиболее любимых тем была: «Свобода, которая характерна для демократии и необходима для научных открытий». Ленгмюр воспитал двух приемных детей.

Помимо Нобелевской премии, Ленгмюр получил много других наград. Он был членом американской Национальной академии наук и Лондонского королевского общества, президентом Американского химического общества (1929) и Американской ассоциации содействия развитию науки (1941). Ленгмюру были присвоены 15 почет-

ных ученых степеней. Его именем названа гора на Аляске, а также один из колледжей Нью-Йоркского государственного университета в Стони-Брук.

Для определения величины адсорбции на твердом адсорбенте применяется также эмпирическое **уравнение Фрейндлиха**:

$$\Gamma = \frac{x}{m} = K \cdot p^{1/n} ; \text{ или } \Gamma = \frac{x}{M} = K \cdot c^{1/n},$$

где  $K$  и  $1/n$  – эмпирические константы, не имеющие физического смысла;  $p$  и  $c$  – равновесные давление и концентрация адсорбтива.

На практике при больших концентрациях адсорбтива на изотерме адсорбции после участка, соответствующего насыщению поверхности, обычно наблюдается резкое увеличение удельной адсорбции. Это происходит из-за перехода от мономолекулярной к полимолекулярной адсорбции, что и приводит к увеличению удельной адсорбции (рис.6).

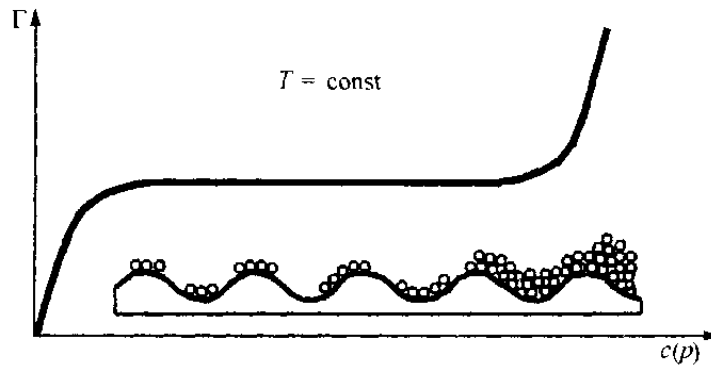


Рис. 6. Переход от мономолекулярной к полимолекулярной адсорбции

Сначала пар адсорбируется в порах и конденсируется в жидкость, заполняя самые тонкие капилляры с образованием вогнутого мениска. Давление насыщенного пара над вогнутым мениском всегда меньше давления пара над плоской поверхностью жидкости, поэтому в капиллярах пар начинает конденсироваться при более низком его давлении, заполняя, прежде всего, наиболее мелкие поры.

Таким образом, капиллярная конденсация является вторичным процессом и происходит за счет сил притяжения молекул пара к поверхности вогнутого мениска жидкости в порах. Капиллярная конденсация происходит достаточно быстро в течение нескольких минут.

Повышение температуры, в соответствии с принципом Ле-Шателье, уменьшает физическую адсорбцию, так как она является экзотермическим процессом ( $\Delta H < 0$ ) (рис.7).

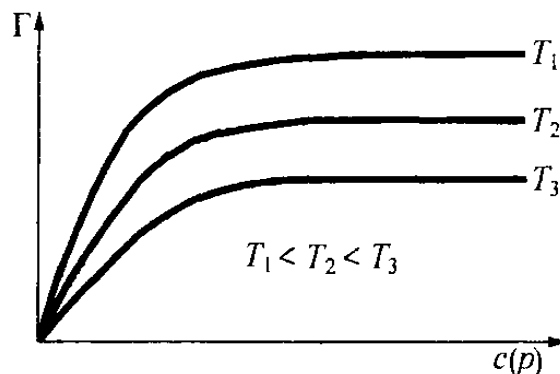


Рис. 7. Влияние температуры на величину адсорбции



**Герберт Макс Фрейндлих** (1880 – 1941) – немецкий физикохимик родился в Берлине. Учился в Мюнхенском и Лейпцигском университетах (доктор философии, 1908). Преподавал в Лейпцигском университете, в 1911-1916 гг. в Высшей технической школе Брауншвейга, с 1916 г. работал в Институте физической химии и электрохимии кайзера Вильгельма в Берлине. С 1923 г.

профессор Берлинского университета, с 1925 г. – Высшей технической школы в Берлине. В 1933 г. эмигрировал в Англию, где преподавал в Университетском колледже в Лондоне. С 1938 г. профессор университета Миннесоты (США).

Основные работы относятся к коллоидной химии. Исследовал (с 1911) коагуляцию и устойчивость коллоидных растворов. Установил (1920-1922) зависимость адсорбции от температуры, подтвердил справедливость эмпирического уравнения изотермы адсорбции, которое вывел в 1888 г. голландский химик И. М. ван Бемелен (т.н. изотерма адсорбции Фрейндлиха). Открыл (1930) коллоидные системы, способные к обратимому гелеобразованию при постоянной температуре и покое. Установил способность твёрдообразных структур обратимо разрушаться (разжижаться) при механическом воздействии и назвал это явление тиксотропией. Использовал эффект тиксотропии в технологии силикатов. Занимался коллоиднохимическими проблемами, связанными с биологией и медициной.

### Адсорбция из растворов

Главное отличие от адсорбции газов – это конкуренция между растворенным веществом и растворителем за возможность адсорбироваться на поверхности твердого адсорбента.



### Молекулярная (неэлектролитов) адсорбция из растворов.

Молекулярная адсорбция зависит от следующих факторов:

- природы адсорбента;
- природы растворителя;
- природы поглощаемого вещества (адсорбтива);
- концентрации вещества в растворе;
- температуры.



Влияние природы адсорбента заключается в том, что гидрофильные адсорбенты хорошо поглощают полярные вещества, а гидрофобные – неполярные.

Адсорбция растворенных веществ твердыми адсорбентами подчиняется общему правилу:

📖 *Чем хуже данный растворитель смачивает поверхность адсорбента и хуже растворяет вещество, тем лучше будет происходить адсорбция растворенного вещества.*

Влияние природы поглощаемого вещества определяется несколькими правилами:

*Во-первых*, правилом - подобное взаимодействует с подобным, которое указывает на необходимость сродства между адсорбируемым веществом и адсорбентом.

*Во-вторых, правилом Н.А. Шилова:*

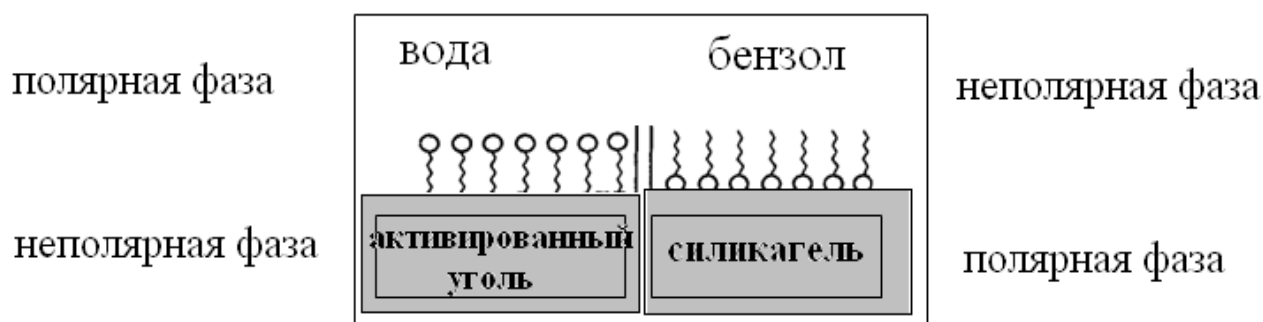
📖 *Чем больше растворимость вещества в данном растворителе, тем хуже оно адсорбируется на поверхности твердого адсорбента.*

Это происходит из-за конкурентного характера молекулярной адсорбции из раствора, где концентрация растворителя всегда значительно больше, чем вещества в растворе. Поэтому из лиофильной системы, прежде всего, будет адсорбироваться растворитель, а не вещество.

*В-третьих, правилом П.А. Ребиндера:*

📖 *На поверхности раздела фаз, прежде всего, адсорбируется те вещества, при адсорбции которых происходит выравнивание полярностей соприкасающихся фаз, причем с увеличением разности полярности фаз адсорбция этих веществ возрастает.*

При наличии в растворе вещества, молекулы которого дифильны, будет происходить их эффективная адсорбция на твердом адсорбенте с четкой ориентацией молекул на границе раздела, выравнивающая полярности фаз.



Полярный фрагмент всегда обращен к полярной (гидрофильной) фазе (вода, силикагель), а неполярный фрагмент – к неполярной (гидрофобной) фазе (бензол, активированный уголь).

Влияние концентрации растворенного вещества на процесс его адсорбции из раствора при постоянной температуре можно описать, используя уравнения Ленгмюра или Фрейндлиха.

Величину адсорбции из растворов экспериментально определяют по изменению концентрации вещества после завершения адсорбции:

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m},$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, моль/г;

$c_0$  – исходная концентрация вещества в растворе, моль/л;

$c$  – равновесная концентрация вещества в растворе, моль/л;

$V$  – объем раствора, из которого производилась адсорбция, л;

$m$  – масса адсорбента, г.

Опыт показывает, что при малых концентрациях происходит адсорбция молекул растворенного вещества, при больших – адсорбция растворителя. На рис. 8 приведена зависимость удельной адсорбции от концентрации растворенного вещества.

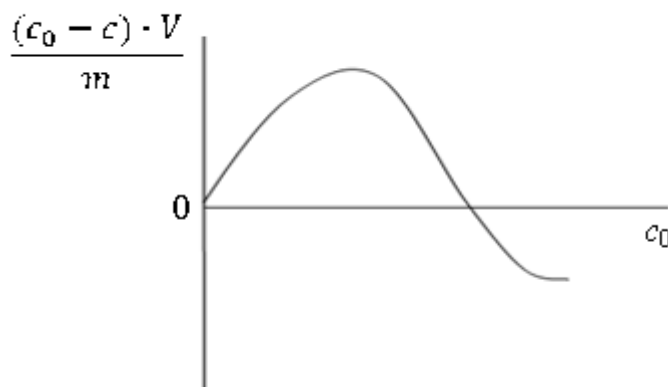


Рис. 8. Зависимость величины адсорбции от исходной концентрации растворенного вещества

Как видно из рисунка, вначале количество адсорбированного вещества увеличивается с ростом его концентрации в растворе, затем начинает преобладать адсорбция молекул растворителя. Происходит конкуренция за активные центры адсорбента между молекулами растворителя и растворенного вещества, которую «выигрывают» молекулы растворителя. В результате удельная адсорбция становится отрицательной, так как растворителя становится меньше и концентрация вещества в растворе увеличивается  $(c_0 - c) < 0$ .

При повышении температуры адсорбируемость веществ из растворов обычно уменьшается. Причинами уменьшения адсорбции являются ослабление взаимодействия между поглощаемым веществом и адсорбентом, а также увеличение растворимости вещества в растворителе.



**Пётр Александрович Ребиндер** (1898-1972) окончил физико-математический факультет МГУ и вместе с А.В. Думанским и И.И. Жуковым П.А. Ребиндер по праву считается основателем отечественной коллоидной химии. Правильнее было бы говорить "коллоидной науки", ибо она и физика, и химия, и даже в большей степени физика, чем химия. Недаром П.А. Ребиндер был доктором как физико-математических, так и химических наук. Естественно, с годами роль П.А. Ребиндера, самого молодого и активного в этой тройке ученых, возрастала, и в послевоенные годы он становится бесспорным и единоличным лидером коллоидной химии в СССР. Но что значит "основатель"? Прежде всего, это формулировка теоретических основ коллоидной химии. П.А. Ребиндер определил коллоидную химию как физико-химию поверхностных явлений и дисперсных систем, и в каждой из этих областей сформулировал основополагающие принципы, разработанные им самим или суммирующие достижения современной науки.

Любимым детищем Петра Александровича была, конечно, физико-химическая механика, велика и его роль в создании физико-химии поверхностно-активных веществ (ПАВ) – области, в равной степени, относящейся к поверхностным явлениям (адсорбция ПАВ) и дисперсным системам (мицеллообразование в растворах ПАВ). П.А. Ребиндер ввел понятие поверхностной активности как основной характеристики ПАВ и сформулировал ее теорию, опираясь на уравнение адсорбции Гиббса. Петр Александрович также разработал один из критериев гидрофильно-липофильного баланса ПАВ.

Петр Александрович Ребиндер был первым, кто попытался воздействовать на работу разрушения твердого тела. Еще в 20-х годах прошлого века он использовал для этой цели поверхностно-активные вещества, которые способны эффективно адсорбироваться на поверхности даже при низкой концентрации в окружающей среде и резко снижать поверхностное натяжение твердых тел. Молекулы данных веществ атакуют межмолекулярные связи в вершине растущей трещины разрушения и, адсорбируясь на свежееобразованных поверхностях, ослабляют их. Подобрав специальные жидкости и введя их на поверхность разрушаемого твердого тела, Ребиндер добился поразительного уменьшения работы разрушения при растяжении. Эффект Ребиндера — универсальное явление, оно наблюдается при разрушении любых твердых тел, в том числе и полимеров.

Пётр Александрович опубликовал более 500 научных трудов. На основе его теоретических разработок были созданы такие новые материалы, как **металлокерамика**, различные виды искусственной кожи, сверхпрочный цемент.

В годы Великой Отечественной войны научная деятельность П.А. Ребиндера была связана с укреплением боеспособности Советской армии. Именно П. А. Ребиндер изобрёл воспламеняющуюся жидкость, позднее названную «коктейлем Молотова», применявшуюся для борьбы с танками противника. Он также руководил группой учёных, разработавших машинную смазку для бронетехники, которая не затвердевала и не густела на морозе.

Сочетание ума и благородной внешности, аристократических манер, высокой культуры речи и поведения, а, с другой стороны, энергия, задор и неизменный оптимизм делали его личность необычайно яркой и привлекательной. Во всех этих областях Петр Александрович успевал многое делать, демонстрируя необычайную работоспособность.

## Адсорбция ионов из растворов

В зависимости от природы адсорбента процессы адсорбции ионов электролитов подразделяются на ионную адсорбцию и ионообменную адсорбцию.

**Ионная адсорбция** заключается в адсорбции ионов из растворов электролитов на поверхности твердых веществ, кристаллическая решетка которых состоит из ионов или полярных молекул, т.е. на полярных адсорбентах. Ионная адсорбция имеет ряд характерных *особенностей*:

1. В результате ионной адсорбции на поверхности адсорбента за счет адсорбции потенциалопределяющих ионов возникает определенный заряд, который притягивает из раствора противоположно заряженные ионы - противоионы, в результате на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой.
2. Скорость ионной адсорбции меньше скорости молекулярной адсорбции, т.к. скорость диффузии сольватированных ионов меньше скорости диффузии молекул и, кроме того, адсорбции иона предшествует еще один процесс - процесс его десольватации.
3. Ионная адсорбция не всегда обратима, т.к. она может сопровождаться хемосорбцией, приводящей, например, к образованию малорастворимого вещества.
4. Наблюдается неравенство адсорбции катионов и анионов, что зависит от природы адсорбента и природы иона (заряд, радиус, степень гидратации). При равенстве заряда лучше адсорбируются ионы с большим радиусом, т.к. они менее сольватированы. По величине адсорбции ионы располагаются в так называемые лиотропные ряды, которые для водных систем выглядят так:


КАТИОНЫ     $\text{NH}_4^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$

АНИОНЫ     $\text{OH}^- > \text{CNS}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$

Многочargedные ионы адсорбируются лучше однозарядных, исключение составляют катионы водорода:

$\text{H}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$

5. Если в растворе электролита имеются такие же ионы как и в составе твердого адсорбента, то ионная адсорбция принимает строго **избирательный характер**, описываемый *правилом Панета-Фаянса-Пескова*:

 *На поверхности кристалла преимущественно будут адсорбироваться те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки адсорбента или изоморфны (сходны) им по строению.*

Так, если кристаллы AgI поместить в раствор KI, то на поверхности кристаллов в первую очередь будут адсорбироваться анионы  $\text{I}^-$ , а в рас-

творе  $\text{AgNO}_3$  – катионы  $\text{Ag}^+$ . Избирательность ионной адсорбции имеет большое значение для очистки кристаллических веществ перекристаллизацией, а также для понимания закономерностей образования коллоидных частиц – мицелл в лиофобных коллоидных растворах.



**Песков Николай Петрович** (1880-1940) родился в Москве в семье земского врача. Способности у юноши были исключительными и разносторонними. Он прекрасно завершил гимназический курс и блестяще сдал вступительные экзамены в Московское высшее техническое училище, решив связать свою судьбу с химией. Но природа не наделила его отменным здоровьем с детства, он плохо переносил контакты с химическими веществами в лабораториях и в 1902 г. вы-

нужден был оставить МВТУ, не закончив его.

Химическое образование Н.П. Песков продолжил в Германии, но слабое здоровье мешало завершить его. Только в 1910 году Н.П. Песков получил от врача разрешение снова заниматься экспериментом в химических лабораториях, и поступил в университет г. Бреслау (ныне Вроцлав). Он блестяще заканчивает его и защищает диссертацию по кинетике химических реакций в органических соединениях. В соответствии с уставами тогдашних немецких университетов, ему присваивается ученая степень доктора философии (за рубежом и поныне все диссертации по естественным наукам защищаются именно на эту степень). В 1913 г. Н.П. Песков становится ассистентом кафедры общей химии Варшавского университета (Польша тогда являлась автономной частью России). Там-то он, в поисках всего нового, и обратил внимание на еще очень юную отрасль науки – учение о коллоидах. В 1914 г. Н.П. Песков переезжает в Москву, где на кафедре общей и физической химии Московского университета получает место ассистента. Там он занимается углубленным изучением литературы по коллоидной химии, ведет лабораторный практикум по общей и физической химии и активно включается в исследовательскую работу.

В 1922-1923 гг. Николай Петрович был деканом Химического факультета ИВПИ, потом – проректором по учебной части, затем снова деканом, а также председателем правления Иваново-Вознесенского отделения ВХО им Д.И. Менделеева, редактором "Известий ИВПИ". Научная работа Н.П. Пескова в ИВПИ явилась одним из самых плодотворных этапов в его жизни. В эти годы он провел многочисленные экспериментальные исследования коллоидных систем, в том числе связанные с решением производственных задач, а также выполнил целый ряд теоретических работ, посвященных рассмотрению и уточнению основных понятий коллоидной химии. В самом начале XX в. он предложил устойчивость дисперсных систем подразделять на два вида: 1) устойчивость к оседанию частиц дисперсной фазы, т.е. к процессу разделения фаз в коллоидной системе, или, в конечном счете, способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды (седиментационная устойчивость) и 2) устойчивость к агрегации (коагуляции) этих частиц (агрегативная устойчивость). В те же годы он сообщил в своих трудах о новых, впервые им открытых, явлениях в коллоидных системах – барофорезе, вынужденном синерезисе в студнях, хемотаксисе. В 1934 г. вышла книга Н.П. Пескова «Физико-химические основы коллоидной науки», выдержавшая 2 издания. В ней с химических и философских позиций были отражены современные представления об объектах коллоидной химии. Основными признаками этих объ-

ектов он считал гетерогенность (многофазность) и дисперсность. С момента появления научных работ Н.П. Пескова о признаках объектов коллоидной химии стала формироваться современная коллоидная химия как наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

Песков Н.П. был прекрасным лектором и умел излагать любые сложные теоретические и практические вопросы языком, понятным для всех, но никогда при этом он не стремился к дешевой популярности, а поэтому никогда не позволял себе упрощенчества.

Американский физикохимик **Казимир Фаянс** (1887 – 1975), поляк по происхождению, родился в Варшаве. Окончил Лейпцигский университет (1907), после чего совершенствовался в университетах в Гейдельбергском (1909), Цюрихском (1910) и Манчестерском (1910) университетах. В 1911–1917 гг. преподавал в Высшей технической школе в Карлсруэ; с 1917 по 1935 гг. – профессор Мюнхенского университета. После эмиграции в США был профессором Мичиганского университета в Анн-Арборе (1936–1957, с 1957 г. – почётный профессор).

Основные исследования посвящены учению о растворах и радиохимии. В области радиохимии Фаянс одновременно с Ф. Содди установил в 1913 г. закон сдвига (иначе – правило смещения) при распаде радиоактивных элементов, открыл радиоактивные изотопы  $^{243\text{m}}\text{Ra}$  ( $\text{UX}_2$ ) и  $^{215}\text{Po}$  ( $\text{AcA}$ ), двойной распад  $^{214}\text{Bi}$  ( $\text{RaC}$ ); совместно с Ф. Панетом сформулировал (1913) правило соосаждения радиоактивных элементов из растворов (правило Панета – Фаянса).

Работы Фаянса в области физической химии посвящены рефрактометрическим исследованиям, изучению связи деформации электронных оболочек с химическими и оптическими свойствами неорганических соединений, адсорбции ионов и красящих веществ на солеобразных соединениях. Развивая учение о гидратации ионов (1920–1930-е), пришёл к выводу о взаимозависимости явлений растворимости, ионизации и комплексообразования в растворах электролитов. Показал, что источником энергии для электролитической диссоциации являются теплоты гидратации отдельных ионов и что растворимость электролита тем больше, чем больше разность теплот гидратации обоих его ионов. Посредством рефрактометрических исследований установил (1927–1931) количество и поведение недиссоциированных молекул и комплексных ионов в растворах сильных электролитов.

Фаянс состоял членом многих научных обществ. Иностранный член-корреспондент АН СССР (с 1924).

**Фридрих Адольф Панет** (1887–1958) – немецкий физикохимик. Родился в Вене. Учился в университетах Мюнхена, Глазго и Вены (доктор философии, 1910). С 1929 г. – профессор университета Кёнигсберга, откуда после прихода к власти нацистов эмигрировал в Англию. В 1933–1938 гг. преподавал в Имперском колледже науки и технологии в Лондоне, в 1939–1953 гг. – в Лондонском университете и в университете в Дареме. В 1943–1945 гг. глава химического отдела Объединённой Британско-Канадской комиссии по атомной энергии в Монреале. С 1953 г. – директор Химического института Макса Планка в Майнце.

Основные работы относятся к радиохимии и неорганической химии. Совместно с Д. Хевеши предложил (1913) метод радиоактивных индикаторов (метод меченых атомов). Совместно с К. Фаянсом сформулировал (1913) правило соосаждения радиоактивных элементов из растворов (правило Панета – Фа-

янса). Синтезировал и охарактеризовал (1918-1920) новые гидриды металлов (висмута, свинца, олова, полония).

Получил и идентифицировал (1929) свободные метильные радикалы из тетраметилсвинца. Описал (1935) свойства свободного радикала бензила. Разрабатывал (1917-1929) прецизионный метод определения следовых количеств геллия. В результате этих исследований ему впервые удалось установить абсолютный возраст метеоритов и горных пород. Изучением метеоритов Панет занимался до конца своей жизни.

Работы Панета вызвали революционные изменения в представлениях о природе химической связи и о роли химии среди других наук.

### Ионообменная адсорбция

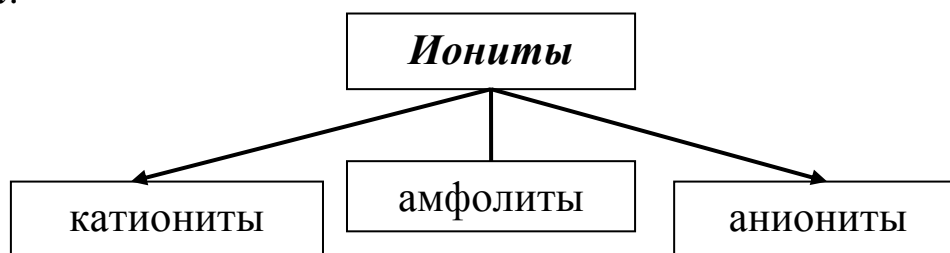
Ионообменная адсорбция протекает только на тех адсорбентах, которые способны диссоциировать с поверхности, посылая в раствор катионы или анионы и образуя двойной электрический слой без участия ионов растворенного электролита.

*Процесс эквивалентного обмена собственных ионов адсорбента, образующих в растворе двойной электрический слой, на другие ионы того же знака, находящиеся в растворе, называется **ионообменной адсорбцией**.*

#### **Особенности ионообменной адсорбции:**

1. Специфичность, т.е. данный адсорбент способен к обмену только определенных ионов;
2. Может быть необратимой;
3. Протекает более медленнее, чем молекулярная;
4. Может изменяться рН среды при обмене и обмене ионов  $H^+$  или  $OH^-$ .

Адсорбенты, способные к обмену ионов с раствором, называют **ионитами**.

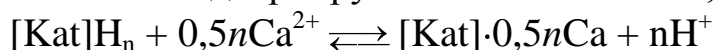


**Катиониты** - представляют собой нерастворимые многоосновные кислоты, способные к обмену катионов.

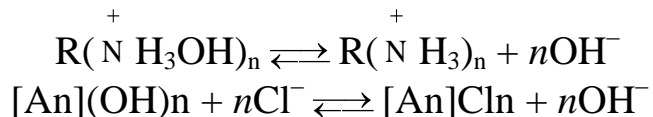
В них катион водорода при адсорбции замещается на катионы металла  $R(COOH)_n \rightleftharpoons R(COO^-)_n + nH^+$ ; или  $R(SO_3H)_n \rightleftharpoons R(SO_3^-)_n + nH^+$ .

Катиониты широко применяются для уменьшения жесткости воды путем связывания катионов кальция и магния, содержащихся в природных водах. Перед применением катионит промывают кислотой, переводя их в

H<sup>+</sup>-форму и только после этого медленно пропускают очищаемую водную систему, из которой катионит адсорбирует катионы металла, например,



**Аниониты** - представляют собой нерастворимые многоатомные основания, способные к обмену анионов



Перед применением аниониты промывают щелочью, переводя их в OH<sup>-</sup> – форму, и после этого используют для очистки водных систем от анионов.

**Амфолиты** - иониты, у которых активная группа в зависимости от pH раствора может вести себя как кислотная или как основная.

### **Основные физико-химические характеристики ионитов**

К основным характеристикам ионитов относятся: обменная емкость, кислотно-основные свойства, химическая стойкость, набухаемость.

**Обменная емкость** ионитов определяется числом функциональных групп в ионите, приходящихся на единицу массы сухой смолы. Обменную емкость ионитов выражают в ммоль/г извлекаемых из раствора ионов в расчете на 1 г сухого ионита. Обменная емкость современных ионитов составляет 3-10 ммоль/г. Обменная емкость зависит от характера функциональных групп ионита, природы обменивающихся ионов, концентрации вещества в растворе и его pH.

После насыщения ионита его регенерируют. Для этого катиониты обрабатывают кислотой, а аниониты - растворами щелочей.

Другая важная характеристика ионитов **их кислотно-основные свойства**. По кислотно-основным свойствам **иониты делят** на следующие группы:

1. **Сильнокислотные катиониты**, содержащие сильнодиссоциирующие кислотные группы, например, –SO<sub>3</sub>H. Эти катиониты способны к обмену ионов в кислой, нейтральной и щелочной средах (КУ-1, КУ-2, дау-экс-50, амберлит IR-120 и др.).

2. **Слабокислотные катиониты**, содержащие слабодиссоциирующие кислотные группы (–COOH, –OH), способны обменивать ионы при pH > 7 (КБ-2, КБ-4 и др.).

3. **Сильноосновные аниониты**, содержащие четвертичные аммониевые или пиридиновые группы, способны к обмену ионов в кислой, щелочной и нейтральной средах (АВ-17, АВ-18, амберлит IRA-400, IRA-410 и др.).

4. **Слабоосновные аниониты**, содержащие основные группы –NH<sub>2</sub>, >NH<sub>3</sub>, ≡N. Обмен ионов на таких анионитах происходит при pH < 7 (АН-23, АН-2Ф и др.).



**Химическая стойкость** ионитов - это устойчивость к действию кислот, щелочей, окислителей, разрушающих структуру ионита. Химическая стойкость оценивается по потере обменной емкости ионитом после проведения определенного числа циклов адсорбции-десорбции.

**Набухаемость** ионитов играет важную роль в ионном обмене. От нее зависят такие факторы, как доступность ионогенных групп и скорость установления ионообменного равновесия. Набухаемость ионитов определяется по массе или объему жидкости, поглощенной ионитом в течение 2–4-х часов.

Ионообменная адсорбция имеет равновесный характер, поэтому катиониты и аниониты можно использовать неоднократно после регенерации их первоначальных свойств.

#### 4. Хроматография

Хроматография – физико-химический метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на повторяющихся процессах сорбции и десорбции разделяемых веществ между подвижной и неподвижной фазами.



**Михаил Семёнович Цвет** (1872—1919) — русский ботаник-физиолог и биохимик растений. Создал хроматографический метод. Исследовал пигменты листьев растений, получил в чистом виде хлорофиллы *a*, *b* и *c* и ряд изомеров ксантофилла. Открытие Цвета получило широкое признание, и активно применялось с начала 1930-х годов при разделении и идентификации различных пигментов, витаминов, ферментов, гормонов и др. органических и неорганических соединений. Оно послужило основой для создания ряда новых направлений хроматографии. Для физиологии растений существенны выводы Цвета о природе хлоропластов, состоянии хлорофилла в растении, механизме фотосинтеза и др.

Сущность хроматографии заключается в том, что через слой адсорбента, являющегося неподвижной фазой, пропускают поток элюента — жидкость или газ (подвижная фаза), содержащего разделяемую смесь. Так как различные вещества на одном и том же адсорбенте адсорбируются в разной степени, то при адсорбционном равновесии они разное время будут находиться на поверхности адсорбента. Вещество, имеющее большее сродство к адсорбенту, будет адсорбироваться первым, и будет дольше удерживаться на поверхности адсорбента. Вещество, имеющее слабое сродство к адсорбенту, будет адсорбироваться последним и слабо удерживаться на его поверхности. В результате этого смесь разделяется на зоны, каждая из которых преимущественно содержит чистое вещество. При продолжительном пропускания элюента зоны движутся по слою адсорбента вследствие непрерывно повторяющихся актов адсорбции-десорбции и выходят с потоками элюента в определенной последовательности; первыми - слабо сорбирующиеся; последними - сильно сорбирующиеся. На

выходе с адсорбента концентрацию компонента определяют с помощью различных физико-химических методов.

Хроматографические методы *классифицируют* по следующим признакам:

- природа подвижной и неподвижной фаз;
- механизм процесса разделения;
- техника выполнения.

В зависимости от **агрегатного состояния подвижной фазы** различают:



В газовой хроматографии подвижной фазой является газ, а неподвижной - твердое тело или жидкость. В соответствии с этим газовую хроматографию делят на газо-адсорбционную с твердым адсорбентом и газо-жидкостную. Жидкостную хроматографию делят на жидкостно-адсорбционную (неподвижная фаза-твердый адсорбент) и жидкостно-жидкостную. Жидкостная неподвижная фаза в газо-жидкостной и жидкостно-жидкостной хроматографии может быть образована путем закрепления жидкости в порах твердого инертного носителя.

**По механизму процесса разделения** различают следующие виды хроматографии: адсорбционная, распределительная, ионнообменная, молекулярноситовая (гель-хроматография), хемосорбционная.

В зависимости от **типа химической реакции** в хемосорбционной хроматографии выделяют разновидности: осадочная, редокс-хроматография, лигандообменная хроматография, биоспецифическая (аффинная) хроматография. В этих случаях разделение основано на различиях в константах равновесия соответствующих процессов: осаждения, окислительно-восстановительных, комплексообразования, образования комплекса субстрат-фермент.

**По технике выполнения** различают:



Плоскостная в свою очередь включает бумажную и тонкослойную хроматографию. Наиболее широко используется колоночная хроматография, в процессе которой разделение веществ происходит в узкой и длинной хроматографической колонке, заполненной адсорбентом. В бумажной хроматографии в качестве адсорбента используют специальную однород-

ную бумагу, а в тонкослойной хроматографии применяют тонкие слои адсорбентов, нанесенные на пластинки из инертных материалов.

Наиболее широкое применение в медико-биологических исследованиях находят: бумажная, тонкослойная, ионообменная хроматография, гель-хроматография и аффинная хроматография.

**Бумажная хроматография** основана на различии в скорости перемещения компонентов анализируемой смеси по бумаге в потоке растворителя. В бумажной хроматографии используют специальную бумагу, которая содержит только целлюлозные волокна. Она может служить неподвижной фазой или носителем неподвижной фазы.

В распределительной бумажной хроматографии неподвижная фаза – адсорбированная бумагой вода, а подвижная фаза – органический растворитель. Скорость перемещения компонентов смеси зависит от коэффициентов их распределения между фазами.

В адсорбционной бумажной хроматографии разделение компонентов смеси происходит благодаря различию в их сорбируемости адсорбентом – бумагой. В качестве подвижной фазы используются смеси органических растворителей с водой.

В ионообменной бумажной хроматографии используют бумагу, пропитанную ионообменной смолой. Скорость перемещения компонентов смеси в этом случае зависит от констант ионного обмена.

Осадочная бумажная хроматография осуществляется на бумаге, пропитанной раствором реагента-осадителя, образующего с разделяемыми веществами малорастворимые соединения. Скорость движения компонентов определяется константами растворимости этих соединений.

В лигандообменной бумажной хроматографии бумагу предварительно обрабатывают растворами ионов металлов, например  $\text{Ca}^{2+}$ , при разделении аминов и аминокислот. При этом компоненты перемещаются в зависимости от констант устойчивости их комплексных соединений с ионами металлов.

С помощью бумажной хроматографии можно разделять и анализировать практически все классы химических соединений, в том числе аминокислоты, сахара, стероиды, витамины, антибиотики.

**Тонкослойная хроматография (ТСХ)** основана на различии в скорости перемещения компонентов анализируемой смеси вдоль тонкого слоя сорбента в потоке растворителя.

Тонкий слой сорбента в ТСХ может выполнять функцию адсорбента, ионита, носителя жидкой фазы.

Адсорбционная ТСХ основана на сорбции растворенного вещества поверхностью сорбента.

Распределительная ТСХ основана на распределении вещества между двумя несмешивающимися жидкостями, в которых оно растворяется. При

этом одна из жидкостей удерживается твердым носителем.

Ионообменная ТСХ основана на образовании ионных соединений между растворенными веществами и заряженными группами сорбента.

Выбор сорбента и элюента в ТСХ зависит от вида хроматографии. В адсорбционной ТСХ в качестве сорбентов применяют силикагели, оксид алюминия, целлюлозу, которые наносят тонким слоем на стеклянную пластинку или алюминиевую фольгу. Некоторые фирмы выпускают готовые пластинки с адсорбентом.

В распределительной ТСХ применяют двухфазную систему, в которой разделяемые вещества обладают необходимым коэффициентом распределения.

Для анализа методом ионообменной ТСХ используют специальные сорта ионообменной целлюлозы, а также иониты на основе сефадексов - сшитых декстранов. Они обладают свойствами молекулярных сит.

Метод ТСХ позволяет разделять смеси аминокислот, белков, нуклеотидов, липидов, смеси моно- и олигосахаридов. В настоящее время ТСХ занимает одно из ведущих мест среди методов разделения биологических веществ.

**Ионообменная хроматография** основана на различной способности разделяемых ионов к ионному обмену с фиксированными ионами сорбента, образующимися в результате диссоциации ионогенных групп сорбента.

Для разделения катионов используют катиониты, анионов – аниониты. Элюентом в первом случае служит раствор кислоты, во втором – раствор щелочи.

Ионообменная хроматография применяется для разделения катионов и анионов, аминов, аминокислот. Высокоэффективная ионнообменная хроматография смесей нуклеотидов, нуклеозидов, пуриновых и пиримидиновых оснований и их метаболитов в биологических жидкостях (плазма крови, моча, лимфа) используется для диагностики заболеваний. Белки и нуклеиновые кислоты разделяют с помощью ионнообменной хроматографии на гидрофильных высокопроницаемых ионитах на основе целлюлозы, декстранов, синтетических полимеров, широкопористых силикагелей.

**Молекулярно-ситовая (гель-хроматография)** (ситовая хроматография). В отличие от распределительной хроматографии в гель-хроматографии подвижной и неподвижной фазами служит одна и та же жидкость-растворитель. Та часть жидкости, которая протекает вдоль слоя твердого носителя - зёрен геля, выполняет функцию подвижной фазы и переносит компоненты смеси вдоль колонки. Другая часть этой же жидкости проникает в поры зёрен геля и выполняет функцию неподвижной фазы.

Разделение смеси веществ в гель-хроматографии (рис. 9) происходит, если размеры молекул этих веществ различны. При фильтровании

раствора смеси веществ более мелкие молекулы, проникая в поры геля, задерживаются в растворителе, содержащемся в порах, и движутся вдоль слоя геля медленнее, чем крупные молекулы, не способные проникать в поры.

В хроматографии применяют широкий ассортимент гелей: это декстрановые гели (сефадекс), полиакриламидные гели, оксиалкилметакрилатные гели, гели агарозы (полисахариды из агар-агара).

Основное применение гель-хроматографии в биохимии - разделение смесей высокомолекулярных веществ в зависимости от размеров и молярной массы веществ. С помощью этого метода выделяют и очищают белки, нуклеиновые кислоты, клетки (эритроциты, лимфоциты).

#### Молекулы разделяемой смеси

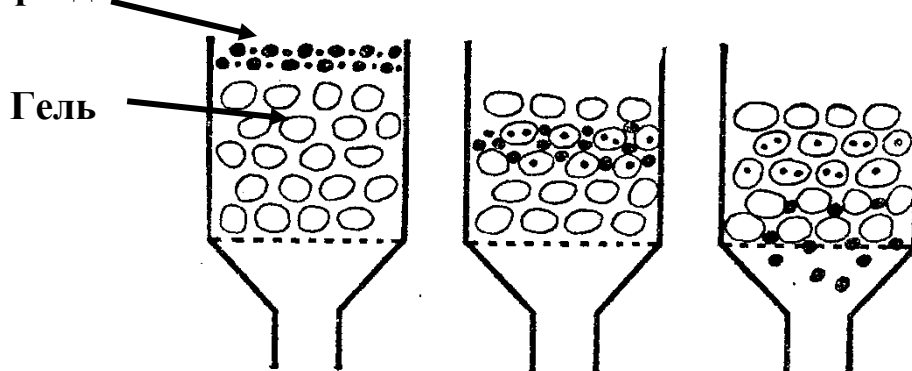


Рис. 9. Схема разделения смеси двух веществ разной молекулярной массы в гелевой хроматографии (от момента ввода смеси до выделения компонентов смеси из колонки)

**Биоспецифическая (аффинная) хроматография** - это метод очистки и разделения белков, основанный на их избирательном взаимодействии с лигандом, ковалентно связанным с инертным носителем.

В качестве лигандов используют соединения, взаимодействие которых с разделяемыми веществами основано на их биологической функции. Например, при разделении ферментов (для чего преимущественно и применяется аффинная хроматография) лигандами служат их субстраты, ингибиторы или коферменты.

Неподвижная фаза в аффинной хроматографии представляет собой специально получаемый сорбент, построенный по схеме: носитель – соединяющее звено («ножка») – специфический лиганд. Носителем служит сефаропродукты агарозы, макропористые неорганические носители (кремнезем, стекло) и органические полимеры. Если лиганд присоединяется непосредственно к носителю, эффективность взаимодействия с ферментом снижается вследствие пространственных затруднений. «Ножка» устраняет стерические препятствия, отделяя лиганд от носителя. В качестве «ножки» используют ди- и полиамины, пептиды, олигосахариды. Лигандами служат субстраты, например, крахмал или гликоген при разделе-

нии амилаз.

Помимо ферментов методом аффинной хроматографии можно выделять также токсины, рецепторы, ингибиторы, транспортные белки и другие, биологически активные вещества.

## 5. Биологические поверхностно-активные вещества

В живых организмах поверхностно-активные вещества, обладая дифильными свойствами, играют исключительно важную роль, так как позволяют совместить гидрофильные и гидрофобные системы, то есть то, что принято считать несовместимым.

Гидрофильные свойства природных ПАВ в основном определяются сильнополярными группами, ионизирующимися в водной среде при  $pH = 5-8$ . К ним относятся карбоксильная, фосфатная и сульфогруппы.

В качестве полярного фрагмента природа широко использует углеводные производные: D-галактозу, инозитол и различные олигосахариды, которые в условиях организма являются неиногенными группами и имеют большое сродство к водным системам.

Гидрофобные свойства природных ПАВ обеспечиваются в основном углеводородными радикалами, содержащими число атомов углерода более 12, чтобы обеспечить достаточную энергию гидрофобного взаимодействия и необходимую в присутствии воды толщину защитного гидрофобного слоя. Обычно это углеводородные радикалы с нечетным числом атомов углерода:  $C_{15}$ ,  $C_{17}$ ,  $C_{23}$ , которые могут быть насыщенными  $-C_{15}H_{31}$ ;  $-C_{17}H_{35}$ ;  $-C_{23}H_{47}$  и ненасыщенными, содержащими одну двойную связь:  $-C_{15}H_{29}$ ;  $-C_{17}H_{33}$ , две двойные связи  $-C_{17}H_{31}$  и три двойные связи  $-C_{17}H_{29}$ .

Природные соединения, содержащие такие углеводородные радикалы, называются липидами - это жиры, фосфолипиды, гликолипиды и липопотеины. Для этих соединений характерна подвижность углеводородной цепи, т.е. отсутствие жесткой пространственной структуры. Кроме липидов поставщиком гидрофобных свойств является стероидный радикал, который содержит жесткую пространственную структуру из четырех конденсированных колец, что повышает эффективность этого гидрофобного фрагмента в дифильных молекулах (рис. 10).

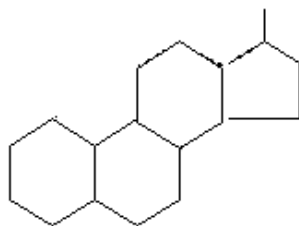



Рис. 10. Структура стероидного радикала

К природным ПАВ прежде всего следует отнести соли высших жир-

ных кислот, которые называются мылами. Натриевые и калиевые соли высших жирных кислот проявляют сильные гидрофильные свойства, растворимы в воде и способствуют стабилизации в ней неполярных веществ. Соли высших жирных кислот с двух- и трехвалентными металлами нерастворимы в воде, так как у них преобладают гидрофобные свойства, поэтому они лучше растворимы в жирах и стабилизируют полярные вещества в гидрофобной среде.

Сильные поверхностно-активные свойства проявляют различные фосфолипиды, которые содержат два углеводородных радикала и поэтому их изображают . Именно фосфолипиды, составляющие основу биологических мембран, обладают одновременно и гидрофильными и гидрофобными свойствами.

Кроме фосфолипидов в состав биологических мембран входят гликолипиды, холестерин, а также белки.

Применение термодинамического принципа минимума свободной энергии к модели, описывающей статическую структуру биологических мембран, требует выполнения двух следующих условий:

1) белки и липиды должны быть так расположены в мембране, чтобы максимально возможное число полярных групп находилось в контакте с водой и другими полярными группами;

2) неполярные УВ-цепи липидов и аминокислотные остатки белков должны быть расположены так, чтобы максимально устранялся их контакт с водой.

В 1935 году Даниэлли и Даусон предложили модель мембраны, которая на протяжении нескольких десятилетий составляла основу для понимания структуры биологических мембран (рис. 11). Согласно этой модели внутреннюю часть мембраны представляет двойной липидный слой, который с обеих сторон покрыт белками, связанными с полярными концами липидов при помощи электростатических взаимодействий. Однако эта модель не объясняла проницаемости биологических мембран.

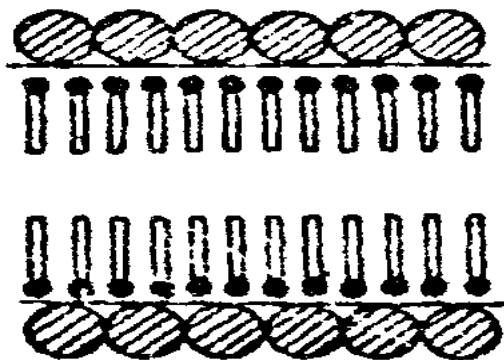


Рис. 11. Структура биологических мембран

В основе современных представлений лежит жидкокристаллическая (мозаичная) концепция, выдвинутая С. Сингером и Дж.Никольсеном в 1972 г. и усовершенствованная С. Сингером в 1981 г. Согласно этим представлениям липидный бислой является жидкой структурой, обладающей значительной подвижностью, что придает мембране в целом значительную динамичность. Глобулы белков погружены в липидный бислой, причем некоторые из них пронизывают пространство мембраны насквозь (рис.12). Чередующиеся участки белков и липидов и дают «мозаичную» картину мембраны. Вследствие жидко-кристаллического состояния для биомембран характерна способность и сохранять устойчивость, и сливаться друг с другом, и изменять свойства под действием направленных полей. Благодаря динамичной структуре биомембраны осуществляют транспорт веществ как пассивный (по градиенту концентрации), так и активный (против градиента концентрации).

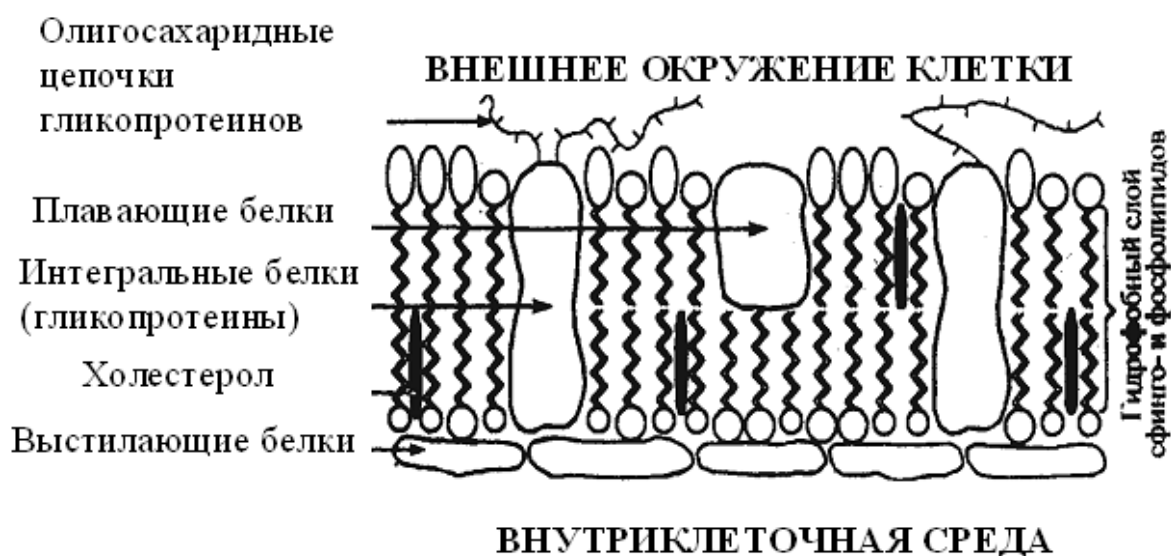


Рис. 12. Строение мембраны

Вырабатываемая печенью желчь содержит стероидные производные, среди которых поверхностно-активными веществами являются желчные кислоты. Их соли являются мощными эмульгаторами жиров и жирорастворимых компонентов пищи, что обеспечивает эффективную переработку этих гидрофобных веществ в водных условиях.

Таким образом, природные ПАВ в организме выполняют функции стабилизаторов, эмульгаторов, и являются основными компонентами биологических мембран. ПАВ благодаря своим дифильным свойствам совмещают в живых организмах по существу несовместимые гидрофильные и гидрофобные системы. Именно с помощью ПАВ в живых организмах обеспечивается гидрофильно-липофильный баланс. При определенных повышенных концентрациях ПАВ их растворы становятся коллоидными, т.к. молекулы ПАВ объединяются в мицеллы.

Ряд липидов образует комплексы со специфическими белками, эти



комплексы называют липопротеинами, которые находятся в плазме крови. Молекулы липидов и полипептидов в липопротеинах прочно связаны друг с другом межмолекулярными взаимодействиями, хотя не образуют ковалентных связей. Липопротеины представляют собой крупные ассоциаты-мицеллы из фосфолипидов и белков, имеющих снаружи гидрофильную оболочку, а внутри гидрофобную среду, в которой растворимы жиры и эфиры холестерина. Наличие внешней гидрофильной оболочки в липопротеинах делает эти богатые липидами ассоциаты лиофильными, растворимыми в воде и хорошо приспособленными для транспорта жиров из тонкого кишечника в жировые депо и в различные ткани. Повышенное содержание липидов в липопротеинах является важным фактором возникновения атеросклероза – заболевания, протекающего с образованием обильных отложений кальциевых солей холестерина на внутренней поверхности кровеносных сосудов. Ограничение кровотока через суженные сосуды мозга или сердца при атеросклерозе может приводить к инсульту или инфаркту миокарда.

## 6. Медико-биологическое значение адсорбции

Адсорбция газов и паров сопровождает многие природные процессы. Питание растений диоксидом углерода из воздуха связано с предварительной и обязательной стадией адсорбции газа на листьях. Дыхание животных и человека, заключающееся в поглощении из воздуха кислорода и выделении диоксида углерода и водяных паров, протекает в результате предварительной адсорбции кислорода на поверхности легких.

Процесс адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах широко используется для очистки воздуха от отравляющих веществ с помощью противогаза, который впервые предложил Н.Д. Зелинский.

С использованием твердых адсорбентов осуществляется регенерация воздуха в замкнутых помещениях (подводные лодки, космические корабли и др).



**Зелинский Николай Дмитриевич** (1861 —1953), российский химик-органик, автор фундаментальных открытий в области синтеза углеводородов, органического катализа, каталитического крекинга нефти, гидролиза белков и противохимической защиты.

Зелинский родился в дворянской семье. Интерес к химии появился у него очень рано, в 10 лет он уже проводил химические опыты. Переломным моментом в выборе жизненного пути было знакомство Зелинского с И. М. Сеченовым, который в середине 1870-х годов читал публичные лекции в Большой химической аудитории Новороссийского (Одесского) университета. В 1880 Зелинский поступил на естественно-историческое отделение физико-математического факультета Новороссийского университета. В стенах этого университета работали крупнейшие российские ученые: И. М. Сеченов, И. И. Мечников, Н. Н. Соколов, Н. А.

Умов, П. Г. Меликишвили, А. О. Ковалевский, А. А. Вериги и др. С первого курса Зелинский решил посвятить себя органической химии. Под руководством профессора П. Г. Меликишвили он выполнил свою первую научную работу, которая была опубликована в мае 1884 в «Журнале физико-химического общества». В 1884 Зелинский окончил университет и был оставлен на кафедре химии.

В годы первой мировой войны ученый активно проводил исследования в области каталитического крекинга и пиролиза нефти, которые способствовали заметно-му повышению выхода толуола – сырья для получения тринитротолуола (тротила, тола). Это исследование имело первостепенное значение для оборонной промышленности. Зелинский впервые предложил в качестве катализаторов для дегидрогенизации углеводородов нефти использовать доступные алюмосиликаты и окисные катализаторы, которые используются и в наше время. В Петербурге Зелинский разработал средство защиты от боевых отравляющих веществ – **угольный противогаз**.

22 апреля 1915 в районе Ипра на стыке французского и британского фронтов немцы осуществили первую газобалонную химическую атаку. В результате из 12 тысяч солдат в живых осталось только 2 тысячи. 31 мая подобную атаку повторили на русско-германском фронте под Варшавой. Потери среди солдат были огромны. Зелинский поставил задачу отыскать надежное средство защиты от отравляющих газов. Понимая, что для универсального противогаза нужен универсальный поглотитель, для которого был бы совершенно безразличен характер газа, Зелинский пришел к идее использовать обыкновенный древесный уголь. Он вместе с В. С. Садиковым разработал способ активирования угля путем прокаливания, что значительно увеличило его поглотительную способность. В конце 1915 инженер Э. Л. Куммант предложил использовать в конструкции противогаза резиновый шлем. К середине 1916 было налажено массовое производство противогазов Зелинского-Кумманта. Всего за годы первой мировой войны в действующую армию было направлено более 11 миллионов противогазов, что спасло жизнь миллионам русских солдат.

За огромный вклад в развитие химической науки Зелинский был избран почетным членом Московского общества испытателей природы (1921), награжден Государственными премиями СССР. В 1945 Зелинский был удостоен звания Героя Социалистического Труда. Его именем назван Институт органической химии в Москве.

Твердые адсорбенты широко используются для осушки газов и регенерации летучих органических растворителей, применяемых в различных технологических процессах. Газовая хроматография на основе твердых адсорбентов широко используется для качественного и количественного определения веществ в атмосферном воздухе и воздухе рабочей зоны.

Ионообменная адсорбция используется в медико-санитарной практике для очистки воды, для консервирования крови (удаление катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ), беззондовой диагностики кислотности желудочного сока, для дезинтоксикации организма при различных отравлениях. Ткани растений и животных обладают ионообменными свойствами. Катионообменные свойства биосубстратов определяются наличием карбоксильных и фосфатных групп, а анионообменные - аминок группами белков.

С поверхностной активностью целого ряда веществ связана их фи-

зиологическая и фармакологическая активность. Именно адсорбция биологически активных веществ на границе раздела клеток и внутриклеточных поверхностях обуславливает течение процессов обмена веществ, основной механизм работы иммунной системы, ферментативного катализа и фармакологическое действие некоторых лекарственных веществ, например, анестетиков и анальгетиков. Одной из теорий установлено, что анестезирующий эффект зависит от количества адсорбированных рецепторами клеток молекул анестетиков, что, в свою очередь, зависит от их поверхностной активности. По данным о понижении поверхностного натяжения модельного раствора, содержащего тот или иной лекарственный препарат, возможно прогнозирование анестезирующего действия.

В порядке возрастания поверхностной активности лекарственные препараты располагают в ряды:

- **анестетики** – новокаин, кокаин, совакаин, оксикаин;
- **наркотические анальгетики** – лидол, морфин, промедол, эстоцин.

Коэффициент корреляции между фармакологическим действием и поверхностной активностью близок к единице.

В соответствии с теорией П. Полинга, А. В. Николаева, И. И. Яковлева некоторые вещества (диэтиловый эфир, хлороформ, фторотан, закись азота), попадая в клетки головного мозга, гидратируются за счет молекул воды из гидратных оболочек белков клеточных мембран, уменьшая их гидрофильность. При этом нарушается ионная проводимость мембраны, что приводит к потере чувствительности клеток мозга к нервным импульсам от болевых точек, т.е. к обезболиванию.

Поверхностно-активные вещества в ряде случаев добавляются в лекарственные препараты для улучшения всасывания лекарственных веществ. Например, препарат "Конферон" содержит в капсулах сульфат железа(II) и диоктилсульфосукцинат натрия – ПАВ, способствующий всасыванию ионов железа и повышению их терапевтической активности.

Поверхностно-активные вещества применяются в медицине в качестве бактерицидных и дезинфицирующих средств (например, препараты для обработки операционного поля и рук медперсонала: церигель, дегмид, хлоргексидин, роккал).

Моделирование естественных механизмов детоксикации в различных сорбционных устройствах с использованием углеродных сорбентов, иммуносорбентов, ионообменных смол, применяется для **гемосорбции и лимфосорбции**. Она используется для удаления из крови и лимфы различных токсических веществ, вирусов, бактерий.

При контакте крови с гемосорбентом наблюдается конкуренция за активные центры между веществами, подлежащими удалению, и веществами, наличие которых обеспечивает жизненно необходимые функции. Использование неспецифичных сорбентов делает процедуру гемосорбции

практически неуправляемой, так как при этом удаляются и токсиканты, и вещества, находящиеся в плазме в норме. Прогресс в этом методе лечения в настоящее время связан с созданием высокоспецифичных сорбентов на конкретные метаболиты, ионы, токсины.

Другой важной проблемой гемосорбции является создание сорбентов, совместимых с кровью (гемосовместимых сорбентов). Контакт гемосорбентов с кровью составляет примерно 4–5 часов; этого времени достаточно, чтобы при использовании гемонесовместимых сорбентов началось разрушение эритроцитов, лейкоцитов, образование тромбов. Получение совместимых с кровью сорбентов (табл. 2) основано на модификации чужеродной для организма поверхности белками и антикоагулянтами. Фиксирование модификаторов осуществляется таким образом, чтобы максимально сохранялось количество их активных поверхностных групп. В некоторых случаях для получения гемосовместимых сорбентов используется заключение гранул сорбента в капсулы, изготовленные из синтетических или природных биологически совместимых материалов: альбуминов, нитроацетилцеллюлозы и др.

Таблица 2

**Типы сорбентов, использующихся для удаления различных веществ**

<b>Вещество</b>	<b>Сорбент</b>
Фенол, гепарин	Аниониты с четвертичными аммониевыми и фосфониевыми основаниями
Билирубин	Активные угли
Ионы калия	Катиониты, алюмосиликаты, цирконийсиликаты
Ионы аммония	Фосфорнокислые катиониты
Креатинин	Алюмосиликаты, модифицированные солями никеля, меди, цинка, кобальта
Холестерин	Углеродные сорбенты, макропористые аниониты, биоспецифические сорбенты.

При аллергических состояниях возникает необходимость удаления из кровяного русла антител, вызывающих неадекватную реакцию организма на некоторые вещества. Для этого используется активированный уголь с фиксированным антигеном. Получены сорбенты с фиксированными антигенами домашней пыли, травы тимopheевки – наиболее распространенными аллергенами. Антительные иммуносорбенты используются для селективного извлечения микробных токсинов.

Силикатная матрица с введенными в ее структуру amino- или карбоксильными группами, модифицированная при pH 3,5–4,5 протеином А, показывает высокую сорбционную активность при удалении из плазмы крови иммуноглобулина-Г больных СПИДом.

Уравнение  $\Gamma = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m}$  используется в медицине для оценки степени селективности извлечения тех или иных соединений из биологических жидкостей. Величина адсорбции, например, холестерина на лучших гемосорбентах составляет 0,4–1,2 мкмоль/г.

Близким к гемосорбции является метод лимфосорбции. Следует иметь в виду, что на любых объектах, приходящих в соприкосновение с биологическими жидкостями организма, возникают адсорбционные слои белков или других ПАВ. Отрицательные последствия таких устанавливающихся равновесий возможны при использовании недостаточно биологически совместимых материалов, из которых изготавливаются протезы, контактные линзы, детали аппаратов искусственного кровообращения и т.д.

**Энтеросорбция** – метод, основанный на связывании и выведении из желудочно-кишечного тракта с лечебной или профилактической целью эндогенных и экзогенных веществ с помощью различных сорбентов.

Энтеросорбция базируется на известном в физиологии пищеварения феномене поддержания постоянства среды кишечника, суть которого заключается в том, что независимо от характера потребляемой пищи состав химуса сохраняется более или менее постоянным. Это постоянство обеспечивается всасыванием в кровь и лимфу и выделением в просвет кишки различных ингредиентов (воды, электролитов, углеводов, жиров и др.). В рециркуляции компонентов крови и химуса участвуют железы желудочно-кишечного тракта, печень, желчевыводящие протоки и поджелудочная железа.

### Основные области применения энтеросорбентов

Лечение и профилактика экологически зависимых заболеваний и отравлений	Связывают радионуклиды, тяжелые металлы и др. ксенобиотики, предотвращают их всасывание и прерывают пути циркуляции
Болезни ЖКТ	Блокируют всасывание токсических компонентов химуса, защищают слизистые ЖКТ
Нарушения обмена: дисфункции органов детоксикации и выведения (печень, почки, легкие)	Ускоряют выведение метаболитов, облегчают работу органов детоксикации и выведения
Кишечные инфекции, дисбактериозы	Связывают и выводят из организма микроорганизмы и их токсины

Иммунные и аллергические заболевания	Связывают и выводят из организма аллергены, антигены, медиаторы аллергии
Эндогенные интоксикации, например, лучевая, противоопухолевая терапия.	Связывают и выводят из организма эндотоксины
Физические, химические, механические поражения (лучевая болезнь, ожоги, травмы, синдром длительного раздавливания)	Связывают и выводят из организма продукты катаболизма и вторичные токсины

Основные виды адсорбентов медицинского назначения, применяемые при **энтеросорбции**:

**1. Активированные угли** (рис.13). Углеродные адсорбенты. Для энтеросорбции используют активированный уголь карболен, гранулированные угли СКН-П<sub>1</sub>, СКН-П<sub>2</sub> и СКТ-6А, карбоактин. Из углеродных волокнистых адсорбентов - препарат ваулен. Препараты активированного угля имеют ограниченную сферу применения, так как для достижения клинического эффекта при ряде заболеваний требуются большие дозы, вызывающие нарушение эвакуации кишечного содержимого.

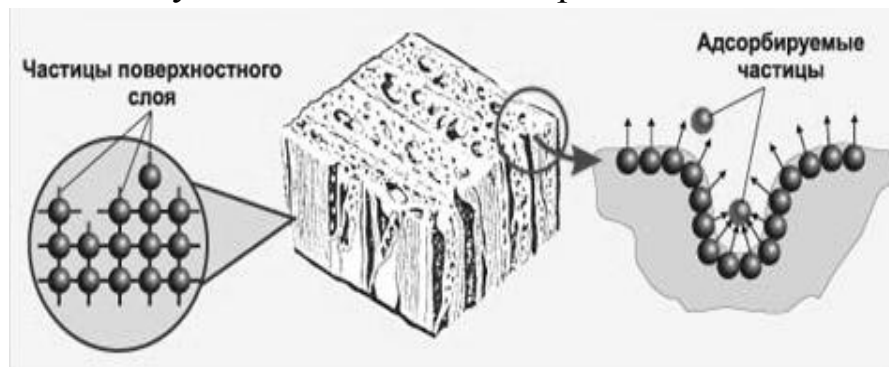


Рис. 13. Тонкопористое строение древесного угля

**2. Медицинский лигнин** (препарат полифепан, состоит на 80% из легнина и на 20% из целлюлозы). Имеет хорошо развитую поверхность. Обеспечивает очень сильную адсорбцию бактерий и различных токсических продуктов в ЖКТ. При этом бактерии не гибнут, а прочно удерживаемые сорбентом в живом состоянии выводятся из организма при опорожнении кишечника.

**3. Энтеросорбенты на основе хитина.** Хитин - биополимер природного происхождения, содержащийся в панцире ракообразных, насекомых и грибах. Это полимер 2-ацетиламино-2-дезоксид-β-D-глюкозы. Деацетилированный продукт хитина хитозан рассматривается в качестве эффективной биологически активной добавки. Изучение биологических свойств хитина и его производных показало эффективность их применения при лечении

гастрита и язвенной болезни желудка. Выявлено интенсивное связывание хитином таких веществ как холестерин, креатинин, мочеви́на, серотонин, гистамин.

**4. Энтеросорбенты на основе поливинилпирролидона** в виде препаратов энтеродеза и энтеросорба успешно были применены при лечении острого панкреатита, острой почечно-печеночной недостаточности, инфекционном гепатите.

**5. Ионообменные материалы.** В настоящее время используются иониты на калий (кайексилат), применяемые при почечной недостаточности, на кальций (производные целлюлозы) - при лечении почечнокаменной болезни, на желчные кислоты (холестирамин) - при атеросклерозе или желчнокаменной болезни. Отмечается эффективность использования анионитов для сорбции пепсина. Неорганические иониты: каолин - белая глина, обладает обволакивающим и адсорбционными действиями, назначается при заболеваниях ЖКТ и интоксикациях; гидроксид алюминия входит в качестве основного компонента в состав препарата алмагель, снижает pH желудочного сока и сорбирует гидролитические ферменты.

Группу ионообменных смол составляют высокомолекулярные соединения, имеющие молекулярный скелет с активными группами, обеспечивающими обмен ионов. Смолы-аниониты принимают на себя отрицательно заряженные ионы и эффективно снижают pH желудочного сока, сорбируют пепсин, экзотоксины и бактериальные эндотоксины. Смолы-катиониты эффективны для удаления избытка ионов натрия, калия, кальция и др. Ионообменные смолы перспективны для создания специфических сорбентов, так как легко могут стать источниками определенного вида ионов.

Из органических полимерных сорбентов применяется сополимер стирола и дивинилбензола – препарат полисорб.

**6.** В последние годы большое внимание медиков стали привлекать энтеросорбенты, объединенные термином *«пищевые волокна»*, к которым относят неперевариваемые в тонкой кишке некрахмальные полисахариды, такие как целлюлоза, гемицеллюлоза, пектины, отруби, гумми, слизи и неуглеводное соединение лигнин. Пищевые волокна устойчивы к действию ферментов желудка и тонкой кишки, и подвергаются бактериальной ферментации в толстой кишке. Возможности волокон связаны с наличием в их молекуле гидроксильных и карбоксильных групп, обуславливающих их водозадерживающие, ионообменные и адсорбционные свойства.

**7. Другие энтеросорбенты.** Широкое применение в гастроэнтерологической практике нашли препараты алюминия. Алюминия гидроокись обладает антацидными и обволакивающими свойствами и вместе с окисью магния и сорбитом входит в состав альмагеля, а в комбинации с окисью и карбонатом магния – в состав препарата гастал. Фосфалюгель содержит алюминия фосфат, пектин и агар-агар. Сукралфат, представляющий собой

алюминиевую соль октасульфата сахарозы, хорошо переносится больными и практически лишен побочных явлений. По-прежнему применяется белая глина (каолин), образованная силикатом алюминия с примесью силикатов кальция и магния.

Из перспективных соединений следует отметить цеолиты, обладающие высокой удельной поверхностью, и препараты хитина.

В настоящее время можно уверенно говорить о том, что энтеросорбция заняла вполне самостоятельное место среди эфферентных методов терапии. Во-первых, энтеросорбция способна пролонгировать и усиливать действие гемосорбции. Во-вторых, назначение энтеросорбции больным с хроническими заболеваниями дает возможность замедлить прогрессирование процесса. В-третьих, энтеросорбция хорошо сочетается с лекарственными средствами, повышая их эффективность. Наконец, в-четвертых, энтеросорбция может выступать в роли основного метода лечения, например, при нарушениях обмена или острых отравлениях.

## **Тема 2. Дисперсные системы**

**Цели изучения:** получение представления о разнообразии дисперсных систем, их применении в медицине; природе коллоидного состояния; методах получения и очистки, свойствах коллоидных растворов; познание особенности лиофобных и лиофильных коллоидов, осознание их биологической роли; познание механизма коагуляции, принципа коллоидной защиты; формирование умения составлять формулы мицелл, пользоваться математическим аппаратом для расчетов порога коагуляции, защитного числа; выработка ценностного отношения к получаемым знаниям и умениям как профессионально значимым.

### **Повторите и вспомните:**

- Гетерогенные системы.
- Поверхностная энергия. Энергия Гиббса. Адсорбция. Ионная адсорбция. Правило Панета-Фаянса.
- Способы выражения концентрации вещества в растворе.
- Диффузия, осмос.
- Оптические явления - дифракция, интерференция, светорассеивание (физика).
- Электролиты сильные и слабые.
- Реакция среды, pH.
- Строение клеточных мембран (биология, гистология).



### ✍ Учебно-целевые вопросы

1. Дисперсные системы. Классификация дисперсных систем.
2. Лиофобные коллоиды (золи). Строение мицеллы. Возникновение межфазного ( $\phi_{\text{мф}}$ ) и электрокинетического ( $\xi$ – (дзета) потенциалов.
3. Способы получения коллоидных растворов: диспергационные, конденсационные.
4. Методы очистки зольей. Принцип АИП (аппарат «искусственная почка»).
5. Молекулярно-кинетические, оптические и электрокинетические свойства коллоидных систем.
6. Понятие о кинетической и агрегативной устойчивости зольей. Коагуляция коллоидных систем и факторы, ее вызывающие. Суть теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО).
7. Механизм электролитной коагуляции. Нейтрализационная и концентрационная коагуляция.
8. Кинетика коагуляции. Коагуляция явная, скрытая, быстрая, медленная. Порог коагуляции. Правило Шульце-Гарди.
9. Коагуляция смесями электролитов. Гетерокоагуляция, пептизация. Биологическая роль.
10. Коллоидная защита, флокуляция, их биологическая роль.
11. Лиофильные коллоиды, получение, ККМ, свойства, биологическая роль.
12. Микрогетерогенные системы, краткая характеристика, применение в медицине.

### Краткая теоретическая часть

**Дисперсной системой** называется гетерогенная система, в которой дисперсная фаза раздроблена и распределена в дисперсионной среде (рис.14)

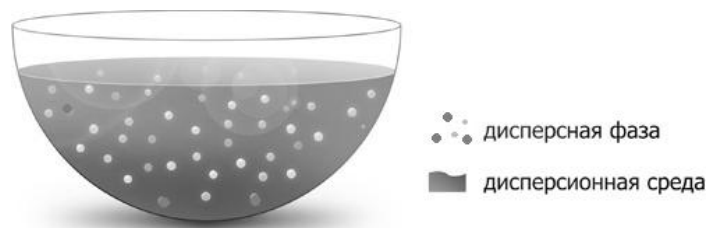


Рис. 14. Дисперсная система

### 1. Классификация дисперсных систем

В окружающей нас природе, как и в живом организме редко встречаются индивидуальные химические вещества. Чаше многообразие ве-

ществ, составляющих живую и неживую природу, представлено в виде растворов или в виде дисперсных систем.

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

Классифицировать дисперсные системы можно на основе следующих общих признаков:

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

Дисперсность (степень дисперсности) **D** вещества обратно пропорциональна размеру частиц **a** ( $D \sim 1/a$ ) и определяется **удельной поверхностью** **S<sub>уд</sub>**, равной отношению общей площади поверхности частиц к единице объема (или иногда массы) дисперсной фазы  $S_{уд} = S/V$ .

Для пористых веществ (систем, тел), например адсорбентов и катализаторов, понятие дисперсности заменяется равнозначным понятием пористости, т. е. характеристикой размеров каналов пор, пронизывающих эти тела.

В химии высокомолекулярных соединений дисперсностью часто называют характеристику размеров линейных или разветвленных (цепочечных) полимерных молекул, определяемую молярной массой.

Классификация состояния вещества по степени его дисперсности приведена в табл. 3.

Таблица 3

### Состояние вещества в зависимости от степени дисперсности

Состояние вещества	Раздробленность вещества	Размер частиц, нм	Степень дисперсности D, см <sup>-1</sup>	Число атомов в одной частице (шт)	Средство наблюдения
Макроскопическое	Грубодисперсная	$10^7-10^5$	$10-10^2$	$>10^{18}$	Невооруженный глаз
Микроскопическое	Тонкодисперсная	$10^5-10^2$	$10^2-10^5$	$>10^9$	Оптические микроскопы
Коллоидное или наноструктурированное	Ультрадисперсная	$10^2-1$	$10^5-10^7$	$10^9-10^2$	Ультрамикроскопы, РЭМ, ТЭМ, СЗМ

Молекулярное, атомное и ионное	Молекулярная, атомная и ионная	$10^0$ – $10^{-1}$	$>10^7$	$<10^2$	Высокоразрешающие ( $<0,1$ нм) РЭМ, ТЭМ, СЗМ
--------------------------------	--------------------------------	--------------------	---------	---------	--

(РЭМ и ТЭМ – сканирующие и просвечивающие электронные микроскопы; СЗМ – сканирующие зондовые микроскопы.)

Из таблицы видно, что **коллоидное состояние** является **ультрадисперсным** состоянием вещества, и, в соответствии с современными представлениями может быть названо **наноструктурированным состоянием вещества**, так как содержит структурные единицы (частицы, фазы, кристаллиты, зерна, нити, пленки, блоки, домены, пузырьки, поры) с размерами в диапазоне (1,0–100) нм.

Под коллоидами понимается не отдельный класс веществ, а особое состояние любого вещества, характеризующееся, прежде всего, определенными размерами его частиц, структур, слоев, физических и химических фаз.



*Вещества и материалы в наноструктурированном (коллоидном) состоянии с размерами фаз, частиц, структур и слоев в диапазоне (1,0 – 100) нм принято для краткости называть наносистемами, а сами частицы, структуры, слои (пленки) и фазы - соответственно*

*наночастицами, наноструктурами, нанослоями, (нанопленками) и нанофазами. Совокупности наночастиц, наноструктур, нанослоев, (нанопленок) и нанофаз часто называются нанообъектами.*

*Перевод вещества или материала в коллоидное состояние называется наноструктурированием, под которым следует понимать не только их получение в виде свободных наночастиц и свободных нанослоев, но создание на их поверхности наноструктур и нанослоев, а в их объеме физических или химических нанофаз, которые можно рассматривать как своеобразные наночастицы и нанослои, отделенные от остальной структуры поверхностями раздела.*

**Нанотехнологии** – это способы контролируемого получения веществ, материалов и сред в коллоидном (ультрадисперсном с размерами дисперсных частиц, структур, слоев, физических или химических фаз в диапазоне (1,0 – 100) нм) состоянии, т.е. способы их контролируемого наноструктурирования, исследования и измерения их свойств и характеристик и использования их в различных отраслях науки, техники и промышленности.

*Наноструктурированное состояние вещества может достигаться из верхнего (более крупного) макро- или микроскопического состояния вещества путем его диспергирования (диспергационными методами нанотехнологий) или подходом «сверху вниз» и из нижнего (более мелкого) молекулярного (атомного, ионного) состояния вещества путем его конденсации (конденсационными методами нанотехнологий) или подходом «снизу вверх».*

По характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы между собой дисперсные системы можно подразделить на два класса (табл. 4): *свободнодисперсные*, в которых частицы дисперсной фазы слабо связаны между собой и они могут свободно перемещаться друг относительно друга. Подобные системы характеризуются текучестью (золи, эмульсии). В *связнодисперсных* системах частицы дисперсной фазы соединены теми или иными связями. В итоге они образуют пространственные структуры – решетки, сетки и т.д. – и текучесть системы невелика (студни, гели).

Таблица 4

### Свободно- и связнодисперсные системы

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

По характеру взаимодействия между фазой и средой дисперсные системы подразделяются на лиофобные и лиофильные. Особенности этих растворов представлены в табл. 5.

Таблица 5

### Лиофобные и лиофильные дисперсные системы

Лиофобные системы	Лиофильные системы
Слабое взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсной средой	Сильное взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой
Образуются за счет затраты энергии извне	Образуются самопроизвольно
Эндэргонический процесс	Экзэргонический процесс
Термодинамически неустойчивы	Термодинамически устойчивы
Необходим стабилизатор	Стабилизатор не требуется

Система «олеат натрия – вода» является лиофильной: если поместить достаточное количество кристаллов олеата натрия в воду, то через

некоторое время они самопроизвольно диспергируются с образованием мутной мицеллярной системы. В таких системах сильно выражено взаимодействие молекул дисперсной фазы и дисперсионной среды.

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

В зависимости от агрегатного состояния фазы и среды различают 8 типов дисперсных систем (табл. 6). Смесь газов (например, чистый воздух) не относится к дисперсным системам, так как является гомогенной.

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

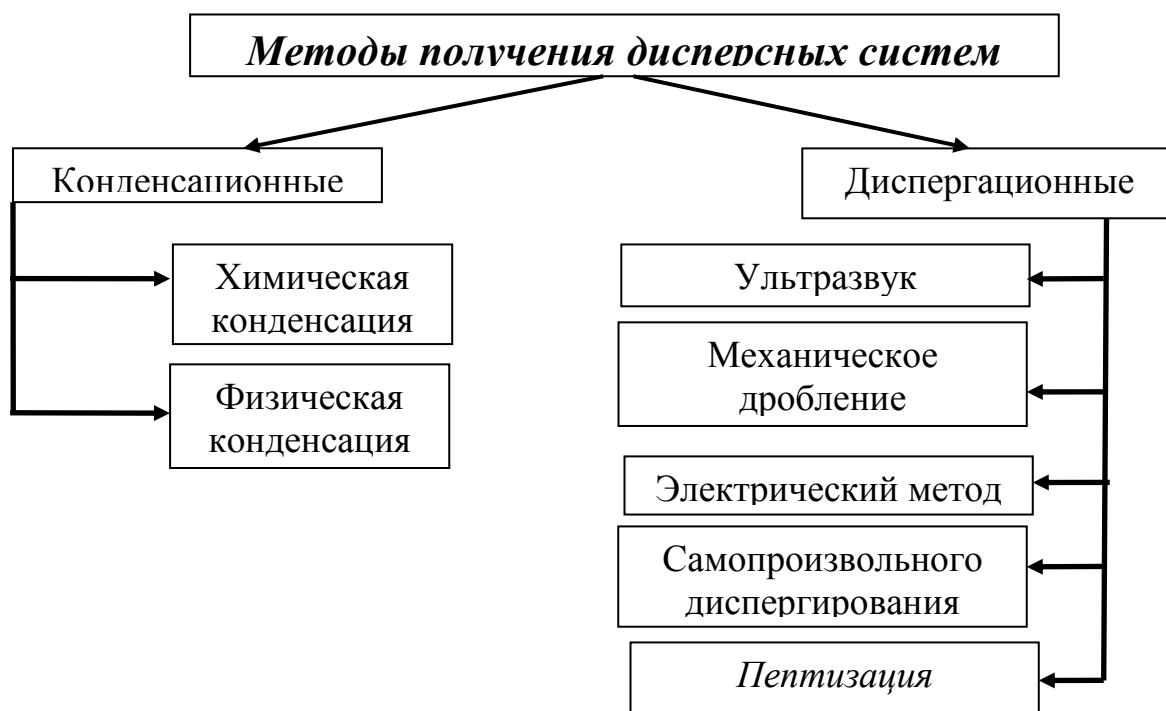
Таблица 6

**Классификация ДС по агрегатному состоянию  
дисперсной фазы и дисперсионной среды**

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

## 2. Методы получения и очистки дисперсных систем

Все *методы получения дисперсных систем* сводятся либо к объединению молекул или ионов в агрегаты дисперсной фазы, либо к доведению частиц вещества до определенной степени дисперсности.



В соответствии с этим получение дисперсных систем осуществляется конденсацией и диспергированием. В основе этих методов лежат два противоположных процесса – агрегация более мелких частиц (конденсация) и дробление более крупных частиц (диспергирование), приводящих к единому результату – образованию дисперсных систем.

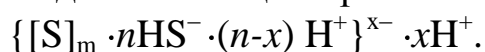
### Конденсационные методы получения лиофобных коллоидов

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

#### Химическая конденсация

**Метод окисления.** В результате реакции окисления может быть получен коллоидный раствор, например:  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .

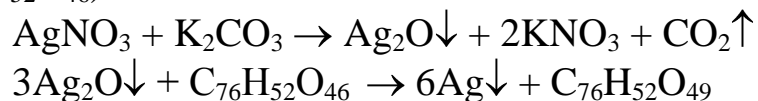
Образующиеся атомы нейтральной серы затем самопроизвольно конденсируются в коллоидные частицы серы:



**Реакция восстановления.** На реакции восстановления основан один из наиболее распространенных химических методов получения коллоидных растворов металлов. В качестве восстановителей обычно используют

ся вещества, обладающие восстанавливающими свойствами, как, например, газообразный водород, формалин, танин.

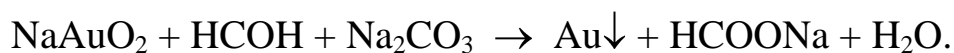
Например, реакции получения золя серебра восстановлением разбавленных растворов солей серебра в щелочной среде танином ( $C_{76}H_{52}O_{46}$ ):



*Строение мицеллы* данного золя можно представить следующей схемой:  $\{[Ag]_m \cdot m' Ag_2O_n AgO^- \cdot (n-x) K^+\}^{x-} \cdot xK^+$ .

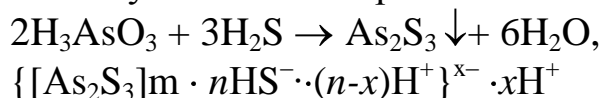
В медицине применяются коллоидные препараты серебра – колларгол, протаргол.

Красный золь золота, применяемый в медицине, получают восстановлением натриевой соли золотой кислоты формальдегидом:



*Строение мицеллы* данного золя можно представить следующей схемой:  $\{[Au]_m \cdot nAuO_2^- \cdot (n-x) Na^+\}^{x-} \cdot xNa^+$ .

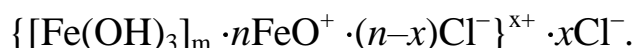
**Реакция обмена.** В результате реакции обмена образуется новое малорастворимое вещество, способное сохраняться в высокодисперсном состоянии при наличии ряда соответствующих благоприятных условий (концентрация реагирующих веществ, примеси и др.). Примером может служить получение золя сернистого мышьяка:



**Реакция гидролиза.** Гидролизом широко пользуются при получении золь из солей, если в результате реакции гидролиза образуются плохо растворимые вещества. Так, например, нерастворимый гидроксид железа(III) получается при гидролизе хлорида железа(III) при температуре  $100^\circ C$  по уравнению:  $FeCl_3 + 3H_2O \xrightarrow{t^\circ} Fe(OH)_3\downarrow + 3HCl$ .

Образующийся на поверхности его частиц оксохлорид железа(III),  $Fe(OH)_3 + HCl \rightarrow FeOCl + 2H_2O$ , диссоциирует на ионы:

$FeOCl \rightarrow FeO^+ + Cl^-$ , которые образуют двойной электрический слой вокруг частиц  $Fe(OH)_3$  и удерживают их во взвешенном состоянии:



### Физическая конденсация

**Метод замены растворителя.** Метод основан на выделении растворенного вещества из раствора в виде высокодисперсной нераствори-

мой фазы путем замены растворителя. Молекулы растворенного вещества, находящегося в состоянии молекулярной дисперсности в одном растворителе, попадая в условия малой растворимости при замене растворителя, начинают конденсироваться в более крупные коллоидные частицы. Данным методом можно приготовить золи серы, холестерина, канифоли, мастики при вливании спиртовых растворов этих веществ в воду.

### **Диспергационные методы получения дисперсных систем**

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

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

**Ультразвуковой метод.** Диспергирующее действие ультразвука связано с тем, что при прохождении звуковой волны в жидкости происходят локальные быстро сменяющиеся сжатия и растяжения, которые создают разрывающее усилие и приводят к диспергированию взвешенных частиц. Таким путем получают высокодисперсные эмульсии и суспензии, в том числе пригодные для внутривенного введения. Кроме того, при действии ультразвука на коллоидные растворы, эмульсии, суспензии происходит их стерилизация, так как кавитация (образование пузырьков) вызывает разрушение тел микроорганизмов и их спор. Кавитация возникает во время ударной волны при липотрипсии и играет важную роль при разрушении камней в почках.

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

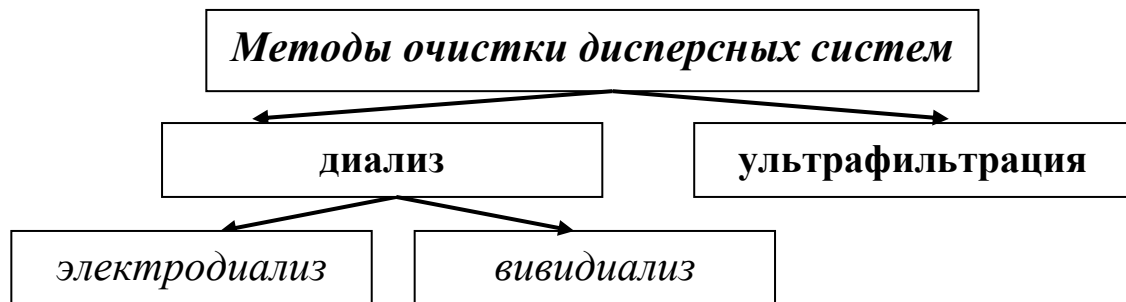
**Метод самопроизвольного диспергирования.** Этот метод может быть использован для получения растворов высокомолекулярных веществ из твердых полимеров диспергированием их в соответствующих растворителях, как, например, при растворении в воде крахмала, гуммиарабика, желатина, сухого белка, агар-агара.



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

### Методы очистки дисперсных систем

Биологические жидкости содержат одновременно вещества в коллоидном состоянии и примеси ионов и молекул низкомолекулярных веществ. Очистка коллоидных растворов от примесей низкомолекулярных веществ основана на том, что крупные коллоидные частицы, в отличие от НМВ не проникают через животные и растительные мембраны (коллодий, целлофан, кишечная ткань)



**Диализ** заключается в очистке коллоидных систем от ионов и молекул низкомолекулярных веществ в результате их диффузии в чистый растворитель через полупроницаемую перегородку (мембрану), через которую не проходят коллоидные частицы. Периодически или непрерывно сменяя растворитель в приборе для диализа – диализаторе (рис.15), можно практически полностью удалить из дисперсных систем примеси электролитов и низкомолекулярных неэлектролитов.

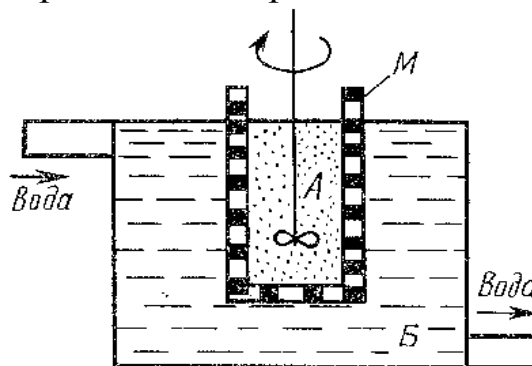


Рис. 15. Схема диализатора:  
 А – дисперсная система; В – растворитель (вода); М – мембрана

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

**Электродиализ** – это процесс диализа в условиях наложения постоянного электрического поля, под действием которого катионы и анионы приобретают направленное движение к электродам, и процесс очистки значительно ускоряется.

**Компенсационный** или **вивидиализ** применяют тогда, когда необходимо освободиться лишь от части низкомолекулярных примесей. В этом случае растворитель заменяют раствором НМВ, которые необходимо оставить в коллоидном растворе.

По принципу вивидиализа работает аппарат «искусственная почка» (АИП) (рис.16), применяемый при острой почечной недостаточности, которая может наступить в результате отравления, при тяжелых ожогах и т.п.

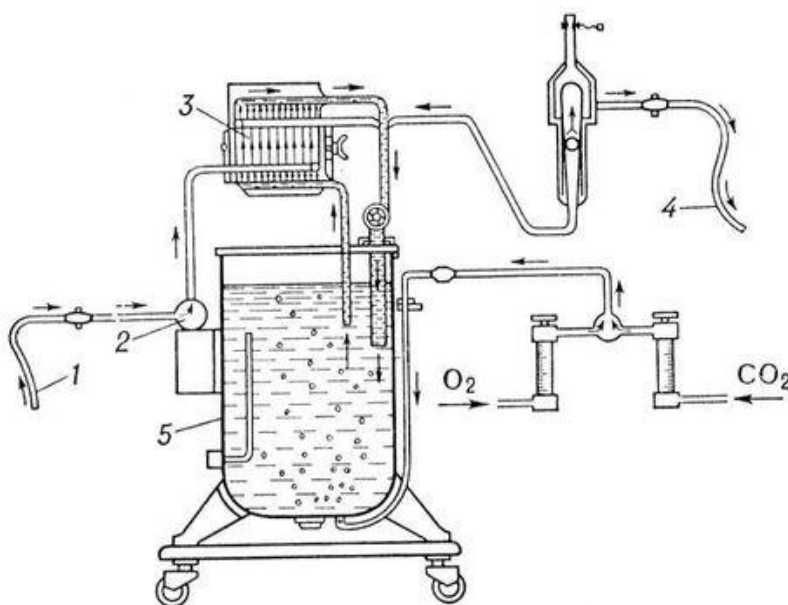


Рис. 16. Схема аппарата «Искусственная почка»

Аппарат для гемодиализа (прообраз АИП) создал амер. ученый Дж. Абель в 1913 году, а голландский ученый В.Колф в 1944 году впервые применил его на практике.

Работа искусственной почки основана на принципе диализа веществ через полупроницаемую мембрану (целлофан) вследствие разницы их концентраций в крови и диализирующем растворе, который содержит основные электролиты крови и глюкозу в близких к физиологическим концентрациях и не содержит веществ, которые надо удалять из организма (мочевина, креатинин, мочевая кислота, сульфаты, фосфаты и др.). Белки, форменные элементы крови, бактерии и вещества с молекулярной массой более 30000 через мембрану не проходят. При гемодиализе, т. е. работе искусственной почки, кровь больного отсасывается через катетер (1) насосом (2) из нижней полой вены, проходит внутри камер из целлофановых листов диализатора (3), которые снаружи омываются диализирующим раствором, подаваемым другим насосом, и, частично очищенная, возвра-

щается в одну из поверхностных вен. Гемодиализ проводится от 4 до 12 ч; в течение этого времени, чтобы кровь не свёртывалась, в неё вводят противосвёртывающие вещества (гепарин). При острой почечной недостаточности гемодиализ повторяют через 3–6 дней до восстановления функции почек; при хронической недостаточности, когда его необходимо проводить 2–3 раза в неделю в течение нескольких месяцев или лет, между лучевой артерией и поверхностной веней предплечья устанавливают тefлоновый шунт, с которым и соединяют искусственную почку. В этом случае кровь может поступать в диализатор без использования насоса.

**Ультрафильтрация** – фильтрование дисперсной системы через полупроницаемую мембрану, пропускающую дисперсионную среду с низкомолекулярными примесями и задерживающую частицы дисперсной фазы или макромолекулы.

Для ускорения процесса ультрафильтрации ее проводят, создавая разность давления на мембране, понижая давление под мембраной (создавая разрежение, вакуумируя) или повышая давление над мембраной. Для предотвращения разрыва мембраны ее помещают на твердую пористую пластинку (рис. 17).

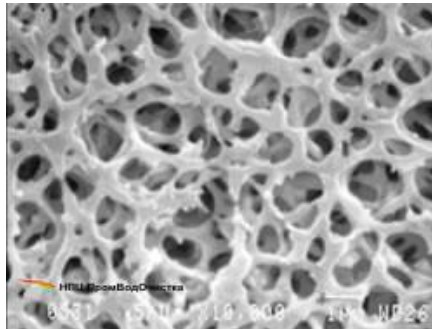


Рис. 17. Вид полупроницаемой мембраны в микроскоп

Ультрафильтрация (рис.18) позволяет быстрее очистить дисперсные систем от низкомолекулярных электролитов и неэлектролитов, чем это происходит при диализе. При ультрафильтрации достигают высокой степени очистки золя, периодически разбавляя последний водой.

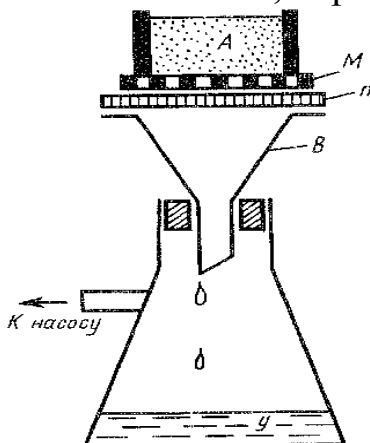


Рис. 18. Схема установки для ультрафильтрации  
 А – дисперсная система; В – воронка; М – мембрана; П – пластина с отверстиями; У – ультрафильтрат

### 3. Лиофобные коллоидные растворы

Лиофобные коллоидные растворы также называют золями или лиозолями.

Любое вещество может быть получено в коллоидном состоянии, только необходимо создать соответствующие условия.

*Условия образования и существования коллоидных растворов:*

- малая растворимость дисперсной фазы, то есть плохое сродство ее к дисперсионной среде;
- определенный размер частиц ( $10^{-9} - 10^{-6}$  м);
- присутствие стабилизатора.

#### Строение мицелл в лиофобных коллоидных растворах

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

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

Рассмотрим образование мицеллы золя иодида серебра при взаимодействии разбавленных водных растворов нитрата серебра и иодида калия, взятого в избытке, который выполняет роль стабилизатора. Реакция протекает по уравнению:  $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{AgI} \downarrow + \text{KNO}_3$ .

Основу коллоидных частиц составляют микрокристаллы малорастворимого  $\text{AgI}$ , включающие в себя  $m$  «молекул»  $\text{AgI}$ . Эти кристаллы называют **агрегатами**. Так как реакция протекает в присутствии избытка иодида калия, то на поверхности агрегата возникает отрицательно заряженный слой в результате избирательной адсорбции  $n$  ионов  $\text{I}^-$ , согласно правилу Панета-Фаянса-Пескова. Ионы иода в таком случае являются **потенциалоопределяющими** (ПОИ). Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами является частицей твердой фазы и его называют **ядром**. Под действием электростатических сил к ядру притягивается  $n$  ионов противоположного знака – **противоионов**, компенсирующих заряд ядра. В данном случае эту роль выполняют ионы  $\text{K}^+$ , часть противоионов ( $n - x$ ), наиболее близко расположенных к ядру, находится в слое жидкости, смачивающей поверхность твердого ядра. Эти ионы испытывают действие не только электростатических, но и Ван-дер-ваальсовых сил ядра, поэтому прочно

удерживаются около него и образуют так называемый **адсорбционный слой** противоионов. Остальные  $x$  противоионов, слабее связанных с ядром (только электростатически), под влиянием теплового движения располагаются в жидкой фазе диффузно, почему и носят название **диффузного слоя**. Все это образование вместе и является **мицеллой**. Мицеллы зольей электронейтральны.

Структуру мицеллы можно изобразить схемой (рис. 19) и записать в виде формулы.

Ядро вместе с адсорбционным слоем образуют собственно коллоидную частицу, или *гранулу*. В отличие от электронейтральной мицеллы гранула имеет заряд, в данном случае – отрицательный. Граница между коллоидной частицей и диффузным слоем носит название *границы (или поверхности) скольжения*. В формуле мицеллы этой границе соответствует фигурная скобка между адсорбционным и диффузным слоями. Граница скольжения обозначает ту геометрическую поверхность, по которой происходит разделение («разрыв») мицеллы на гранулу и диффузный слой в случае ее перемещения относительно дисперсионной среды.

Потенциал, возникающий на межфазной границе между твердой и жидкой фазами в грануле (граница АА, рис.19), называется **межфазным** ( $\Phi_{\text{мф}}$ ).

Значение межфазного потенциала зависит от природы твердой фазы, заряда и концентрации потенциалопределяющих ионов. Знак  $\Phi_{\text{мф}}$  совпадает со знаком заряда ПОИ.

Потенциал на границе скольжения ББ (рис.19) между адсорбционным и диффузным слоями ДЭС мицеллы называется **электрокинетическим (дзета) потенциалом**  $\xi$ .

Электрокинетический потенциал является характеристикой ДЭС: он определяет возможность и скорость относительного перемещения дисперсной фазы и дисперсионной среды, интенсивность электрокинетических явлений, устойчивость зольей и разрушение дисперсных систем электролитами.

Величина  $\xi$ -потенциала зависит от толщины диффузного слоя: чем она меньше, тем меньше  $\xi$ -потенциал. Толщина диффузного слоя определяется концентрацией и зарядом противоионов. Чем выше заряд противоионов и больше их концентрация, тем больше противоионов находится в плотном слое и меньше их остается в диффузном слое. Это приводит к уменьшению  $\xi$ -потенциала.

Изменение  $\xi$ -потенциала зависит от свойств среды и наличия в ней противоионов. Добавление в дисперсионную среду одновалентных противоионов приводит к сжатию диффузного слоя и снижению  $\xi$ -потенциала. Добавление многовалентных катионов, например  $\text{Fe}^{3+}$ , может привести к адсорбции противоионов в сверхэквивалентных количествах. В этих усло-

виях произойдет *перезарядка поверхности* и изменение знака  $\xi$ -потенциала.

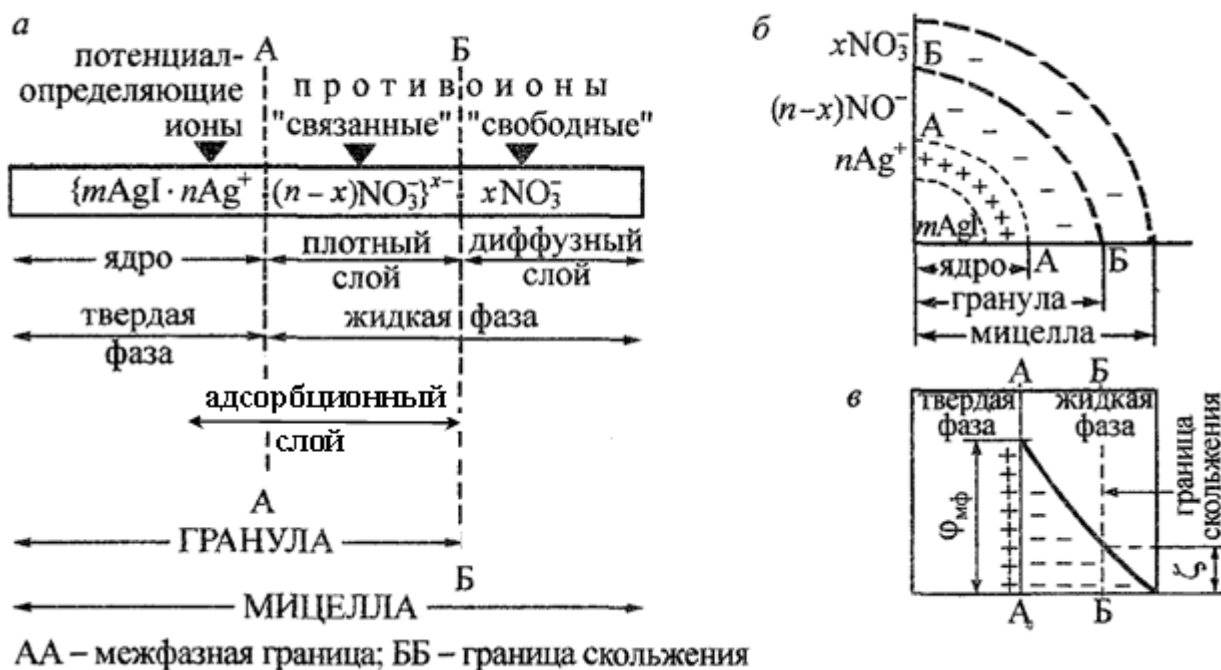
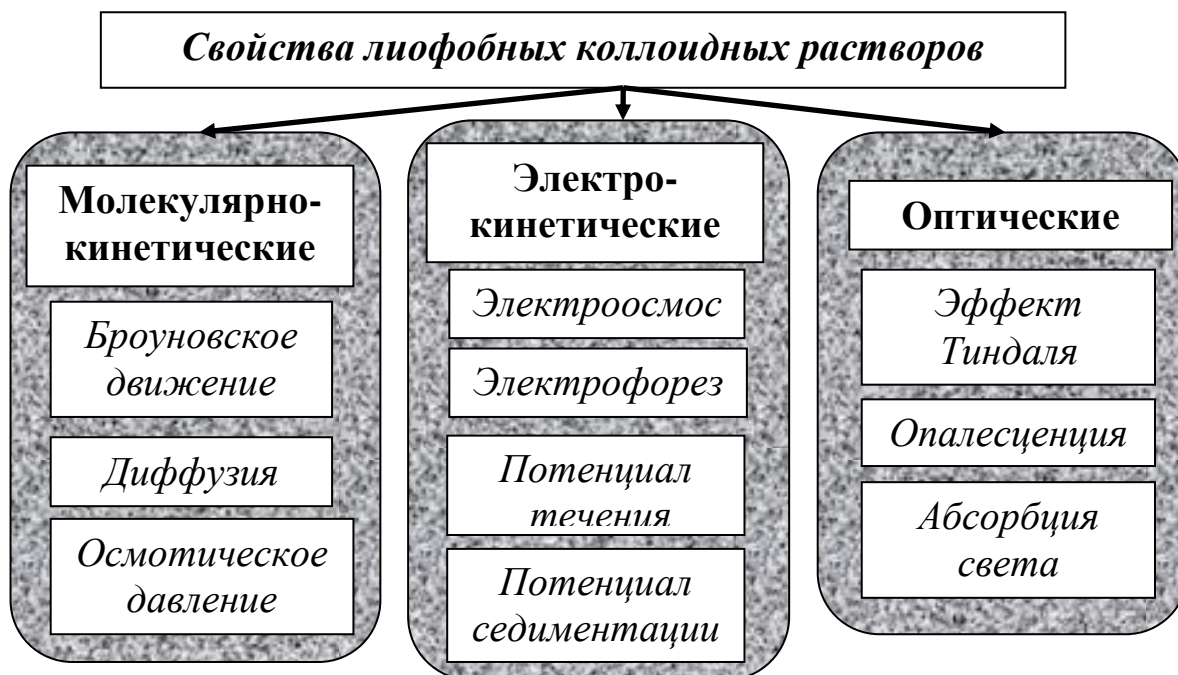


Рис. 19. Схемы строения мицеллы золя иодида серебра и ее двойного электрического слоя

Таким образом, значения  $\xi$ -потенциала могут быть отрицательными или положительными, а в определенных условиях он становится равным нулю (изоэлектрическое состояние).

### Свойства лиофобных коллоидных растворов



## Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов

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

**Броуновское движение** проявляется в хаотическом и непрерывном движении частиц дисперсной фазы под действием ударов молекул растворителя (дисперсионной среды), находящихся в состоянии интенсивного молекулярно-теплого движения. Частицы дисперсной фазы, испытывая с разных сторон многочисленные удары молекул жидкости, могут перемещаться поступательно в различных направлениях (рис.20).

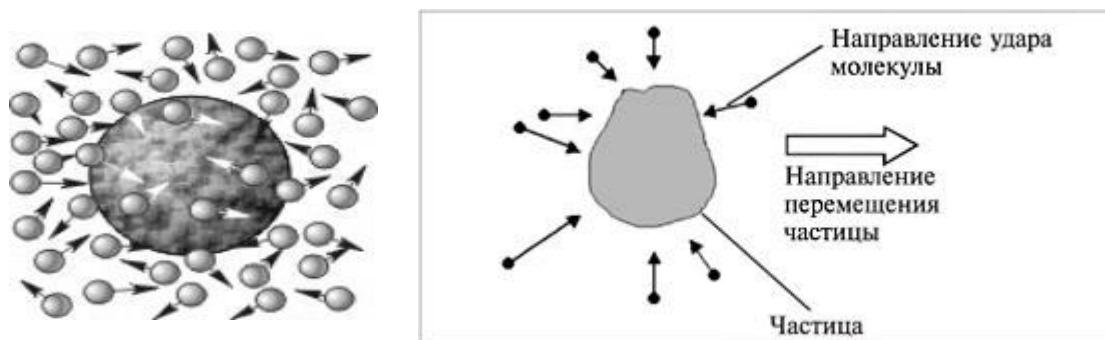


Рис. 20. Схема броуновского движения



**БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ** (брауновское движение), беспорядочное движение мельчайших частиц, взвешенных в жидкости или газе, происходящее под действием ударов молекул окружающей среды; открыто английским ботаником Р. Броуном в 1827 г.

При наблюдении в микроскопе взвеси цветочной пыльцы в воде Броун наблюдал хаотичное движение частиц, возникающее «не от движения жидкости и не от ее испарения». Видимые только под микроскопом взвешенные частицы размером 1 мкм и менее совершали неупорядоченные независимые движения, описывая сложные зигзагообразные траектории. Броуновское движение не ослабевает со временем и не зависит от химических свойств среды, его интенсивность увеличивается с ростом температуры среды и с уменьшением ее вязкости и размеров частиц. Даже качественно объяснить причины броуновского движения удалось только через 50 лет, когда причину броуновского движения стали связывать с ударами молекул жидкости о поверхность взвешенной в ней частицы.

Первая количественная теория броуновского движения была дана А. Эйнштейном и М. Смолуховским в 1905-06 гг. на основе молекулярно-кинетической теории. Было показано, что случайные блуждания броуновских частиц связаны с их участием в тепловом движении наравне с молекулами той среды, в которой они взвешены. Частицы обладают в среднем такой же кинетической энергией, но из-за боль-



шей массы имеют меньшую скорость. Теория броуновского движения объясняет случайные движения частицы действием случайных сил со стороны молекул и сил трения. Согласно этой теории, молекулы жидкости или газа находятся в постоянном тепловом движении, причем импульсы различных молекул не одинаковы по величине и направлению. Если поверхность частицы, помещенной в такую среду, мала, как это имеет место для броуновской частицы, то удары, испытываемые частицей со стороны окружающих ее молекул, не будут точно компенсироваться. Поэтому в результате «бомбардировки» молекулами броуновская частица приходит в беспорядочное движение, меняя величину и направление своей скорости примерно  $10^{14}$  раз в сек. Из этой теории следовало, что, измерив смещение частицы за определенное время, и зная ее радиус и вязкость жидкости, можно вычислить число Авогадро.

Закономерности броуновского движения служат наглядным подтверждением фундаментальных положений молекулярно-кинетической теории. Было окончательно установлено, что тепловая форма движения материи обусловлена хаотическим движением атомов или молекул, из которых состоят макроскопические тела.

Теория броуновского движения сыграла важную роль в обосновании статистической механики, на ней основана кинетическая теория коагуляции водных растворов. Помимо этого, она имеет и практическое значение в метрологии, так как броуновское движение рассматривают как основной фактор, ограничивающий точность измерительных приборов. Например, предел точности показаний зеркального гальванометра определяется дрожанием зеркальца, подобно броуновской частице бомбардируемого молекулами воздуха. Законами броуновского движения определяется случайное движение электронов, вызывающее шумы в электрических цепях. Диэлектрические потери в диэлектриках объясняются случайными движениями молекул-диполей, составляющих диэлектрик. Случайные движения ионов в растворах электролитов увеличивают их электрическое сопротивление.

**Диффузия** – это самопроизвольный процесс выравнивания концентрации дисперсной фазы во всем объеме коллоидной системы или молекул и ионов в растворах в результате теплового движения (или броуновского) движения.

Процесс диффузии идет самопроизвольно, поскольку он сопровождается увеличением энтропии системы. Равномерное распределение вещества в системе отвечает наиболее вероятному ее состоянию. Чем выше градиент концентрации, тем больше скорость диффузии.

Еще Т. Грэм в 1861 г. показал, что коллоидные частицы диффундируют гораздо медленнее, чем молекулы в истинных растворах низкомолекулярных веществ. Позднее было установлено, что причиной этой характерной особенности лиозолей является большой размер коллоидных частиц по сравнению с молекулами низкомолекулярных веществ. Со временем, после разработки точных приборов для определения концентрации дисперсной фазы, измерение коэффициента диффузии частиц в лиозолях превратилось в один из основных методов коллоидной химии, предназначенных для определения размеров частиц дисперсной фазы.



Во всех случаях диффузия идет из слоя золя с более высокой концентрацией частиц в слой с более низкой концентрацией до полного выравнивания их концентраций во всех частях системы.

**Осмоз** – самопроизвольный процесс преимущественно одностороннего движения растворителя из раствора с меньшей концентрацией частиц в раствор с большей концентрацией или из растворителя в раствор (рис.21).

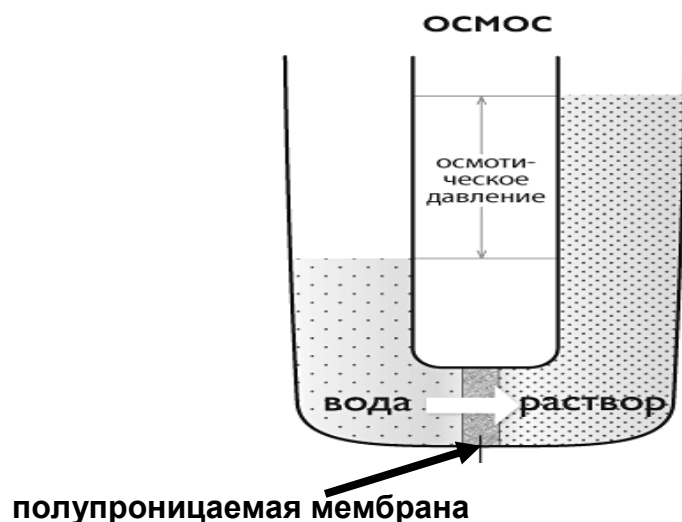


Рис. 21. Схема осмоса

**Осмотическое давление ( $p_{осм}$ )** – избыточное гидростатическое давление, возникающее в результате осмоса и приводящее к выравниванию скоростей взаимного переноса молекул растворителя через мембрану с избирательной проницаемостью (рис.22).

Осмотическое давление в коллоидных растворах вычисляется по уравнению Вант-Гоффа:

$$p_{осм} = \frac{n}{N_A} \cdot R \cdot T, \text{ где } n - \text{число частиц в единице объема раствора.}$$

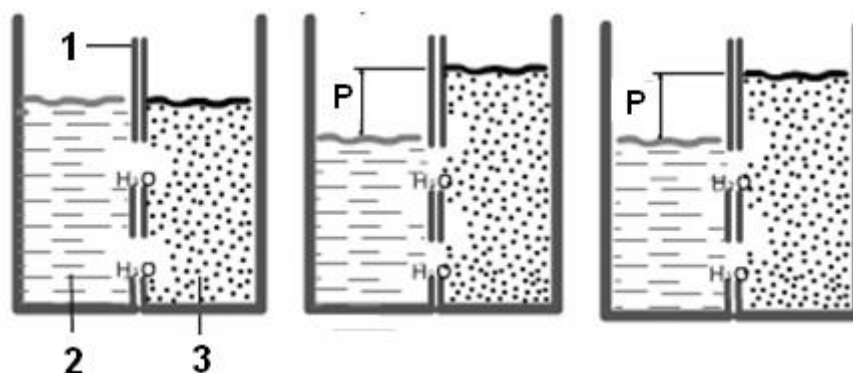


Рис. 22. Схема возникновения осмотического давления.  
1 – полупроницаемая мембрана, 2 – растворитель, 3 – раствор,  
P – осмотическое давление

**Осмотическое давление – коллигативное свойство** растворов, зависит от концентрации частиц в единице объема. Коллоидные частицы крупнее молекул, ионов, поэтому число коллигативных частиц в единице объема при одинаковой массовой концентрации будет гораздо меньше, а осмотическое давление – ниже. Например,  $P_{\text{осм}}(\text{р-р сахарозы}, w = 1\%) = 79,5 \text{ кПа}$ , а  $P_{\text{осм}}(\text{кол.р-р As}_2\text{S}_3, w = 1\%) = 0,0034 \text{ кПа}$ . Таким образом, *при одинаковой концентрации* осмотическое давление коллоидного раствора сульфида мышьяка в 20000 раз меньше осмотического давления истинного раствора сахарозы.

Для количественного изучения осмотического давления применяют специальные приборы – осмометры.

### Оптические свойства коллоидных растворов

На оптические свойства дисперсных систем в значительной степени влияют размер и форма частиц. Прохождение света через дисперсную систему сопровождается такими явлениями, как поглощение, отражение, преломление и рассеяние света. Преобладание какого-либо из этих явлений определяется соотношением между размером частиц дисперсной фазы и длиной волны падающего света (длина волны видимого света:  $\lambda = 4 \cdot 10^{-7} - 7,6 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ ).

В грубодисперсных системах (размер частиц  $> 10^{-6} \text{ м}$ ) в основном наблюдается отражение света от поверхности частиц, истинные растворы – оптически пусты, так как размер частиц составляет  $10^{-9} \text{ м}$  и меньше.

В коллоидных растворах размеры частиц сравнимы с длиной волны видимого света, что предопределяет рассеяние света за счёт дифракции световых волн. Сущность процесса светорассеяния состоит в том, что световой луч, встречая на своем пути частицу, как бы огибает ее и несколько изменяет свое направление.

Светорассеяние в коллоидных растворах проявляется в виде *опалесценции* – матового свечения (обычно голубоватых оттенков), которое хорошо заметно на тёмном фоне при боковом освещении золя. С опалесценцией связано характерное для коллоидных систем явление – *эффект Тиндаля*: при пропускании пучка света от точечного источника через коллоидный раствор с направлений, перпендикулярных лучу, наблюдается образование в растворе светящегося конуса (рис. 23).

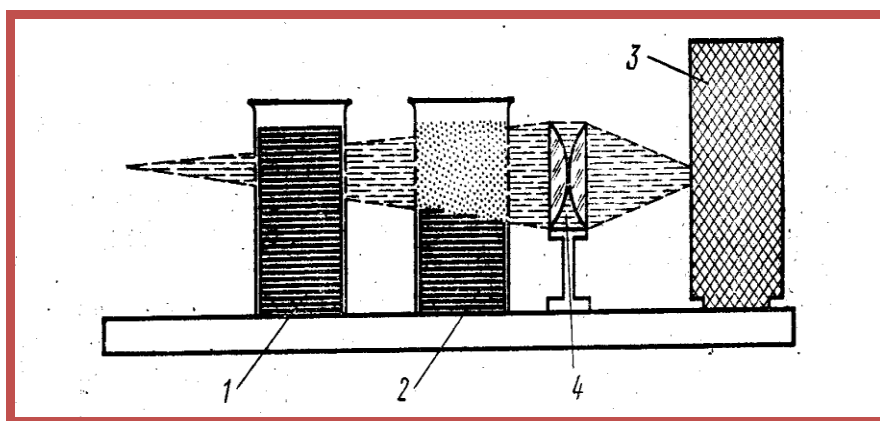


Рис. 23. Эффект Тиндаля

Эффект Тиндаля наблюдается только в разбавленных золях, в густых концентрированных золях этот эффект не наблюдается.



*Джон Тиндаль (1820 – 1893) – английский физик. Родился в Лайлин-Бридж, Ирландия. По окончании средней школы работал топографом-геодезистом в британской армии и на строительстве железных дорог. Одновременно окончил механический институт в Престоне. В 1847-1848 и 1851-1853 гг. преподавал в Куинвуд-колледже (Хэмпшир). В 1848-1851 гг. слушал лекции в Марбургском и Берлинском университетах. С 1853 г. – профессор Королевского института в Лондоне (в 1867-1887 гг. – директор).*

*Основные работы относятся к области магнетизма, акустики, теплоты, оптики. Исследовал поглощение тепловых лучей различными газами и парами, доказав (1881) сильное поглощение их водяным паром. Изучал рассеяние света в мутных средах. Открыл явление рассеяния света при прохождении через оптически неоднородную среду (эффект Тиндаля). Впервые детально исследовал (1869) рассеяние солнечного света атмосферой, объяснил голубой цвет неба. Изучал строение и движение ледников в Альпах.*

*Был блестящим лектором и популяризатором науки. Автор книги «Фарадей как исследователь» и нескольких научно-популярных книг, переведённых на многие языки.*

Золи могут иметь разную окраску за счет **абсорбции (поглощение) света** определенной длины волны. Максимум поглощения может зависеть от дисперсности, а именно: чем меньше размер частиц золя, тем сильнее поглощаются более короткие волны. Поэтому золи одного и того же вещества, например, золота, имеют разную окраску при различной дисперсности: высокодисперсный золь золота поглощает синюю часть спектра и пропускает красную, поэтому окрашен в красный цвет; с увеличением размеров частиц золи золота начинают поглощать красную часть спектра и приобретают синюю окраску в проходящем свете. Золь сульфида мышьяка имеет ярко-желтую окраску, золь гидроксида железа – кирпично-красную. Белые золи не поглощают света. Окраска многих минералов, цветных стекол, драгоценных камней и

самоцветов, содержащих включения из высокодисперсных металлов, также связана с явлениями избирательного поглощения и рассеяния света. Так, рубин представляет собой золь Cr и Au в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Процесс дифракционного светорассеяния на частицах, размер которых значительно меньше длины волны описывается уравнение Рэлея, связывающим интенсивность рассеянного единицей объема света  $I$  с числом частиц в единице объема  $n$ , объемом частицы  $V$ , длиной волны  $\lambda$ .

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

$I$  – интенсивность рассеянного света в направлении, перпендикулярном к лучу падающего света;

$K$  – константа, зависящая от свойств показателей преломления фаз;  $n$  – число частиц в единице объема золя;  $\lambda$  – длина волны падающего света;  $V$  – объем каждой частицы.

Из уравнения видно, что, чем меньше длина волны падающего излучения, тем больше будет рассеяние. Следовательно, если на частицу падает белый свет, наибольшее рассеивание будут испытывать синие и фиолетовые компоненты. Поэтому в проходящем свете коллоидный раствор будет окрашен в красноватый цвет, а в боковом, отраженном – в голубой. Неслучайно габаритные огни автомобилей – красные (красный свет плохо рассеивается, далеко видно), маскировочные огни – синие.

На сравнении интенсивности светорассеяния зольей, один из которых имеет известную концентрацию (степень дисперсности), основан метод определения концентрации либо степени дисперсности золя, называемый **нефелометрией**. На использовании эффекта Тиндаля основывается **ультрамикроскоп** – прибор, позволяющий наблюдать коллоидные частицы размером более 3 нанометров в рассеянном свете (в обычном микроскопе можно наблюдать частицы с радиусом не менее 200 нм из-за ограничений, связанных с разрешающей способностью оптики).



Английский физик Джон Уильям Стретт, **лорд Рэлей** (1842–1919) родился в Ленгфорд-Гроув, Мелдон (Эссекс). Мальчиком страдал от множества изнурительных болезней, и его обучение часто прерывалось. Он недолго посещал в десятилетнем возрасте Итон-колледж, провел три года в частной школе в Уимблдоне, недолго учился в Харроу-скул и четыре года брал уроки частным образом. В 1861 г. Стретт поступил в Тринити-колледж в Кембридже, где изучал математику и физику у Э. Дж. Роуса, известного математика, и окончил его с отличием в 1865 г. Год спустя ему предложили стать членом ученого совета Тринити-колледжа. Этот пост он занимал до 1871 г.

В 1868 г. Стретт создал научную лабораторию в своей родовой усадьбе в Терлинг-Плейс, Уитхем (Эссекс), где занялся интересующими его явлениями излучения. В результате этих исследований он опубликовал статьи по акустике и оптике, завоевав репутацию авторитетного специалиста в этих областях науки. В 1871 г. он вы-

вел соотношение между интенсивностью рассеяния света очень малыми частицами и длиной его волны (известное как **закон рассеяния света Рэлея**), которое объясняет, почему небо голубое, а закат красный. Поскольку более короткие длины волн (голубые) преимущественно рассеиваются мелкими частицами в атмосфере под большими углами, голубой цвет доминирует в рассеянном свете, падающем сверху. Свет же заходящего солнца, если смотреть прямо на него, теряет голубизну из-за бокового рассеяния, и в нем доминируют более длинные волны (красные). В 1871 г. Стретт совершил путешествие по Нилу, чтобы поправить здоровье после обострения ревматизма. Во время этого путешествия он начал труд, которому суждено было стать фундаментальным исследованием по теории звука.

Когда в 1873 г. умер его отец, Стретт стал третьим бароном Рэлеем и владельцем фамильного имения в 7 тыс. акров земли. Однако три года спустя он попросил своего младшего брата взять на себя эти обязанности, и с этого момента Стретт (известный как лорд Рэлей) почти полностью посвятил себя науке, работая в своей домашней лаборатории. Среди проведенных им исследований мы встречаем экспериментальные и теоретические работы по оптическим приборам, в результате которых впервые была определена разрешающая способность дифракционной решетки, а также был сделан фундаментальный анализ оптических свойств спектроскопов. Спектроскоп в конце 1870-х годов становился все более важным прибором при исследованиях солнечного света и излучении атомов и молекул.

В 1904 г. Стретт был награжден **Нобелевской премией** по физике «за исследования плотностей наиболее распространенных газов и за открытие аргона в ходе этих исследований». Будучи весьма плодовитым автором, Стретт опубликовал свыше 400 работ за более чем пятьдесят лет своей исследовательской деятельности. Хотя людям, не занимающимся наукой профессионально, он больше известен в связи с открытием аргона, его работы затрагивают буквально каждую область классической физики.

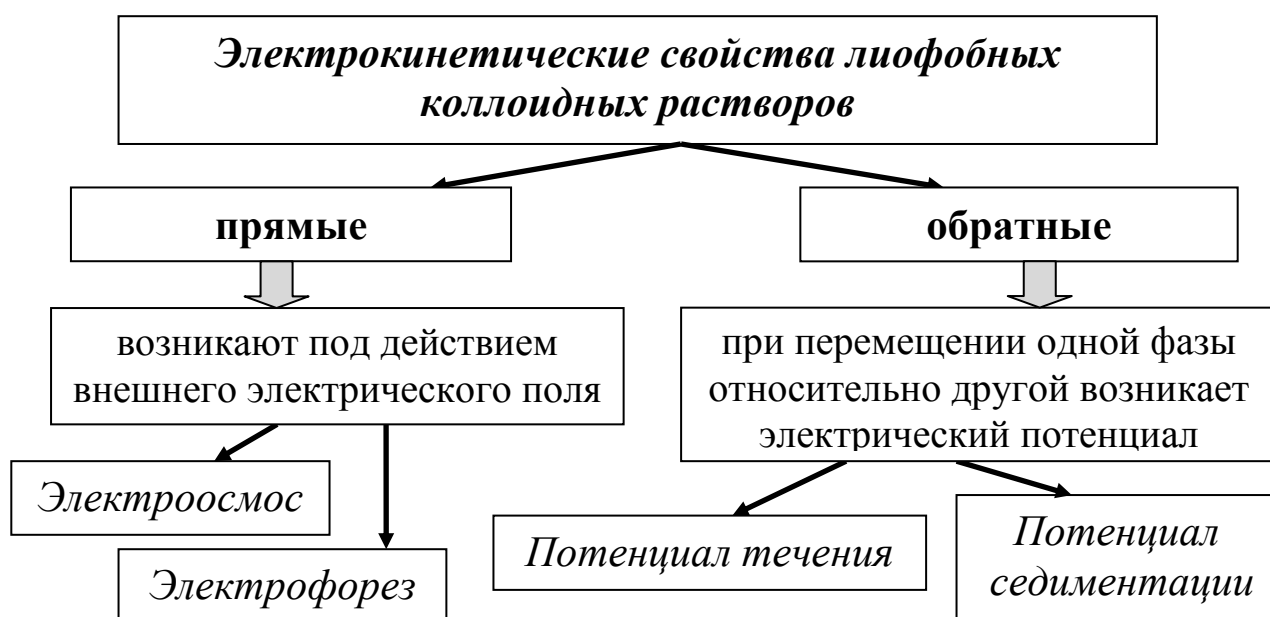
Кроме Нобелевской премии, Стретт был награжден Королевской медалью (1882), медалью Копли (1899) и медалью Румфорда (1914) Лондонского королевского общества и др. Ему было присвоено тринадцать почётных учёных степеней, и он был принят в члены свыше 50 научных обществ.

## **Электрокинетические свойства коллоидных растворов**

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

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

Электрокинетические явления основаны на взаимосвязи между электрическими и кинетическими свойствами дисперсных систем. Эти явления подразделяют на две группы.



Электрокинетические явления были открыты профессором Московского университета Ф.Ф. Рейссом в 1806 г. при исследовании электролиза воды. Он обнаружил, что если во влажную глину погрузить две стеклянные трубки, заполнить их водой и поместить в них электроды, то при пропускании постоянного электрического тока происходит движение частиц глины к одному из электродов (рис.24).

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

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

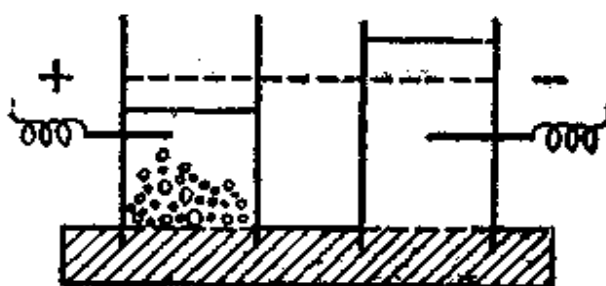


Рис. 24. Схематическое изображение опыта Рейсса по изучению электрофореза

Скорость электрофореза и величина электрокинетического потенциала связаны уравнением Гельмгольца-Смолуховского:

$$u_{\text{эф}} = \frac{\zeta \epsilon \epsilon_0 E}{\eta k \pi l},$$

где  $u_{\text{эф}}$  – скорость электрофореза,  $\zeta$  – электрокинетический потенциал,

$\varepsilon$  – электрическая постоянная,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость среды,  $\eta$  – вязкость раствора,  $k$  – коэффициент, значение которого зависит от формы коллоидной частицы,  $E$  – разность потенциалов от внешнего источника тока,  $l$  – расстояние между электродами.

Электрофорез можно наблюдать в седиментационно устойчивых дисперсных системах. Диффузная часть ДЭС, слабо связанная с частицей, движется в одну сторону, а дисперсная частица, которая несет на себе противоположный заряд, – в другую сторону. Скорость перемещения частиц дисперсной фазы определяется значением  $\zeta$  – потенциала на частицах твердой фазы. Отношение скорости движения дисперсной фазы к напряженности электрического поля  $u/E$  при электрофорезе называют *электрофоретической подвижностью*.

При электрофорезе возможно возникновение *релаксационного эффекта*, который проявляется в нарушении симметрии диффузного слоя вокруг частицы при относительном движении фаз в противоположные стороны. Возникает внутреннее электрическое поле (диполь), направленное против внешнего поля (рис.25). Для восстановления равновесного состояния системы требуется некоторое время, называемое временем релаксации. Время релаксации достаточно велико, и система не успевает прийти в равновесие, в связи с чем эффективная напряженность электрического поля  $E$  уменьшается, а, следовательно, определяемое экспериментально значение  $u_{эф}$  и расчетное значение  $\zeta$  – потенциала получаются заниженными.

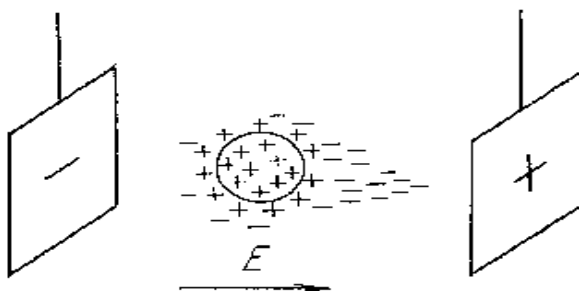


Рис. 25. Схема, иллюстрирующая релаксационный эффект при электрофорезе

*Эффект электрофоретического торможения* обусловлен сопротивлением движению частицы обратным потоком противоионов, который увлекает за собой жидкость. Вследствие этого электрофоретическая скорость уменьшается.

Явление электрофореза наблюдается при миграции лейкоцитов в очаги воспаления, в которых происходит накопление кислых продуктов, в основном, органических кислот, рН снижается, на границе воспаленного и невоспаленного участков возникает разность потенциалов 100-150 мВ,

причем лейкоциты, имеющие отрицательный заряд устремляются в зону очага воспаления, имеющего положительный заряд.

Методом электрофореза установлено, что внутренняя поверхность биологических мембран заряжена отрицательно.

Электрофорез применяют для очистки различных фармацевтических препаратов, установления степени чистоты по электрофоретической однородности ряда антибиотиков, витаминов и других веществ. Электрофорез является одним из методов введения лечебных препаратов в организм человека.

Широкое применение как аналитический и препаративный метод разделения и выделения различных лекарственных веществ и биологически активных соединений нашел электрофорез на бумаге, а также в агаровом или крахмальном геле. Эти методы применяют также при диагностике ряда заболеваний путем сравнения фракционного состава (по числу и интенсивности зон на электрофореграмме) нормальных и патологических биологических жидкостей.

Иммуноэлектрофорез широко используют для изучения антигенов, антител в иммунологических исследованиях.

В опыте Ф. Рейсса (рис.26) средняя часть U-образной трубки, содержащей воду, была заполнена толченым кварцем, в каждое колено трубки помещен электрод и пропущен электрический ток.

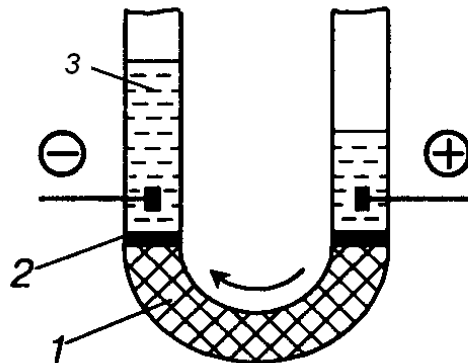


Рис. 26. Схема опыта Рейсса по изучению электроосмоса  
1 – дисперсная фаза; 2 – перегородка; 3 – дисперсионная среда

Через некоторое время в колене, где находился отрицательный электрод, наблюдалось поднятие уровня воды, в другом колене – опускание. После выключения электрического тока уровни воды в коленах трубки уравнивались. Это явление перемещения дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы в постоянном электрическом поле получило название *электроосмос*.

**Электроосмос** – направленное движение дисперсионной среды (жидкости) в капиллярной системе относительно неподвижной дисперсной фазы под действием электрического тока.



Электроосмотическое движение жидкости может происходить через поры брыжейки млекопитающих, через капилляры, стенки которых обладают электрическим зарядом. В организме электроосмос возникает при работе секретирующих клеток, а также в канальцах почек при образовании мочи. В клетках проксимального канальца нефрона за счет механизма активного переноса ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , а также за счет пассивного движения ионов между апикальной и базальной поверхностями клеток канальца возникает разность потенциалов величиной 50–60 мВ. Поэтому через стенку проксимального канальца наряду с обычным осмосом происходит и электроосмотический ток жидкости.

На явлении электроосмоса один из широко используемых физиотерапевтических методов лечения многих заболеваний – ионофорез, сущность которого заключается в проникновении жидкости, соержащей лечебные ионы и молекулы через капиллярную систему под действием электрического тока.

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



*Рейсс (Фердинанд-Фридрих или Федор Федорович, 1778 - 1852) - заслуженный профессор химии в Московском университете, доктор медицины и хирургии. Будучи членом и с 1822 года председателем физико-медицинского общества при университете, Рейсс поместил в "Записках" ("Commentationes") целый ряд статей и исследований; из них наиболее крупные: "Описание химических действий гальванического электричества", "Опыты, относящиеся к фармации", "Наблюдения над различными лекарствами", "Физико-химические опыты над животным магнетизмом", "Анатомо-физиологическое исследование сил, движущих кровь, которыми доказывается, что главная из них есть водогонная сила электричества". Рейсс читал свои лекции на латинском языке, которым прекрасно владел, и большую часть своих работ печатал на том же языке.*

*Рейсс обладал многосторонней ученостью. Первый открыл и доказал движение воды, находящейся между полюсами Вольтова столба, от одного полюса к другому, и ее значительную силу, которую назвал водогонной и действию которой приписывал появление различных ключей, движение соков в растениях и даже крови в человеке и животных. Наконец, он завел в 1823 году искусственные минеральные воды в Нескучном саду в Москве (близ Калужской заставы). Оставив службу в Московском университете, Рейсс уехал на родину в Штутгарт.*

В результате относительного перемещения дисперсной фазы и дисперсионной среды в дисперсных системах возникает потенциал седиментации (оседания) и потенциал течения.

**Потенциал седиментации** (Ф. Дорн, нем., 1878) – это разность потенциалов, возникающая при оседании частиц дисперсной фазы в жидкой дисперсионной среде.

С возникновением потенциала седиментации связано известное природное явление – грозовые разряды в атмосфере, молнии.

Величина потенциала седиментации (оседания) влияет на скорость оседания эритроцитов (СОЭ). Удельная масса эритроцитов превышает удельную массу плазмы крови, поэтому эритроциты оседают медленно.

Скорость, с которой происходит оседание эритроцитов, в основном, определяется степенью их агрегации, т. е. их способностью слипаться вместе. Из-за того, что при образовании агрегатов уменьшается отношение площади поверхности частиц к их объёму, сопротивление агрегатов эритроцитов трению оказывается меньше, чем суммарное сопротивление отдельных эритроцитов; в связи с этим скорость оседания увеличивается.

Агрегация эритроцитов главным образом зависит от их электрических свойств и белкового состава плазмы крови. В норме эритроциты несут отрицательный заряд и отталкиваются друг от друга. Степень агрегации (а значит и СОЭ) повышается при увеличении концентрации в плазме так называемых белков острой фазы — маркеров воспалительного процесса. В первую очередь — фибриногена, С-реактивного белка, иммуноглобулинов и других. Напротив, СОЭ снижается при увеличении концентрации альбуминов.

**Потенциал течения** – это разность потенциалов, возникающая на концах капиллярной системы при протекании через систему жидкой дисперсионной среды под действием гидростатического давления.

Впервые это явление наблюдал немецкий ученый Г. Квинке (1859).

Возникновение потенциала течения связано с наличием ДЭС в капиллярной системе: жидкая дисперсионная среда увлекает за собой подвижные противоионы диффузного слоя, вследствие чего на одном конце капилляров накапливается заряд противоионов, а на противоположном конце – заряд противоположного знака за счет избытка потенциалопределяющих ионов.

При течении крови по капиллярам возникают потенциалы течения (протекания). При сокращении сердечной мышцы кровь проталкивается через капилляры, при этом возникает потенциал течения, как компонент суммарного электрического потенциала, регистрируемого при электрокардиографии. Зубец Q на ЭКГ обусловлен потенциалами течения в коронарной системе.

Полезно знать, что потенциалы течения могут вызвать искровые разряды, приводящие к пожарам при транспортировке жидкого горючего.

## Устойчивость лиофобных коллоидных растворов

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

Добавление различных стабилизирующих веществ к лекарственным препаратам обеспечивает их высокую эффективность в течение длительного времени, предотвращают седиментацию, коагуляцию, коалесценцию, агрегацию и конденсацию.

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

Н.П. Песков (1920) ввел понятие о двух видах устойчивости - *седиментационной и агрегативной*.

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

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

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

Факторы агрегативной устойчивости дисперсных систем подразделяют на термодинамические и кинетические.

К термодинамическим факторам относятся следующие:

1) электростатический – обусловлен силами электростатического отталкивания (наличие  $\varphi_{мф}$  и  $\zeta$  – потенциала);

2) адсорбционно-сольватный – сольватные оболочки ионов диффузного слоя обладают упругими свойствами и создают расклинивающее давление;

3) энтропийный – является дополнительным к двум первым факторам, проявляется, когда частицы сближаются друг с другом на такие расстояния, при которых адсорбированные на них вещества начинают задевать друг друга углеводородными цепями, находящимися в состоянии микроброуновского движения. Он способствует равномерному распределению частиц по объему системы.

Современная физическая теория устойчивости коллоидных систем была развита Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау (1937), и независимо голландскими учеными Э. Фервеем и Я. Овербеком (1941). В соответствии с первыми буквами фамилий авторов теория носит название ДЛФО. Согласно этой теории, между любыми частицами при их сближении возникает *расклинивающее давление* разделяющей жидкой прослойки в результате действия сил притяжения и отталкивания.



**Дерягин, Борис Владимирович** (1902 – 1994), русский физикохимик, профессор, академик РАН. Окончил МГУ (1922). До 1932 работал в Институте физики и биофизики в Москве, в 1932—1935 — в институте прикладной минералогии. Одновременно преподавал в 1933—1940 в Московском институте цветных металлов и золота (с 1935 проф.). С 1936 по 1994 год возглавлял созданные им лабораторию и Отдел сорбционных процессов Института физической химии АН СССР. Много лет был главным редактором журнала «Коллоидная химия». Основные работы посвящены исследованию поверхностных явлений. Развил термодинамику систем с учетом введенного им понятия расклинивающего давления тонких прослоек. Теоретически обосновал влияние перекрытия ионных атмосфер на расклинивающее давление жидких прослоек и взаимодействие коллоидных частиц, что позволило ему создать теорию коагуляции и гетерокоагуляции коллоидных и дисперсных систем. Совместно с физиком Л. Д. Ландау создал теорию устойчивости лиофобных коллоидов, известную ныне под названием теории ДЛФО (теория устойчивости дисперсных систем Дерягина—Ландау—Фервея—Овербека). Обнаружил особые свойства граничных слоев жидкостей, определяемые их специфической (анизотропной) структурой. Развил теории термоосмоса и капиллярного осмоса в жидкостях, термофореза и диффузиофореза аэрозольных частиц. Под его руководством впервые синтезированы (1967) при низких давлениях нитевидные кристаллы алмаза — "усы". Разработал методы наращивания алмазных кристаллов и порошков из газа при низких давлениях.

**Ландау Лев Давидович**, (1908 -1968) — выдающийся советский физик-теоретик, академик АН СССР (избран в 1946году). Лауреат Нобелевской, Ленинской и трёх Сталинских премий, Герой Социалистического Труда, Член Лондонского королевского общества и академий наук Дании, Нидерландов, США, Франции, Лондонского физического общества.

Инициатор создания и соавтор курса теоретической физики, выдержавшего многократные издания и переведённого на многие языки.

Академик Ландау, считается легендарной фигурой в истории отечественной и мировой науки. Квантовая механика, физика твердого тела, магнетизм, физика низких температур, физика космических лучей, гидродинамика, квантовая теория поля, физика атомного ядра и элементарных частиц, физика плазмы — вот далеко не полный перечень областей, в разное время привлекавших внимание Ландау. Про него говорили, что в «огромном здании физики XX века для него не было закрытых дверей». Необыкновенно одарённый математически, Ландау, шутя, говорил о себе: «Интегрировать научился лет в 13, а дифференцировать умел всегда». Окончив в 1927 г. физическое отделение Ленинградского университета, Ландау стал аспирантом, а в дальнейшем сотрудником Ленинградского физико-технического института, в 1926—1927 годах опубликовал первые работы по теоретической физике. В 1929 г. Ландау провёл полтора года за границей в научных центрах Дании, Англии и Швейцарии, где

работал вместе с ведущими физиками-теоретиками, в том числе с Нильсом Бором, которого с тех пор считал своим единственным учителем.

В 1941 г. Л.Д. Ландау и Б.В. Дерягин опубликовали работу, где вывели критерий устойчивости сильно заряженных частиц.

Единственной не физической теорией Ландау была теория счастья. Он считал, что каждый человек должен и даже обязан быть счастливым. Для этого он вывел простую формулу, которая содержала три параметра: Работа, Любовь, Общение с людьми.

Расклинивающее давление ( $\pi$ )— термодинамический параметр, характеризующий состояние тонкого слоя (плёнки) жидкости или газа в промежутке между поверхностями тел, (фаз, частиц). В условиях равновесия системы  $\pi = P_2 - P_1$ , где  $P_2$  — нормальное давление на плёнку со стороны разделённых ею тел, а  $P_1$  — давление в объёме жидкости (газа), из которой образовалась плёнка (рис. 27).

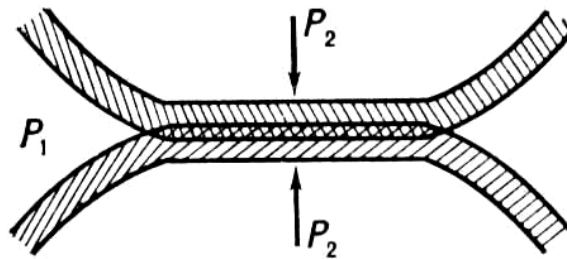


Рис. 27. Расклинивающее давление

Если  $\pi$  имеет положительное значение ( $\pi > 0$ ), то плёнка устойчива, если отрицательное ( $\pi < 0$ ), — плёнка самопроизвольно утончается вплоть до прорыва. Оно возникает при взаимном перекрытии поверхностных слоев и обусловлено совокупным действием сил различной природы.

Так, составляющими расклинивающего давления могут быть электростатические силы, силы "упругого" сопротивления сольватных (или адсорбционно-сольватных) слоев, и силы межмолекулярного притяжения. Расклинивающее давление зависит от толщины плёнки, состава и свойств взаимодействующих фаз (тел) и температуры.

Расклинивающее давление является суммарной величиной, зависящей как от сил притяжения, так и сил отталкивания, действующих в плёнке. Существуют различные составляющие расклинивающего давления.

**Электростатическая составляющая** обусловлена взаимодействием зарядов поверхностей и окружающих их диффузных слоев. Для одноименно заряженных частиц эта составляющая имеет положительный знак, для разноименно заряженных — отрицательный.

**Молекулярная составляющая** расклинивающего давления обусловлена ван-дер-ваальсовыми силами межмолекулярного взаимодействия. Молекулярная составляющая вносит отрицательный вклад в расклинивающее давление.

**Структурная составляющая** расклинивающего давления обусловлена образованием на поверхности частиц сольватных слоев с особой структурой. При сближении таких частиц необходимо затратить работу на удаление сольватных слоев, что дает положительный вклад в расклинивающее давление в лиофильных системах и отрицательный – в лиофобных.

**Адсорбционная составляющая** возникает при перекрывании адсорбционных слоев сближающихся частиц. При этом разница концентраций молекул и ионов в слоях создает осмотический поток растворителя в пленку, разделяющую поверхности, что дает положительный вклад в расклинивающее давление.

Наибольшее значение в большинстве случаев имеют электростатическая и молекулярная составляющие, поэтому состояние системы зависит от баланса сил притяжения и сил отталкивания. Преобладание сил отталкивания приводит к устойчивости системы, а преобладание сил притяжения вызывает нарушение агрегативной устойчивости, то есть коагуляцию.

Таким образом, агрегативную устойчивость можно рассматривать как алгебраическую сумму межмолекулярных сил притяжения Ван-дер-Ваальса ( $\pi_{(+)}$ ) и электростатических сил отталкивания ( $\pi_{(-)}$ )

При сближении коллоидных частиц на расстояние  $10^{-6} - 10^{-9}$  м и перекрывании их диффузных слоев возникает расклинивающее давление тонкого слоя жидкости, при этом происходит:

1. Электростатическое отталкивание одноименно заряженных противоионов.
2. Расклинивание за счет упругих свойств гидратных оболочек.
3. Расклинивание за счет осмотического всасывания молекул растворителя в область скопления противоионов.

**Главный фактор** устойчивости лиофобных коллоидных систем – заряд коллоидных частиц и наличие ионной атмосферы.

### **Коагуляция и пептизация**

Леофобные коллоидные растворы, как термодинамически неустойчивые системы, могут разрушаться самопроизвольно или под влиянием внешних воздействий. Разрушение коллоидных растворов начинается с их коагуляции

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

В результате коагуляции укрупненные частицы дисперсной фазы легко седиментируют, и происходит расслоение системы. Таким образом,

причиной коагуляции является потеря агрегативной устойчивости коллоидным раствором, а следствием коагуляции – уменьшение его седиментационной устойчивости.

Практически коагуляцию можно вызвать различными внешними воздействиями:

- добавлением небольших количеств электролита,
- концентрированием коллоидного раствора,
- изменением температуры,
- действием ультразвука, электромагнитного поля и др.

При коагуляции происходит нарушение агрегативной устойчивости коллоидных систем в сторону укрупнения частиц (рис.28), и золь разделяется на две самостоятельные фазы (жидкую и твердую).

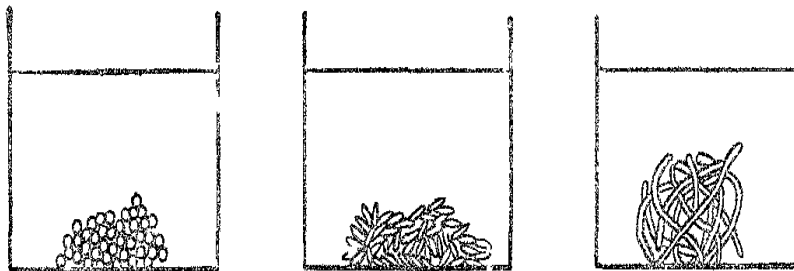


Рис. 28.Схема объединения частиц различной формы при коагуляции

Явление коагуляции лежит в основе многих физиологических и патологических процессов, протекающих в живых системах: гемостаз (свертывание крови при повреждениях), коагуляция белков тканей при ожогах и т.д. Коагуляция коллоидных растворов фосфата кальция холестерина в крови приводит к образованию осадков и отложению их на стенках сосудов (склеротические изменения сосудов).

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

**Порог коагуляции** – минимальная концентрация электролита, которую надо добавить к 1 л золю, чтобы вызвать явную коагуляцию (заметную на глаз) – помутнение раствора или изменение его окраски.

Порог коагуляции можно рассчитать по формуле:

$$c_{\text{пк}} = \frac{c_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}}}{V_{\text{золя}} + V_{\text{эл}}},$$


где  $c_{\text{эл}}$  – исходная концентрация раствора электролита;  $V_{\text{эл}}$  – объем раствора электролита, добавленного к золю;  $V_{\text{золя}}$  – объем исходного золя.



Величину, обратную порогу коагуляции, называют **коагулирующим действием** и определяют по формуле:

$$\gamma = \frac{1}{c_{пк}},$$


Коагулирующее действие электролитов на коллоидные растворы с ионным стабилизатором подчиняется **правилу Шульце – Гарди**:

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

Коагулирующее действие иона-коагулянта прямо пропорционально его заряду в шестой степени:  $\gamma = f(z^6)$ . Если к золю, имеющему строение коллоидных частиц:  $\{mAgI \cdot nI^{-} \cdot (n-x)K^{+}\}^{x-} \cdot xK^{+}$ , добавить растворы NaCl, CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, то коагулирующее действие катионов будет резко возрастать:  $\gamma(Na^{+}) : \gamma(Ca^{2+}) : \gamma(Al^{3+}) = 1 : 64 : 729$ .

В настоящее время установлены отклонения от правила Шульце-Гарди. На порог коагуляции кроме заряда иона-коагулянта влияет радиус этого иона и природа иона, сопутствующего иону-коагулянту.

Влияние электролитов на коагуляцию коллоидных растворов необходимо учитывать при введении растворов солей в живые организмы. При этом важно понимать, что имеет значение не только концентрация электролита, но и заряд иона. Так, изотонический 0,9%-ный раствор NaCl нельзя заменить изотоническим раствором MgCl<sub>2</sub>, так как двухзарядные ионы обладают более высоким коагулирующим действием, чем однозарядные.

 Вводить растворы электролитов внутривенно или внутримышечно необходимо **очень медленно**, чтобы не вызвать коагуляцию. При быстром введении из-за медленной скорости диффузии может произойти локальное накопление электролита, превышающее пороговую концентрацию, что приведет к коагуляции биосубстратов. При медленном введении электролит уносится с током крови, диффундирует в соседние ткани. Пороговая концентрация при этом не достигается и коагуляция не наступает. В живых тканях это явление называется «привыкание».

На практике коагуляция часто вызывается действием **смесью электролитов**.

**Аддитивность** – это суммирование коагулирующего действия ионов, вызывающих коагуляцию.



Аддитивное действие проявляется в тех случаях, когда электролиты, содержащие коагулирующие ионы, не взаимодействуют химически между собой и действуют независимо друг от друга. Это явление наблюдается в том случае, когда ионы-коагулянты обладают одинаковым зарядом и близкой степенью гидратации. Например, смесь солей KCl и NaNO<sub>3</sub> проявляет аддитивное действие по отношению к коллоидным растворам как с отрицательно, так и с положительно заряженными гранулами. В первом случае коагуляцию вызывают катионы K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup>, во втором – анионы Cl<sup>-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

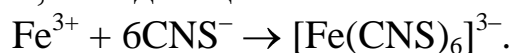
**Антагонизм** – это ослабление коагулирующего действия одного электролита в присутствии другого.

Наблюдается в том случае, если электролиты в смеси взаимодействуют между собой и коагулирующие ионы связываются в нерастворимые соединения (выпадают в осадок) или образуют прочный комплекс, который не обладает коагулирующей способностью. Например, коагулирующее действие Pb<sup>2+</sup> относительно отрицательно заряженных гранул ослабляется в присутствии NaCl, так как образуется осадок хлорида свинца:  $Pb^{2+} + 2Cl^{-} \rightarrow PbCl_2 \downarrow$ .

**Синергизм** – это усиление коагулирующего действия одного электролита в присутствии другого.

Это возможно в том случае, если между электролитами в смеси происходит химическая реакция, в результате которой образуется многозарядный ион, обладающий более высокой коагулирующей способностью.

Например, коагулирующее действие FeCl<sub>3</sub> и KCNS по отношению к положительно заряженным гранулам коллоидного раствора значительно усиливается за счет реакции образования многозарядного комплексного аниона, обладающего высокой коагулирующей способностью:



**Гетерокоагуляция** – коагуляция коллоидных растворов, содержащих разнородные частицы, отличающиеся по химической природе, знаку или величине заряда.

Частным случаем гетерокоагуляции является **взаимная коагуляция**. Если к золь с отрицательно заряженными частицами добавить золь с положительно заряженными частицами, то произойдет их взаимная коагуляция. На многих водоочистительных станциях к воде, содержащей отрицательно заряженные органические смеси, добавляют положительно заряженные золи гидроокиси алюминия или железа. После взаимной коагуляции образовавшиеся хлопья легко отфильтровываются на песчаных фильтрах.

## Кинетика коагуляции

Самопроизвольная коагуляция многих золь часто протекает медленно. Ее можно ускорить, повышая скорость движения частиц, что помогает им преодолевать расклинивающее давление. Ускорения движения частиц можно добиться, например, повышением температуры раствора. Повышением концентрации золя также можно ускорить его коагуляцию, поскольку с увеличением концентрации растет число эффективных столкновений между коллоидными частицами.

Процесс коагуляции очень чувствителен к добавлению электролитов. Небольшие количества электролитов могут резко его ускорить. Следовательно, с одной стороны, электролиты необходимы для стабилизации золь, а с другой – их избыточное добавление ведет к коагуляции золь. Влияние различных электролитов на этот процесс неодинаково.

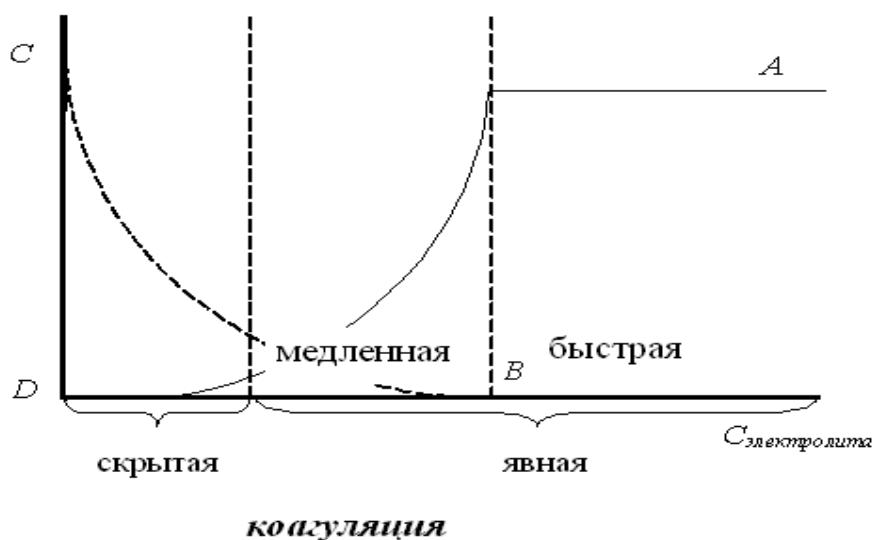


Рис. 29. Зависимость скорости коагуляции (OA) и  $\xi$ -потенциала (CB) от концентрации электролита

Как видно из рис. 29, первые порции электролита не вызывают видимых глазом изменений золя. При этом начинается образование частиц низших (I, II, III) порядков, которое протекает незаметно для невооруженного глаза, и называется поэтому **скрытой коагуляцией**.

Дальнейшее увеличение концентрации электролита ведет к прогрессивному развитию коагуляции, повышению ее скорости и сопровождается появлением частиц более высоких порядков. Золь претерпевает видимые изменения: он мутнеет или изменяется его окраска. При этом величина  $\xi$ -потенциала частиц уменьшается. Эта стадия процесса называется **явной коагуляцией**. Переход скрытой коагуляции в явную называется **порогом коагуляции**. Явная коагуляция в свою очередь делится на два периода: **медленную коагуляцию**, при которой всякое увеличение концентрации электролита ускоряет коагуляцию и **быструю коагуляцию**, когда даль-

нейшее повышение концентрации электролита уже не влияет на ее скорость, т.е. коагуляция протекает с максимальной быстротой.

При медленной коагуляции не все столкновения коллоидных частиц в золе оказываются эффективными, и оканчиваются объединением частиц, а при быстрой коагуляции все столкновения приводят к их объединению.

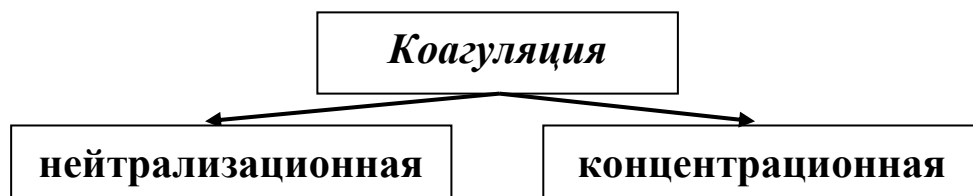
При коагуляции вместе с уменьшением числа частиц и их укрупнением происходит изменение ряда свойств растворов: понижается скорость диффузии и фильтрации частиц, увеличивается скорость седиментации, меняется интенсивность рассеянного света, а вместе с тем и окраска растворов и т.п.

### Механизм коагуляции

Электролитная коагуляция заключается в уменьшении расклинивающего давления тонкого слоя жидкости, что может происходить вследствие:

- а) уменьшения заряда поверхности твердой фазы и, как следствие, уменьшения межфазного и затем электрокинетического потенциалов;
- б) уменьшения толщины ионных атмосфер диффузных слоев, и, как следствие, уменьшения дзета-потенциала.

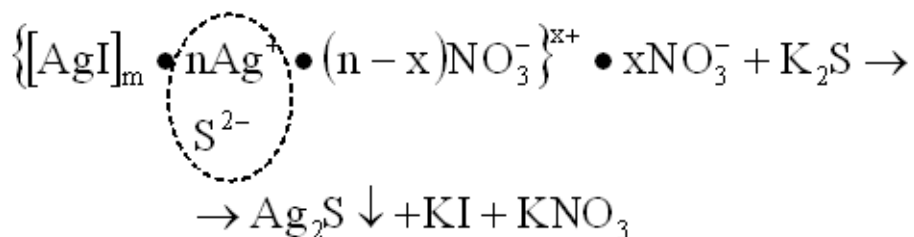
В связи с этим по механизму различают два вида коагуляции:



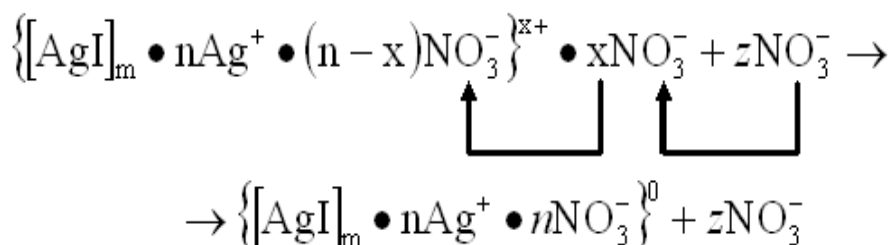
**Нейтрализационная коагуляция** наступает под действием электролита, который химически взаимодействует с потенциалопределяющими ионами, связывая их в прочное соединение (например, в осадок) и тем самым уменьшая заряд поверхности ядра.

Например, при добавлении  $K_2S$  к коллоидному раствору  $AgI$  с положительно заряженными гранулами (потенциалопределяющие ионы  $Ag^+$ ), между ионами-коагулянтами  $S^{2-}$  и потенциалопределяющими ионами  $Ag^+$  происходит реакция с образованием осадка  $Ag_2S$ , что приводит к разрушению мицеллы  $AgI$ .

В результате связывания потенциалопределяющие ионы  $Ag^+$  уменьшается межфазный потенциал  $\varphi_{мф}$  и число противоионов  $NO_3^-$ , необходимых для компенсации заряда поверхности ядра. Таким образом, ионная атмосфера становится тоньше, снижается расклинивающее давление, что приводит к слипанию частиц.



**Концентрационная коагуляция** наступает под действием электролита, который химически не взаимодействует с ионами стабилизатора и не изменяет заряд поверхности ядра мицеллы. Коагулирующее действие проявляют те ионы электролита, которые являются противоионами для данных мицелл. Концентрационная коагуляция происходит при неизменном значении межфазного потенциала  $\varphi_{\text{мф}}$ , но сопровождается уменьшением электрокинетического дзета-потенциала ( $\xi$ ), например, при добавлении нитратов к коллоидному раствору AgI, мицеллы которого содержат противоионы  $\text{NO}_3^-$ :



При увеличении концентрации добавляемых ионов  $\text{NO}_3^-$  они «вталакивают» противоионы диффузного слоя в адсорбционный. При этом диффузный слой сжимается и может наступить такое состояние, при котором диффузный слой исчезнет и гранула станет электронейтральной. В этом случае расклинивающее давление минимально, что приводит к слипанию частиц в более крупные агрегаты.

### Пептизация или физико-химическое диспергирование

**Пептизация** – процесс обратный коагуляции – превращение свежего осадка, образовавшегося при коагуляции, в коллоидный раствор под действием пептизаторов.

#### Условия пептизации:

- Свежеобразованные осадки: пептизация возможна лишь тогда, когда структура частиц в коагулянте не изменена по сравнению с первоначальной, т.е. когда еще не произошло полного тесного объединения частиц, и они слабо связаны друг с другом;
- Определенное, небольшое количество электролита (чтобы не вызвать повторную коагуляцию);
- Перемешивание, небольшое нагревание.

Существует несколько способов проведения пептизации:

1. Промывание осадка чистым растворителем, вымывание ионов-коагулянтов, восстановление структуры коллоидных частиц.

2. Добавление электролита-пептизатора, ионы которого адсорбируются на поверхности частиц осадка, при этом ионная атмосфера восстанавливается, заряд увеличивается.

Диссолюционная или химическая, состоит из двух этапов:

1. Взаимодействие добавляемого вещества с поверхностью коагулята (осадка) и образование ионов-пептизаторов;

2. Адсорбция ионов-пептизаторов на поверхности частиц осадка.

Например, для образования электролита-пептизатора к осадку золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  добавляют небольшое количество раствора  $\text{HCl}$ . При этом протекает реакция:  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{FeOCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Образовавшийся оксохлорид железа(III)  $\text{FeOCl}$  диссоциирует на ионы  $\text{FeO}^+$  и  $\text{Cl}^-$  (первая стадия – образование ионов-пептизаторов). Ион-пептизатор  $\text{FeO}^+$  адсорбируется на частицах  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и переводит их во взвешенное состояние (вторая стадия).

При этом способе пептизации важно добавлять очень маленькое количество реагента (первая стадия), иначе может раствориться весь осадок, и вместо коллоидного образуется истинный раствор.

#### ***Отличие пептизации от коагуляции:***

Параметр	Коагуляция	Пептизация
Заряд частицы	Уменьшается	Восстанавливается, увеличивается
Степень дисперсности	Образуются крупные агрегаты	Не меняется, частицы не дробятся, а разъединяются
Силы притяжения и отталкивания	Силы притяжения преобладают	Силы отталкивания преобладают
Взаимодействие частиц	Объединение, образование осадка	Разъединение, дезагрегация частиц, образование раствора
Броуновское движение	Прекращается	Восстанавливается

Процесс пептизации лежит в основе рассасывания тромбов в кровеносных сосудах под действием антикоагулянтов, свежее образованных осадков в почках, желчном пузыре, атеросклеротических бляшек на стенках сосудов. Однако, необходимо учитывать, что застарелые тромбы, уплотнившиеся камни в почках, желчном пузыре практически не подвергаются пептизации.

## Коллоидная защита и флокуляция

Устойчивость лиофобных золей к коагуляции возрастает в присутствии мыл и ВМС: белков, полисахаридов, синтетических полимеров растворимых в воде, и т.д. Это проявляется в повышении значений порогов коагуляции у защищенного золя и невыполнении правила Шульце-Гарди.

Это явление получило название *коллоидной защиты*.

**Коллоидная защита** – повышение агрегативной устойчивости лиофобных золей при добавлении к ним достаточного количества высокомолекулярных соединений.

Механизм защитного действия заключается в том, что вокруг мицелл золя образуются адсорбционные оболочки из гибких макромолекул высокомолекулярных соединений. В водных золях дифильные молекулы высокомолекулярных соединений, адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц, ориентируются таким образом, что их гидрофобные участки (углеводородные радикалы) обращены к частицам дисперсной фазы, а гидрофильные фрагменты (полярные и ионогенные группы) обращены наружу, к воде. Сольватные слои обеспечивают большое расклинивающее давление при сближении двух частиц и препятствуют их слипанию. При этом система лиофилизируется, мицеллы приобретают дополнительный фактор агрегативной устойчивости за счет собственных оболочек макромолекул (рис. 30).

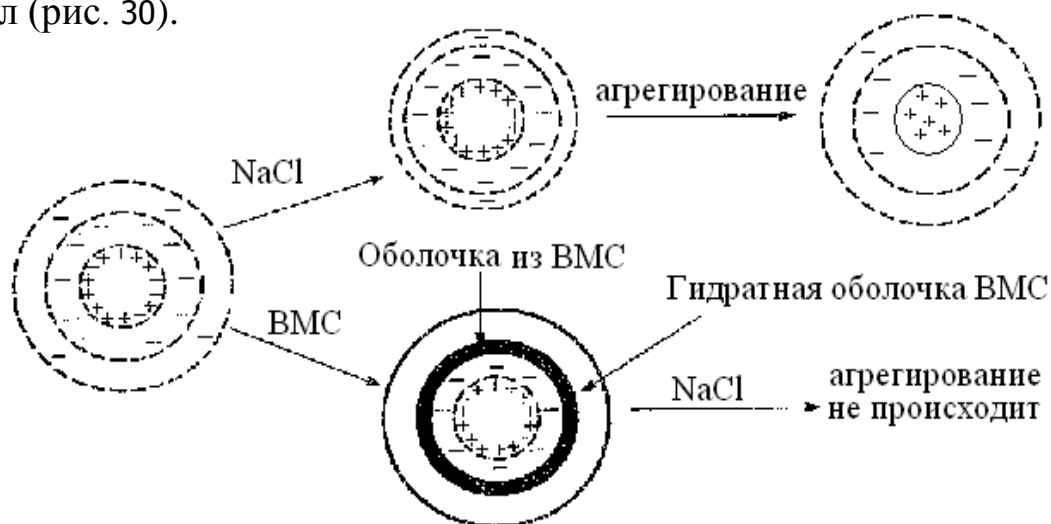


Рис. 30. Защитное действие макромолекул ВМС на частицы коллоидного раствора

### Основные условия защитного действия:

1. Достаточно высокая растворимость ВМС в дисперсионной среде коллоидного раствора.
2. Способность к адсорбции молекул ВМС на коллоидных частицах.
3. Оптимальная концентрация ВМС для образования адсорбционного слоя из макромолекул, покрывающего всю поверхность мицелл.

Способность защищать золи от коагуляции количественно выражают **защитным числом**, равным числу миллиграммов сухого ВМС, защищающего 10 мл золя от коагуляции при приливании к золю 1 мл 10%-ного раствора NaCl.

В зависимости от природы золя защитное число называют "золотым", если оно относится к золю золота, "серебряным" – для золя серебра, "железным" – для золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и т.д. Очевидно, что чем больше величина защитного числа, тем слабее защитное действие данного ВМС. Наиболее сильным защитным действием обладают белки: желатина, казеинат натрия (защитные числа 0,01 – 0,1), а более слабым – крахмал, декстрин, сапонины (защитные числа 20 – 45).

Явление коллоидной защиты имеет большое физиологическое значение: многие гидрофобные коллоиды и частички в крови и биологических жидкостях защищены белками от коагуляции. Белки крови защищают капельки жира, холестерин и другие гидрофобные вещества от коагуляции. Ослабление защитных функций белков крови приводит к отложению холестерина и нерастворимых солей кальция на стенках сосудов (атеросклероз и кальциноз) обуславливая возрастные изменения в тканях – этот процесс является одним из существенных факторов старения организма. Понижение защитных свойств белков и других гидрофильных соединений в крови может привести к выпадению солей мочевой кислоты (при подагре), образованию камней в почках, желчном пузыре, протоках пищеварительных желез и т.п.

В фармацевтической промышленности защитные свойства ВМС широко используются для получения высокоустойчивых лекарственных препаратов, находящихся в коллоидном состоянии. Принцип коллоидной защиты используют при получении колларгола, золей серебра, золота. Частицы колларгола так хорошо защищены, что не коагулируют даже при высушивании.

Добавление к лиофобным золям небольших количеств ВМС недостаточно для образования адсорбционного слоя на поверхности мицеллы и приводит к противоположному эффекту – уменьшению устойчивости золя.

**Флокуляция** – агрегирование частиц дисперсной фазы в лиофобных золях под действием небольших количеств высокомолекулярных соединений, имеющих гибкие макромолекулы и содержащих одинаковые функциональные группы на концах.

Флокуляция. в жидких дисперсных системах (золях, суспензиях, эмульсиях, латексах) происходит под влиянием специально добавляемых веществ – флокулянтов, а также при тепловых, механических, электрических и других воздействиях. Эффективные флокулянты это растворимые

полимеры, особенно полиэлектролиты. Действие полимерных флокулянтов обычно объясняют адсорбцией нитевидных макромолекул, имеющих одинаковые функциональные группы на концах, одновременно на различных частицах. Возникающие при этом агрегаты образуют хлопья (флокулы), которые могут быть легко удалены отстаиванием или фильтрованием. Флокулянты (поликремниевая кислота, полиакриламид и др.) широко используются при подготовке воды для технических и бытовых нужд, обогащении полезных ископаемых, в бумажном производстве, в сельском хозяйстве (для улучшения структуры почв), в процессах выделения ценных продуктов из производственных отходов, обезвреживания промышленных сточных вод. При водоочистке полимерные флокулянты применяют обычно в концентрации 0,1–5 мг/л. Флокуляция под действием органических веществ в природных водоёмах – важный фактор их самоочищения.

#### 4. Лиофильные коллоидные растворы

К лиофильным коллоидным растворам относятся растворы ПАВ и ВМС в «хороших» растворителях.

Характерной особенностью строения ПАВ, а также некоторых ВМС является дифильность, т.е. наличие в молекуле гидрофильного и гидрофобного фрагментов. При малых концентрациях дифильных молекул в воде они образуют истинные растворы, но дифильные молекулы в этих растворах находятся, главным образом, в поверхностном слое, образуя мономолекулярный слой, при этом происходит резкое снижение поверхностного натяжения раствора ПАВ с увеличением его концентрации до определенного значения. В растворах таких соединений с повышением концентрации до некоторой критической величины, называемой *критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)* (рис.31), могут самопроизвольно образоваться мицеллы – агрегаты из ориентированных молекул.

Мицеллообразование надо рассматривать как процесс, аналогичный фазовому переходу от истинного раствора ПАВ к ассоциированному состоянию в мицеллах; при этом мицеллообразование идет самопроизвольно. В области ККМ резко меняются поверхностные и объемные свойства растворов.

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

Методы определения ККМ основаны на резком изменении физико-химических свойств растворов ПАВ в области ККМ (например, рис. 31).



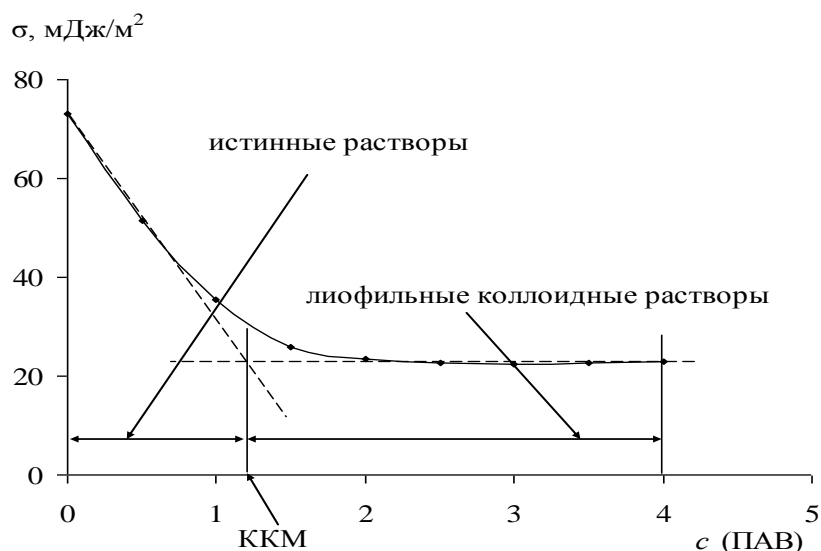
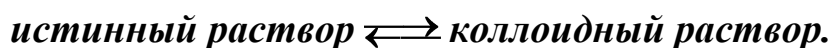


Рис. 31. Пример графического определения критической концентрации мицеллообразования ПАВ

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



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

Способностью к мицеллообразованию обладают не все поверхностно-активные вещества, а только те, которые имеют оптимальную величину гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) для данного растворителя.

Величину ГЛБ находят по групповым числам атомных группировок, входящих в молекулу поверхностно-активного вещества. Групповые числа отражают сродство данной группировки к воде, они приводятся в табл.7.

Таблица 7

#### Групповые числа атомных группировок

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

В табл. 8 приведены примерные области применения ПАВ в зависимости от значения ГЛБ.

Зависимость области применения ПАВ от значения ГЛБ

Н <sub>ГЛБ</sub>	Применение ПАВ
1–4	Пеногасители
3–6	Эмульгаторы II рода (для эмульсий масло – вода)
6–8	Смачиватели
8–13	Эмульгаторы I рода (для эмульсий вода – масло)
13–20	Эмульгаторы I рода (для эмульсий вода – масло)
Больше 20	Солубилизаторы

В водных растворах к мицеллообразующим соединениям относятся соли жирных и желчных кислот, синтетические моющие вещества, фосфолипиды, гликолипиды и другие вещества.

В зависимости от свойств дисперсионной среды из молекул ПАВ могут формироваться мицеллы с различной структурой. Важнейшее свойство мицелл заключается в том, что они имеют высокоорганизованную внутреннюю структуру (рис.32). При этом в соответствии с правилом выравнивания полярностей соприкасающихся фаз дифильные молекулы ПАВ, образуя мицеллу, ориентируются так, чтобы поверхность мицеллы по полярности была близка дисперсионной среде.

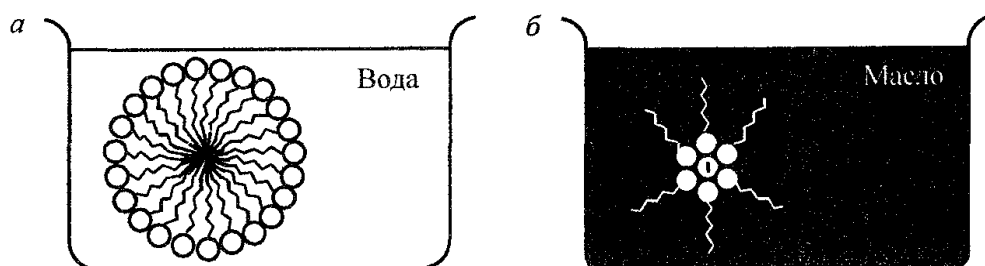


Рис. 32. Структура мицелл ПАВ в полярной (а) и неполярной (б) среде

В прямых мицеллах неполярные части молекул поверхностно-активных веществ (обычно углеводородные цепи) располагаются во внутренней части мицеллы (рис.33). Они образуют так называемое *ядро прямой мицеллы*. Наружную часть мицеллы называют *оболочкой*. В прямой мицелле оболочка образована полярными группами. При такой структуре полярные группы молекул ПАВ обращены в сторону полярной дисперсионной среды (водный раствор), а неполярные (гидрофобные) группы экранируются полярной оболочкой от прямого контакта с водой.

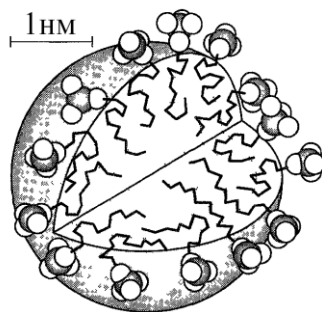


Рис. 33. Схема прямой мицеллы ПАВ сферической формы

В обратных мицеллах расположение ПАВ диаметрально противоположно по сравнению с прямыми мицеллами. Ядро обратной мицеллы состоит из полярных групп, а в сторону неполярной дисперсионной среды обращены углеводородные цепи. Такое строение обратных мицелл также соответствует правилу выравнивания полярностей. С повышением концентрации ПАВ форма мицелл изменяется от сферической до пластинчатой. Когда весь объем раствора занимают мицеллярные структуры, раствор теряет текучесть и превращается в гель (рис.34).

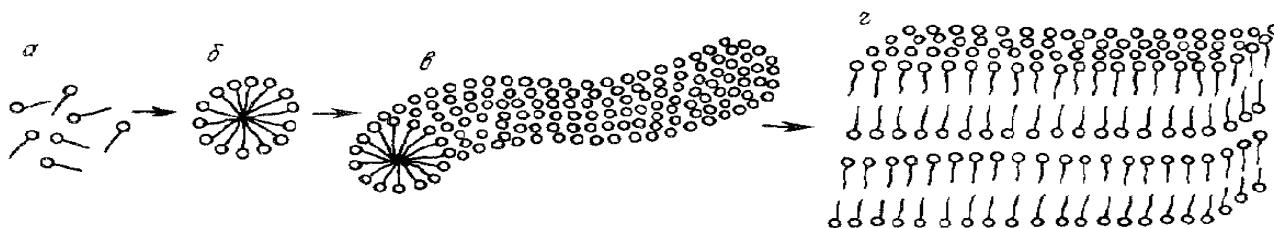


Рис. 34. Различные стадии мицеллообразования в растворе ПАВ:  
 а – мономер; б – сферическая мицелла; в – цилиндрическая мицелла;  
 г – пластинчатая мицелла

Среди поверхностно-активных веществ, встречающихся в живом организме, к формированию бислоя в водных системах наиболее способны фосфо- и сфинголипиды, гидрофобный фрагмент которых состоит из двух углеводородных радикалов («двуххвостые» молекулы).

Молекулы этих биосубстратов даже при очень низких концентрациях всегда образуют бислой, из которого самопроизвольно образуются пластинчатые мицеллы, а при увеличении их концентрации образуется ламеллярная фаза (объемная упорядоченная многослойная структура). При встряхивании или перемешивании таких коллоидных растворов, особенно под действием ультразвука, в них возникают замкнутые бислойные микрокапсулы (полости), содержащие воду. Такие структуры называют **липосомами**, они бывают простыми и сложными (рис. 35).

**Липосомы** – замкнутые пузырьки воды, окруженные двумя или несколькими слоями фосфолипидов или сфинголипидов.

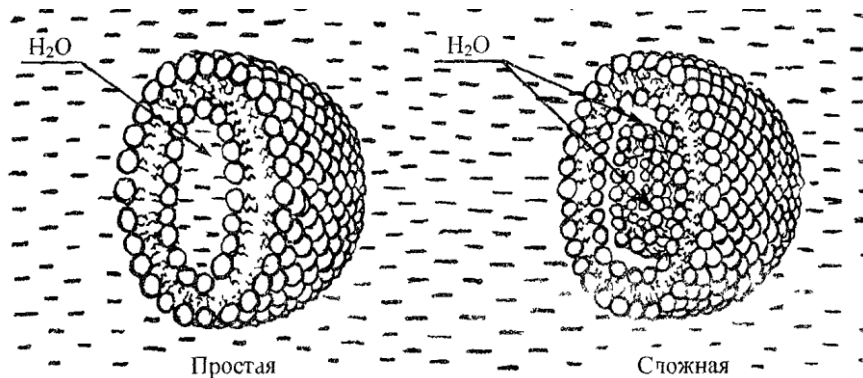
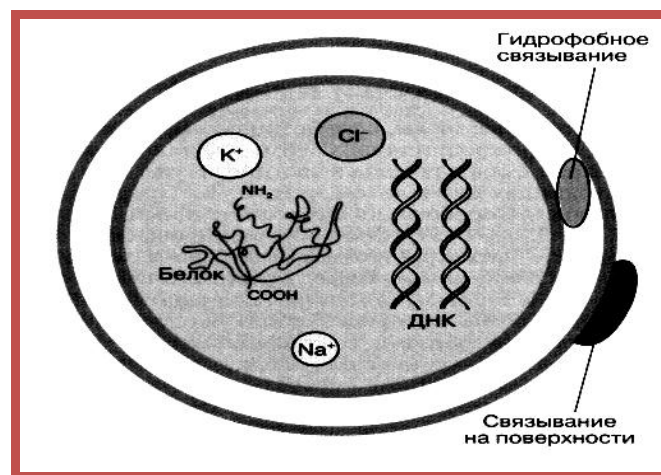


Рис. 35. Структура липосом

Способы включения различных веществ в липосомы:

1. Водорастворимые вещества включаются во внутренний водный объем липосомы.
2. Наличие в биослое достаточно протяженной углеводородной области позволяет вводить в него гидрофобные молекулы.



**Липосомы** используются в качестве:

- модели для изучения мембран;
- носители лекарств.

Преимущества применения липосом:

1. имеют сродство к природным мембранам. Не вызывают защитных и аллергических реакций организма.
2. Легко разрушаются в организме, образуя вещества, лишенные свойства антигена.
3. Универсальность.

**Липосомальная терапия** применяется при лечении онкологических, инфекционных заболеваний, диабета и ряда других заболеваний.

## Свойства лиофильных коллоидных растворов ПАВ и ВМС

Дифильные молекулы ПАВ и ВМС отличаются от молекул остальных веществ тем, что они имеют гидрофильные и гидрофобные фрагменты. Подобные особенности не только сохраняются, но и усиливаются при переходе от отдельных молекул к их *ассоциатам*, то есть мицеллам анизометрической формы (эллипсоидной, цилиндрической, пластинчатой). Поэтому в таких лиофильных коллоидных системах при определенной концентрации дифильных веществ может возникать ориентационно упорядоченное движение анизометрических мицелл с образованием гексагональной или ламеллярной фаз (рис.36). Это делает такие системы еще более уникальными, так как они приобретают чувствительность к воздействию направленных потоков частиц особенно к изменениям в их движении во времени и пространстве.

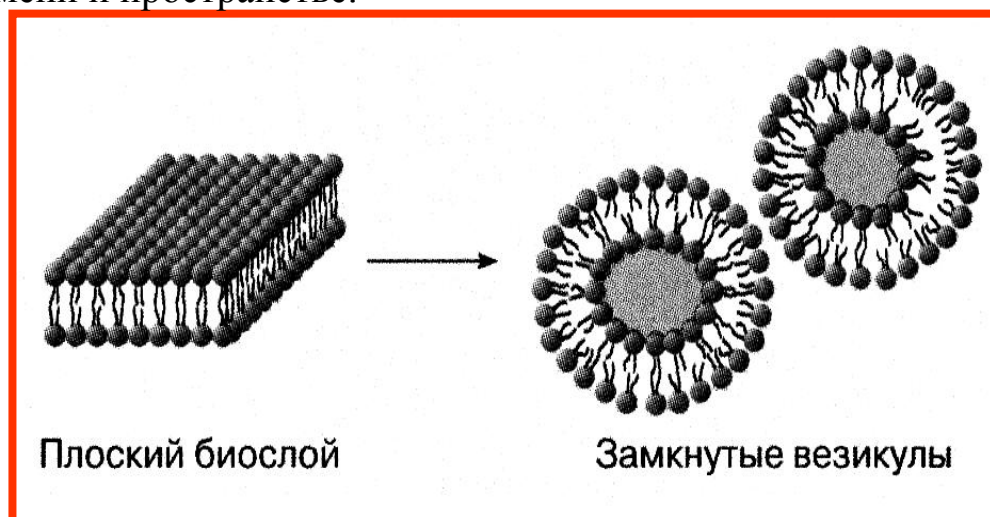


Рис. 36. Простейшие структуры мицелл лиофильных коллоидов

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

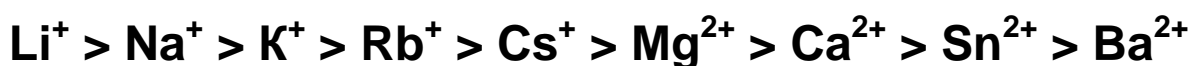
Как и в лиофильных зольях, мицеллы ПАВ не проходят через поры животных и растительных мембран. Поэтому очистка таких растворов от ионов и молекул низкомолекулярных веществ осуществляется методом диализа или электродиализа.

**Устойчивость лиофильных коллоидных растворов** обусловлена сильным взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды. Эти системы термодинамически устойчивы, не склонны к самопроизвольному разрушению, не требуют специального стабилизатора.

**Потеря устойчивости** лиофильных коллоидных растворов связана с десольватацией мицелл под действием электролитов или других веществ, связывающих дисперсионную среду – растворитель. Для разрушения лиофильных коллоидных растворов требуется достаточно большое количество электролита, который должен оттягивать на себя не только свободный растворитель, но и связанный растворитель сольватных оболочек мицелл.

**Высаливание** – потеря устойчивости, разрушение лиофильных коллоидных растворов за счет десольватации мицелл. При этом ПАВ или ВМС выделяются в виде хлопьев.

Высаливающее действие на лиофильные коллоидные системы оказывают все ионы, независимо от знака их заряда, а также от знака заряда поверхности асоциатов из ПАВ или ВМС. По высаливающему действию, т.е. способностью к сольватации, ионы располагают в лиотропные ряды:



ослабление      высаливающего      действия




Высаливающее действие на растворы ПАВ и ВМС оказывают некоторые органические вещества, например, этанол, ацетон.

### Солюбилизация

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

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

Солюбилизирующая способность мицелл зависит от нескольких факторов, в том числе и от их формы. Например, солюбилизация алканов в цилиндрических мицеллах выше, чем в сферических. Солюбилизация неполярных веществ в прямой мицелле вызывает ее удлинение с переходом от эллипсоидной формы к цилиндрической (рис. 37). Однако солюбилизация веществ, содержащих полярную группу (например, спиртов), в цилиндрических мицеллах, напротив, ниже. Размещение солюбилизируемых веществ внутри мицелл зависит от их химической природы. Предельные углеводороды концентрируются в ядре прямых мицелл, что под-

тверждает модель ядра как жидкой нанок капли. Вода, солюбилизируемая в обратных мицеллах, также аккумулируется их ядром.

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

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

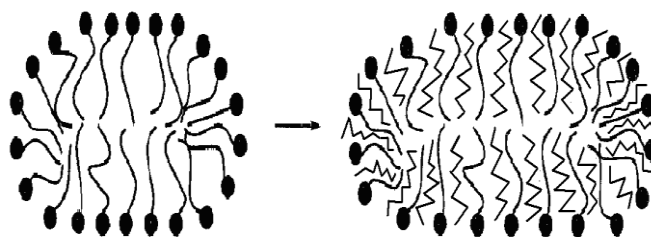


Рис. 37. Деформация прямой мицеллы при солюбилизации неполярной жидкости

Солюбилизация играет большую роль в жизнедеятельности организма человека и животных, являясь одним из звеньев процесса обмена веществ. Солюбилизация лежит в основе самопроизвольного эмульгирования жиров солями желчных кислот при их усвоении организмом. Слияние живых клеток включает солюбилизацию как одну из важных стадий процесса. Солюбилизация широко используется при получении фармацевтических препаратов, а также является важнейшим фактором моющего действия ПАВ.

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

Обычно частицы загрязняющих веществ не смачиваются водой, так как они имеют гидрофобные свойства, поскольку содержат жиры или минеральные масла. Поэтому моющее действие чистой воды очень мало. Его можно усилить, применяя растворы мыл или СМС. При контакте с загрязненной поверхностью молекулы ПАВ адсорбируются на частицах грязи, ориентируясь гидрофобными участками к поверхности частиц, а гидрофобными фрагментами – к воде (рис. 38). При этом молекулы ПАВ постепенно проникают между загрязняющими частицами и очищаемой поверхностью, увлекая за собой молекулы воды. В результате возникает расклинивающий эффект, отторгающий частицы грязи от поверхности. Перемешивание, механическое воздействие и увеличение температуры усилива-

ют моющее действие растворов ПАВ, так как способствуют измельчению и отделению грязи.

Отдельные частицы грязи, перешедшие в водную фазу, образуют эмульсию или суспензию, стабилизированную молекулами ПАВ. Последние, адсорбируясь на частицах дисперсной фазы (грязи), препятствуют их слипанию и оседанию на очищаемую поверхность. Стабилизация частиц грязи в водной среде при использовании СМС достигается введением в их состав полиэлектролитов, обычно фосфатов и полифосфатов, которые, адсорбируясь на эмульгированных или суспендированных частицах грязи, увеличивают их устойчивость за счет появления одноименных зарядов на поверхности частиц и тем самым усиливают моющее действие СМС.

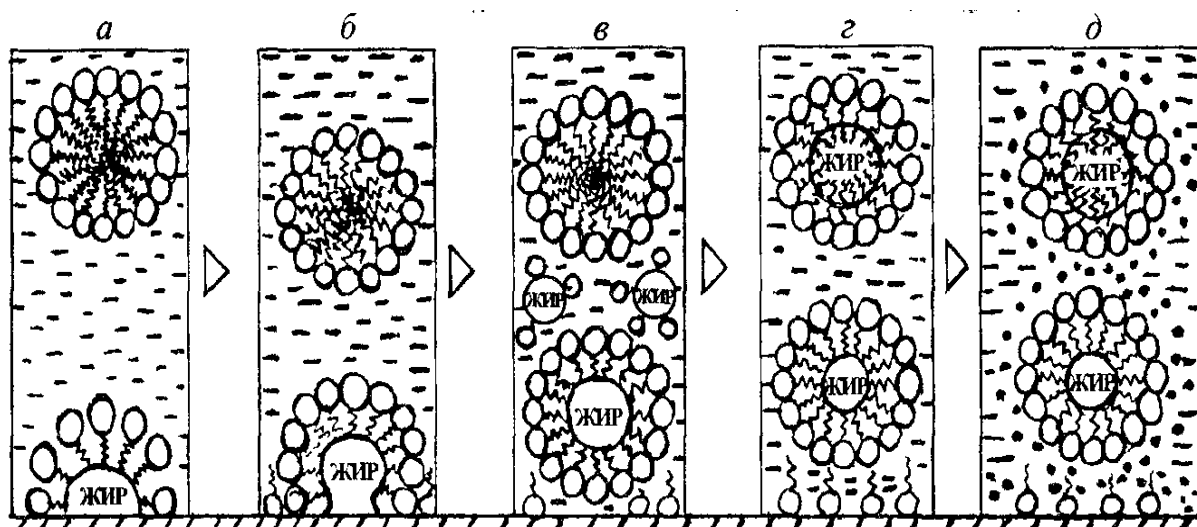


Рис. 38. Схема моющего действия растворов ПАВ:

*а, б* – адсорбция ПАВ и отделение жира от ткани; *в, г* – диспергирование, эмульгирование и солюбилизация жира в мицеллах ПАВ; *д* – стабилизация полиэлектролитом мицелл ПАВ с жиром и поверхности ткани

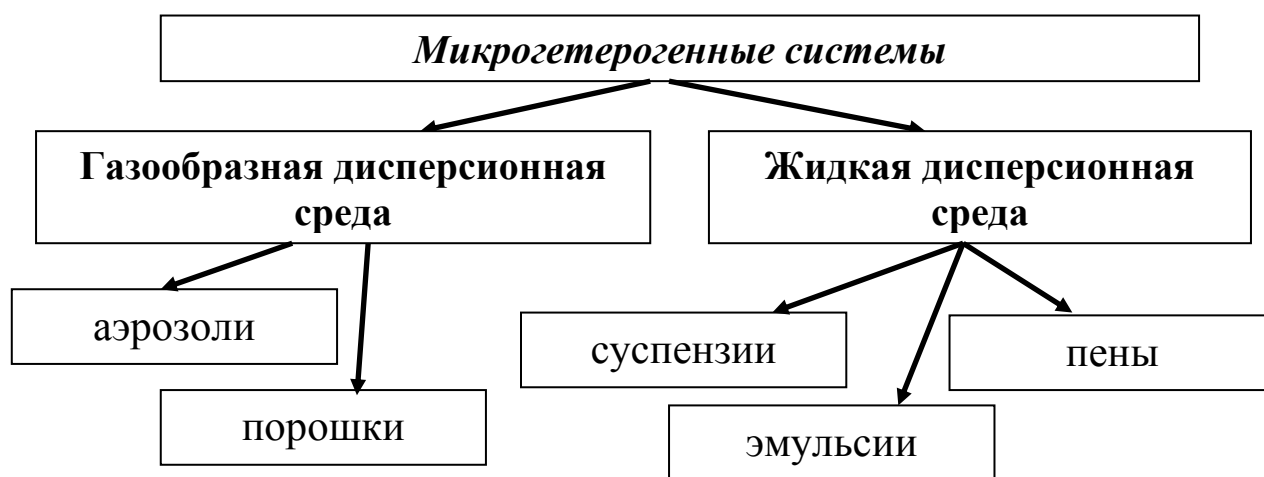
Наиболее эффективная стабилизация масляных загрязнений, перешедших с очищаемой поверхности в водную фазу, обеспечивается солюбилизацией загрязняющих масел в структуре мицелл ПАВ. Именно поэтому моющее действие ПАВ проявляется при концентрациях, превышающих ККМ. Таким образом, моющее действие растворов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

## 5. Микрогетерогенные дисперсные системы

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



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



### 5.1. Аэрозоли и их свойства

**Аэрозоли** – дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является газ (воздух), а дисперсная фаза представлена твердыми или жидкими частицами с размером  $10^{-7} - 10^{-4}$  м (рис. 39).

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

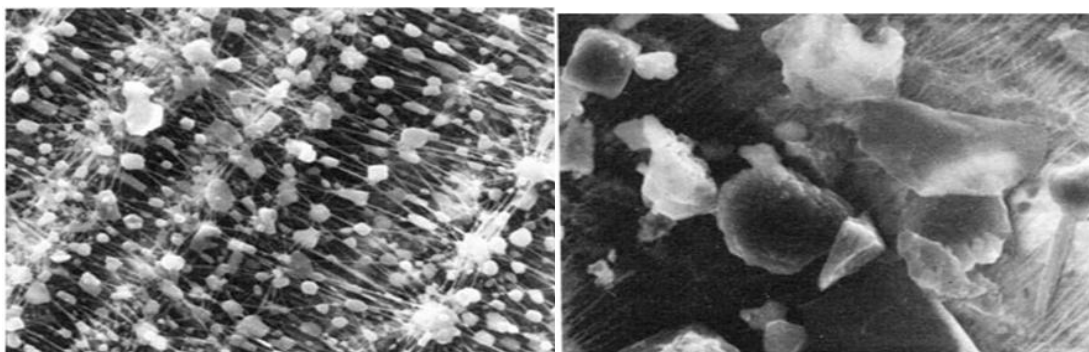
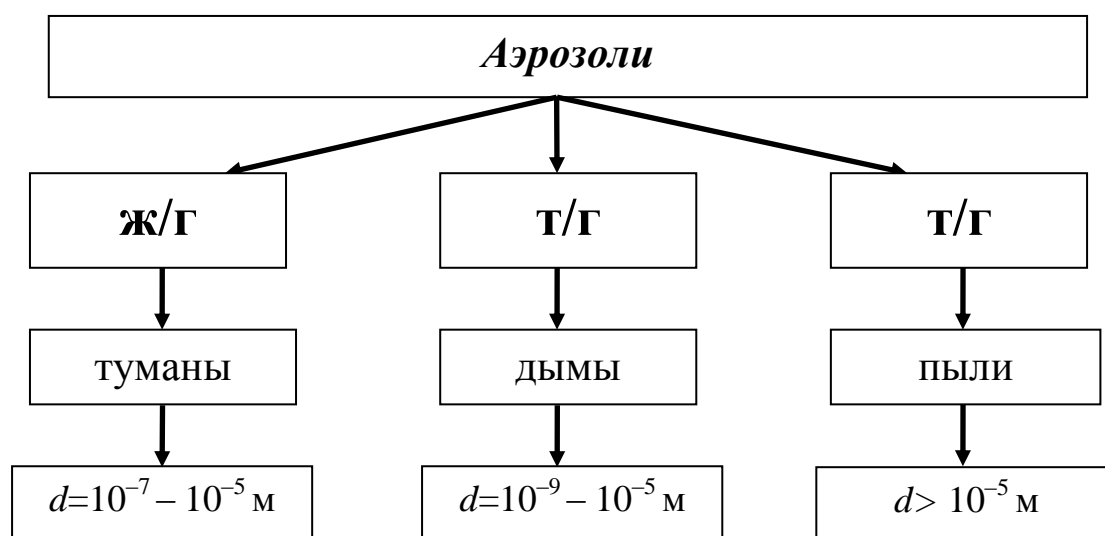


Рис. 39. Фотографии аэрозолей, полученные с помощью электронного микроскопа (мелкие и крупные частицы)

Роль аэрозолей в природе, быту и промышленности чрезвычайно велика. Например, влияние облаков и туманов на климат, перенос ветром семян и пыльцы растений, пневматические способы окраски и покрытие поверхностей распыленными металлами, применение распыленного топлива, внесение удобрений, тепловая защита садов дымами.

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



**Основные источники образования аэрозолей:**

- природные аэрозоли – туманы, различные дымы и пыли;
- выбросы мелкодисперсных частиц промышленными предприятиями;
- биологические аэрозоли – сложные системы, в состав которых входят вирусы и бактерии, адсорбированные на поверхности твердых или жидких частиц дисперсной фазы;

- аэрозоли, получаемые искусственным путем для практического использования в промышленности, сельском хозяйстве и медицине.

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

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

В основе *гомогенной конденсации* лежит образование твердых или жидких частиц из одинаковых молекул. В процессе теплового движения за счет межмолекулярных сил из нескольких молекул могут образоваться ассоциаты, называемые кластерами. Кластерное состояние вещества по физико-химическим параметрам отличается как от газообразного состояния, так и от конденсированного. Его можно рассматривать как переходную стадию при гомогенной конденсации с образованием аэрозолей в виде облаков и туманов.

В основе *гетерогенной конденсации* аэрозольных частиц лежит межмолекулярное взаимодействие молекул газа или жидкости с поверхностью уже существующих твердых или жидких микрочастиц. Такая микрочастица играет роль ядра, на поверхности которого адсорбируются молекулы газа (пара). В результате гетерогенной конденсации обычно образуются аэрозольные частицы, более сложные по химическому составу, чем при гомогенной конденсации. Примером может служить образование токсического смога из молекул  $\text{SO}_2$ , паров воды (тумана) и мельчайших частиц несгоревшего углерода или оксидов металлов (дыма).

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

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

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

Свойства аэрозолей в большей степени определяются свойствами газообразной дисперсионной среды.

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

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

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

**Фотофорез** – направленное движение аэрозольных частиц под действием светового излучения. Фотофорез является частным случаем термофореза. Он обусловлен неравномерным нагревом частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды, главным образом из-за различной их способности поглощать свет.

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

**Термореципитация** – осаждение аэрозольных частиц на холодных поверхностях вследствие потери ими кинетической энергии при соприкосновении с такими поверхностями. Осаждение пыли на стенках и потолке вблизи печей, радиаторов отопления, электронагревателей объясняется явлением термореципитации. Осаждение аэрозольных частиц подчиняется закономерностям седиментации.

Аэрозоли – системы нестабильные. Частицы не только могут осаждаться под действием сил гравитации, но и способны к коагуляции. Как и в коллоидных растворах, в аэрозолях различают два вида устойчивости: *седиментационную* и *агрегативную*. Седиментационная устойчивость, несмотря на относительно крупные размеры аэрозольных частиц, обеспечивается высокой интенсивностью броуновского движения этих частиц в га-

зовой среде. Вместе с тем агрегативная устойчивость аэрозолей гораздо меньше, чем коллоидных растворов, что связано с отсутствием сольватных оболочек на поверхности аэрозольных частиц, которые могли бы создать расклинивающее давление между частицами при их сближении. Поэтому столкновение частиц, как правило, приводит к их слипанию – коагуляции.

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

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

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

В производственных условиях пыль проникает в организм человека через дыхательные пути и скапливается в легких. При этом могут развиваться поражения легочной ткани и дыхательных путей, которые Ценкер в 1866 г. предложил называть пневмокониозом (табл.9) что по-гречески обозначает запыление легких (pneumon — легкое, conia — пыль).

Таблица 9

### Профессиональные заболевания дыхательных путей

№	Виды пневмокониоза	Пыль вещества, обуславливающего данное заболевание
1	силикоз	кварц
2	асбестоз	асбест
3	талькоз	тальк
4	берилиоз	бериллий
5	сидероз	железо
6	алюминоз	алюминий
7	баритоз	барий
8	карбокониоз	уголь, графит, сажа
9	антракоз	уголь

В зависимости от вида пыли, вызвавшей развитие пневмокониоза, различают и соответствующие виды пневмокониозов:

- *Силикоз* — пневмокониоз, обусловленный вдыханием кварцевой пыли, содержащей свободный диоксид кремния.

- *Силикатозы* — пневмокониозы, возникающие от вдыхания пыли минералов, содержащих диоксид кремния в связанном состоянии с различными элементами: алюминием, магнием, железом, кальцием и др. К ним относятся каолиноз, асбестоз, талькоз, оливиноз, цементный, нефелиноапатитовый, слюдяной пневмокониозы и др.
- *Металлокониозы* — пневмокониозы от воздействия пыли металлов: железа, алюминия, бария, олова, марганца и др. (сидероз, алюминоз, баритоз, станоз, манганокониоз и др.).
- *Карбокониозы* — пневмокониозы от воздействия углеродосодержащей пыли: каменного угля, кокса, графита, сажи (антракоз, графитоз, сажевый пневмокониоз и др.).

➤ *Пневмокониозы от смешанной пыли.* Они делятся на две подгруппы:

1) пневмокониозы, обусловленные воздействием смешанной пыли, имеющей в своем составе значительное количество свободного диоксида кремния (от 10% и более), например антракосиликоз, сидеросиликоз, силикосиликатоз и др.;

2) пневмокониозы, обусловленные воздействием смешанной пыли, не имеющей в своем составе свободного диоксида кремния или с незначительным содержанием его (до 5–10%), например пневмокониозы шлифовальщиков, электросварщиков и др. (рис. 40)

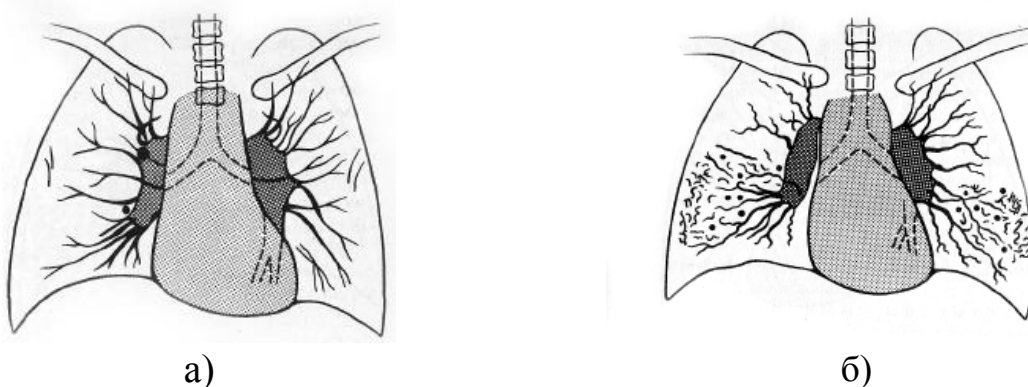


Рис. 40. Схема рентгенограммы легких в норме (а) и при пневмокониозе I стадии (б)

➤ *Пневмокониозы от органической пыли.* В этот вид включены все формы пылевых болезней легких, наблюдающихся при вдыхании различных видов органической пыли. Сюда вошли заболевания, обусловленные воздействием растительных волокон, различных сельскохозяйственных пылей, пылей синтетических веществ (пластмасс и др.), например биссиноз (от пыли хлопка и льна), багассоз (от пыли сахарного тростника), так называемое фермерское легкое (от различных видов сельскохозяйственной пыли, содержащей грибы) и др.

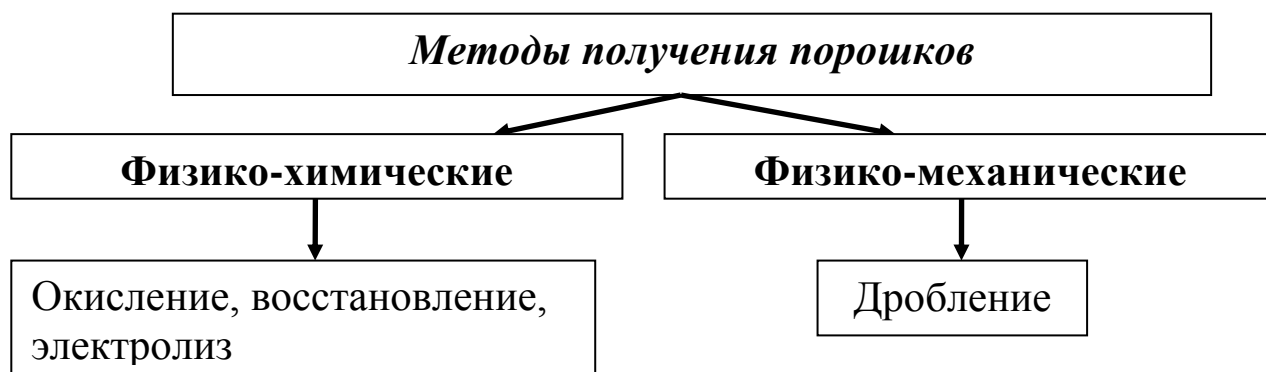
## 5.2. Порошки и их свойства

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

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

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

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



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

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

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

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

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

Порошки характеризуются следующими свойствами:

- *насыпная плотность* – масса единицы объема порошка, свободно насыпанного в какую-либо емкость;
- *слипаемость* – склонность частиц порошка к образованию агрегатов;
- *сыпучесть* – подвижность частиц порошка относительно друг друга и способность перемещаться под действием внешней силы;
- *текучесть* – как и сыпучесть, зависит от характера контакта между частицами порошка;
- *гигроскопичность* и *смачиваемость* – способность порошка поглощать влагу из окружающей среды;
- *влажность* – отношение массы влаги в материале ко всей массе материала (сыхому веществу вместе с влагой);
- *абразивность* – характеризует твердость частиц, их форму, размер и плотность, имеет значение в технологических процессах для расчетов времени износа оборудования и разработки мер предупреждения истирания стенок аппаратов и трубопроводов;
- *электрическая проводимость* – характеризуется величиной удельного электрического сопротивления слоя порошка, которое равно электрическому сопротивлению при прохождении тока через куб порошка со стороной, равной 1 м;
- *горючесть* и *взрываемость* – характеризуются такими данными, как температура самовоспламенения в слое порошка, температура вспышки, максимальное давление взрыва, минимальное взрывоопасное содержание кислорода (окислителя) в пыли;
- *гранулирование* – процесс образования в порошкообразной массе конгломератов (гранул) шарообразной или цилиндрической формы, более или менее однородных по величине.

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

### 5.3. Суспензии и их свойства

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

В медицинской практике при лечении ряда кожных заболеваний используют суспензии, содержащие кальциевые, магниевые, цинковые и другие препараты, а также пасты – предельно концентрированные суспензии (рис.41). Высокая концентрация дисперсной фазы в пастах препятст-



вует свободной седиментации частиц, и этим обеспечивается устойчивость паст и длительность их хранения. Суспензии ядохимикатов, пестицидов, минеральных удобрений применяют в сельском хозяйстве. Многие продукты питания и лекарственные средства, стоматологические материалы представляют собой суспензии и пасты.

Суспензии – жидкая лекарственная форма (рис. 41), представляющая собой мелкодисперсную систему, в которой твердое вещество взвешено в жидкости.

Наиболее грубодисперсные системы называют **взвесями**. Например, взвесь форменных элементов в плазме крови.

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



Рис. 41. Классификация лекарственных средств, образующих суспензии

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

Суспензии являются седиментационно неустойчивыми системами вследствие относительно крупных размеров частиц, которые оседают или

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

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

#### 5.4. Эмульсии и их свойства

**Эмульсии** – микрогетерогенные системы из несмешивающихся жидкостей (рис. 42), состоящие из мельчайших капелек одной жидкости, размерами  $10^{-6} - 10^{-4}$  м (дисперсная фаза), распределенных в объеме другой жидкости (дисперсионной среды).

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

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

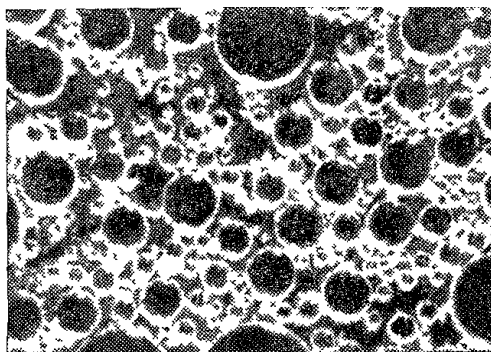


Рис. 42. Микрофотография эмульсии

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

Эмульсии образуются из двух несмешивающихся жидкостей, сильно различающихся по полярности. Практически всегда одной из жидкостей является вода (полярная жидкость), а другой – какая-либо неполярная

жидкость, обычно называемая маслом. Это могут быть растительные или нефтяные масла и другие неполярные жидкие органические вещества (бензол, хлороформ).

Высококонтентрированные эмульсии с концентрацией дисперсной фазы более 74% называют *желатинированными*. В подобных эмульсиях капельки дисперсной фазы сильно деформированы. Из шариков они превращаются в многогранники, последние могут быть плотнее упакованы. Поэтому высококонтентрированные эмульсии могут содержать дисперсной фазы до 99%. Дисперсионная среда в таких эмульсиях превращается в тонкие пленки, разделяющие дисперсную фазу на многогранники (рис. 43).

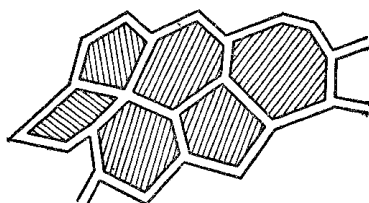


Рис. 43. Схема желатинированной эмульсии

Желатинированные эмульсии твердообразны: сохраняют свою форму, не растекаются. Примером таких эмульсий могут служить сливочное масло, маргарин, майонез, густые кремы.

В зависимости от того, какая жидкость является дисперсионной средой (непрерывной фазой), а какая – дисперсной фазой (отдельные капельки жидкости), эмульсии делят на два типа: *прямые* – «масло в воде» (м/в) и *обратные* «вода в масле» (в/м) (рис. 44).

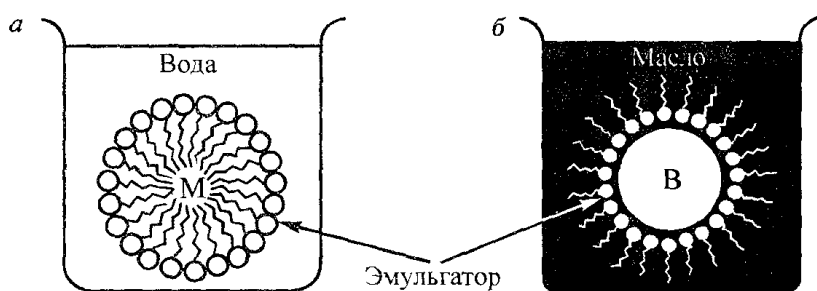


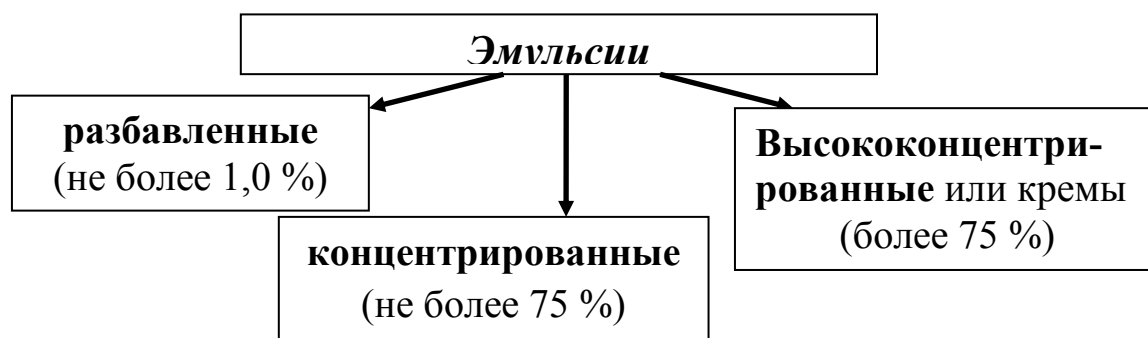
Рис. 44. Типы эмульсий:  
а – прямая эмульсия (м/в); б – обратная (в/м)

Тип эмульсии можно установить следующими способами:

- *измерением электрической проводимости* – для прямых эмульсий характерна высокая электрическая проводимость, а для обратных – низкая;
- *смешением с избытком полярной или неполярной жидкости*;
- *окрашиванием водорастворимыми или жирорастворимыми красителями*;

- по смачиванию, то есть растеканию капли эмульсии на гидрофобной или гидрофильной поверхности.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы различают:



Эмульсии относятся к лиофобным дисперсным системам, поэтому они требуют присутствия специального стабилизатора, который называется *эмульгатором*.

**Эмульгаторы** (стабилизаторы эмульсий) — вещества, облегчающие эмульгирование и придающие эмульсиям устойчивость.

Действие эмульгаторов обусловлено их способностью скапливаться на границе двух жидких фаз, снижая межфазное натяжение, и создавать вокруг капель защитный слой, препятствующий коагуляции.

*Основные типы эмульгаторов:*

- мыла и мылоподобные ПАВ;
- растворимые высокомолекулярные соединения;
- высокодисперсные твердые тела.

При выборе различных веществ в качестве эмульгатора руководствуются общим правилом: эмульгаторы всегда лучше растворяются в дисперсионной среде, чем в дисперсной фазе, а в случае твердых нерастворимых эмульгаторов — лучше смачиваются ею. Поэтому для получения эмульсий типа «масло в воде» пригодны, например, олеат натрия, поливиниловый спирт, гидрофильные глинистые минералы, например, каолин, а для эмульсий типа «вода в масле» — металлические мыла (органические комплексы лауриновой, стеариновой кислот бария, кадмия и ионов кальция и цинка), сажа. Смеси веществ обычно более эффективны как эмульгаторы, чем индивидуальные вещества, и чаще последних используются в составе эмульсий различного назначения.

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

ладают гидрофобные свойства (мыла щелочноземельных и поливалентных металлов). Такие ПАВ используют для получения эмульсий обратного типа.

Хорошими эмульгаторами являются поверхностно-активные вещества и некоторые высокомолекулярные соединения, дифильные молекулы которых, адсорбируясь на границе раздела масло/вода и ориентируясь в соответствии с правилом уравнивания полярностей, снижают межфазное натяжение. При этом вокруг мельчайших капелек дисперсной фазы образуется прочный слой из молекул эмульгатора, который увеличивает сродство дисперсной фазы к дисперсионной среде, то есть лиофилизует эмульсию. В качестве эмульгаторов возможно также использование тонкоизмельченных до мелкого порошка нерастворимых минералов: глины, гипса, сажи, оксидов и сульфидов некоторых металлов. Эмульгирующая способность порошков (рис.45) значительно меньше, чем растворимых эмульгаторов, и объясняется в основном созданием на поверхности капель структурно-механического барьера, ограждающего капли от слияния.

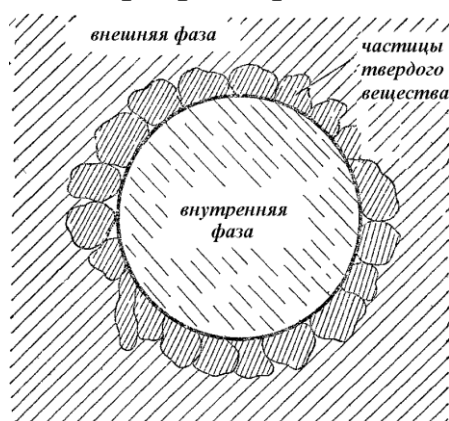


Рис. 45. Стабилизация эмульсий твердыми эмульгаторами

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

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

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

Обращение фаз эмульсий вызывается различными способами. Важнейший из них – добавка эмульгатора противоположного действия (эмульгатора – антагониста), введение в эмульсию веществ, взаимодействующих с эмульгатором, добавка электролита, повышение концентрации дисперсной фазы. Наиболее эффективным методом является изменение природы эмульгатора путем воздействия на него химическими реагента-

ми. Например, если прямая эмульсия, стабилизированная олеатом натрия, разрушается, а затем переходит в эмульсию обратного типа при добавлении раствора  $\text{CaCl}_2$  по схеме:

$2\text{RCOONa} + \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{расслоение эмульсии} \rightarrow (\text{RCOO})_2\text{Ca} + 2\text{NaCl}$ , то типичный эмульгатор для эмульсий прямого типа (Na-мыло) превращается в эмульгатор для эмульсий обратного типа (Ca-мыло) (рис. 46).

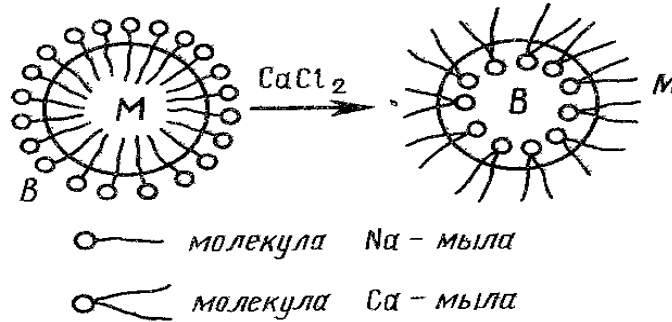
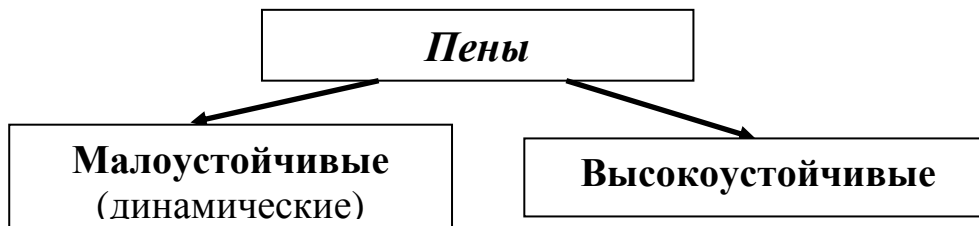


Рис. 46. Обращение фаз эмульсий

### 5.5. Пены и их свойства

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



Структура пен (рис.47) сближает их с высококонцентрированными эмульсиями. Однако, несмотря на сходство структуры, устойчивость пен значительно ниже, чем эмульсий.

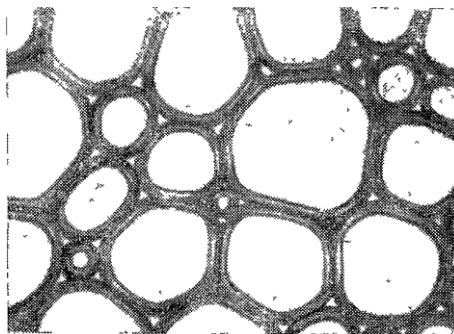


Рис. 47. Увеличенная фотография пены вскоре после ее образования

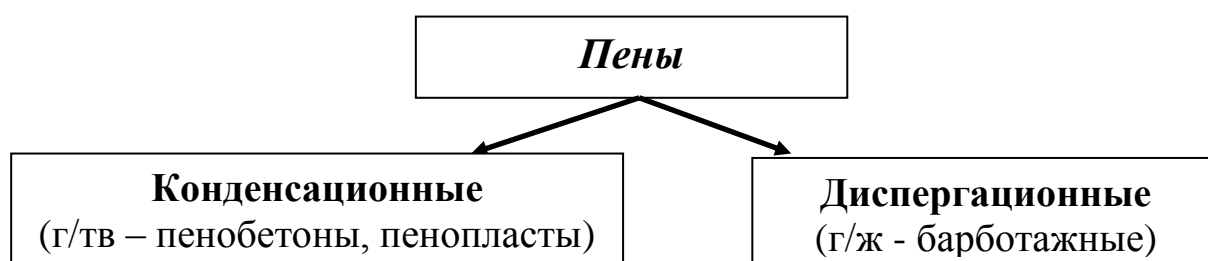
В качестве пенообразователей можно использовать различные поверхностно-активные вещества (в том числе мыла, жирные кислоты, спирты).

*Пенообразователи* делят на два типа:

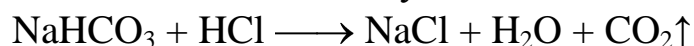
*первого рода* (низшие спирты, кислоты), которые находятся в объеме раствора и в адсорбционном слое в молекулярном состоянии. Пены, содержащие эти ПАВ, быстро распадаются;

*второго рода* – мыла, мицеллярные растворы ПАВ. Пены с этими ПАВ высокоустойчивы, поскольку на поверхности раздела образуются прочные гелеобразные пленки.

Как и все дисперсные системы, пены получают методами диспергирования и конденсации.



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



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

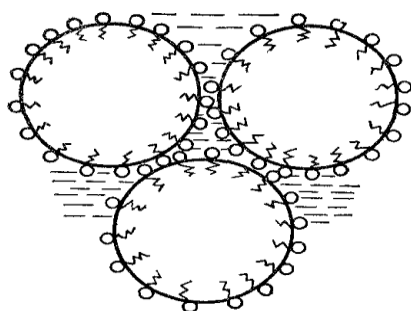
Структура пены определяется соотношением объемов газовой и жидкой фаз, и в зависимости от этого соотношения пены могут иметь сферическую форму ячейки (шаровая пена) (рис.48,а), полиэдрическую или переходную ячеистую (рис.48,б).

Для шаровых пен различают седиментационную и агрегативную устойчивость. По мере превращения шаровой пены в связную, полиэдриче-

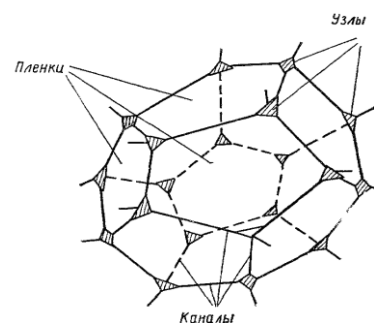
скую, понятие седиментационной устойчивости применительно к ней теряет обычный смысл.

Пены характеризуются дисперсностью, устойчивостью и кратностью.

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



а) Элемент шаровой пены



б) Элементарная ячейка полиэдрической пены

Рис. 48. Виды пен

Практическое значение процессов пенообразования достаточно велико.

Пенообразование играет важную роль в процессе усвоения пищи. Слюна образует высокодисперсную и прочную пену, поэтому процесс смачивания пищи происходит быстро (16-18 сек.), пищевой комок свободно проходит в глотку и пищевод, а воздух способствует пищеварению.

В медицине пенные аэрозоли используют в качестве кровоостанавливающих средств. Широко используется кислородная пена при сердечно-сосудистых заболеваниях, поражениях ЖКТ и других заболеваниях.

В офтальмологии применяют углеродный имплантат опорной культи глаза на основе углеродного материала. Углерод биосовместим с живой тканью, что обеспечивается присущими углеродным материалам величинами электрохимического потенциала и поверхностной энергии. Имплантат изготавливается из углеродной синтактической пены. Высокая пористость и биологическая активность углеродной пены позволяют живой ткани прорасти сквозь имплантат, что обеспечивает сохранение объема и исключает миграцию и отторжение. При этом наблюдается симметричная устойчивая связь со здоровым глазом и согласованность с его подвижностью.



Для изготовления имплантантов трубчатых костей, тел позвоночников, нижней части мышелка большой берцовой кости, участков челюстно-лицевой области и др. предлагается углеродная синтактическая пена. Пену получают из микросфер на углеродном связующем, с последующим пироуплотнением до заданной плотности. Высокая пористость и биологическая активность углеродной пены позволяют живой ткани прорасти сквозь имплантант, что обеспечивает сохранение объема и исключает миграцию и отторжение.

Металлические пены из алюминия, магния, стали, титана или цинка выдерживают высокое давление, приглушают звук, ослабляют вибрации, хорошо изолируют. Они легко поддаются сверлению, распиливанию и фрезерованию. Такие пены успешно применяются как биологически совместимый протез костной ткани в медицине.

Пенообразование используют в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности, в процессах флотации, при интенсификации производственных процессов, при тушении пожаров, в процессах очистки поверхностей от загрязнений. Широко применяются в разных областях твердые пены: пенопласты, пеностекло; природная твердая пена – пемза.

Образование пен иногда приводит к нежелательным экологическим последствиям. Например, пены, образующиеся в сточных водах, покрывая поверхность водоемов, прекращают доступ кислорода в воду, тем самым замедляя или даже прекращая развитие любых организмов.

### **Тема 3. Свойства ВМС и их растворов**

**Цели изучения:** формирование системных знаний о лиофильных коллоидах, особенностям свойств растворов ВМС, а также ценностного отношения к полученным знаниям и умениям как профессионально ориентированным;

формирование умения экспериментально определять молекулярную массу ВМС вискозиметрическим методом, изоэлектрическую точку белков; изучать в эксперименте некоторые свойства растворов ВМС делать выводы из результатов эксперимента.

#### **Повторите и вспомните:**

- Гомогенные и гетерогенные системы.
- Представление о строении и свойствах ВМС.
- Способы выражения концентрации вещества в растворе.
- Виды химической связи.

- Теорию электролитической диссоциации.
- Теории кислот и оснований.
- Основные понятия органической химии.
- Коллигативные свойства растворов.
- Водородный показатель (рН).

### **✍ Учебно-целевые вопросы**

1. Лиофильные коллоидные системы (растворы ПАВ и ВМС). Понятие о критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Мицеллы ПАВ, понятие о липосомах. Биологическая роль лиофильных коллоидов. Понятие о солюбилизации.
2. ВМС, их классификация, применение в медицине, методы получения. Примеры биополимеров.
3. Растворы ВМС, их свойства и особенности. Значение растворов ВМС для жизнедеятельности организма и применение в медицине.
4. Понятие о вязкости растворов ВМС. Вязкость крови и других биологических жидкостей, биологическое значение.
5. Вискозиметрическое определение молекулярной массы ВМС. Применение уравнений Штаудингера, Марка–Хаувинка.
6. Особенности растворения и набухания ВМС. Биологическая роль. Факторы, влияющие на величину набухания, биологическое значение процессов набухания.
7. Устойчивость растворов биополимеров. Нарушение устойчивости: высаливание, коацервация, денатурация, биологическая роль.
8. Застудневание, факторы, влияющие на этот процесс, биологическая роль.
9. Осмотическое давление растворов ВМС. Уравнение Галлера.
10. Мембранное равновесие Доннана.
11. Свойства белков: кислотнo-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразующие, поверхностностные.
12. Особенности кислотнo-основных свойств белков: заряд молекулы белка в зависимости от природы полимера и реакции среды. Изоэлектрическое состояние (ИЭС), изоэлектрическая точка (ИЭТ) молекулы белка.

### **Краткая теоретическая часть**

К высокомолекулярным соединениям относят соединения с молекулярной массой порядка  $10^4 - 10^6$  и выше. При всех различиях растворы ВМС объединяет с коллоидными системами такой важный признак, как размер частиц.

Белки являются высокомолекулярными соединениями. Это полимеры, состоящие из сотен и тысяч аминокислотных остатков - мономеров. Соответственно и **молекулярная масса** белков находится в пределах 10000 – 1000000. Так, в составе рибонуклеазы (фермента, расщепляющего РНК) содержится 124 аминокислотных остатка, и ее молекулярная масса составляет примерно 14000. Миоглобин (белок мышц), состоящий из 153 аминокислотных остатков, имеет молекулярную массу 17000, а гемоглобин – 64500 (574 аминокислотных остатка). Молекулярные массы других белков более высокие:  $\gamma$ -глобулин состоит из 1250 аминокислот и имеет молекулярную массу около 150000, а молекулярная масса фермента глутаматдегидрогеназы превышает 1000000.

## 1. Классификация ВМС

ВМС могут быть природного происхождения (белки, полисахариды, пектины, натуральный каучук) или получают синтетически в процессах полимеризации и поликонденсации (полимеры). Важные свойства ВМС тесно связаны с их строением. Различают три основных типа структуры цепей: линейная, разветвленная, пространственная.

*Линейные полимеры* (натуральный каучук) построены из длинных цепей одномерных элементов (рис. 49, а).

*Разветвленные полимеры* имеют цепи с боковыми ответвлениями (рис. 49, б). Так построены молекулы крахмала.

*Пространственные полимеры* представляют собой трехмерную сетку (рис. 49, в), которая образуется при соединении отрезков цепей химическими связями (например, фенолформальдегидные смолы). Из пространственных полимеров в особую группу выделяют полимеры со сшитой структурой, цепи которых сшиты короткими мостиковыми химическими связями через атомы кислорода или серы (рис. 49, г). Такую структуру имеет, например, резина.

*Специфические свойства полимеров* обусловлены главным образом двумя особенностями:

- 1) существованием двух типов связей – химических и межмолекулярных, удерживающих макромолекулярные цепи друг около друга;
- 2) гибкостью цепей, связанной с внутренним вращением звеньев.

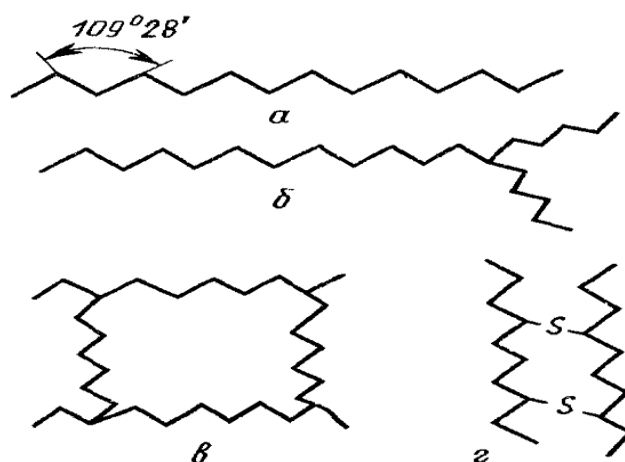


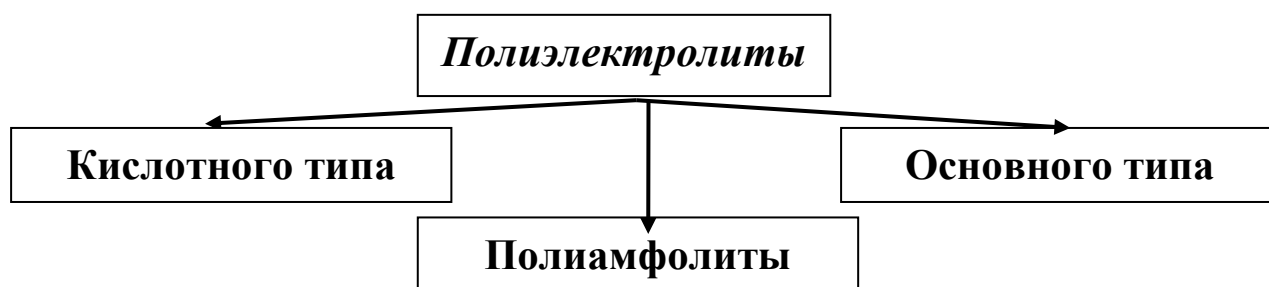
Рис. 49. Схемы строения макромолекул полимеров:  
 а – линейного; б – разветвленного; в – пространственного; г – сшитого

**От формы и строения макромолекул зависят их растворимость и свойства растворов ВМС.**

## 2. Полимерные полиэлектролиты и их свойства

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

По характеру образуемых ионов полиэлектролиты делят на три группы:



Полиэлектролиты *кислотного* типа, содержат группы  $-\text{COO}^-$  (гуммиарабик, альгинаты, растворимый крахмал) или  $-\text{OSO}_3^-$  (агар – агар).

Полиэлектролиты *основного* типа, имеют, например, группу  $-\text{NH}_3^+$ . Такие полимеры получают синтетическим путем.

*Полиамфолиты* – высокомолекулярные соединения, содержащие и кислотную, и основную группы (белки с группами  $-\text{COO}^-$  и  $-\text{NH}_3^+$  и синтетические полимеры).

Белки в их естественном состоянии называют *нативными*. По пространственной структуре макромолекул; различают *глобулярные* и *фибрилярные* белки.

Макромолекулы фибриллярных белков представляют собой полипептидные цепи, вытянутые вдоль одной оси. Фибриллярные белки обычно плохо растворимы в воде. В организме фибриллярные белки часто выполняют механические функции. Так, например, к фибриллярным белкам относятся коллаген, составляющий основу соединительной ткани животных (сухожилие, кость, хрящ, дерма и т.п.) и обеспечивающий ее прочность, а также миозин, входящий в состав мышц.

Глобулярные белки (от лат. *globulus* — шарик) хорошо растворимы в воде или слабых растворах солей белки; форма молекул у них близка к шарообразной. Такое строение молекул обеспечивается спирализацией пептидной цепи и её плотной упаковкой, обусловленной третичной структурой. Многие глобулярные белки обладают ферментативной активностью. В числе важных глобулярных белков – альбумины, глобулин, миоглобин (рис. 50), рибонуклеаза.

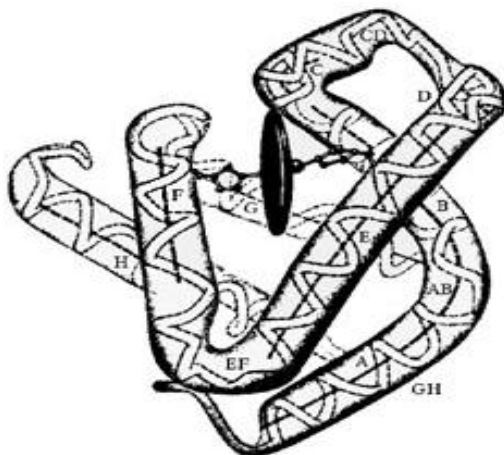


Рис. 50. Модель молекулы миоглобина

Некоторые белки (например, актин – белок мышечных волокон) существуют как в глобулярной, так и в вытянутой, фибриллярной форме.

В зависимости от состояния макромолекул ВМС в растворе, их природы, природы растворителя, растворы ВМС могут быть молекулярными, мицеллярными (коллоидными).

Поэтому растворы ВМС обладают свойствами истинных растворов, коллоидных растворов, а также для них характерны некоторые специфические свойства.

***Свойства растворов ВМС, общие с истинными растворами:***

1. Образование – самопроизвольное.
2. Термодинамическая устойчивость.
3. Обратимость.
4. Гомогенность.
5. Растворы ВМС могут быть и молекулярными и ионными. Природа заряда связана с наличием функциональных групп, pH среды.

***Свойства растворов ВМС, общие с коллоидными:***

1. Размер (радиус) частиц ( $10^{-9} - 10^{-7}$  м).
2. Отсутствие способности к диализу.
3. Способность к светорассеиванию.
4. Молекулярно- и электрокинетические свойства.
5. Мембранное равновесие Доннана.

***Свойства, специфические для растворов ВМС:***

1. Набухание (обязательная стадия растворения).
2. Застудневание.
3. Аномально высокая вязкость.
4. Особенности осмотического давления.
5. Потеря устойчивости: коацервация, высаливание, денатурация.

***Свойства важнейших биополимеров - белков:***

1. Кислотно-основные.
2. Окислительно-восстановительные.
3. Комплексообразующие.
4. Поверхностные.

***Кислотно-основные свойства белков***

Высокомолекулярные электролиты или полиэлектролиты содержат ионогенные группы, по которым могут проходить процессы электролитической диссоциации. Белковые молекулы, как продукты конденсации аминокислот, содержат основные группы  $-\text{NH}_2$  и кислотные  $-\text{COOH}$ . Такие соединения называются амфолитами, т.е. они способны диссоциировать и по кислотному, и по основному типу в зависимости от рН среды. В водном растворе аминокислоты и белки находятся преимущественно в виде биполярных ионов (внутренних солей):



В кислой среде, когда в результате избытка водородных ионов подавлена ионизация карбоксильных групп, молекула белка ведет себя как основание, приобретая положительный заряд и превращаясь в сопряженную кислоту:



В щелочной среде, наоборот, подавлена ионизация аминогрупп, и молекула белка ведет себя как кислота, превращаясь в сопряженное основание:



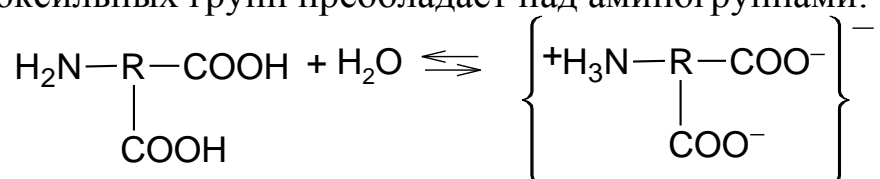
Однако при определенной величине рН степень диссоциации аминокислот и карбоксильных групп приобретает одинаковое значение, и тогда макро-

молекулы белка становятся электронейтральными. Подобное состояние белковой молекулы называют **изоэлектрическим (ИЭС)**.

Значение рН, при котором наступает изоэлектрическое состояние белков, называют **изоэлектрической точкой (ИЭТ,  $pI$ )**. У разных белков изоэлектрическая точка соответствует различным значениям рН.

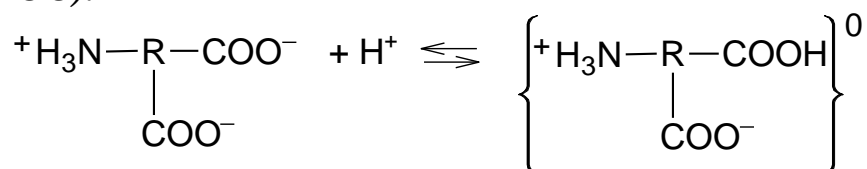
ИЭТ может быть измерена с помощью электрофореза, поскольку в этой точке подвижность макромолекул становится равной нулю. Для определения ИЭТ могут быть использованы данные по набуханию полиамфолитов в растворах с различными значениями рН.

Кислотно-основные свойства белков определяются не только значением рН среды, но также их строением. Так, **кислые белки** в своем составе содержат больше дикарбоновых кислот, поэтому количество свободных карбоксильных групп преобладает над аминогруппами:



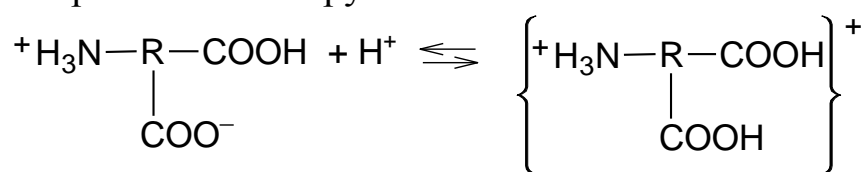
**Анион, основание**

*Если в воду добавить немного протонов водорода и создать слабо-кислую среду, то кислый белок перейдет в изоэлектрическое состояние (ИЭС):*



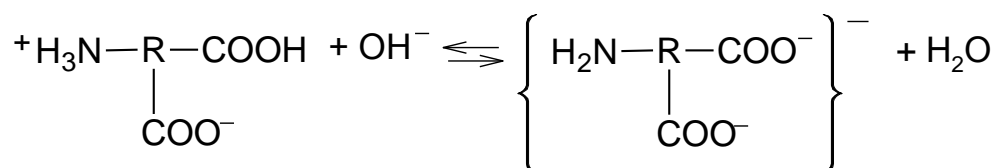
**$pI$ , полиамфолит**

*При дальнейшем подкислении в кислой среде* подавляется диссоциация карбоксильных групп:



**Катион, кислота**

*В щелочной среде* подавляется диссоциация аминогрупп:

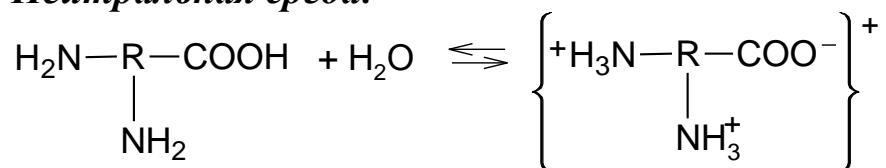


**$pI$**

**Анион, основание**

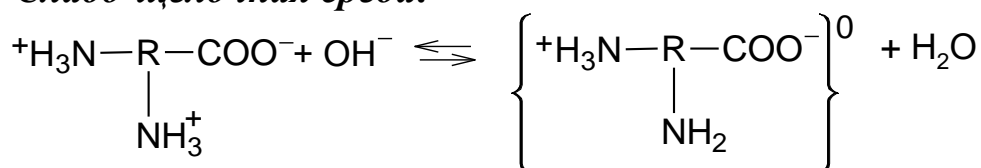
**Основные белки** содержат в своем составе диаминомонокарбоновые кислоты в таком количестве, что количество свободных аминогрупп преобладает над карбоксильными. В зависимости от реакции среды основные белки ведут себя в растворе и как основание, и как кислота.

**Нейтральная среда:**



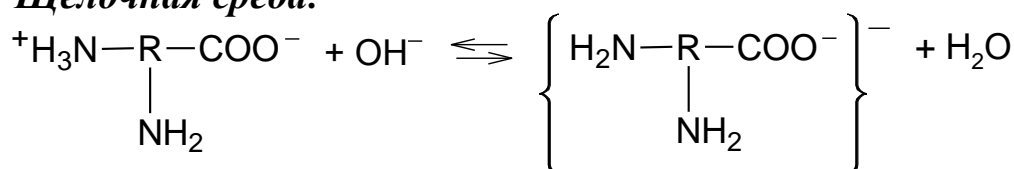
**Катион, амфолит**

**Слабо-щелочная среда:**

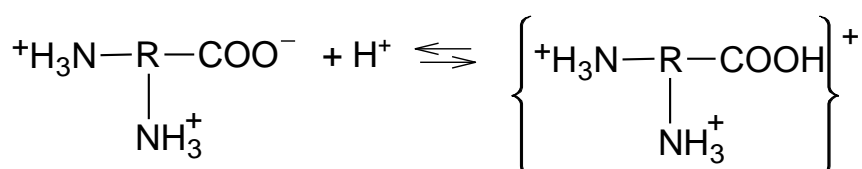


**ИЭС, pI**

**Щелочная среда:**



**Кислая среда:**



**Анион, основание**

**Катион, кислота**

✍ Таким образом, **изоэлектрическая точка нейтральных белков находится в нейтральной среде, кислых – в слабокислой, основных – в слабощелочной.**

✍ Все белки в кислой среде – катионы, обладающие кислотными свойствами, в щелочной – анионы, обладающие основными свойствами.

pH	pH = pI	pH > pI	pH < pI
Заряд макромолекулы белка	0	+	–

В табл.10 приведены значения **pI** некоторых белков.



### Значения $pI$ белков живого организма

Белок	$pI$	Белок	$pI$
Пепсин	2,00	Оксигемоглобин	6,87
Химотрипсин	8,60	Гемоглобин	6,68
Цитохром С	10,70	Фибриноген крови	5,40
Альбумин крови	4,64	$\gamma$ -глобулин крови	6,40

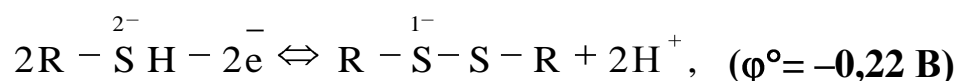
Из таблицы видно, что, например, у гемоглобина  $pI = 6,68$ , т.е. при этом значении рН он находится в ИЭС. Гемоглобин содержится в эритроцитах, где  $pH = 7,25$ , т.е. больше  $pI$ , а, следовательно, гемоглобин ионизирован как анион (основание).

Раствор белка является важнейшим компонентом плазмы крови, цитоплазмы клетки. Поэтому важно знать, что в ИЭС свойства белковых растворов резко меняются: уменьшается вязкость, снижается растворимость белка, изменяется даже форма макромолекул. Изоэлектрическое состояние белковой молекулы приводит к резкому снижению устойчивости и подвижности белковых коллоидных частиц. Такие частицы обладают минимальной адсорбционной способностью, плохо набухают. В результате в ИЭТ наблюдаются слипание частиц, коагуляция и разрушение коллоидной системы, что в конечном итоге сказывается на обменных процессах в клетке.

Различие в кислотно-основных свойствах белков лежит в основе разделения и анализа белковых смесей методами электрофореза и ионообменной хроматографии.

### **Окислительно-восстановительные свойства белков**

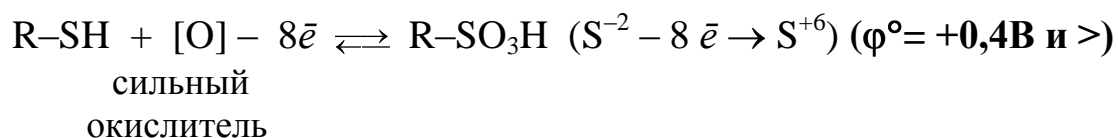
Белки относительно устойчивы к мягкому окислению за исключением белков, содержащих аминокислоту цистеин, тиольная группа ( $-SH$ ) которого легко окисляется в дисульфидную, причем процесс носит обратимый характер:



Восстановл.                  окисленная  
форма                          форма

В результате этих превращений меняется конформация белков, их нативные свойства. Поэтому серосодержащие белки чувствительны к свободно радикальному окислению или восстановлению, что происходит при воздействии на организм радиации или токсичных форм кислорода.

При жестком окислении тиольная группа окисляется в сульфогруппу практически необратимо:

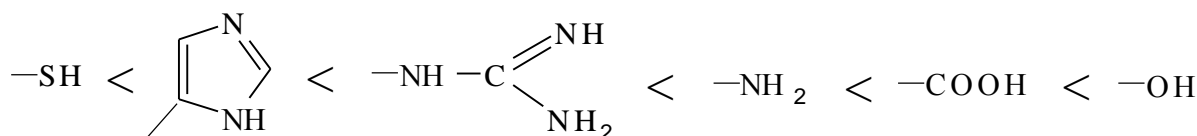


Жесткое окисление белков до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и аммонийных солей используется организмом для устранения ненужных белков и получения энергетических ресурсов (16,5–17,2 кДж/г).

### ***Комплексообразующие свойства белков***

Белки – активные полиидентатные лиганды, особенно те, которые содержат следующие «мягкие» функциональные группы:

тиольную ( $-\text{SH}$ ); имидозольную, гуанидиновую, аминогруппу:



Увеличение жесткости, поляризуемость группы уменьшается

Белки образуют комплексные соединения разной степени устойчивости в зависимости от поляризуемости иона – комплексообразователя. Так, с малополяризуемыми («жесткими») катионами  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  белки образуют малоустойчивые комплексы, выполняющими в организме роль ионофоров. С менее «жесткими» катионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , белки образуют более прочные комплексы. С катионами  $d$ -металлов («металлы жизни») – «мягкими» кислотами Льюиса, белки образуют прочные комплексы. Металлы-токсиканты, проявляющие высокую поляризуемость («очень мягкие»), образуют наиболее прочные комплексы с белками.

Многие ферменты представляют собой хелатные комплексы белка с катионами «металлов жизни». При этом катион – комплексообразователь под влиянием белка-лиганда является активным центром фермента, а белковый фрагмент выполняет роль опознавателя и активатора субстрата.

### ***Поверхностные свойства белков***

Белки состоят из разных  $\alpha$ -аминокислот, имеющих как гидрофобные, так и гидрофильные радикалы. Эти радикалы распределены по всей белковой цепи, поэтому большинство белков являются поверхностно-активными веществами (ПАВ). Оптимальный ГЛБ делает белки эффективными стабилизаторами для лиофобных дисперсных систем, эмульгаторами жиров и холестерина, активными компонентами биологических мембран.

Благодаря поверхностно-активным свойствам некоторые белки образуют лиофильные мицеллы с липидами, включая холестерин и его эфи-

ры, которые называются липопротеинами (рис. 51). В липопротеинах между белком и липидом нет ковалентной связи, а есть межмолекулярные взаимодействия. Внешняя поверхность липопротеиновой мицеллы состоит из гидрофильных фрагментов белков и молекул фосфолипидов, а внутренняя часть – гидрофобное ядро, состоящее из жиров, холестерина и его эфиров. Гидрофильная внешняя оболочка способствует своеобразной «растворимости» подобных мицелл в воде, что делает возможным их транспорт в различные ткани.

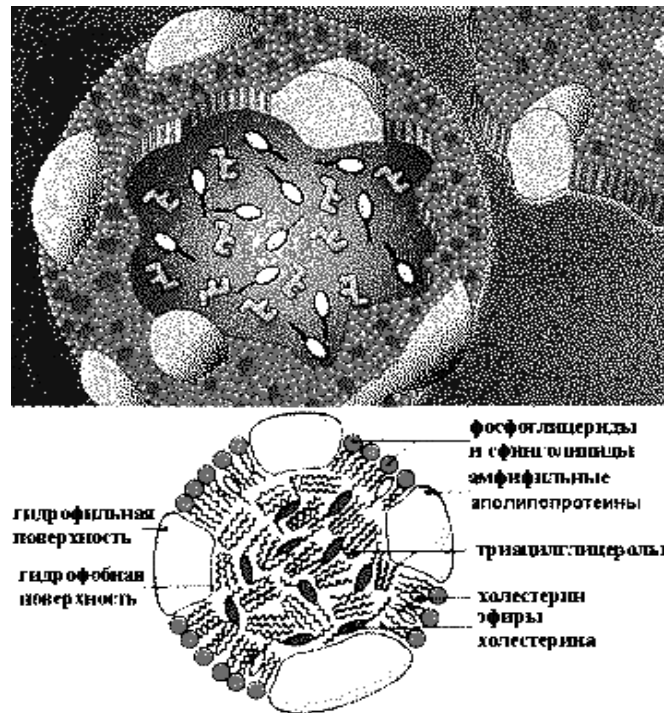


Рис. 51. Строение липопротеинов

Поверхностные свойства белков, их способность к межмолекулярным взаимодействиям, лежат в основе взаимодействия фермента с субстратом, антитела с антигеном.

### 3. Набухание и растворение ВМС

В отличие от процесса растворения низкомолекулярного вещества, при котором происходит в основном диффузия растворяемого вещества в растворитель, начальная стадия процесса растворения ВМС заключается в диффузии молекул растворителя в объем полимера. Проникновение молекул растворителя в объем полимера сопровождается процессом набухания. Растворение макромолекул обязательно проходит через стадию **набухания**, являющуюся характерной качественной особенностью веществ этого типа. При набухании молекулы растворителя проникают в твердый полимер и раздвигают макромолекулы. Последние, из-за своего большого

размера, медленно диффундируют в раствор, что внешне проявляется в увеличении объема полимера. Набухание может быть **неограниченным**, когда конечным его результатом является переход полимера в раствор, и **ограниченным**, если набухание не доходит до растворения полимера.

Неограниченное набухание – это набухание, заканчивающееся растворением, когда полимер сначала поглощает растворитель, а затем при той же температуре переходит в раствор, образуя однофазную гомогенную систему. Так набухают каучуки в углеводородах, биополимеры в воде. Ограниченно набухают полимеры, имеющие химические связи-мостики между молекулами, которые лишают полимер свойства текучести, не позволяя его молекулам оторваться друг от друга и перейти в раствор. Примером ограниченно набухающего полимера с мостиковыми связями между молекулами является вулканизированный каучук, в котором мостиками служат атомы серы или полярные группировки.

**Процесс набухания** с точки зрения термодинамики характеризуется уменьшением энергии Гиббса  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ , и состоит из двух этапов или стадий.

**1 стадия** – энергетическая, характеризуется сольватацией (гидратацией) полимера:  $\Delta H < 0$ ;  $\Delta S \approx 0$ .

При этом  $|T\Delta S| < |\Delta H|$ , поэтому  $\Delta G < 0$  за счет уменьшения энтальпии (экзотермическая стадия).

**2 стадия** – энтропийная, характеризуется активным разрыхлением сетки ВМС, увеличением объема полимера, поэтому энтропия возрастает, а энтальпия практически не меняется:  $\Delta H \approx 0$ ;  $\Delta S > 0$ ;  $T\Delta S > 0$ .

Уменьшение энергии Гиббса  $\Delta G < 0$  происходит за счет возрастания энтропии.

Процесс растворения можно условно разделить на несколько стадий. В первой стадии (рис. 52, а) до начала растворения система состоит из компонентов: низкомолекулярной жидкости и полимера. Макромолекулы полимеров гибкие, и маленькие молекулы растворителя проникают в полимер, раздвигают звенья цепей полимера, разрыхляя его. Расстояния между молекулами в образце полимера, таким образом, становятся больше, что сопровождается увеличением его массы и объема. Вторая стадия растворения (рис. 52, б) заключается в том, что по мере набухания объем полимера и расстояние между макромолекулами увеличивается настолько, что макромолекулы начинают отрываться друг от друга и переходить в слой низкомолекулярной жидкости. В третьей стадии растворения (рис. 52, в) молекулы полимера равномерно распределяются по своему объему системы, образуя истинный гомогенный раствор.

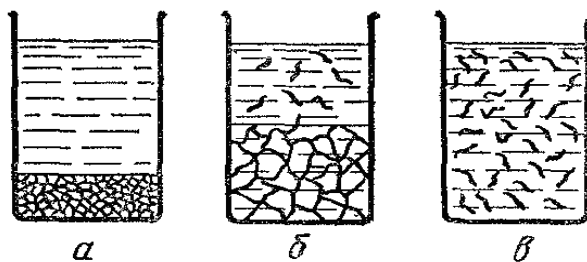


Рис. 52. Последовательные стадии взаимного растворения высокомолекулярного соединения в низкомолекулярной жидкости

При набухании объем и масса полимера увеличиваются в результате поглощения низкомолекулярной жидкости.

Количественной мерой набухания является **степень набухания** ( $\alpha$ ), которая может иметь объемное и массовое выражение:

$$\alpha = \frac{(V - V_0)}{V_0} \cdot 100 \%$$

или

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

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

Степень набухания, прежде всего, зависит от природы полимера, то есть от жесткости его цепей, обусловленной межмолекулярными взаимодействиями между ними, и лиофильности его макромолекул (сродства к растворителю).

Если создать препятствие увеличению объема набухающего тела, то развивается давление называемое давлением набухания ( $P_{\text{наб}}$ ), которое можно рассчитать по эмпирическому уравнению Позняка:

$P_{\text{наб}} = K c^n$ , где  $K$  – константа, зависящая от природы полимера и растворителя,  $c$  – концентрация ВМС,  $n \approx 3$ , не зависит от природы ВМС и растворителя.

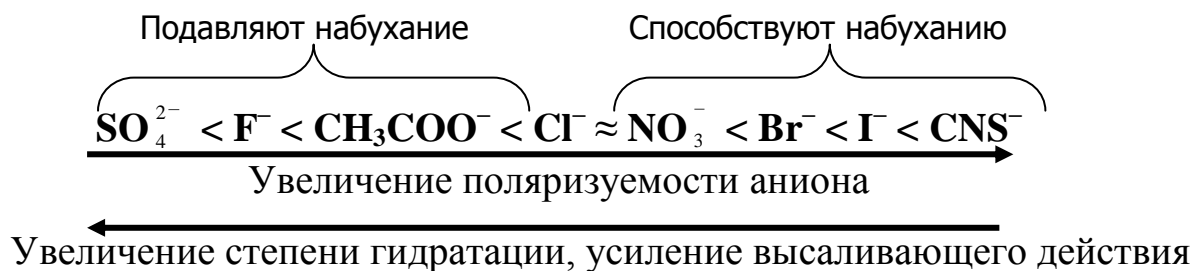
Процесс набухания сопровождается значительным увеличением давления массы полимера, которое может достигать сотен мПа. Поскольку давление создается в результате односторонней диффузии растворителя в полимер, то оно аналогично осмотическому давлению.

### **Факторы, влияющие на процесс набухания**

Степень набухания зависит от природы полимера и растворителя. По правилу «подобное в подобном» полярные биополимеры (белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты) хорошо набухают в воде, а в мало полярных или неполярных растворителях набухают значительно хуже.

На процесс набухания полимеров в воде влияет присутствие электролитов и значение pH среды. Влияние электролитов своеобразно прежде

всего тем, что влияние оказывают в основном анионы, а катионы – лишь в незначительной степени. Причем одни анионы усиливают набухание, а другие ослабляют:



Влияние pH среды на набухание полимера больше всего проявляется в растворах белков (рис.53), поскольку их молекулы – полиамфолиты. Так, минимум набухания белков лежит в области их изоэлектрической точки  $\text{pH} = \text{pI}$ . По разные стороны этой точки степень набухания возрастает и, достигнув максимумов, вновь уменьшается.

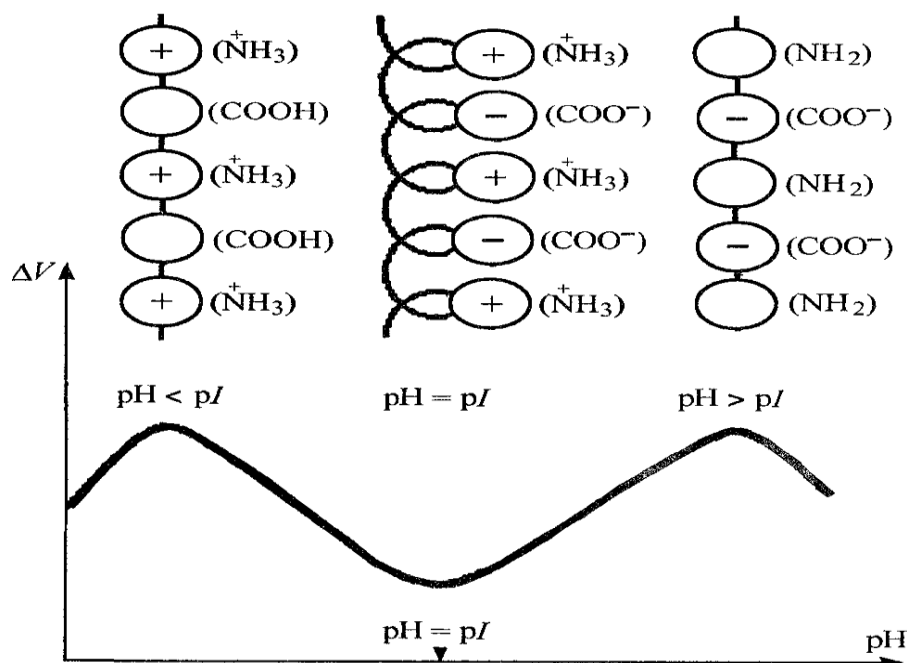


Рис. 53. Влияние pH раствора на набухание белков

В ИЭТ( $\text{pI}$ ) степень набухания наименьшая, так как разноименнозаряженные частицы притягиваются друг к другу, конформация макромолекул уплотняется и способность к набуханию уменьшается.

Вдали от ИЭТ( $\text{pI}$ ) макромолекулы приобретают либо положительный, либо отрицательный заряд. Одноименные заряды отталкиваются, структура макромолекул разрыхляется, и способность к набуханию возрастает.

На процесс набухания влияет возраст биополимера: чем он моложе, тем больше выражена способность к набуханию. Постепенное старение

организма сопровождается снижением скорости обменных процессов, «усыханием», появляются морщины.

На процесс набухания влияет и температурный фактор: нагревание способствует увеличению скорости набухания, при этом степень предельного набухания уменьшается.

Кинетика процесса набухания представлена на рис.54.

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

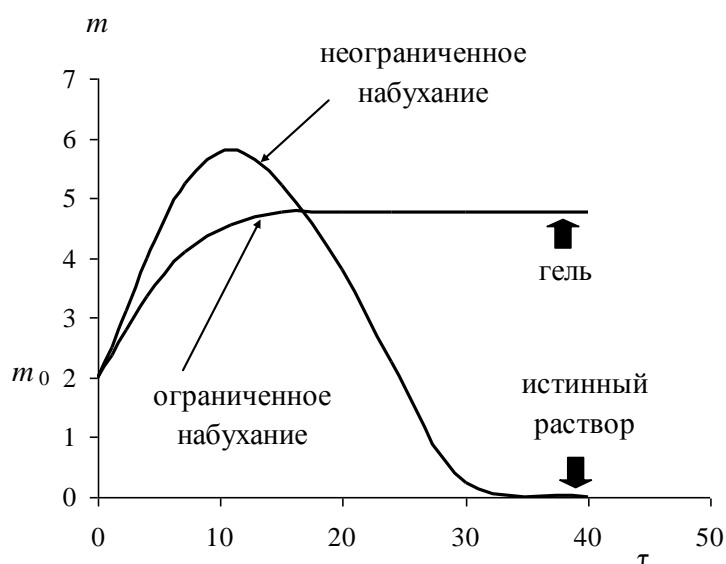


Рис. 54. Кинетика процесса набухания ВМС

Набухание играет важную **биологическую роль**:

1. Набухание белков пищи при кулинарной обработке и в процессе пищеварения.
2. Набухание – один из элементов сокращения мышц.
3. Набухание наблюдается при образовании отеков, опухолей.
4. Употребление в пищу непроваренных бобовых может привести к их набуханию в ЖКТ и возникновению давления набухания на стенки кишечника.
5. Первой фазой прорастания зерен является их набухание.
6. Рост и развитие живых организмов.

#### 4. Вязкость растворов ВМС

**Вязкость** (внутреннее трение) – мера сопротивления среды движению. **Единицей вязкости в СИ является паскаль-секунда (Па·с)**. Применяется и внесистемная единица вязкости **пуаз (П)**, причем, **1 Па·с = 10 П**.

По характеру вязкого течения жидкостные дисперсные системы делятся на две группы:

1) бесструктурные системы (ньютоновские), частицы которых более или менее свободны и почти не взаимодействуют друг с другом (растворы низкомолекулярных веществ, разбавленные эмульсии, суспензии и золи);

2) структурированные системы (неньютоновские) — содержат частицы, взаимодействующие друг с другом и с дисперсионной средой (растворы ВМС, концентрированные эмульсии и суспензии).

Системы первой группы подчиняются законам Пуазейля и Ньютона: количество жидкости, протекающей через капилляр в единицу времени, изменяется прямо пропорционально давлению, а коэффициент вязкости является величиной постоянной и не зависит от градиента скорости или давления, приложенного к капиллярному вискозиметру.

Структурированные системы не подчиняются законам Пуазейля и Ньютона. Вычисленная по соответствующему уравнению вязкость таких систем имеет переменное значение и является функцией градиента скорости. У таких систем, чем выше давление, под которым происходит истечение жидкости по капилляру, тем больше скорость истечения, т. е. тем ниже величина вязкости, найденная опытным путем. При рассмотрении поведения структурированных систем речь идет о *кажущейся*, или *эффективной вязкости*  $\eta_{\text{каж}}$ , так как истинная вязкость жидкости от скорости истечения не зависит. Аномальное вязкое течение жидких систем второй группы обусловлено возникновением в их объеме *внутренних структур*.

Наиболее благоприятные условия для образования таких структур наблюдается в растворах ВМС, так как в большинстве случаев макромолекулы ВМС имеют линейное строение, причем длина их намного превышает размеры в других направлениях. Даже при небольшой концентрации раствора под влиянием межмолекулярных сил макрочастицы прочно сцепляются и переплетаются друг с другом, образуя пространственную молекулярную сетку-каркас, препятствующую истечению раствора по капилляру вискозиметра. С повышением давления рыхлый молекулярный каркас разрушается, нити макромолекул распрямляются и ориентируются своей длинной осью в направлении потока, в результате чего понижается гидродинамическое сопротивление и увеличивается скорость истечения раствора. Вычисленная по уравнению Ньютона или Пуазейля вязкость падает с увеличением приложенного давления до тех пор, пока не произойдет достаточно полная ориентация частиц. При дальнейшем повышении



давления скорость истечения в некотором интервале значений градиента скорости не изменяется, а затем начинает возрастать вследствие перехода ламинарного истечения жидкости в турбулентное. Аналогичная зависимость вязкости от скорости течения наблюдается у концентрированных эмульсий и суспензий с палочкообразной, эллипсоидной или пластинчатой формами частиц. Капельки дисперсной фазы в эмульсиях с возрастанием приложенного давления и увеличением скорости истечения удлиняются, превращаясь из шариков в эллипсоиды. Это облегчает истечение и ведет к понижению вязкости.

Таким образом, вязкость растворов ВМС сложным образом связана с формой и структурой макромолекул, а также характером межмолекулярных взаимодействий как внутри макромолекул, так и между ними. Особенности вязкости растворов ВМС объясняются изменением во времени конформации макромолекул, взаимодействием их между собой, образованием ассоциатов и структурированием системы в целом.

Это необходимо учитывать при работе с биологическими средами и при описании их движения в организме, особенно в капиллярах. По результатам вискозиметрического определения можно ввести коррекцию в лечение. Управление реологическими характеристиками с помощью лекарственных препаратов представляет собой важную задачу и может быть использовано при лечении ряда заболеваний.

В растворах высокомолекулярных соединений обнаруживается *аномальная вязкость*: она очень высока, непропорционально увеличивается с возрастанием концентрации ВМС в растворе (рис.55), и уменьшается с увеличением давления на протекающую жидкость. Большая вязкость этих растворов зависит от степени сродства между молекулами: силы сцепления гидрофильных молекул белков и полисахаридов с молекулами воды очень высоки, и вязкость их даже в очень разбавленных растворах также будет высокой. Объем свободного растворителя уменьшается, потому что часть его оказывается локализованной (включенной) в петлях структур. Особенно сильно это свойство проявляется у полимеров с длинными линейными макромолекулами, например у каучука. Это обусловлено тем, что цепь макромолекулы располагается во многих слоях жидкости и, сшивая их за счет межмолекулярных взаимодействий, препятствует перемещению относительно друг друга.

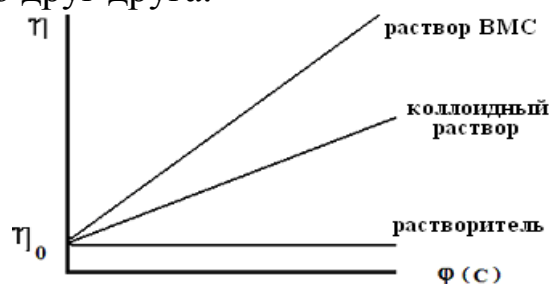


Рис. 55. Зависимость вязкости растворов ВМС от концентрации

С повышением температуры вязкость растворов ВМС может изменяться по-разному. Если раствор образован сильно разветвленными молекулами, то вязкость раствора понижается с увеличением температуры вследствие уменьшения возможности структурирования. Вязкость растворов, содержащих длинные неразветвленные молекулярные цепи, с повышением температуры может повышаться из-за увеличения интенсивности движения фрагментов макромолекулы, что препятствует ориентации макромолекулы в потоке.

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

На вязкость растворов ВМС сильное влияние оказывают малые добавки некоторых минеральных веществ. Например, небольшие количества солей кальция очень сильно повышают вязкость растворов нитроцеллюлозы и желатина.

Для разбавленных растворов ВМС с длинными молекулами Г.Штаудингер нашел следующую зависимость между вязкостью и концентрацией вещества в растворе:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = K_M Mc$$

где  $\eta - \eta_0 / \eta_0$  – удельная вязкость  $\eta_{уд}$  (она показывает относительное приращение вязкости чистого растворителя при прибавлении к нему высокомолекулярного вещества);  $M$  – молекулярная масса вещества;  $c$  – массовая концентрация раствора,  $кг/м^3$ ;  $K_M$  – константа (постоянна для раствора ВМС данного полимергомологического ряда в данном растворителе, составляет порядка  $10^{-4}$ ).

По уравнению Штаудингера, представленному в виде:

$$\frac{\eta_{уд}}{K_M c} = M, \text{ можно вычислять молекулярную массу ВМС.}$$

Иногда вязкость растворов ВМС выражают через *приведенную вязкость*:  $\eta_{уд}/c = K_M M$ .

Отношение  $\eta_{уд}/c$  называется *приведенной* (к единице концентрации) вязкостью. Казалось бы, приведенная вязкость для одного и того же полимера не должна зависеть от концентрации. Однако исследования показали, что приведенная вязкость обычно возрастает с повышением концентрации ВМС, причем это возрастание в интервале небольших концентраций происходит по прямой (рис.56).

Возрастание значения  $\eta_{уд}/c$  объясняется взаимодействием макромолекул между собой. Отрезок, отсекаемый прямой на оси  $\eta_{уд}/c$ , соответствует величине так называемой *характеристической вязкости*. Она обо-

значается символом  $[\eta]$  и представляет собой приведенную вязкость при бесконечно большом разбавлении раствора. Эта величина условная, но постоянная, и не зависит от концентрации растворителя и конформационных состояний макромолекул.

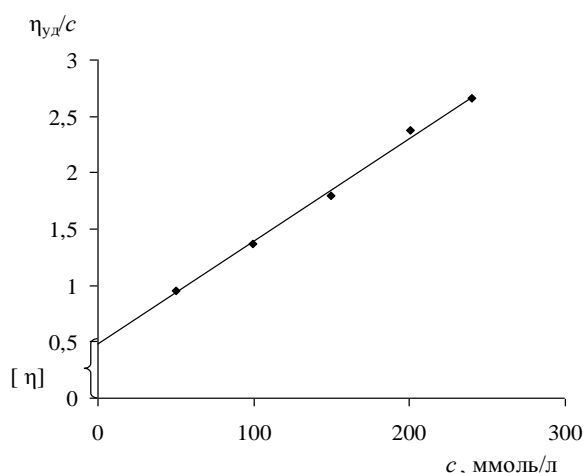


Рис. 56. Зависимость  $\eta_{уд}/c$  от  $c$  для раствора ВМС

Характеристическую вязкость находят графически и по ее величине определяют молекулярные массы ВМС.

Для нахождения молекулярной массы полимера используют *характеристическую вязкость*, которую рассчитывают по уравнению Марка-Хаувинка, являющегося модификацией уравнения Штаудингера:

$$[\eta] = KM^\alpha; \quad M = \sqrt[\alpha]{\frac{[\eta]}{K}}.$$

Определение вязкости биологических жидкостей, особенно крови, имеет диагностическое значение.

Начало изучению реологических свойств биологических жидкостей положил Пуазейль, предпринявший в 30-40-х годах XIX века попытку оценить вязкость крови. В течение почти ста лет предполагалось, что кровь относится к ньютоновским жидкостям, и только в 20-х годах XX в. было установлено, что вязкость крови зависит от скорости или напряжения сдвига.

**Вязкость крови** в норме – 4-5, а плазмы – 1,6 мПа·с. Для сравнения **вязкость воды** при температуре 20°C составляет 1 мПа·с.

При различных патологических состояниях значения вязкости крови могут изменяться от 1,7 до 22,9 мПа·с.

Движение крови в организме, в основном, ламинарно. Турбулентности могут возникать в полостях сердца, крупных артериях вблизи него, при интенсивной физической нагрузке, при некоторых патологических процессах, приводящих к аномальному снижению вязкости крови. Появление локальных сужений в просвете сосудов при образовании атероскле-

ротических бляшек также могут привести к возникновению турбулентности в течении крови сразу же ниже препятствия.

В норме вязкость крови практически не зависит от возраста, пола, режима питания.

На вязкость крови в живом организме влияют температура (зависимость сложная), гематокрит – величина, равная отношению объема эритроцитов к объему плазмы. В норме  $V_{\text{эр}}/V_{\text{пл}} = 0,4$ . При увеличении этого показателя вязкость увеличивается.

К возрастанию вязкости приводит повышение концентрации белков в плазме. На вязкость крови также оказывает влияние состояние мембран эритроцитов. Как известно, нормальные эритроциты отличаются исключительно высокой эластичностью, позволяющей им проникать в мельчайшие капилляры. Отверждение эритроцитов приводит к возрастанию вязкости их суспензий.

Вязкость плазмы крови повышается при атеросклерозе, инфаркте миокарда, венозных тромбозах. Понижение вязкости наблюдается при циррозе печени.

Вязкость крови имеет диагностическое значение для гемодинамики. Чем больше вязкость крови, тем быстрее ослабевает пульсовая волна.

В настоящее время изучаются реологические свойства желудочного сока, мокроты и других биологических жидкостей.

## 5. Осмотические свойства растворов ВМС

Осмотическое давление для растворов ВМС заданной концентрации в эксперименте превышает давление, вычисленное по уравнению Вант-Гоффа:  $P_{\text{осм}} = cRT$ . Это объясняется тем, что макромолекулы из-за больших размеров и гибкости цепей ведут себя в растворе как несколько более мелких молекул. Кинетической единицей является не вся макромолекула и ее фрагменты (сегменты), обладающие относительной подвижностью. Число этих подвижных сегментов возрастает с увеличением гибкости цепи макромолекул, а также с увеличением концентрации ВМС в растворе.

Для расчета осмотического давления растворов ВМС используется *уравнение Галлера*:

$$P_{\text{осм}} = \frac{RT}{M} C + \beta C^2 \quad \text{или} \quad \frac{P_{\text{осм}}}{C} = \frac{RT}{M} + \beta C$$

где  $C$  – массовая концентрация ВМС в растворе, кг/м<sup>3</sup>;

$M$  – средняя молярная масса ВМС, кг/ моль, численно равная молекулярной массе;

$\beta$  – коэффициент, учитывающий гибкость и форму макромолекулы.

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

$$p_{\text{осм}} = cRT/M.$$

Биологические системы – сложные системы, содержат растворы неэлектролитов, электролитов, белков. Все эти компоненты вносят вклад в суммарное осмотическое давление. Общее осмотическое давление крови достигает 7,7–8,1 атм. Осмотическое давление в растворах ВМС в значительной степени зависит от температуры и pH. Осмотическое давление коллоидов оказывается самым низким в изоэлектрической точке и увеличивается при смещении pH в обе стороны от нее.

Экспериментальное изучение влияния концентрации ВМС в растворе на его осмотическое давление позволяет с помощью графической зависимости величины  $p_{\text{осм}}/c$  от  $c$  найти значения средней молярной массы полимера  $M$  и коэффициента  $\beta$  (рис. 57).

*Метод осмометрии* является наиболее точным и широко применяемым для определения средней молекулярной массы полимеров – неэлектролитов.

Однако измерения осмотического давления растворов ВМС – полиэлектролитов могут быть связаны с ошибками, вызванными присутствием электролитов. Во избежание ошибок необходимо вводить поправки на мембранное равновесие Доннана (см. подраздел 3.6).

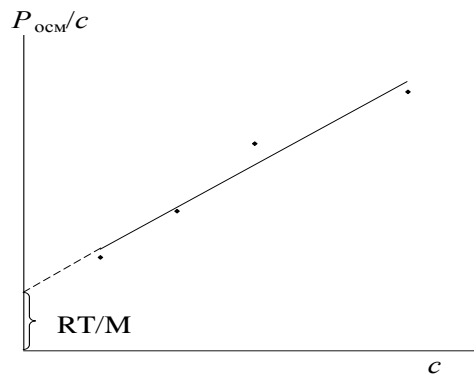


Рис. 57. Зависимость  $p_{\text{осм}}/c$  от  $c$  полимера в растворе

Часть осмотического давления крови, обусловленная высокомолекулярными соединениями, в основном белками, называется **онкотическим давлением**. Оно невелико, составляя в норме всего около 0,5% суммарного осмотического давления плазмы крови (0,04 атм или 2,5–4,0 кПа), и тем не менее играет важную роль в биологических процессах.

Содержание белков в плазме крови значительно выше, чем в межклеточной жидкости, а стенка сосуда практически не пропускает большие молекулы белков. В то же время молекулы воды и небольшие ионы легко обмениваются через стенку сосудов. Поскольку межклеточная жидкость

содержит значительно меньше белков, то и ее онкотическое давление значительно меньше, чем в плазме крови, что способствует движению жидкости из межклеточного пространства в кровяное русло. Однако, работа сердца, в свою очередь, образует гидростатическое давление, которое в артериальной части капилляра значительно увеличивает онкотическое давление белков и, благодаря этой разнице, вектор движения жидкости направлен из крови в межклеточную жидкость. В венозной части капилляра гидростатическое давление уже меньше, чем онкотическое, поэтому вектор движения жидкости направлен уже из межклеточного пространства в сосудистое русло. При падении содержания белков в крови (заболевания печени, голодание) происходит уменьшение онкотического давления и жидкость задерживается в тканях. Это механизм голодных опуханий.

Итак, гидростатическое давление крови падает от артериальной части к венозной, причем в артериальной части  $P_{гк} > P_{онк}$ , а в венозной части  $P_{гк} < P_{онк}$ . Это обеспечивает перемещение воды из артериальной части капилляра в межклеточную жидкость, венозная часть капилляра наоборот втягивает межклеточную жидкость (рис.58.).

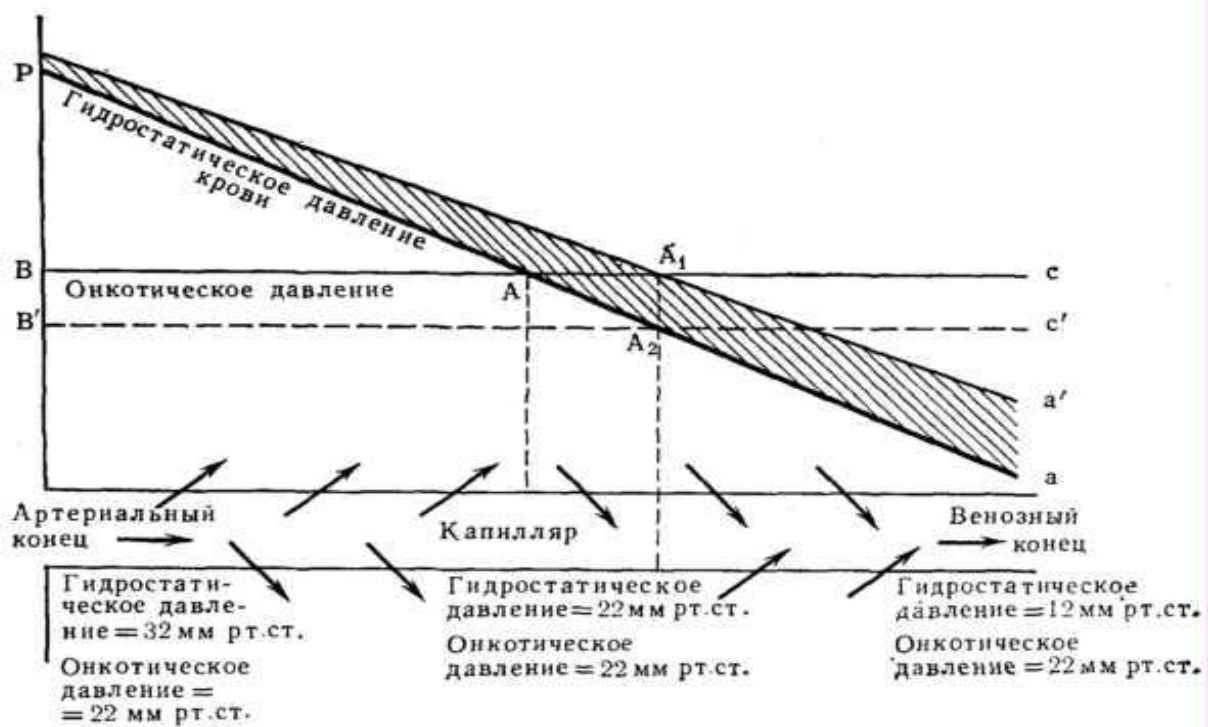


Рис. 58. Возникновение онкотического давления ( $c$  – концентрация белка)

Понижение содержания белка в плазме крови (голодание, болезни почек) приводит к снижению онкотического давления, нарушению соотношения онкотического и гидростатического давления, и, как следствие, возникновению отеков («голодных» или «почечных»).

## 6. Мембранное равновесие Доннана

*Мембранным равновесием Доннана* называют равновесие, устанавливающееся в системе растворов, разделенных мембраной, непроницаемой хотя бы для одного вида присутствующих в системе ионов. Условием данного равновесия является равенство произведений концентраций **подвижных ионов** по обе стороны мембраны:

$$[Kt^+]_{\text{вн}}[An^-]_{\text{вн}} = [Kt^+]_{\text{нар}}[An^-]_{\text{нар}}$$

Наличие в клетке ионов белков или гранул мицелл лиофобного золя, которые, в отличие от ионов низкомолекулярных электролитов, не могут диффундировать сквозь мембрану, приводит к установлению мембранного равновесия.

Рассмотрим биологическую систему «клетка – наружный раствор» (межклеточная жидкость). Допустим, что внутриклеточная жидкость содержит только соль белка, катионы которой способны проникать через клеточную мембрану, то есть они подвижны, а анион белка задерживается мембраной (рис.59).

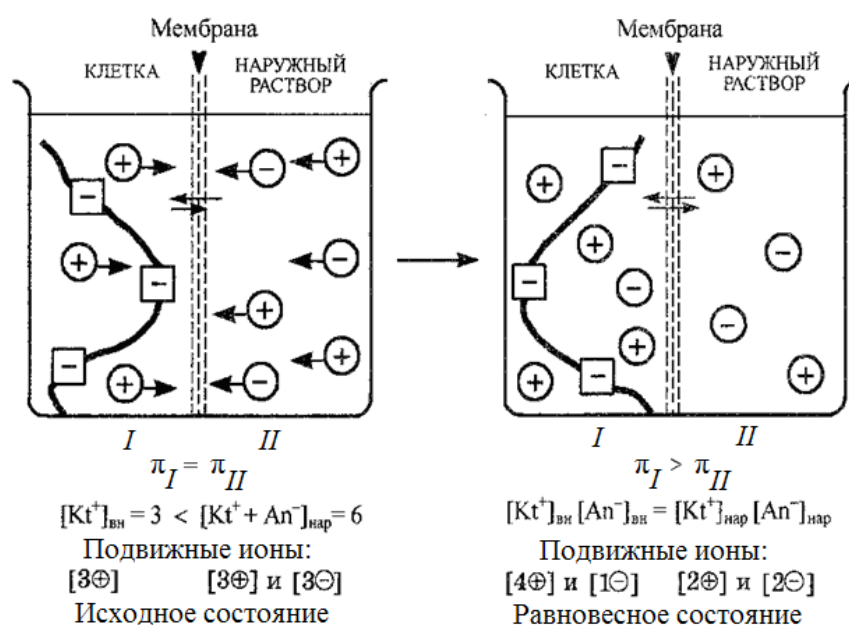


Рис. 59. Мембранное равновесие Доннана

Наружный раствор содержит только подвижные ионы сильного электролита, причем общее число ионов такое же, как внутри клетки. При таком условии растворы внутренний и наружный должны быть изотоничны ( $\pi_I = \pi_{II}$ ). Но они не равновесны в отношении распределения подвижных ионов по обе стороны мембраны, способных к диффузии. По законам диффузии через мембрану прежде всего будут проникать подвижные анионы, увлекая за собой соответствующее число подвижных катионов. Этот переход будет идти до тех пор, пока произведение количества под-

вижных ионов по обе стороны мембраны не выравнивается. Перераспределение подвижных ионов – эффект Доннана приводит к повышению осмотического давления в клетке.

Концентрацию входящего в клетку подвижного иона  $x_i$ , а также равновесные концентрации (независимо от того, какими они были вначале) можно рассчитать по уравнению Доннана:

$$x_i = \frac{c_i^2(\text{нар})}{c_i(\text{нар}) + 2c_i(\text{внутр})}$$

За счет присутствия в клетке солей белка сумма концентраций подвижных ионов внутри клетки всегда будет больше, чем в наружном растворе.

Это обуславливает возникновение разности потенциалов между внутренней и наружной поверхностями мембраны, называемой мембранным потенциалом. Знак заряда внутренней поверхности мембраны будет совпадать со знаком заряда иона белка. Таким образом, осмотические свойства системы уравниваются ее электростатическими свойствами.

Уравнение Доннана рассмотрено для случая, когда снаружи имеется соль, а внутри клетки только один из ее ионов. Однако положение не изменяется, если у белка и электролита вне клетки нет общего иона. Таким образом, при соприкосновении клетки с раствором электролита некоторая часть его всегда перейдет в клетку, поэтому осмотическое давление, зависящее от концентрации ионов электролита и белка, всегда будет выше, чем в окружающем растворе. Этот факт объясняет поддержание тургора клеток даже в изотонических растворах. В то же время в гипертонических растворах происходит не только потеря клеткой воды, но и переход некоторой части соли внутрь клетки.

Эффект Доннана (неравномерное распределение электролитов между клеткой и омывающей ее жидкостью) оказывает большое влияние на жизнедеятельность клеток, в частности, на величину биопотенциала.

## 7. Устойчивость и разрушение растворов ВМС

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

Различие в устойчивости и механизме стабилизации лиофобных и лиофильных коллоидных растворов определяет и различный механизм их разрушения. Коагуляция лиофобных коллоидных растворов вызывает



уменьшение дзета- или межфазного потенциалов при добавлении **небольших количеств** электролита.

Для разрушения коллоидных растворов ПАВ и ВМС требуется достаточно **большое количество электролита**, поскольку он расходуется на связывание свободного растворителя, а затем на взаимодействие с сольватными оболочками мицелл, то есть со связанным растворителем.

**Высаливание** – обратимое разрушение лиофильной системы, выделение в осадок растворенного вещества, вызываемое добавкой к раствору больших количеств нейтральных солей.

Высаливание наступает вследствие нарушения сольватной связи между макромолекулами ВМС и растворителем, т. е. вследствие *десольватации частиц*. Это приводит к постепенному понижению растворимости ВМС и в конечном итоге к выпадению его в осадок. Высаливающее действие электролита проявляется тем сильнее, чем больше степень сольватации его ионов, т. е. чем выше его способность десольватировать макромолекулы ВМС. Коагуляцию растворов ВМС вызывают оба иона прибавленного электролита. Высаливающим действием обладают не только соли, но также все вещества, способные взаимодействовать с растворителем и понижать растворимость ВМС. Например, хорошо высаливают желатин из водных растворов ацетон и спирт, так как они легко связываются с водой и тем самым дегидратируют частицы желатина.

По высаливающему действию ионы располагаются в лиотропные ряды (см. раздел 2.7).

Концентрацию электролита, при которой наступает быстрое осаждение полимера, называют *порогом высаливания* ВМС. Между величиной водной оболочки белковых молекул и концентрацией солей существует прямая зависимость: чем меньше гидратная оболочка, тем меньше требуется солей.

Способность ВМС «высаливаться» из растворителя возрастает с увеличением молярной массы полимера. На этом основано фракционирование полидисперсного ВМС по молярной массе, которое используется для разделения смеси белков различной молярной массы.

Высаливание, как *обратимое осаждение белков*, предполагает выпадение белка в осадок под действием определенных веществ, после удаления которых он вновь возвращается в свое исходное (нативное) состояние. Для высаливания белков используют соли щелочных и щелочноземельных металлов (наиболее часто в практике используют сульфат натрия и аммония). Эти соли удаляют водную оболочку (вызывают обезвоживание) и снимают заряд с поверхности макромолекул.

Обычно белок не теряет способности растворяться вновь в воде после удаления солей методами диализа или гельхроматографии. Высали-

ванием белков обычно пользуются в клинической практике при анализе белков сыворотки крови и других биологических жидкостей, а также в препаративной энзимологии для предварительного осаждения и удаления балластных белков или выделения исследуемого фермента. Различные белки высаливаются из растворов при разных концентрациях нейтральных растворов сульфата аммония. Поэтому метод нашел широкое применение в клинике для разделения глобулинов (выпадают в осадок при 50% насыщении) и альбуминов (выпадают при 100% насыщении).

На величину высаливания белков оказывают влияние не только природа и концентрация соли, но и рН среды и температура, а также ионная сила раствора.

Более тонкое разделение белков плазмы крови человека на фракции достигается при использовании различных концентраций этанола при низкой температуре (от  $-3$  до  $-5^{\circ}\text{C}$ ) по методу Кона. В этих условиях белки сохраняют свои нативные свойства. Указанным методом часто пользуются для получения отдельных фракций крови, используемых в качестве кровезаменителей.

Часто осаждение полимера проводят, приливая к раствору жидкость, в которой он менее растворим ("осадитель" или "нерастворитель"). Чем ниже растворимость ВМС в данном растворителе, тем быстрее и полнее происходит высаливание. У одного и того же полимера растворимость зависит от длины макромолекул. Чем больше их длина и молекулярная масса, тем меньше растворимость и легче происходит высаливание частиц. Это свойство используют при анализе *полидисперсных систем*. Постепенно прибавляя к раствору возрастающие количества осадителя, можно выделить из раствора отдельные фракции частиц.

Высаливание применяют во многих технологических процессах (в мыловарении, при выделении красок и канифоли, в производстве искусственных волокон).

Природные белки наделены определенной, строго заданной пространственной конфигурацией и обладают рядом характерных физико-химических и биологических свойств при физиологических значениях температуры и рН среды. Под влиянием различных физических и химических факторов белки подвергаются свертыванию и выпадают в осадок, теряя нативные свойства.

**Денатурация** – разрушение уникальной нативной (природной) структуры молекулы белка под внешним воздействием.

При денатурации разрушаются все структуры белка, преимущественно его третичная структура, **кроме первичной**. Денатурация приводит к потере характерных для белка свойств (растворимость, электрофоретическая подвижность, биологическая активность и др.).

Большинство белков денатурирует при нагревании их растворов выше 50–60°C. Денатурацию могут вызвать концентрированные кислоты и щелочи, дубильные вещества, дегидратанты (ацетон, этанол, мочевины), облучение УФ, рентгеновские лучи, изменение pH и ионной силы раствора.

Внешние проявления денатурации сводятся к потере растворимости, особенно в ИЭТ ( $pI$ ), повышению вязкости белковых растворов, увеличению количества свободных функциональных SH-групп и изменению характера рассеивания рентгеновских лучей. Наиболее характерным признаком денатурации является резкое снижение или полная потеря белком его биологической активности (каталитической, антигенной или гормональной). При денатурации белка, вызванной раствором с концентрацией мочевины 8 моль/л или другим агентом, разрушаются в основном не ковалентные связи, в частности, гидрофобные взаимодействия и водородные связи. Дисульфидные мостики в присутствии восстанавливающего агента меркаптоэтанола разрываются, в то время как пептидные связи самого остова полипептидной цепи не затрагиваются. В этих условиях разворачиваются глобулы нативных белковых молекул и образуются случайные и беспорядочные структуры (рис.60).

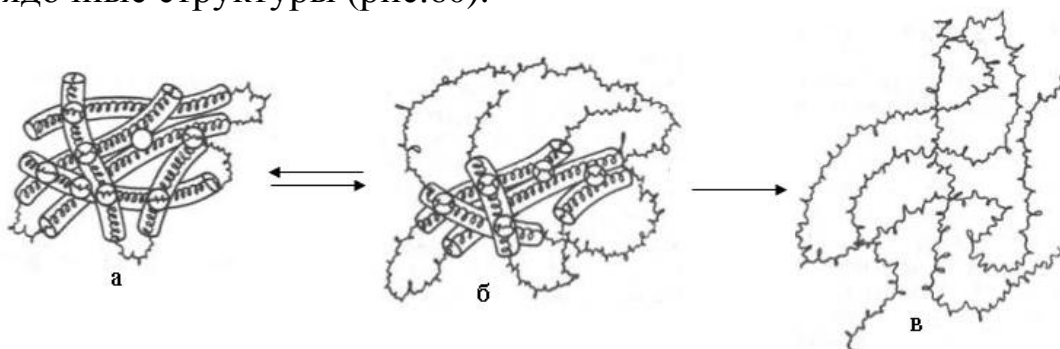


Рис. 60. Денатурация белковой молекулы (схема):

а - исходное состояние; б - начинающееся обратимое нарушение молекулярной структуры; в - необратимое разворачивание полипептидной цепи

**Денатурация белков** происходит в желудке, где имеется сильно-кислая среда (pH 0,5 - 1,5), и это способствует расщеплению белков протеолитическими ферментами. Отравление ионами тяжелых металлов основано на денатурации белков-ферментов. В тоже время, денатурация белков положена в основу лечения отравлений тяжелыми металлами, когда больной принимает per os ("через рот") молоко или сырые яйца для того, чтобы ионы металлов, денатурируя белки молока или яиц, адсорбировались на их поверхности и не действовали на белки слизистой оболочки желудка и кишечника, а также не всасывались в кровь.

Денатурация происходит при кулинарной обработке пищи, что облегчает ее переваривание в ЖКТ.

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

В растворах с достаточно высокой концентрацией ВМС, особенно биополимеров, может происходить самопроизвольное расслоение на две несмешивающиеся фазы. Одна из них представляет собой концентрированный раствор полимера, называемый коацерватом, а другая – разбавленный раствор полимера. Это явление называется *коацервацией* (рис. 61).

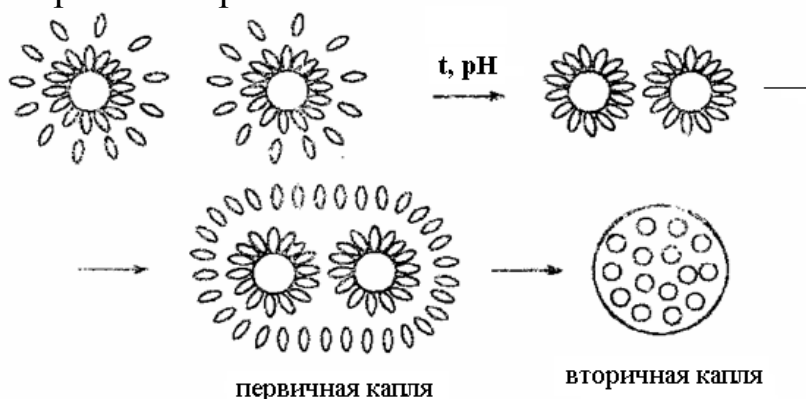


Рис. 61. Схема коацервации

Вначале коацерват находится в исходном растворе в виде капель, а затем образуется сплошной слой (происходит расслоение системы). Процессу коацервации способствует не только высокая концентрация ВМС, но и факторы, вызывающие самопроизвольную агрегацию мицелл или макромолекул: введение в раствор электролитов или неэлектролитов, низкая температура, изменение рН среды, а также воздействие различных полей. Действие электролитов или неэлектролитов связано с их гидратацией, которая может происходить за счет молекул воды гидратных оболочек полимеров. В результате возникновения «оголенных» фрагментов у макромолекул происходит их дополнительная агрегация. Коацервация является процессом самоорганизации и структурирования органических веществ в водной среде в самостоятельную фазу. Самопроизвольное образование коацерватов в мировом океане лежит в основе гипотезы А.И. Опарина (1922) о происхождении жизни.

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

ный вкус лекарств. В научных исследованиях микрокапсулы могут использоваться как модели живой клетки.

## 8. Застуднение (желатинирование).

### Возникновение связнодисперсных систем и их свойства

**Студни** – системы полимер-растворитель, характеризующиеся большими обратимыми деформациями при практически полном отсутствии вязкого течения.

Для этих систем иногда применяют термин "*гели*", который в коллоидной химии обозначает скоагулированные золи. И хотя исторически термин "гель" впервые появился при исследовании именно полимерной системы (водного раствора желатина), после размежевания коллоидной химии и химии полимеров в последней чаще используют термин "студни".

**Студень** – *гомогенная* система, состоящая из ВМС и растворителя. При образовании студней между макромолекулами полимера возникают молекулярные силы сцепления, приводящие к образованию пространственного сетчатого каркаса, ячейки которого заполнены жидким раствором или растворителем (рис.62)

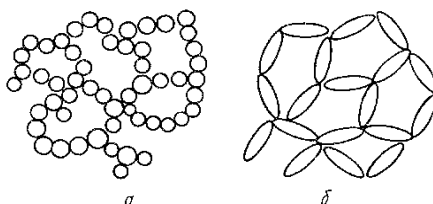


Рис. 62. Схемы строения пространственной сетки геля:  
а – из сферических частиц; б – из удлинённых частиц

Студни преимущественно образуются высокополимерами с гибкими макромолекулами. Благодаря гибкости пространственной сетки студень при высушивании легко деформируется, сжимается, так что можно высушиванием получить совершенно сухой полимер, который сохраняет эластичность. Он снова способен набухать в подходящем растворителе. Процесс обратим, и может быть повторен неоднократно.

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

В отличие от студней, *гели* — это двухфазные *гетерогенные* системы, образованные из высокополимеров с жесткими макромолекулами или из лиофобных золь. Благодаря жесткости частиц и всего каркаса геля его объем при высушивании сокращается сравнительно немного. По мере удаления растворителя макромолекулы сближаются, но до известного предела из-за большой жесткости. Постепенно растворитель в ячейках заменяется воздухом, после чего остается пористая масса, которая пронизана

на тончайшими капиллярами и полостями, заполненными воздухом — твердая пена. После высушивания гели теряют способность вновь образовывать растворы, т.е. являются необратимыми системами. К гелям относятся различные пористые и ионообменные адсорбенты (силикагель), ультрафильтры, искусственные мембраны.

Явление застудневания родственно коагуляции, и все факторы, обуславливающие коагуляцию, точно так же действуют и при застудневании. От обычной коагуляции он отличается тем, что здесь не образуется осадка частиц коллоида, а вся масса коллоида, связывая растворитель, переходит в своеобразное полужидкое состояние, приобретая при этом некоторые свойства твердых тел.

Существенное значение для застудневания или гелеобразования имеет *природа вещества*, как гидрофобных зольей, так и растворов полимеров. Не все гидрофобные золи могут переходить в гели; так, например, золи благородных металлов (золота, платины, серебра) не способны застудневать, что объясняется своеобразным строением этих коллоидных частиц и низкой концентрацией их зольей. При застудневании разделения на фазы не происходит, так как растворитель вместе с дисперсной фазой составляет одно целое — гель или студень (рис. 63).

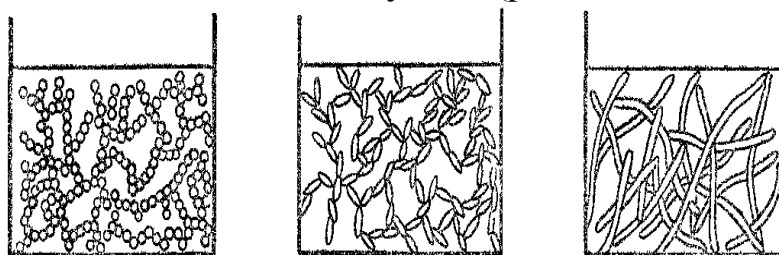


Рис. 63. Схема объединения частиц различной формы при желатинировании

Для каждого полимера существует *точка гелеобразования*, которая соответствует определенному пороговому значению концентрации раствора данного полимера, ниже которого раствор не переходит в гель. Так, для водного раствора агар-агара (полисахарид) при комнатной температуре она равна 1,2%, а для желатина (белок) — 0,5%.

Большое влияние на процесс застудневания в водных растворах белков имеет *pH растворов*. Чем ближе к ИЭТ (pI), тем легче идет структурообразование в растворе биополимера, так как в макромолекулах белков находятся противоположно заряженные группы, взаимодействующие с такими же группами других макромолекул. Это облегчает образование межмолекулярных связей.

Как и при коагуляции, различные *электролиты* по-разному влияют на процесс застудневания. Это влияние оценивают, измеряя время, прошедшее с момента прибавления электролита к раствору до его застудневания. Преимущественное влияние на застудневание имеют анионы, тогда

как катионы независимо от заряда почти не влияют на этот процесс. Раствор глютена той же концентрации без электролитов застудневает в течение 50 мин. Некоторые анионы задерживают застудневание, а другие ускоряют его. Действие анионов, замедляющих желатинирование, проявляется тем сильнее, чем выше их концентрация.

*Электролиты* способствуют частичной дегидратации макромолекул, причем анионы более активны, чем катионы, они связывают воду лучше, чем полярные группы полимера. «Оголенные» участки полимера взаимодействуют между собой, что способствует образованию внутренней сетчатой структуры. Если на набухание электролиты влияют по «прямому» лиотропному ряду, то на застудневание – по «обратному».

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

Для застудневания целиком всего раствора нужна весьма значительная концентрация коллоида, так как он должен удерживать весь наличный растворитель. В этом отношении вещества, способные давать студни, сильно различаются. Так, желатин дает студень при концентрации 1-1,5 %, глютин трудно застудневает в 5 %-ном растворе, раствор агар-агара с содержанием только 0,25 % уже дает твердый студень.

Существенное влияние на застудневание оказывает *температура*. Совершенно твердый при комнатной температуре 10%-ный желатиновый студень при нагревании в теплой (40—50 °C) воде быстро разжижается и переходит в раствор.

Процесс застудневания не совершается мгновенно при достижении определенной температуры, требуется более или менее продолжительное время, необходимое для перегруппировки составных частей в вязкой системе. Это постепенное застудневание носит название *созревания*. Оно продолжается и после образования студня и выражается в приобретении им большей механической прочности.

Многие гели и студни, например, желатин, агар-агар, гидрат окиси железа и др., под влиянием механических воздействий при перемешивании, встряхивании способны разжижаться, переходить в золи или растворы полимеров, а затем, при хранении в покое, опять застудневать. Подобное превращение может происходить несколько раз, оно протекает изотермически и называется *тиксотропией*.

Тиксотропия – одно из доказательств того, что структурообразование в студнях и гелях происходит за счет в основном сил Ван-дер-Ваальса, которые сравнительно легко разрушаются. Полная изотермическая обратимость перехода геля в золь (студень раствор) – это то, что отличает тиксотропию от процессов застудневания и плавления, которые идут неизотермично, т.е. только при изменении температуры.

В живых системах тиксотропия наблюдается при сотрясении мозга и последующем его восстановлении.

При хранении гелей и студней, в системах происходят изменения, связанные с агрегацией частиц. В результате каркас студня постепенно сжимается в более плотную массу и отслаивается подвижная жидкая фаза. На поверхности студней вначале появляются отдельные капли жидкости, которые со временем превращаются в сплошную массу; сам же студень сокращается в объеме и становится менее эластичным. Такой процесс самопроизвольного расслаивания студней получил название **синерзиса**.

Для гелей синерзис – процесс необратимый, для студней повышением температуры можно приостановить синерзис и вернуть студень в исходное состояние.

Таким образом, **синерзис** – необратимый процесс старения геля, сопровождаемый упорядочением структуры с сохранением первоначальной формы, сжатием сетки и выделением из нее растворителя (рис.64).

Этот процесс наблюдается при продолжительном стоянии геля и объясняется медленным «углублением» его структурирования, которое началось еще при гелеобразовании в свободнодисперсной системе, содержащей полимер. При этом происходит стягивание молекул полимера, цепи его становятся жесткими, вследствие чего выделяется плотное тело, копирующее форму сосуда, в котором находится гель, и окруженное разбавленным раствором полимера. Электролиты, способствующие набуханию, уменьшают синерзис. Ускорению процесса синерзиса способствуют низкие температуры и отсутствие механических вибраций.

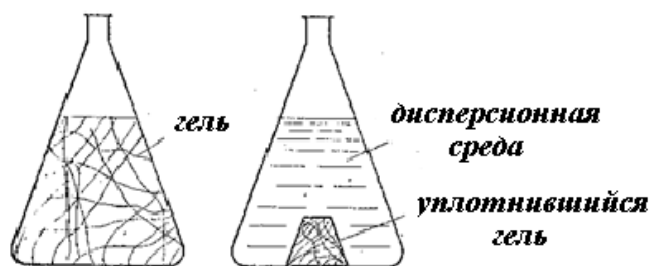


Рис. 64. Синерзис

Синерзис имеет практическое значение. Это явление происходит, например, при выделении сыворотки из кровяного сгустка, образовавшегося при свертывании крови, или молочной сыворотки из скисшего молока. Расслоение вискозы, черствение хлеба, разжижение киселя, крахмального клейстера, кондитерских изделий (мармелада, желе, джема) – все это примеры синерзиса.

Существует определенная связь синерзиса с проблемой старения. Ткани молодого организма эластичны, содержат больше воды, а с возрастом эластичность и содержание воды в них уменьшаются.



Упругие и эластичные свойства студней проявляются при сокращении мышц для совершения механической работы.

Гели и студни используют в медико-биологических исследованиях для проведения химических реакций, электрофореза, иммуноэлектрофореза. Химические реакции в гелях протекают с небольшой скоростью, причем при образовании нерастворимых солей, такие реакции имеют периодический характер, отложение осадков происходит слоями в виде концентрических колец (кольца Лизеганга), разделенных прозрачными прослойками. Поэтому камни, образующиеся в почках и желчном пузыре, имеют также слоистый узор (рис.65).

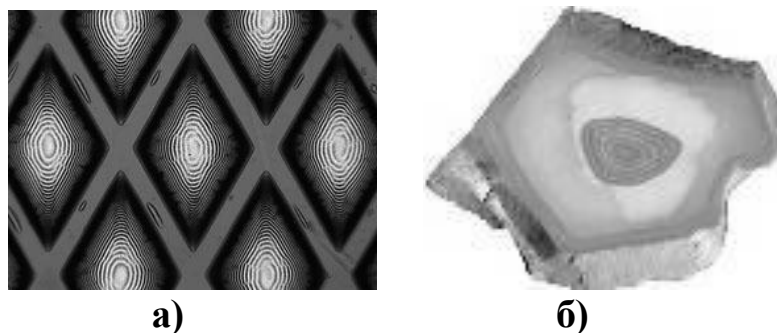


Рис. 65.Осадки в геле (а), камнях (б)

## Обучающие тесты

**Задание 1.** Какая из кислот: муравьиная, уксусная или пропионовая будет в большей степени снижать поверхностное натяжение воды?

- 1) муравьиная кислота
- 2) уксусная кислота
- 3) пропионовая кислота
- 3) кислоты обладают одинаковым поверхностным натяжением.

**Решение:**

Вещества, которые понижают поверхностное натяжение жидкости на границе раздела фаз, называют **поверхностно-активными** (ПАВ).

Молекулы ПАВ имеют четко выраженные ассиметричное строение, так как содержат два фрагмента: *гидрофобный* (неполярный) и *гидрофильный* (полярный), структура их дифильна.

Молекулы рассматриваемых кислот  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  относятся к ПАВ, т.к. имеют дифильное строение. Согласно правилу Дюкло-Траубе, поверхностная активность (способность понижать поверхностное натяжение) ПАВ в разбавленных водных растворах при одинаковой молярной концентрации увеличивается в 3–3,5 раза при удлинении гидрофобной части на одну метиленовую группу ( $-\text{CH}_2-$ ).

Таким образом, пропионовая кислота, имея больший углеводородный радикал в сравнении с муравьиной и уксусной, будет обладать большей поверхностной активностью, и в большей степени снижать поверхностное натяжение воды.

*Правильный ответ: 3.*

**Задание 2.** Активированный уголь – гидрофобный сорбент и лучше адсорбирует:

- 1) полярные вещества из неполярных растворителей;
- 2) неполярные вещества из полярных растворителей;
- 3) полярные вещества из полярных растворителей;
- 4) неполярные вещества из неполярных растворителей

**Решение:**

Молекулярная адсорбция из растворов на твердом адсорбенте заключается в конкуренции между растворенным веществом и растворителем за возможность взаимодействовать с адсорбционными центрами на поверхности адсорбента.

Влияние природы поглощаемого вещества определяется правилом «подобное взаимодействует с подобным», которое указывает на необходимость сродства между адсорбируемым веществом и адсорбентом. Поэтому на **гидрофобном** (неполярном) **адсорбенте** – активированном угле **лучше будут адсорбироваться неполярные вещества.**

Природа растворителя должна сильно отличаться от природы растворенного вещества и природы адсорбента. Только в этом случае адсорбция из раствора будет эффективной, т.е. *чем хуже данный растворитель смачивает поверхность адсорбента и чем хуже растворяет вещество, тем лучше будет происходить адсорбция этого вещества.* Поэтому на **гидрофобном адсорбенте** – активированном угле **лучше будет идти адсорбция из полярных растворителей.**

*Правильный ответ: 2*

**Задание 3.** Среди перечисленных веществ выберите ПИВ: а) NaOH, б) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в) стеарат натрия (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COONa), г) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, д) CH<sub>3</sub>COOH.

- 1) все
- 2) в, д
- 3) б, в, д
- 4) а, б, г

**Решение:**

Вещества, незначительно повышающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз с увеличением их концентрации, называются **поверхностно-инактивными** (ПИВ). По отношению к воде ПИВ являются хорошо растворимые в ней *неорганические кислоты, основания, соли.* Молекулы этих веществ более полярны, чем молекулы воды и вследствие высокой энергии гидратации втягиваются в глубину раствора, поэтому в растворах сильных электролитов поверхностный слой состоит преимущест-

венно из молекул воды, а ионы электролита содержатся в нем в очень малой концентрации.

*Правильный ответ: 4*

**Задание 4.** При адсорбции из бензольных растворов на силикагеле стеарат натрия ориентируется в сторону силикагеля: а) гидрофобным концом; б) гидрофильным концом; в) карбоксильной группой; г) ориентация может быть любой.

- 1) а            2) б            3) б, в            4) г

*Решение:*

*По правилу П.А. Ребиндера:*

*На поверхности раздела фаз, прежде всего, адсорбируются те вещества, при адсорбции которых происходит выравнивание полярностей соприкасающихся фаз, причем с увеличением разности полярности фаз адсорбция этих веществ возрастает.*

При наличии в растворе вещества, молекулы которого дифильны, будет происходить их адсорбция на твердом адсорбенте с четкой ориентацией молекул на границе раздела, выравнивающая полярности фаз.

Молекула стеарата натрия ( $C_{17}H_{35}COONa$ ), имеет четко выраженное ассиметричное строение, так как содержат два фрагмента: **гидрофобный** (неполярный) радикал и **гидрофильную** (полярную) карбоксильную группу  $-COOH$ . Полярный (гидрофильный) фрагмент всегда обращен к полярной (гидрофильной) фазе (силикагель), а неполярный фрагмент - к неполярной (гидрофобной) фазе (бензол).

*Правильный ответ: 3*

**Задание 5.** Из предложенных ионов:  $K^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Al^{+3}$  – максимальной адсорбционной способностью обладают:

- 1)  $K^+$     2)  $Ca^{+2}$     3)  $Al^{+3}$     4) адсорбционная способность одинакова

*Решение:*

*Адсорбируемость ионов* зависит от его природы (заряд, радиус, степень гидратации). Лучше адсорбируются ионы с большим радиусом, так как они менее сольватированы. **Многозарядные ионы адсорбируются лучше однозарядных** (исключение составляет катион водорода).

Таким образом,  $Al^{3+}$ , как многозарядный ион, обладает наибольшей адсорбционной способностью.

*Правильный ответ: 3*

**Задание 6.** Лиофобные коллоидные растворы:

- 1) устойчивы в присутствии стабилизатора
- 2) устойчивы в отсутствии стабилизатора
- 3) неустойчивы в присутствии стабилизатора
- 4) присутствие стабилизатора значения не имеет

**Решение:**

Лиофобные дисперсные системы характеризуются отсутствием сродства дисперсной фазы к дисперсионной среде, достаточно большими размерами частиц дисперсной фазы (1–100 нм) в сравнении с истинными растворами, поэтому эти системы неустойчивы и требуют наличия стабилизатора.

*Правильный ответ: 1*

**Задание 7.** Порог коагуляции золя NaCl больше, чем  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Как заряжены частицы золя?

- |                 |                    |
|-----------------|--------------------|
| 1) положительно | 3) заряда не имеют |
| 2) отрицательно | 4) заряд равен 0   |

**Решение:**

**Порог коагуляции** – минимальная концентрация электролита, которую надо добавить к 1 л золю, чтобы вызвать явную коагуляцию (заметную на глаз) – помутнение раствора или изменение его окраски.

Величину, обратную порогу коагуляции, называют **коагулирующим действием** и определяют по формуле:  $\gamma = \frac{1}{c_{\text{ПК}}}$ .

Коагулирующее действие электролитов на коллоидные растворы с ионным стабилизатором подчиняется **правилу Шульце – Гарди**:

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

По условию задания  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  обладает наименьшим порогом коагуляции, значит коагулирующее действие его максимально. Так как анионы  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$  имеют одинаковый заряд, то ионом-коагулянтом является двухзарядный катион  $\text{Ca}^{2+}$ . Следовательно, заряд коллоидной частицы – отрицательный.

*Правильный ответ: 2*

**Задание 8.** Золь AgI получен взаимодействием  $\text{AgNO}_3$  и KI при избытке KI. Какой ион будет потенциалоопределяющим?

- |                  |                 |                 |                    |
|------------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| 1) $\text{Ag}^+$ | 2) $\text{I}^-$ | 3) $\text{K}^+$ | 4) $\text{NO}_3^-$ |
|------------------|-----------------|-----------------|--------------------|

**Решение:**

Ядро мицеллы формируется из тех частиц, которые должны выпасть в осадок, следовательно, это AgI. По правилу Панета-Фаянса на кристаллике AgI будут адсорбироваться либо ионы йода, либо серебра. Так как в избытке взят KI, то адсорбироваться будут ионы йода, они же и будут определять потенциал коллоидной частицы.

*Правильный ответ: 2.*

**Задание 9.** Электрофорез – это:

- 1) перемещение дисперсной фазы относительно дисперсионной среды
- 2) перемещение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы
- 3) одновременное движение и фазы, и среды в электрическом поле
- 4) метод разделения белков

**Решение:**

Частицы, имеющие заряд, могут перемещаться в электрическом поле. Это могут быть частицы лиофобных золей, белков.

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

Электрофорез применяется для разделения смеси белков, очистки фармацевтических препаратов и т.д.

**Правильный ответ: 1 и 4.**

**Задание 10.** Где происходит эмульгирование жиров: в желудке ( $\text{pH} = 1,5\text{--}2,0$ ) или верхнем отделе кишечника ( $\text{pH} = 8,0\text{--}8,5$ )?

- 1) в желудке
- 2) в верхнем отделе кишечника
- 3) и в желудке, и в кишечнике

**Решение:**

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

Кислый желудочный сок не содержит эмульгаторов, поэтому в желудке могут перевариваться жиры пищевых продуктов в эмульгированном состоянии.

В верхний отдел кишечника поступают из печени желчные кислоты – природные эмульгаторы, которые в щелочной среде ( $\text{pH} = 7,8\text{--}8,4$ ) образуют соли желчных кислот, обладающие оптимальным значением ГЛБ.

**Правильный ответ: 2**

**Задание 11.** Установите соответствие между значением  $\text{pH}$  и перемещением частиц белка химотрипсина ( $\text{pI} = 8,6$ ) при электрофорезе.

- | <i>Значение <math>\text{pH}</math></i> | <i>Перемещение частиц белка</i> |
|--|---------------------------------|
| 1) $\text{pH} = 4,8$                   | А) движется к катоду            |
| 2) $\text{pH} = 8,6$                   | Б) движется к аноду             |
| 3) $\text{pH} = 10$                    | В) остается на старте           |
| 4) $\text{pH} = 7,0$                   |                                 |

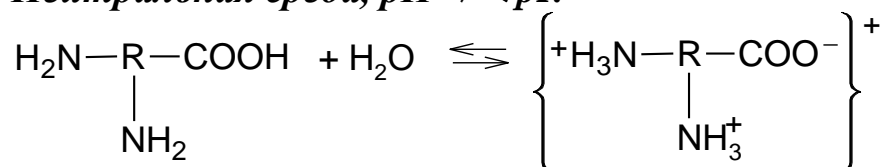
**Решение:**

**Значение  $pH$** , при котором белок находится в **изоэлектрическом состоянии**, т.е. в состоянии при котором число разноименных зарядов в белковой молекуле одинаково и ее общий заряд равен нулю, называется **изоэлектрической точкой данного белка ( $pI$ )**.

В водных растворах в зависимости от  $pH$  среды белки могут находиться в молекулярной форме ( $pH = pI$ ), катионной форме ( $pH < pI$ ) и анионной форме ( $pH > pI$ )

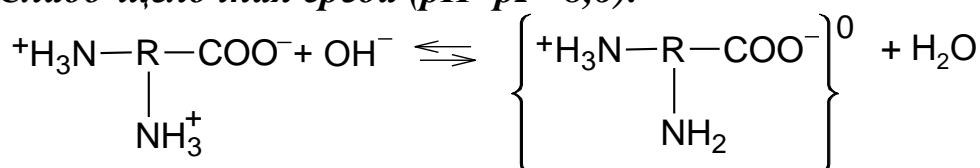
Химотрипсин относится к **основным белкам ( $pI = 8,6$ )**, потому что содержит в своем составе диаминомонокислоты в таком количестве, что количество свободных аминогрупп преобладает над карбоксильными. В зависимости от реакции среды основные белки ведут себя в растворе и как основание, и как кислота.

**Нейтральная среда,  $pH=7 < pI$ :**



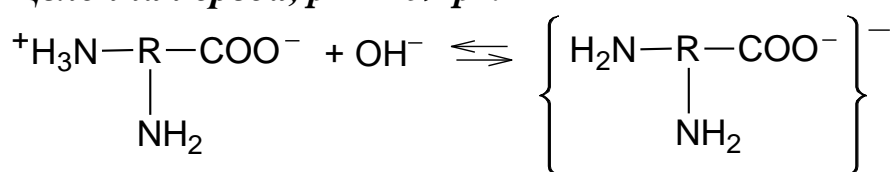
**Катион движется к катоду**

**Слабо-щелочная среда ( $pH=pI= 8,6$ ):**



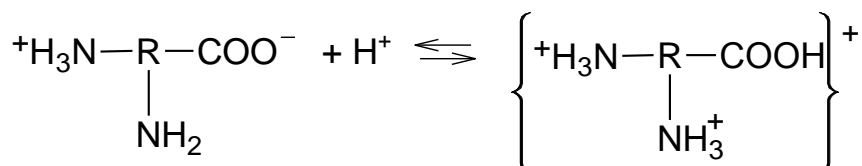
**ИЭС,  $pI$  - находится на старте**

**Щелочная среда,  $pH=10 > pI$ :**



**Анион, основание движется к аноду**

**Кислая среда,  $pH= 4,8 < pI$ :**



**Катион движется к катоду**

**Правильный ответ:** 1 – А; 2 – В; 3 – Б; 4 – А

**Задание 12.** В каком случае добавление ВМС к раствору золя повысит его устойчивость?

- 1) Если ВМС будет обладать способностью к адсорбции на коллоидных частицах.
- 2) Достаточная концентрация ВМС.
- 3) Концентрация ВМС должна быть небольшой.
- 4) ВМС должен быть плохо растворим в растворителе.

**Решение**

**Коллоидная защита** – повышение агрегативной устойчивости лиофобных золь при добавлении к ним достаточного количества высокомолекулярных соединений.

Основными условиями защитного действия ВМС являются:

1. Достаточно высокая растворимость ВМС в дисперсионной среде коллоидного раствора.
2. Способность к адсорбции молекул ВМС на коллоидных частицах.
3. Оптимальная концентрация ВМС для образования адсорбционного слоя из макромолекул, покрывающего всю поверхность мицелл.

**Правильный ответ: 1 и 2**

## ОБУЧАЮЩИЕ ЗАДАЧИ

**Задача 1.** Вычислить поверхностное натяжение толуола при 50°C, если при медленном испускании его из сталагмометра масса 38 капель составила 1,486 г. При испускании из того же сталагмометра воды при той же температуре масса 25 капель ее оказалась равна 2,6570 г.  $\sigma_{H_2O}^{50} = 76,91 \cdot 10^{-3}$  Н/м.

**Решение:**

$$\sigma_{\text{толуол}} = \sigma_{(H_2O)} \frac{m(\text{толуола}) \cdot n(H_2O)}{m(H_2O)};$$

$$\sigma_{\text{толуол}} = 76,91 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м} \cdot \frac{1,486 \text{ г} \cdot 25 \text{ кап}}{2,657 \text{ г} \cdot 38 \text{ кап}} = 28,3 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}.$$

**Ответ:**  $28,3 \cdot 10^{-3}$  Н/м.

**Задача 2.** С увеличением концентрации раствора изомасляной кислоты с 0,125 моль/л до 0,250 моль/л его поверхностное натяжение снизилось с 55,1 мН/м до 47,9 мН/м, а у раствора изовалериановой кислоты – с 43,2 мН/м до 35,0 мН/м. Сравните величины адсорбции веществ в данном интервале концентраций при  $T = 293$  К.

**Решение:**

Адсорбцию на границе раздела жидкость – газ вычисляют по уравнению

$$\text{Гиббса: } \Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1},$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, моль/м<sup>2</sup>;

$c$  – равновесная молярная концентрация растворенного вещества, моль/л, в узком интервале измерений рассчитывается как средняя ве-

личина величина  $\frac{c_1 + c_2}{2}$ ;

$\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения, Н/м;

$R$  – газовая постоянная, Дж/моль·К.

$$\Gamma_1 = - \frac{\frac{0,125 + 0,250}{2} \text{ моль / л}}{8,31 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К} \cdot 293 \text{ К}} \cdot \frac{(47,9 - 55,1) \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}}{(0,250 - 0,125) \text{ моль / л}} = 4,43 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/м}^2\text{)};$$

$$\Gamma_2 = - \frac{\frac{0,125 + 0,250}{2} \text{ моль / л}}{8,31 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К} \cdot 293 \text{ К}} \cdot \frac{(35,0 - 43,12) \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}}{(0,250 - 0,125) \text{ моль / л}} = 5,06 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/м}^2\text{)}.$$

**Ответ:** адсорбция изовалериановой кислоты при прочих равных условиях выше, чем у изомасляной.

**Задача 3.** Концентрация кетоновых тел, накапливаемых в крови больных сахарным диабетом в течение суток, достигает 0,2 моль/л. Какое количество кетоновых тел адсорбируется из крови при проведении гемосорбции, если емкость адсорбента равна  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/г,  $\alpha = 6 \cdot 10^{-2}$  моль/л?

**Решение:**

Величину адсорбции определяют по уравнению Ленгмюра, принимая, что предельная адсорбция  $\Gamma_\infty$  равна ёмкости адсорбента:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{\alpha + c} = 3 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0,2}{0,06 + 0,2} = 2,31 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

**Ответ:**  $2,31 \cdot 10^{-3}$  моль кетонных тел адсорбируется из крови при гемосорбции.

**Задача 4.** Используемая в переносном смысле пословица: «Лить масло в бушующие волны» имеет и буквальный смысл: пленки масла понижают поверхностное натяжение на границе раздела вода-воздух и разрушают волны. Определите, прав ли Жюль Верн, считая, что «Дункану» потребовалось несколько 50-ти килограммовых бочонков с тюленьим жиром для «успокоения» моря на мели общей площадью 2 км<sup>2</sup> ( $\sigma_{\text{жир}} = 38 \cdot 10^{-3}$  н/м;  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,75 \cdot 10^{-3}$  н/м,  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $M_{\text{жир}} = 282$  г/моль).

**Решение:** Величину адсорбции вычисляют по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1},$$



где  $\Gamma$  – величина адсорбции, моль/м<sup>2</sup>;

$c_1 = 0$ , так как в воде до растворения в ней жира он отсутствовал. Следовательно,  $c = \frac{0 + c_2}{2} = \frac{c_2}{2}$ .

$$\Gamma = - \frac{c_2}{RT} \cdot \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - 0} = - \frac{\sigma_{\text{жир}} - \sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{2RT} = - \frac{(38 - 72,75) \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 8,31 \cdot 293} = 7,135 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

$$n_{\text{жир}} = \Gamma \cdot S = 7,135 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2 \cdot 2 \cdot 10^6 \text{ м}^2 = 14,27 \text{ моль};$$

$$m_{\text{жир}} = n_{\text{жир}} \cdot M_{\text{жир}} = 14,27 \cdot 282 = 4024,14 \text{ г} \approx 4,024 \text{ кг}.$$

*Ответ:* нет, Жюль Верн был неправ, так как потребовалось всего 4,024 кг тюленьего жира.

**Задача 5.** Пользуясь уравнением Фрейдлиха, рассчитайте равновесную концентрацию уксусной кислоты в растворе, если 1 г угля адсорбирует  $3,76 \cdot 10^{-3}$  моль кислоты,  $K = 0,12$  моль/г,  $n = 0,44$ .

**Решение:**

Уравнение Фрейдлиха при  $n < 1$ , имеет следующий вид  $\Gamma = Kc^n$ ,

$$\text{следовательно } c = \sqrt[n]{\frac{\Gamma}{K}} = \sqrt[0,44]{\frac{3,76 \cdot 10^{-3}}{0,12}} = 3,82 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

*Ответ:*  $c = 3,82 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

**Задача 6.** Какой объем раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  с концентрацией 0,05 М требуется для коагуляции 1 л золя  $\text{AgI}$ ? Порог коагуляции  $2 \cdot 10^{-3}$  М.

**Решение:**

Порог коагуляции рассчитывают по формуле:  $c_{\text{пк}} = \frac{c_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}}}{V_{\text{золя}} + V_{\text{эл}}}.$

Пусть объем электролита ( $V_{\text{эл}}$ ) =  $x$  л, тогда

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

Решая данное уравнение относительно  $x$ , получаем:

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

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

$$x = 0,042 \text{ л}.$$

*Ответ:*  $V_{\text{эл}} = 42 \text{ мл}.$

**Задача 7.** Пороги коагуляции гидрозоль гидрооксида железа (III) сульфатом натрия и хлоридом калия соответственно равны 0,32 и 20,50 ммоль/л. Определите знак заряда коллоидных частиц золя. Вычислите коагулирующую способность этих электролитов и сопоставьте их соотношение с вычисленными по правилу Шульце – Гарди.

**Решение:**

Порог коагуляции рассчитывают по формуле:

$$c_{\text{пк}} = \frac{c_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}}}{V_{\text{золя}} + V_{\text{эл}}};$$

Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагуляционной способностью (коагулирующим действием):  $\gamma = \frac{1}{c_{\text{эл}}}$

$$\gamma(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{0,32 \text{ ммоль/л}} = 3,125 \text{ л/ммоль};$$

$$\gamma(\text{KCl}) = \frac{1}{20,50 \text{ ммоль/л}} = 0,049 \text{ л/ммоль}.$$

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  обладает наибольшим коагулирующим действием.

Коагулирующее действие электролитов на коллоидные растворы подчиняется **правилу Шульце – Гарди**:

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

$\gamma \sim z^6$  – коагулирующее действие иона коагулянта пропорционально его заряду в шестой степени.

$$\gamma(\text{Cl}^-) : \gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 0,049 : 3,125 = 1 : 63,8.$$

Так как катионы во всех электролитах однозарядны, то ионами-коагулянтами являются анионы, следовательно, заряд коллоидной частицы – положительный.

**Ответ:** гранула золя заряжена положительно, для анионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  правило Шульце – Гарди выполняется.

**Задача 8.** При электрофорезе частицы золя хлорида серебра, полученного смешиванием равных объемов раствора нитрата серебра с концентрацией 0,005 моль/л и хлорида натрия, перемещаются к катоду. В каком диапазоне находилось значение концентрации раствора хлорида натрия?

**Решение:**

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

Формула мицеллы с положительным зарядом гранулы имеет вид:

$$\{[m\text{AgCl}] \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+} \cdot x\text{NO}_3^-$$

Чтобы образовалась мицелла подобного строения, хлорид натрия должен быть в недостатке. Так как объемы смешиваемых растворов одинаковы, то концентрация  $\text{NaCl}$  должна быть меньше концентрации  $\text{AgNO}_3$ , т.е. меньше 0,005 М.

Ответ:  $c(\text{NaCl}) < 0,005$  моль/л.

**Задача 9.** Полимер массой 3,5 г поместили в емкость с ацетоном. Через 1 ч масса полимера увеличилась на 1,5 г. Рассчитать степень набухания.

**Решение:**

Степень набухания полимера определяется по формуле:

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

где  $m_0$  – масса полимера до набухания;  $m$  – масса полимера после набухания.

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

Ответ:  $\alpha = 42,86\%$ .

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

**Решение:**

Для нахождения молекулярной массы полимера используют *характеристическую вязкость*, которую рассчитывают по *уравнению Марка-Хаувинка*:

$$[\eta] = KM^\alpha$$

Из уравнения находим молярную массу полимера:

$$M = \sqrt[\alpha]{\frac{[\eta]}{K}}; \quad M = \sqrt[0,66]{\frac{0,8}{1,8 \cdot 10^{-4}}} = 336500.$$

Ответ: молекулярная масса полимера 336500.

**Задача 11.** В 1 л раствора содержится 5 г амилозы. Осмотическое давление такого раствора при 27°C равно 0,388 мм рт. ст. Вычислите молярную массу амилозы ( $\beta = 1$ ).

**Решение:**

Для расчета осмотического давления растворов ВМС используется *уравнение Галлера*:

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

где  $c$  – массовая концентрация ВМС в растворе, кг/м<sup>3</sup>;

$M$  – средняя молярная масса ВМС, кг/моль;

$\beta$  – коэффициент, учитывающий гибкость и форму макромолекулы.

1. Массовую концентрацию рассчитываем по формуле:

$$c = \frac{m}{V} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-3}} = 5 \text{ кг/м}^3.$$

2. Осмотическое давление выражаем в Паскалях, учитывая, что 101325 Па = 760 мм рт. ст.

3. Следовательно,  $p_{\text{осм}} = \frac{0,388 \cdot 101325}{760} = 51,73 \text{ Па}$ .

4. Из уравнения Галлера находим молярную массу ВМС:

$$M = \frac{RTc}{p_{\text{осм}} - \beta c^2} = \frac{8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 300 \text{ К} \cdot 5 \text{ кг/м}^3}{51,73 \text{ Па} - 1 \text{ Па} \cdot \text{м}^6 / \text{кг}^2 \cdot (5 \text{ кг/м}^3)^2} = 466 \text{ кг/моль}.$$

**Ответ:** молярная масса амилозы 466 кг/моль.

**Задача 12.** По одну сторону мембраны (внутри клетки) помещен раствор белка с концентрацией  $\text{PtCl}$ , равной 0,1 моль/л, по другую – раствор с концентрацией хлорида натрия 0,2 моль/л. Рассчитайте концентрацию хлорид ионов по обе стороны мембраны при условии равновесия.

**Решение:**

Избирательная проницаемость клеточных мембран обуславливает особое перераспределение электролитов по разные её стороны, известное под названием *равновесие Доннана*. Молекулы белка через мембрану не проходят.

1. Обозначим количество ионов хлора (в пересчете на 1 л раствора), которое перейдет через мембрану внутрь клетки по закону Доннана,  $x$  моль, столько же переходит и ионов натрия.

2. По уравнению Доннана:  $x(\text{Cl}^-) = \frac{c_{\text{нар}}^2(\text{Cl}^-)}{c_{\text{внутр}}(\text{Cl}^-) + 2c_{\text{нар}}(\text{Cl}^-)}$ ;

где  $x$  – количество ионов, перешедших внутрь при контакте мембраны с межклеточной жидкостью;

$c_{\text{нар}}$  – концентрация иона во внеклеточной жидкости;

$c_{\text{внутр}}$  – концентрация иона во внутриклеточной жидкости.

3.  $c(\text{Cl}^-)_{\text{нар}} = c(\text{NaCl}) = 0,2$  моль/л;  $c(\text{Cl}^-)_{\text{внутр}} = c(\text{PtCl}) = 0,1$  моль/л.

4. Количество ионов  $\text{Cl}^-$ , которое перейдет через мембрану в клетку:

$$x(\text{Cl}^-) = \frac{0,2^2}{0,1 + 2 \cdot 0,2} = 0,08 \text{ моль/л}.$$

Таким образом, количество ионов хлора, перешедших в клетку равно 0,08 моль/л.

5. Находим количество ионов хлора, которые остались снаружи и перешли внутрь клетки:

$$c(\text{Cl}^-)_{\text{нар}} = 0,2 - 0,08 = 0,12 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{Cl}^-)_{\text{внутр}} = 0,1 + 0,08 = 0,18 \text{ моль/л}.$$

**Ответ:** в состоянии равновесия концентрация ионов ( $\text{Cl}^-$ ) составляет снаружи 0,12 моль/л, внутри 0,18 моль/л.

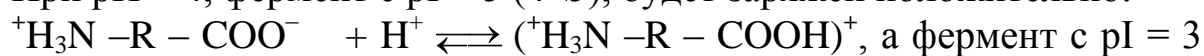
**Задача 13.** При каком значении pH следует разделять при помощи электрофореза два фермента с изоэлектрическими точками, равными 5 и 3?

**Решение:**

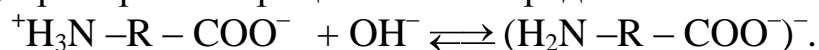
В водных растворах в зависимости от pH среды, аминокислотного состава, белки могут находиться в изоэлектрическом состоянии ( $pH=pI$ ), катионной форме ( $pH < pI$ ) и анионной форме ( $pH > pI$ ).

Для электрофоретического разделения двух белков необходимо, чтобы они были по-разному заряжены, т. е. один находился в катионной форме ( $pH < pI$ ), а другой в анионной ( $pH > pI$ ). Этого можно достичь только при значении pH между значения изоэлектрических точек разделяемых белков, например, при  $pH = 4$ .

При  $pH = 4$ , фермент с  $pI = 5$  ( $4 < 5$ ), будет заряжен положительно:



( $4 > 3$ ) приобретет отрицательный заряд:



**Ответ:** разделять ферменты следует при  $pH \approx 4$ .

### Разберите задачи с решением:

*Литвинова Т.Н. Сборник задач по общей химии. Задачи по общей химии с медико-биологической направленностью. Учебное пособие для студентов медицинских вузов.— 3-е изд., перераб. Гриф УМО МЗСР РФ//— М.: ООО «Изд-во Оникс»: ООО «Издательство «Мир и образование», 2007. — 224 с.*

**№№ 3, 6, 7, 8, 9, 12, 13 стр. 171-178;**

**№№ 1, 4, 5 стр. 170-174;**

**№№ 14, 15, стр. 178-179;**

**№№ 16, 17, 18, 19, стр. 179-182;**

**№№ 20, 26 стр. 182, 185-186;**

**№№ 21, 23, 24, 25, 27, стр. 182 – 187.**

## Учебно-исследовательские лабораторные работы

### *План оформления отчета по лабораторной работе:*

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание проведения опыта.
4. Наблюдения, результаты полученных опытных данных.
5. Выводы по работе.

## ТЕМА I. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

### Учебно-исследовательская лабораторная работа № 1

#### Тема: Адсорбция уксусной кислоты на активированном угле. Качественные опыты по адсорбции и хроматографии

**Цель работы:** Экспериментально определить зависимость величины и степени адсорбции уксусной кислоты на твердом адсорбенте от ее концентрации в растворе и выполнить качественные реакции по адсорбции и хроматографии.

#### Опыт № I: Адсорбция уксусной кислоты активированным углем

**Оборудование и реактивы:** бюретки на 25 мл, колбы конические, пробки, воронки диаметром 30 мм, пипетки на 5 мл, груши, бумага фильтровальная, растворы уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с концентрациями: 0,1н.; 0,2н.; 0,3н.; 0,4н.; раствор с концентрацией гидроксида натрия 0,1моль/л, активированный уголь.

#### **Порядок выполнения работы:**

1. В 4 пронумерованные колбы (1, 2, 3, 4) внесите по 1 г измельченного активированного угля.
2. Соответственно в каждую колбу налейте по 25 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  следующих концентраций: 0,1н; 0,2н; 0,3н; 0,4н. Закройте колбы пробками и периодически встряхивайте их в течение 20 минут.
3. Растворы из каждой колбы отфильтруйте через сухие фильтры в отдельные пронумерованные колбы (1', 2', 3', 4').
4. Отберите из каждой колбы пипеткой по 5 мл фильтрата, перенесите его в колбу для титрования, добавьте 2 капли фенолфталеина и оттитруйте 0,1н. раствором щелочи до появления бледно-розового окрашивания. Титрование повторите не менее трех раз, результаты титрования с точностью до сотых долей миллилитра запишите в таблицу (преварительно рассчитайте средний объем).
5. Рассчитайте равновесную концентрацию уксусной кислоты в растворе после адсорбции для каждой колбы по формуле:  $c_p \cdot V_k = c_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}}$ .
6. Рассчитайте количество адсорбированной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1г угля для каждой колбы по формуле:

$$\Gamma = \frac{(c_n - c_p) \cdot V}{m} \quad \text{или} \quad \Gamma = \frac{\Delta c \cdot V}{m}, \quad \text{где}$$

$\Gamma$  – величина адсорбции, моль/г;

$m$  – навеска адсорбента (угля), г;

$c_n$  – начальная (исходная) концентрация уксусной кислоты, моль/л;

$c_p$  – равновесная (конечная) концентрация уксусной кислоты, моль/л;

$V$  – объем исследуемого раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , л

7. Выразите степень адсорбции в % по формуле:

$$h = \frac{\Delta c \cdot 100\%}{c_n}$$

Данные опыта и произведенные расчеты занести в таблицу.

Таблица

№ кол-бы	Объем 0,1н NaOH ( $V_{cp}$ ), мл	Концентрация раствора $CH_3COOH$ до адсорбции ( $c_n$ ), моль/л	Концентрация раствора $CH_3COOH$ после адсорбции ( $c_p$ ), моль/л	Величина адсорбции ( $\Gamma$ ), моль/г	Степень адсорбции ( $h$ ), %
1		0,1			
2		0,2			
3		0,3			
4		0,4			

8. Постройте изотерму адсорбции, откладывая на оси абсцисс значение  $c_n$ , а на оси ординат величину адсорбции ( $\Gamma$ ).

9. Сделайте вывод о зависимости величины и степени адсорбции от концентрации растворенного вещества.

### Опыт № 2. Адсорбция ионов из раствора углем

**Оборудование и реактивы:** штатив для пробирок, пробирки, пробки, пипетки на 1 и 5 мл, груши, активированный уголь, раствор соли свинца  $PbCl_2$ , раствор иодида калия  $KI$ .

#### **Порядок выполнения работы:**

1. Налейте в первую пробирку I мл раствора хлорида свинца(II) и добавьте к нему 4-5 капель раствора иодида калия. Что наблюдается? Напишите молекулярное и ионное уравнения реакции, укажите её признаки.
2. В другую пробирку налейте 5 мл раствора соли свинца(II) и добавьте к нему 2 ложечки активированного угля, закройте пробкой. Содержимое пробирки встряхивайте в течение 5 мин. Дайте отстояться.
3. Осторожно слейте надосадочную жидкость в другую пробирку и добавьте к ней 5 капель иодида калия. Что наблюдается? Сравните с первой пробиркой.
4. Сделайте вывод об адсорбции ионов свинца из раствора активированным углем.

### Опыт № 3. Влияние природы растворителя на адсорбцию (демонстрационно)

**Оборудование и реактивы:** штатив для пробирок, пробирки, пробки, мерные пробирки на 10 мл, активированный уголь, раствор фуксина в воде, раствор фуксина в этаноле.

#### **Порядок выполнения работы:**

1. Налейте в первую пробирку 3 мл водного раствора фуксина.
2. В другую пробирку налейте такой же объем спиртового раствора фук-

сина.

3. В обе пробирки добавьте по две ложечки активированного угля, закройте пробками и взболтайте в течение 5 минут. Дайте отстояться. Что наблюдается?
4. Сделайте вывод и объясните влияние природы растворителя на адсорбцию растворенного вещества. Дайте название данному виду адсорбции.

#### **Опыт № 4. Хроматографическое разделение ионов $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$ (демонстрационно)**

**Оборудование и реактивы:** пробирка, пипетка, хроматографическая колонка, раствор сульфата меди  $\text{CuSO}_4$ , раствор хлорида железа(III)  $\text{FeCl}_3$ , раствор хлорида кобальта  $\text{CoCl}_2$ .

**Порядок выполнения работы:**

1. Налейте в пробирку по 5 капель растворов солей меди, железа и кобальта.
2. Внести 5-7 капель приготовленной смеси солей в хроматографическую колонку, заполненную оксидом алюминия. Что наблюдается?
3. Нарисуйте колонку и изобразите последовательность адсорбции ионов.
4. Сделайте вывод и объясните полученную последовательность адсорбции катионов. Дайте название данному виду адсорбции.

#### **Опыт № 5. Хроматография на бумаге**

**Оборудование и реактивы:** бумага хроматографическая, пробирка, пипетка, раствор конго красного, раствор индиго кармина.

**Порядок выполнения работы:**

1. Налейте в пробирку по три капли конго красного и индиго кармина, перемешайте.
2. Нанесите пипеткой одну каплю смеси на хроматографическую бумагу и 1 каплю дистиллированной воды. Что наблюдается?
3. Сделайте вывод и объясните наблюдаемое явление. Дайте название данному виду адсорбции и хроматографии.

### **Учебно-исследовательская лабораторная работа № 2**

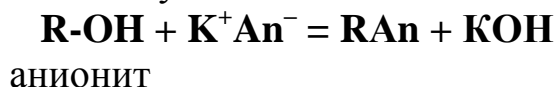
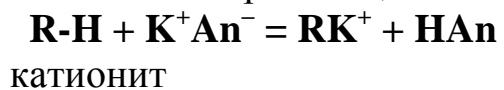
#### **Тема: Определение обменной емкости ионита**

**Цель работы:** научиться экспериментально определять обменную емкость ионита.

**Приборы, оборудование и реактивы:** штатив для пробирок, пробирки, конические колбы, воронки, химические стаканчики, бюретки на 25 мл, пипетки на 10 мл, фильтровальная бумага, капельница, раствор катионита КУ-2, 0,1н. раствор  $\text{CaCl}_2$ , 0,1н. раствор оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 0,1н. раствор  $\text{NaOH}$ , раствор метилового красного.



В основе ионнообменной хроматографии лежит обмен между находящимися в растворе ионами и ионами адсорбента. Процессы, протекающие на адсорбентах, можно выразить следующими схемами:



### **Порядок выполнения работы:**

1. Получите у преподавателя колбу с катионитом КУ-2, выдержанным в 0,1н. растворе  $\text{CaCl}_2$  (1,000 г катионита в 50 мл 0,1н. раствора  $\text{CaCl}_2$ ) в течение 12-24 часов. Отфильтруйте катионит через бумажный фильтр, предварительно смоченный исследуемым раствором. Катионит перенесите в склянку для сбора. Фильтрат используйте для выполнения опытов.
2. В одну пробирку налейте 1 мл 0,1н. раствора  $\text{CaCl}_2$ , в другую – столько же полученного фильтрата. В обе пробирки добавьте по 1 капле раствора оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Что наблюдается? Объясните это явление. Составьте молекулярное и ионное уравнения реакции.
3. 10 мл фильтрата перенесите в стакан для титрования, добавьте 2 капли индикатора метилового красного и титруйте 0,1н. раствором  $\text{NaOH}$  до появления оранжевого цвета. Титрование провести трижды и взять среднее значение объема  $\text{NaOH}$ .

По данным опыта рассчитайте обменную емкость катионита по формуле:

$$E = \frac{a \cdot V \cdot c \cdot 10^{-3}}{m}, \text{ где}$$

$V$  – средний объем 0,1н. раствора  $\text{NaOH}$ , мл;

$c$  – концентрация  $\text{NaOH}$ , моль/л;

$m$  – навеска сухого катионита, г;

$$a = \frac{V_{\text{исслед. раствора}}}{V_{\text{пипетки}}}.$$

4. Данные опыта и результаты расчетов занести в таблицу.

Таблица

Тип ионита	Ионнообменная реакция	Реагент и индикатор, используемые для титрования раствора после контакта его с катионитом	Обменная емкость (Е), моль/г

5. Сделайте вывод из результатов опыта.

## Учебно-исследовательская лабораторная работа № 3

### Тема: Изотерма поверхностного натяжения и адсорбции изоамилового спирта на твердом адсорбенте

**Цель работы:** Научиться сталагмометрическим методом (метод счета капель) определять поверхностное натяжение. Изучить зависимость поверхностного натяжения ПАВ и адсорбции на границе раздела раствор-воздух от концентрации ПАВ.

**Приборы, оборудование и реактивы:** сталагмометр, колбы на 50 мл, воронки, бюретки на 25 мл, фильтровальная бумага, навески активированного угля по 1 г, изоамилового спирта следующих концентраций: 0,005М; 0,01М; 0,02М; 0,1М.

Для определения поверхностного натяжения применяется прибор сталагмометр. Он представляет собой стеклянную трубку с расширением в середине, сверху и снизу которого имеется 2 метки. Нижняя часть прибора заканчивается капиллярным отверстием, через которое вытекает жидкость по каплям.

Прибор хрупкий! Обращайтесь осторожно! Перед работой тщательно помойте мундштук водой и промокните кусочком бумажной салфетки!

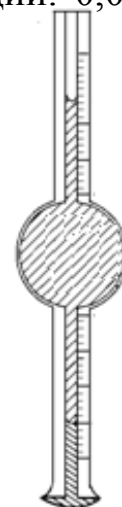


Рис. Сталагмометр

#### Порядок выполнения работы:

1. Промойте сталагмометр дистиллированной водой. Для этого опустите в стакан с водой нижнюю часть прибора и при помощи резиновой груши засосите воду выше верхней метки, затем грушу снимите. После этого дайте воде стечь, остатки ее выдуйте из прибора с помощью груши. Стакан промойте, налейте в него до метки дистиллированной воды и снова засосите ее в прибор как описано выше. Зажмите трубку рукой и медленно выпускайте воду из прибора. Как только мениск жидкости достигнет верхней метки, разожмите руку и начинайте считать капли свободно вытекающей жидкости. Закончите счет, когда мениск жидкости достигнет нижней метки. Повторите опыт 3 раза и рассчитайте среднее число капель.

После определения числа капель воды, таким же образом определите число капель изоамилового спирта следующих концентраций:

0,005 М; 0,01 М; 0,02 М; 0,1 М.

2. По данным эксперимента рассчитайте поверхностное натяжение изоамилового спирта для всех концентраций по формуле:

$$\sigma = \sigma_o \frac{n_o}{n},$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение изоамилового спирта, Н/м;

$\sigma_o$  – поверхностное натяжение воды, Н/м (значение взять из приложения);

$n_o$  – число капель воды;

$n$  – число капель изоамилового спирта.

3. Для каждой концентрации изоамилового спирта рассчитайте величину адсорбции ( $\Gamma$ ) по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta c}; \text{ практически: } \Gamma = - \frac{(\sigma_{\text{р-ра}} - \sigma_{\text{воды}})}{RT}, \text{ где}$$

$\Gamma$  – величина поверхностной адсорбции, моль/м<sup>2</sup>;

$\Delta\sigma$  – изменение поверхностного натяжения, соответствующее изменению концентрации;

$c$  – молярная концентрация растворенного вещества, моль/л;

$\sigma$  – поверхностное натяжение, Н/м;

$T$  – абсолютная температура, К;

$R$  – газовая постоянная, 8,314 Дж/К·моль.

Данные опыта и результаты расчетов занесите в таблицу:

Таблица

Исследуемая жидкость	Концентрация (с), моль/л	Число капель	Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ), Н/м	Адсорбция ( $\Gamma$ ), моль/м <sup>2</sup>
Вода	0,000			
Изоамиловый спирт	0,005			
Изоамиловый спирт	0,01			
Изоамиловый спирт	0,02			
Изоамиловый спирт	0,1			

4. Постройте изотерму поверхностного натяжения изоамилового спирта, отражающий зависимость поверхностного натяжения от концентрации. На оси абсцисс отложите концентрацию  $c$  (моль/л), а на оси ординат – величину поверхностного натяжения ( $\sigma$ ). За начало координат по оси  $y$  следует взять не ноль, а наименьшее значение поверхностного натяжения, полученного в опыте.
5. Постройте изотерму адсорбции изоамилового спирта, откладывая на оси ординат величину поверхностной адсорбции ( $\Gamma$ ), моль/м<sup>2</sup>, а на оси абсцисс – концентрацию ( $c$ ), моль/л.
6. Исходя из изотерм поверхностного натяжения и адсорбции, сделайте вывод о зависимости поверхностного натяжения и адсорбции от концентрации ПАВ.

## Учебно-исследовательская лабораторная работа № 4

### Тема: Изучение адсорбции ПАВ на твердом адсорбенте из водных растворов

**Цель работы:** Исследовать зависимость адсорбции ПАВ на гидрофобном адсорбенте от концентрации растворов, экспериментально определить минимальную концентрацию ПАВ, при которой достигается величина предельной адсорбции. Рассчитать удельную поверхность адсорбента.

**Приборы, оборудование и реактивы:** сталагмометр, колбы на 50 мл, воронки, бюретки на 25 мл, фильтровальная бумага, навески активированного угля по 1 г, раствор ПАВ (0,125М раствор олеата натрия  $C_{17}H_{33}COONa$ ), дистиллированная вода.

Поверхностно-активные вещества, имеющие дифильную природу, например, соли жирных кислот, желчные кислоты, играют важную роль при переваривании жиров в организме. Они эмульгируют триацилглицериды (нейтральные жиры) в тонком кишечнике, что является необходимым условием усвоения не только этих жиров, но также и жирорастворимых витаминов: А, Д, Е, К. Уголь, как и триацилглицериды, является гидрофобным веществом, поэтому адсорбцию ПАВ на угле можно рассматривать как модель адсорбции ПАВ на жирах.

#### **Порядок выполнения работы:**

1. Из исходного раствора ПАВ приготовьте путем разбавления 5 водных растворов в соответствии с данными:

Номер колбы	1	2	3	4	5
Объем исходного раствора ПАВ, мл	50	40	20	30	10
Объем добавляемой воды, мл	0	10	30	20	40

2. Растворы ПАВ разделите на 2 равные части по 25 мл.
3. Одну серию растворов используйте для измерения поверхностного натяжения и построения калибровочной изотермы  $\sigma = f(c(\text{ПАВ}))$ . Измерение поверхностного натяжения производите методом счета капель на сталагмометре, начиная с растворов с минимальной концентрацией ПАВ.
4. В растворы второй серии внесите навески адсорбента и оставьте на 45 минут, периодически взбалтывая для установления адсорбционного равновесия в системе.
5. Затем раствор отфильтруйте и измерьте поверхностное натяжение фильтрата.
6. По калибровочной кривой определите равновесные концентрации ПАВ в фильтрате после адсорбции.

7. Для каждого раствора рассчитайте значения адсорбции ( $\Gamma$ ) по форму-

ле:  $\Gamma = \frac{(c_n - c_p) \cdot V}{m}$ , где

$c_n$  – начальная концентрация раствора ПАВ;

$c_p$  – равновесная концентрация раствора ПАВ;

$V$  – объем раствора ПАВ;

$m$  – масса адсорбента.

8. Полученные результаты занесите в таблицу.

Таблица

№ кол-бы	До адсорбции			После адсорбции			$\Gamma$ , моль/л	1/ $\Gamma$	1/ $c$
	$c_n$ моль/л	число капель	$\sigma$ ж/г Н/м	$c_p$ моль/л	число капель	$\sigma$ ж/г Н/м			

9. По полученным данным постройте изотерму адсорбции  $\Gamma = f(c_p)$ . Предположив, что процесс адсорбции адекватно описывается урав-

нением Ленгмюра:  $\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{\alpha + c}$ , использовать его в линейной форме:

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

10. Постройте зависимость  $1/\Gamma = f(1/c)$ , которая должна представлять собой прямую линию пересекающую ось ординат. Отрезок, отсекаемый от оси ординат, определяет величину, равную  $1/\Gamma_\infty$ .

11. По найденному значению  $\Gamma_\infty$  рассчитайте  $S_{уд}$  – удельную поверхность адсорбента по формуле:

$$S_{уд} = \Gamma_\infty N_A S_o,$$

где  $S_{уд}$  – удельная поверхность адсорбента ( $\text{м}^2/\text{г}$ );

$\Gamma$  – предельная адсорбция (моль/г);

$N_A$  – число Авогадро,  $6,02 \cdot 10^{23}$  1/моль;

$S_o$  – площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое. Для олеата натрия  $S_o = 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2$ .

12. Сделайте вывод из результатов эксперимента.

## ТЕМА II. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

### Учебно-исследовательская лабораторная работа № 5

#### Тема: Получение и свойства лиофобных коллоидных растворов

**Цель работы:** Экспериментально освоить методы получения лиофобных коллоидных растворов, научиться интерпретировать наблюдения, полученные результаты.

## **I. Конденсационный метод получения золей (химическая конденсация)**

### **Опыт № 1. Получение золей берлинской лазури реакцией двойного обмена**

**Оборудование и реактивы:** пробирки на 20 мл, мерные пробирки на 10 мл, 0,1%-ный раствор  $K_4[Fe(CN)_6]$ , 2%-ный раствор  $FeCl_3$

**Порядок выполнения работы:**

1. 1-ая пробирка: к 5 мл 0,1%-ного раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$  прибавьте при энергичном взбалтывании 2-3 капли 2%-ного раствора  $FeCl_3$ . Что Вы наблюдаете?
2. 2-ая пробирка: к 5 мл 2%-ного раствора  $FeCl_3$  прибавьте при энергичном взбалтывании 2-3 капли 0,1%-ного раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Что Вы наблюдаете?
3. Для полученных золей напишите формулы мицелл, дайте объяснения наблюдаемым явлениям и сделайте вывод о влиянии избытка реагента на строение мицеллы.

### **Опыт №2. Получение золя гидроксида железа(III) реакцией гидролиза**

**Оборудование и реактивы:** электроплитка, колба плоскодонная емкостью 50 мл или 100 мл, насыщенный раствор  $FeCl_3$ , дистиллированная вода

**Порядок выполнения работы:**

1. В колбу емкостью 50 мл налейте 25 мл дистиллированной воды и нагрейте до кипения.
2. К кипящей воде прибавьте небольшими порциями 2-3 капли насыщенного раствора  $FeCl_3$ . Несколько минут кипятите. Что Вы наблюдаете?
3. Напишите формулу мицеллы полученного коллоидного раствора.

### **Опыт № 3. Получение золя иодида серебра (демонстрационно)**

**Оборудование и реактивы:** пробирки на 20 мл, мерные пробирки на 10 мл, 0,1%-ный раствор KI; 0,1%-ный раствор  $AgNO_3$

**Порядок выполнения работы:**

В пробирку внесите 2 мл раствора KI, к которому по каплям, тщательно перемешивая, добавьте раствор  $AgNO_3$  до образования белого золя  $AgI$ . Как можно наблюдать опалесценцию золя? Чем объясняется это явление? Составьте формулу мицеллы полученного золя.

Сделайте общий вывод о том, какие методы получения золей являются конденсационными.

## II. Дисперсионный метод получения золей.

### Опыт № 4. Получение золя берлинской лазури методом пептизации

**Оборудование и реактивы:** пробирки на 20 мл, фильтры, мерные пробирки на 10 мл, 20%-ный раствор  $K_4[Fe(CN)_6]$ ; 2%-ный раствор  $FeCl_3$ , 0,1%-ный раствор  $H_2C_2O_4$ , дистиллированная вода.

**Порядок выполнения работы:**

1. В пробирку внесите 5 мл 2%-ного раствора  $FeCl_3$ , затем прибавьте 1 мл 20%-ного раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ .
2. Осадок отфильтруйте и промойте дистиллированной водой.
3. После того как отфильтруется вода, обработайте осадок на фильтре 3 мл 0,1%-ным раствором щавелевой кислоты обратите внимание на цвет фильтрата. Сделайте **вывод** о роли щавелевой кислоты и напишите формулу мицеллы

### Опыт № 5. Получение золя гидроксида алюминия посредством пептизации

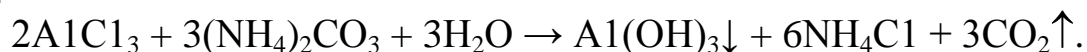
**Оборудование и реактивы:** 2 колбы на 50 мл, мерная пробирка, 20%-ный раствор хлорида алюминия, 10%-ный раствор карбоната аммония, дистиллированная вода.

**Порядок выполнения работы:**

А) К 20 мл воды добавляют 15 капель раствора  $AlCl_3$ , затем по каплям при энергичном перемешивании добавляют раствор  $(NH_4)_2CO_3$  до тех пор, пока выпадающий осадок гидроксида алюминия станет растворяться с трудом.

Укажите способ получения и химизм процесса получения золя, составьте формулу мицеллы, отмечая цвет золя.

Пептизатором служит избыток хлорида алюминия, не вступившего в реакцию.



В) При смешивании растворов в обратном порядке образуется золь, имеющий другой заряд. 5 мл раствора  $(NH_4)_2CO_3$  разбавляют в четыре раза и добавляют к полученному разбавленному раствору при встряхивании 2 капли раствора  $AlCl_3$ . Осадок  $Al(OH)_3$  пептизируется образовавшимся при реакции  $NH_4OH$ .

Укажите способ получения и химизм процесса получения золя, составьте формулу мицеллы, отмечая цвет золя.

**Сделайте вывод** о том, какие методы получения золей являются дисперсионными.

## Учебно-исследовательская лабораторная работа № 6

### Тема: Устойчивость и коагуляция лиофобных коллоидных растворов. Коллоидная защита

**Цель работы:** научиться экспериментально определять порог коагуляции, защитное число лиофильных коллоидов и применять на практике правило Шульце-Гарди.

#### Опыт № 1. Определение порога коагуляции

**Оборудование и реактивы:** Металлический штатив с набором держателей, штатив для пробирок, бюретка на 25 мл, коническая колба на 100 мл, стеклянный стакан на 100-150 мл, центрифужная пробирка на 10 мл с делением, золь гидроокиси железа(III), растворы 1,00М KBr, 0,10М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,01М K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]

#### Порядок выполнения работы:

1. Для определения порога коагуляции в колбу для титрования с помощью центрифужной пробирки перенесите 10 мл золя Fe(OH)<sub>3</sub>.
2. Бюретку заполните раствором KBr, удалите воздух из носика бюретки, установите уровень раствора на нулевое деление и приступите к титрованию.
3. По мере вытекания раствора из бюретки содержимое колбы необходимо непрерывно перемешивать плавными круговыми движениями. Титрование прекратите при легком помутнении золя, что свидетельствует о наступлении явной коагуляции. Титрование повторите три раза.
4. Аналогично проводят титрование растворами K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].
5. Титрование считается законченным, если результаты трех титрований расходятся не более чем на ± 0,10.
6. Результаты титрования записывают в таблицу.

Таблица

Раствор электролита	Концентрация электролита, моль/л	V <sub>эл</sub> , мл	С <sub>пк</sub> , ммоль/л	γ, л/ммоль
KBr				
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]				

7. Рассчитайте средний объем электролита по результатам титрования:

$$V_{\text{эл}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}, \text{ мл}$$

8. Порог коагуляции и коагулирующую способность электролитов рассчитайте по формулам:

$$c_{\text{пк}} = \frac{c_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}}}{V_{\text{золя}} + V_{\text{эл}}} \text{ (моль/л)} \quad \text{или} \quad c_{\text{пк}} = \frac{c_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}} \cdot 1000}{V_{\text{золя}} + V_{\text{эл}}} \text{ (ммоль/л), где}$$



$c_{\text{эл}}$  – концентрация электролита, моль/л;

$V_{\text{эл}}$  – объем электролита, добавленный к коллоидному раствору, мл;

$V_{\text{золя}}$  – объем коллоидного раствора, мл.

Коагулирующая способность ( $\gamma$ ) – это величина, обратная порогу коагуляции:  $\gamma = 1/c_{\text{пк}}$ , л/моль.

9. В **выводе** укажите влияние знака и величины заряда коагулирующего иона на коагуляцию.

## Опыт № 2. Определение «железного числа» для желатина

**Оборудование и реактивы:** Металлический штатив с набором держателей, штатив для пробирок, пробирки (6 шт.), бюретка на 25 мл, коническая колба на 100 мл, стеклянный стакан на 100-150 мл, центрифужная пробирка на 10 мл с делением, стеклянная палочка, пипетки на 2 мл и 1 мл, золь гидроксида железа(III), 0,10М раствор  $K_2SO_4$ , 0,5% раствор желатина.

### Порядок выполнения работы:

1. Для определения защитного числа приготовьте 6 пробирок с убывающей концентрацией желатина. Для этого в 1-ю пробирку налейте 2 мл 0,5%-ного раствора желатина, а в следующие 5 пробирок по 1 мл дистиллированной воды. Отберите из 1-ой пробирки 1 мл раствора желатина и перенесите его во 2-ю пробирку. Перемешайте смесь во 2-ой пробирке путем встряхивания. Перенесите из 2-ой пробирки в 3-ю 1 мл смеси, перемешайте и т.д. до 6-ой пробирки. Из 6-ой пробирки 1 мл смеси вылейте в стакан для слива.
2. Во все пробирки прилейте по 10 мл золя  $Fe(OH)_3$ . Периодически встряхивайте содержимое пробирок в течение 8-10 мин.
3. Через 10 минут в пробирки 1-6 прилейте раствор коагулянта  $K_2SO_4$  в количестве соответствующему порогу коагуляции (из опыта № 1), перемешайте смесь и через 3 мин. отметьте состояние золя.
4. Результаты опыта занести в таблицу.

Таблица

№ пробирки	1	2	3	4	5	6
Количество мл 0,5%-ного раствора желатина	1,00	0,5	0,25	0,125	0,063	0,031
Коагуляция ( + или –)						

Наличие помутнения в пробирке означает, что данного количества стабилизатора недостаточно для защиты золя. Отмечают то количество раствора стабилизатора, при котором наступает коллоидная защита. Взяв среднее значение между этим количеством стабилизатора и тем количеством, при котором еще не происходит защита (в предыдущей пробирке) и учитывая концентрацию стабилизатора в растворе, рассчитывают «железное число» для желатина.

«Железное число» – это минимальная масса сухого гидрофильного коллоида, которая проявляет защитное действие в отношении 1 л гидрофобного коллоидного раствора гидроокиси железа(III).

**Примерный расчет:** Допустим, что 0,125 мл желатина не проявили защитных свойств, а 0,25 мл уже обладали этим свойством. Следовательно, для расчета нужно исходить из средней величины, т.е.  $\frac{0,125 + 0,25}{2} = 0,18$  мл. 0,18 мл 0,5%-ного раствора желатина защищает 10 мл золя, в 1 л будет защищен  $0,18 \cdot 100 = 18$  мл 0,5%-ного желатина.

Так как «железное число» должно быть выражено в мг сухого вещества, то определяют его массу в 18 мл 0,5%-ного желатина. 100 мл 0,5%-ного желатина ( $\rho = 1$  г/мл) содержат 500 мг сухого вещества, а 1 мл содержит 5 мг.

«Железное число» желатина:

$$m(\text{желатина}) = \frac{\omega\%(\text{желатина}) \cdot V_{\text{р - ра}}(\text{желатина}) \cdot \rho_{\text{р - ра}}}{100\%} \cdot \frac{1000}{10} \cdot 100, \text{ мг}$$

$$m = 18 \cdot 5 = 90 \text{ мг.}$$

5. Сделайте **вывод** о зависимости защитного действия от величины защитного числа.

## Учебно-исследовательская лабораторная работа №7

### Тема: Получение и свойства эмульсий

**Цель работы:** Научиться экспериментально получать эмульсии, определять тип эмульсий, изучить их некоторые свойства.

#### Опыт № 1. Получение эмульсии без эмульгатора и с эмульгатором

**Оборудование и реактивы:** пробирки мерные на 10 мл; пробирки на 20 мл, стеклянные капилляры; стеклянные палочки, краситель судан III; 2% раствор олеата натрия ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ ); оливковое масло.

#### Порядок выполнения работы:

1. В две пробирки налейте по 5 мл масла, окрашенного красителем суданом III в ярко-красный цвет.
2. В первую пробирку добавьте 5 мл дистиллированной воды.
3. Во вторую – 5 мл 2%-ного водного раствора олеата натрия.
4. Пробирки плотно закройте пробками и интенсивно встряхивайте до получения эмульсии (2-3 мин.).

Что наблюдаете? Результаты наблюдения занесите в таблицу.

Таблица

№ пробирки	Вещества	Наблюдение	Вывод
I	масло–вода		
II	масло–олеат натрия		

Сделайте соответствующие **выводы**: каким методом получены эмульсии? Что является признаком устойчивой эмульсии? Какова причина различной устойчивости полученных эмульсий? Чем объясняется стабилизирующее действие эмульгатора?

### Опыт № 2. Установление типа эмульсии методом смешивания

**Оборудование и реактивы:** предметные стекла; стеклянные капилляры; стеклянные палочки.

#### **Порядок выполнения работы:**

На два предметных стекла нанесите стеклянной палочкой по капле эмульсии, полученной в присутствии стабилизатора.

Рядом с ними нанесите на одно стекло – каплю воды, на другое – каплю масла.

Наклоняя стекло, приведите капли в соприкосновение и наблюдайте, сольются ли обе капли в одну.

С какой жидкостью смешивается капля эмульсии?

Какая жидкость: полярная или неполярная, является дисперсионной средой эмульсии?

В **выводе** укажите тип исследуемой эмульсии.

### Опыт № 3. Определение типа эмульсии

**Оборудование и реактивы:** предметные стекла (чистые, обезжиренные) предметные стекла, покрытые парафином, стеклянные палочки, пробирки, фильтровальная бумага, метиленовый синий.

#### **Порядок выполнения работы:**

**1а.** Нанесите одну каплю эмульсии, полученную в присутствии стабилизатора, на предварительно обезжиренную поверхность предметного стекла. Другую каплю эмульсии нанесите на предметное стекло, покрытое ровным слоем парафина. Отрыв капли необходимо осуществлять легким прикосновением нижнего края капли к поверхности стекла.

На какой поверхности – стекла или парафина – капля растекается, а на какой сохраняет сферическую форму? Зарисуйте вид капель сбоку на стекле и парафине.

Какая жидкость: полярная или – неполярная является дисперсионной средой эмульсии?

**2а.** На фильтровальную бумагу нанесите по капле эмульсий, полученных в первом опыте.

Что наблюдаете?

Если средой является вода, то капля сразу всасывается бумагой, на которой остается жирное пятно. Капли эмульсии в/м не всасываются.

**3а.** Эмульсии, полученные в первом опыте, налейте в две пробирки и добавьте несколько капель красителя метиленового синего, растворимого в воде.

Что наблюдаете? Произошло ли окрашивание эмульсий?

Эмульсия м/в окрашивается в синий цвет, эмульсия в/м – не окрашивается.

В *выводе* укажите тип исследуемых эмульсий.

#### **Опыт 4. Разрушение эмульсии растворами электролитов NaCl, MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>**

**Оборудование и реактивы:** пробирки мерные на 10 мл; пробирки на 20 мл, стеклянные капилляры, 1М раствор NaCl; 1М раствор MgCl<sub>2</sub>; 1М раствор AlCl<sub>3</sub>.

**Порядок выполнения работы:**

Оставшуюся эмульсию, полученную в первом опыте, разлейте в 4 пробирки поровну. Одну из них оставьте для следующего опыта, а в три – добавьте в каждую по каплям 1М растворы: в первую пробирку – раствор NaCl, во вторую – раствор MgCl<sub>2</sub>, в третью пробирку – раствор AlCl<sub>3</sub>.

Определите число капель каждого раствора, необходимое для разрушения эмульсии и результаты наблюдения занесите в таблицу.

Таблица

№ пробирки	Количество эмульсии, мл	Добавленный электролит 1М раствор	Количество капель, вызывающее разрушение эмульсии
1	2	NaCl	
2	2	MgCl <sub>2</sub>	
3	2	AlCl <sub>3</sub>	

4. По какому признаку можно судить о разрушении эмульсии?

Как объяснить разрушение эмульсии в присутствии электролитов и различное число капель растворов электролитов, пошедшее на разрушение?

Сделайте соответствующие *выводы*.

#### **Опыт № 5. Обращение фаз эмульсий**

**Оборудование и реактивы:** микроскоп, предметные стекла, пробирки мерные на 10 мл; пробирки на 20 мл; стеклянные капилляры; стеклянные палочки, 30% раствор MgCl<sub>2</sub>.

**Порядок выполнения работы:**

1. На предметное стекло нанесите 1 каплю эмульсии и с помощью микроскопа определите тип эмульсии (по окрашиванию дисперсионной среды и дисперсной фазы).
2. Затем к 2 мл исследуемой эмульсии, стабилизированной олеатом натрия, добавьте при встряхивании 1-2 капли 30%-ного раствора  $MgCl_2$ .
3. Тщательно встряхивайте до образования устойчивой эмульсии. Каплю полученной эмульсии нанести на предметное стекло, и с помощью микроскопа определить ее тип (по окрашиванию дисперсионной среды и дисперсной фазы).
4. Дайте объяснение наблюдаемым явлениям, сделайте **вывод**.

**ТЕМА III. РАСТВОРЫ ВМС****Учебно-исследовательская лабораторная работа №8****Тема: Вискозиметрическое определение молекулярной массы полимера**

**Цель работы:** Научиться определять относительную вязкость растворов ВМС различных концентраций, графически определять характеристическую вязкость; рассчитывать молекулярную массу ВМС.

**Оборудование и химическая посуда:** Вискозиметр Оствальда; секундомер; стеклянный стаканчик на 100 мл; резиновая груша.

**Описание прибора:** прибором для измерения относительной вязкости служит вискозиметр Оствальда, который представляет собой две сообщающиеся стеклянные трубки 1 и 2. Трубка 1 имеет расширение 3, переходящее в капилляр 4; через трубку 2 исследуемая жидкость протекает под влиянием собственной тяжести в трубку 1.

В трубке имеются метки 5, 6 и 7. Объем расширенной части трубки равен 3–4 мл.

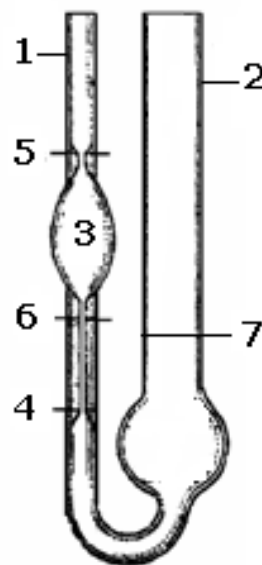


Рис. Вискозиметр Оствальда

**Реактивы:** Растворы поливинилового спирта следующих концентраций: 0,05; 0,1; 0,15; 0,2, дистиллированная вода.

**Порядок выполнения работы:**

1. Внесите в широкое колено вискозиметра из химического стакана воду по верхнюю метку (7).
2. Грушей передавите жидкость из широкого колена вискозиметра в узкое выше метки, выньте грушу, дайте жидкости свободно вытекать. При прохождении жидкости через верхнюю метку (5) включите секундомер, при прохождении ее через нижнюю метку (6) секундомер выключите. Повторите измерения 2-3 раза, добиваясь, чтобы расхождения в параллельных измерениях составляли не более 0,5–1 с. Для расчетов берите среднее значение времени истечения чистого растворителя.
3. Определите время истечения из вискозиметра растворов полимера следующих концентраций (г/100 мл H<sub>2</sub>O): 0,05; 0,1; 0,15; 0,2. Измерения выполняйте как в п.2. Повторите измерения 2-3 раза. Измерения начинайте с наименее концентрированного раствора. Переходя к более высокой концентрации, необходимо тщательно с помощью груши удалить из вискозиметра прежний раствор и промыть вискозиметр раствором следующей концентрации.
4. Рассчитайте удельную вязкость ( $\eta_{уд.}$ ) раствора по уравнению:

$$\eta_{уд.} = \frac{\tau - \tau_o}{\tau_o},$$

где  $\tau$  – время истечения раствора, с;

$\tau_o$  – время истечения воды, с.

5. Рассчитайте приведенную вязкость ( $\eta_{пр.}$ ) раствора по уравнению:

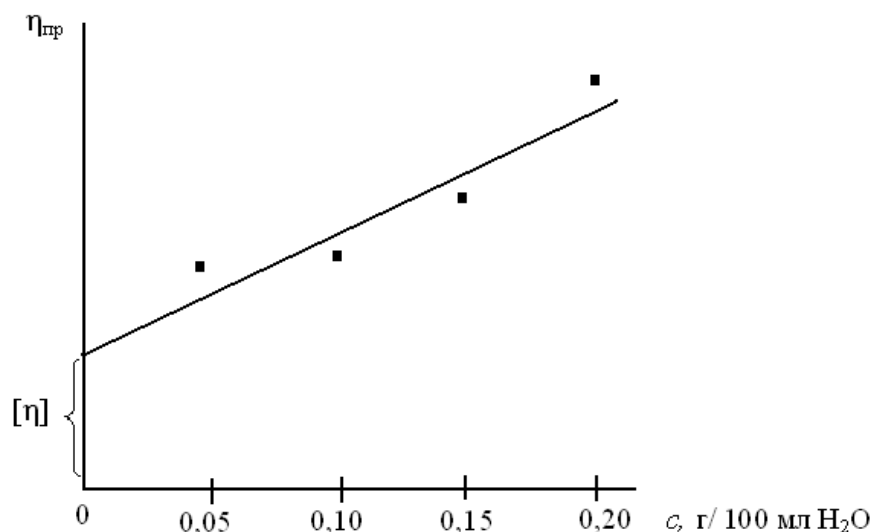
$$\eta_{пр.} = \frac{\eta_{уд.}}{c}$$

Результаты эксперимента и расчетные данные внесите в таблицу.

Таблица

Концентрация полимера в растворе, с, г/ 100 мл растворителя (H <sub>2</sub> O)	Время истечения из вискозиметра $\tau$ , с	Удельная вязкость, $\eta_{уд.}$	Приведенная вязкость, $\eta_{пр}$
0,00 (вода)			
0,05			
0,10			
0,15			
0,20			

6. Постройте график зависимости приведенной вязкости от концентрации ВМС в растворе. По графику определите характеристическую вязкость. Отрезок на оси ординат, отсекаемый прямой, соответствует характеристической вязкости  $[\eta]$ .



7. Рассчитайте относительную молекулярную массу (ОММ) полимера по уравнению Марка-Хаувинка

$$[\eta] = KM^{\alpha} \Rightarrow M^{\alpha} = \frac{[\eta]}{K} ; \lg M = \frac{\lg([\eta] / K)}{\alpha}$$

Значения констант в уравнении Марка-Хаувинка для поливинилового спирта и ОММ представлены в табл. 10 приложения.

8. Сделайте **вывод** о соответствии полученного результата  $M(\text{ВМС})$  справочным данным.

## Учебно-исследовательская лабораторная работа №9

### Тема: Набухание ВМС

**Цель работы:** Научиться экспериментально определять величину, степень набухания и изоэлектрическую точку желатина, изучить влияние различных факторов на набухание.

#### Опыт № 1. Влияние pH на набухание и определение изоэлектрической точки желатина

**Оборудование, химическая посуда и реактивы:** бюретки на 25 мл, штатив для пробирок, пробирки на 20 мл, мерные пробирки на 10 мл, стеклянные палочки, желатин, дистиллированная вода, 0,1 н. раствор  $CH_3COOH$ , 0,1 н. раствор  $CH_3COONa$ .

**Порядок выполнения работы:**

1. В 5-ти пробирках составьте буферные смеси согласно таблице:

Таблица

№ пробирки	Состав буферной смеси, мл		pH смеси		Объем желатина до набухания $V_1$ , мл	Объем желатина после набухания $V_2$ , мл	Величина набухания $\Delta V$ , мл	Степень набухания $\alpha = \frac{\Delta V}{V_1} \cdot 100\%$
	0,1 н. $\text{CH}_3\text{COOH}$	0,1 н. $\text{CH}_3\text{COONa}$	расчитанная	измеренная				
1	9	1						
2	7	3						
3	5	5						
4	3	7						
5	1	9						

2. Рассчитайте pH буферных растворов по уравнению Гендерсона-Гассельбаха:

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COONa}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COONa})}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH})}, \text{ где } \text{pK}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75.$$

- Измерьте значение pH каждой буферной смеси с помощью pH-метра.
- В 5 сухих мерных пронумерованных пробирок внесите по 1 г порошка желатина и добавьте в каждую приготовленные буферные растворы. Содержимое пробирок перемешайте палочкой, которую затем удалите.
- Через 30 минут определите объем набухшего желатина и рассчитайте изменение объема желатина и степень набухания.
- Результаты занесите в таблицу.
- Постройте график зависимости величины набухания от pH среды. По графику определите ИЭТ желатина.

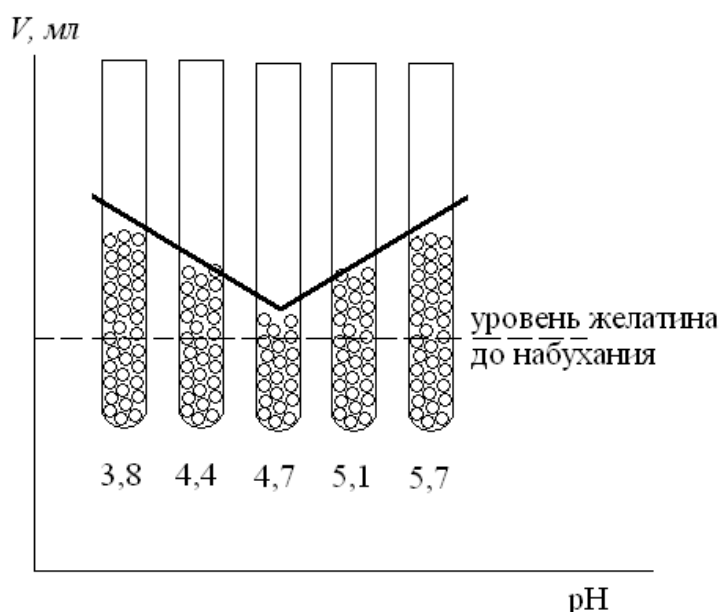


Рис. Степень набухания желатина в средах с различным значением pH

- Сделайте **вывод** о влиянии pH на набухание. Объясните, почему белок минимально набухает в ИЭТ? Что такое изоэлектрическая точка?



### Опыт № 1-А. Влияние pH на набухание (для студентов стоматологического факультета)

**Оборудование и химическая посуда:** мерные пробирки на 10 мл, стеклянные палочки.

**Реактивы:** желатин, 0,1н. (pH = 1) раствор HCl, 0,1н. (pH = 13) раствор NaOH, буферный раствор с pH = 4,7.

**Порядок выполнения работы:**

1. В пять сухих мерных пробирок внесите до метки 1 мл порошка желатина, добавьте до метки 10 мл указанных растворов с различным значением pH. Содержимое каждой пробирки перемешайте отдельной стеклянной палочкой, которую затем удалите.
2. Через 30 минут определить объем набухшего желатина, рассчитайте степень набухания. Результаты занесите в таблицу.

Таблица

Растворы	pH среды	Объем желатина до набухания $V_1$ , мл	Объем желатина после набухания $V_2$ , мл	Степень набухания $\alpha = \frac{V - V_o}{V_o} \cdot 100 \%$
HCl	1			
Буферный	4,7			
NaOH	13			

3. Постройте график зависимости величины степени набухания от pH среды. По графику определите pI желатина.
4. Сделайте **вывод** о влиянии pH на степень набухания.

### Опыт № 2. Влияние электролитов на набухание

**Оборудование и химическая посуда:** мерные пробирки на 10 мл, стеклянные палочки, штатив для пробирок.

**Реактивы:** желатин, дистиллированная вода, 0,1М раствор  $K_2SO_4$ , 0,1М раствор KI.

**Порядок выполнения работы:**

1. В три сухие мерные пробирки внесите по 1 г порошка желатина и добавьте по 10 мл растворов:  
1)  $K_2SO_4$ ; 2)  $H_2O$ ; 3) KI. Содержимое пробирок перемешайте палочкой.
2. Через 30 минут определите объем набухшего желатина.  
Результаты занесите в таблицу.

Таблица

Электролиты	Объем желатина до набухания $V_1$ , мл	Объем желатина после набухания $V_2$ , мл	Величина набухания $\Delta V$ , мл	Степень набухания, $\alpha = \frac{\Delta V}{V_1} \cdot 100 \%$
$K_2SO_4$ $H_2O$ $KI$				

3. Сделайте **вывод** о влиянии природы ионов на набухание. По какому принципу электролиты располагают в лиотропные ряды?

### Опыт № 3. Влияние природы растворителя на степень набухания

**Оборудование и химическая посуда:** мерные пробирки на 10 мл, стеклянные палочки, пробки.

**Реактивы:** желатин, дистиллированная вода, бензол.

**Порядок выполнения работы:**

- В две сухие мерные пробирки внесите порошок желатина до метки 1 мл и добавьте до метки 10 мл воды и бензола. Содержимое каждой пробирки перемешайте отдельной стеклянной палочкой, закройте пробирки пробками.
- Через 30 мин определите объем набухшего желатина, рассчитайте степень набухания. Результаты занесите в таблицу.

Таблица

Растворитель	Объем желатина до набухания $V_0$ , мл	Объем желатина после набухания $V$ , мл	Степень набухания $\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100 \%$
$H_2O$			
Бензол			

Сделайте вывод о влиянии природы растворителя на степень набухания.

## Тестовые задания, задачи, упражнения для самостоятельного решения

### Тест для самоконтроля

*Выберите один правильный ответ*

- Какие из приведенных утверждений верны?
  - Размер коллоидных частиц составляет 1-100 нм.
  - Частицы коллоидного раствора не проходят через бумажный фильтр.
  - 1) верно только А
  - 2) верно только Б
  - 3) верны оба утверждения
  - 4) оба утверждения неверны

2. Какие из приведенных утверждений неверны?
- А. Коллоидные растворы опалесцируют при боковом освещении.  
Б. Частицы коллоидного раствора проходят через животные и растительные мембраны.
- 1) верно только А
  - 2) верно только Б
  - 3) верны оба утверждения
  - 4) оба утверждения неверны
3. Какие из приведенных утверждений верны?
- А. К микрогетерогенным системам относятся суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли.  
Б. Микрогетерогенные системы не проходят через бумажный фильтр.
- 1) верно только А
  - 2) верно только Б
  - 3) верны оба утверждения
  - 4) оба утверждения неверны
4. Какие из приведенных утверждений верны?
- А. Для лиофобных систем стабилизатор не требуется.  
Б. Туманы, дымы, пыли – это связнодисперсные системы.
- 1) верно только А
  - 2) верно только Б
  - 3) верны оба утверждения
  - 4) оба утверждения неверны
5. Какое условие необходимо для образования лиофобного коллоидного раствора?
- 1) размер частиц ДФ  $10^{-4} - 10^{-6}$  м
  - 2) размер частиц ДФ  $10^{-9} - 10^{-7}$  м
  - 3) хорошая растворимость ДФ в ДС
  - 4) неравномерность распределения ДФ в объеме среды
6. К ПАВ не относятся:
- 1) соли жирных кислот
  - 2) фосфолипиды
  - 3) нитраты серебра, натрия
  - 4) гликолипиды
7. Степень набухания белка увеличивается
- 1) в ИЭТ
  - 2) вдали от ИЭТ
  - 3) при понижении температуры
  - 4) при добавлении сульфат-ионов
8. Синерезис – это:
- 1) старение геля
  - 2) способность геля разжижаться при механическом воздействии
  - 3) ограниченное набухание
  - 4) структурирование раствора ВМС

9. Выберите правильное утверждение.

А. Набухание – самопроизвольный процесс поглощения растворителя полимером

Б. При набухании увеличивается объем и масса полимера

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба утверждения
- 4) оба утверждения неверны

10. По какому признаку классифицируют дисперсные системы на ультрадисперсные, микрогетерогенные и грубодисперсные :

- 1) по степени дисперсности
- 2) по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды
- 3) по взаимодействию дисперсной фазы и дисперсионной среды
- 4) по взаимодействию частиц дисперсной фазы

11. Имеем двухфазные системы: (1) вода/бензол, (2) вода/гексан, (3) вода/анилин. Расположите эти системы в ряд по убыванию межфазного натяжения.

- 1)  $1 > 2 > 3$ ;
- 2)  $2 > 1 > 3$ ;
- 3)  $3 > 2 > 1$ ;
- 4)  $3 > 1 > 2$

12. Выделите из приведенных характеристик те, которые относятся к лиофобным дисперсным системам:

А) дисперсная фаза и дисперсионная среда сильно различаются по природе (полярности), характеру межатомных (межмолекулярных) взаимодействий;

Б) межмолекулярные силы сильно не скомпенсированы на поверхности раздела фаз;

В) поверхностное натяжение на границе раздела фаз имеет очень низкое значение ( $\sigma \rightarrow 0$ );

Г) при образовании дисперсной системы энергия диспергирования не компенсируется энергией межмолекулярного взаимодействия на образующейся поверхности и возрастанием энтропии;

Д) система возникает в результате самопроизвольного диспергирования, при этом изменение энергии Гиббса  $\Delta G < 0$ ;

Е) система термодинамически неустойчива, требуется наличие специального стабилизатора для предотвращения ее разрушения (коагуляции)

- 1) АДВ; 2) АБГЕ; 3) АВЕ; 4) БДЕ

***Вставьте пропущенное слово.***

13. Адсорбция – это поглощение какого-либо вещества из газообразной среды или раствора \_\_\_\_\_слоем жидкости или твёрдого тела.

14. Свободной поверхностной энергией называется \_\_\_\_\_ энергии в тонком слое вещества у поверхности соприкосновения тел (фаз) по сравнению с энергией вещества внутри тела.
15. Чем хуже данный растворитель смачивает поверхность адсорбента, тем \_\_\_\_\_ будет происходить адсорбция растворенного вещества.
16. Если вещество хорошо растворяется в данном растворителе, то адсорбироваться оно будет \_\_\_\_\_.

**Установите соответствие**

17. Установите соответствие между дисперсной системой и агрегатным состоянием ее дисперсной фазы.

Система	Фаза
А. Суспензия	1. газ
Б. Эмульсия	2. твердая
В. Пена	3. жидкая
Г. Туман	

18. Установите соответствие между дисперсной системой и размером частиц дисперсной фазы.

Дисперсная система	Размер частиц ДФ
1. Дым	А. $10^{-10}$ м
2. Молоко	Б. $10^{-7}$ м
3. Коллоидное золото	В. $10^{-6}$ м
4. Раствор NaCl	Г. $10^{-4}$ м

19. Гидрозо́ль хлорида железа (III) получен гидролизом  $\text{FeCl}_3$  при кипячении раствора:  $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{HCl}$

В результате образуется мицелла, строение которой можно выразить формулой  $\{m[\text{Fe}(\text{OH})_3] n\text{FeO}^+ (n-x)\text{Cl}^-\}^{x+} \cdot x\text{Cl}^-$ .

Установите соответствие между составляющими частями мицеллы и их формулой.

Составляющие части мицеллы	Формулы
1) ядро мицеллы	А) $m[\text{Fe}(\text{OH})_3]$
2) потенцилопределяющие ионы	Б) $x\text{Cl}^-$
3) противоионы адсорбц. слоя	В) $(n-x)\text{Cl}^-$
4) противоионы диффузной части ДЭС	Г) $n\text{FeO}^+$

20. Перечислите вещества, которые могут образовывать структурно-механический барьер на границе раздела вода-масло и использоваться в качестве стабилизаторов прямых эмульсий.

а) натрий пропионат; б) желатин; в) валериановая кислота;  
г) мел; д) лецитин

Укажите возможные варианты правильного ответа.

### Ответы на тестовые задания

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	2	3	4	2	3	2	1	3	1
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
2	2	Поверх- ност- ным	Избы- ток	лучше	хуже	А2 Б3 В1 Г3	1БВ 2ВГ 3Б 4А	1А 2Г 3В 4Б	б, д, г

## УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

### ТЕМА 1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

1. Как ориентируются молекулы изоамилового спирта на границе раздела вода-воздух, бензол-воздух? Изобразите схематично.
2. Как графически будут располагаться относительно друг друга изотермы поверхностного натяжения растворов спиртов: этанола, бутанола, пропанола?
3. Оцените размеры экологической катастрофы при аварии нефтеналивного танкера: рассчитайте площадь океана, покрытую мономолекулярной пленкой нефти, образованной за счет попадания в океан из танкера 20 тонн нефти ( $\sigma_{\text{нефти}} = 35 \cdot 10^{-3}$  Н/м;  $M_{\text{нефти}} = 84$  г/моль;  $\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 72,75 \cdot 10^{-3}$  Н/м;  $t = 20^\circ\text{C}$ ) (Ответ:  $1,535 \cdot 10^4$  км<sup>2</sup>).
4. Какие ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$  будут адсорбироваться ионитом, содержащим группы  $-\text{COOH}$ ?
5. Какие ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  адсорбируется на поверхности кристалла бромида серебра?

**Решите задачи:** Литвинова Т.Н. Сборник задач по общей химии. Задачи по общей химии с медико-биологической направленностью. Учебное пособие для студентов медицинских вузов.— 3-е изд., перераб. Гриф УМО МЗСР РФ//— М.: ООО «Изд-во Оникс»: ООО «Издательство «Мир и образование», 2007. №; № 3, 4, 5, 6, 10, 11, 13, 17 стр.188-190.

### ТЕМА II. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

1. Золь бромида свинца(II) получили при смешивании ацетата свнца и бромида кальция. Коагулирующая способность нитрата магния по отношению к этому золю больше коагулирующей способности сульфата аммония. Каков заряд гранулы? Напишите формулу мицеллы этого зо-

ля. (*Ответ:* гранула заряжена отрицательно, бромид-ионы - потенциалопределяющие).

2. К 5 мл золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  для начала явной коагуляции необходимо добавить один из следующих растворов: 4 мл 3 М  $\text{KCl}$ ; 0,5 мл 0,01 М  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; 3,9 мл 0,0005 М  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Вычислите пороги коагуляции и определите какой из электролитов имеет максимальную коагулирующую способность. (*Ответ:* 1,33;  $9,1 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,19 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )
3. Пороговые концентрации электролитов для золя  $\text{BaSO}_4$  оказались равными:  $c(\text{KCl}) = 256$  ммоль/л,  $c(\text{KNO}_3) = 260,0$  ммоль/л,  $c(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 6,0$  ммоль/л,  $c(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 7,0$  ммоль/л,  $c(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,067$  ммоль/л. Определите знак заряда частиц данного золя? Какой из реагентов  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  взят в избытке при получении золя? (*Ответ:* заряд отрицательный, избыток  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
4. Для коагуляции 0,125 л золя оксида мышьяка(III) добавили 8 мл раствора  $\text{AlCl}_3$ . Порог коагуляции золя оксида мышьяка хлоридом алюминия равен 0,093 ммоль/л. Рассчитайте молярную концентрацию хлорида алюминия в исходном растворе. (*Ответ:* 0,015 моль/л)

**Решите задачи:** Литвинова Т.Н. Сборник задач по общей химии. Задачи по общей химии с медико-биологической направленностью. Учебное пособие для студентов медицинских вузов. – 3-е изд., перераб. Гриф УМО МЗСР РФ//– М.: ООО «Изд-во Оникс»: ООО «Издательство «Мир и образование», 2007. №№. 21- 24, 25, 28, 29, 30, 31, 56, стр.190-196.

### ТЕМА III. РАСТВОРЫ ВМС

1. Образец вулканизата массой 1,7564 кг, изготовленный на основе синтетического каучука СКН-26, поместили в бензол. Через 24 ч выдержки при 298 К масса этого образца стала равной 5,3921 кг. Рассчитайте степень набухания этого вулканизата в бензоле при указанных условиях. (*Ответ:* 207 %)
2. Идет ли процесс набухания желатина ( $\text{ИЭТ} = 4,7$ ) в ацетатном буфере, приготовленном смешиванием равных объемов ацетата натрия ( $c=0,01$  моль/л) и уксусной кислоты ( $c = 0,05$  моль/л) при комнатной температуре?  $\text{pK}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$ . (*Ответ:* желатин набухает)
3. Постройте кинетическую кривую набухания полимера в координатах степень набухания – время набухания, если масса полимера до набухания равна 10 г. Экспериментальные данные представлены в таблице.

Время набухания (час)	1	4	8	12
Масса набухшего полимера (г)	19,0	44,0	56,0	56,0

Сделайте вывод по анализу кривой.

4. Желатин с ИЭТ = 4,7 помещен в раствор при температуре 25°C, в котором концентрация  $[H^+]$  в 10000 раз больше, чем в чистой воде. Каков знак заряда макромолекулы желатина в этом растворе? Ответ поясните. (*Ответ: положительный*)

**Решите задачи:** Литвинова Т.Н. Сборник задач по общей химии. Задачи по общей химии с медико-биологической направленностью. Учебное пособие для студентов медицинских вузов.— 3-е изд., перераб. Гриф УМО МЗСР РФ//— М.: ООО «Изд-во Оникс»: ООО «Издательство «Мир и образование», 2007. №№ 39, 41, 44, 46, 48, 50, 52, 54 стр.193-196.

## **Варианты билетов тестового контроля**

### **Тестовый контроль по теме: «Поверхностные явления».**

1. Поглощение вещества поверхностью сорбента называется:
  - 1) адсорбцией
  - 2) сорбцией
  - 3) абсорбцией
  - 4) десорбцией
2. При адсорбции ПАВ на границе раздела фаз величина поверхностной активности ( $g$ ) и величина адсорбции ( $\Gamma$ ) имеют следующие значения:
  - 1)  $g < 0, \Gamma < 0$
  - 2)  $g > 0, \Gamma > 0$
  - 3)  $g < 0, \Gamma > 0$
  - 4)  $g > 0, \Gamma < 0$
3. При адсорбции из бензольных растворов на силикагеле стеарат натрия ориентируется в сторону силикагеля:
  - 1) гидрофобным концом
  - 2) карбоксильной группой
  - 3) углеводородным радикалом
  - 4) гидрофильным концом
4. На поверхности фермента лучше адсорбируется:
  - 1) субстрат
  - 2) их адсорбция идет в равной степени
  - 3) продукты распада субстрата
5. Ионы электролитов лучше адсорбируются на:
  - 1) полярных адсорбентах
  - 2) неполярных адсорбентах
  - 3) полярность значения не имеет
  - 4) в одинаковой степени
6. При данной температуре из раствора ПАВ с концентрацией 0,2 моль/л адсорбируется некоторым адсорбентом  $2,96 \cdot 10^{-3}$  моль/г вещества. Определите адсорбционную емкость адсорбента (в моль/г), если константа  $\alpha = 0,07$  моль/л.
  - 1) 4 ммоль/г
  - 2) 0,004 моль/г
  - 3) 400 моль/г
  - 4) 40 моль/г

### **Тестовый контроль по теме: «Лиофобные коллоидные растворы»**

1. Вставьте пропущенное слово. Правило Шульце-Гарди: коагулирующее действие иона коагулянта тем больше, чем \_\_\_\_\_ его заряд.



2. При инъекциях электролитов в мышечную ткань или кровь, его необходимо вводить:
- 1) быстро, можно струйно
  - 2) медленно, чтобы не вызвать локальную коагуляцию
  - 3) сначала быстро, потом медленно
  - 4) скорость введения не имеет значения
3. К веществам, способным обуславливать коллоидную защиту относят:
- 1) электролиты      2) белки      3) полисахариды      4) ПАВ
- (дайте определение понятию коллоидная защита)
4. Установите соответствие между структурой частицы и ее названием и дайте пояснение:
- | <i>Структура</i>                               | <i>Название</i> |
|--|-----------------|
| 1) гранула + диффузионный слой                 | А) мицелла      |
| 2) агрегат + адсорбционный + диффузионный слой | Б) гранула      |
| 3) агрегат + адсорбционный слой                | В) ядро         |
| 4) ядро + связанные противоионы                | Г) агрегат      |
5. Золь гидроксида магния, полученный по реакции:
- $$\text{MgCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl},$$
- при электрофорезе перемещается к катоду. Напишите формулу мицеллы. В избытке какого реагента он получен?
- 1)  $\text{MgCl}_2$       2)  $\text{NaOH}$       3)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$       4)  $\text{NaCl}$ .
6. Порог коагуляции золя сульфида золота ионами кальция равен 0,69 ммоль/л. Какой объем раствора с концентрацией хлорида кальция 0,5 моль/л требуется для коагуляции 100 мл золя?
- 1) 0,15 л      2) 0,15 мл      3) 15 мл      4) 1,5 л

### Тестовый контроль по теме: «Свойства ВМС и их растворов».

1. Набухание – это самопроизвольный процесс:
  - 1) увеличения массы и объема ВМС
  - 2) поглощение ВМС растворителем
  - 3) диффузии растворителя в объем полимера
  - 4) взаимное проникновение ВМС и растворителя друг в друга
2. Способность растворов ВМС осаждаться под действием электролитов называется:
  - 1) высаливание    2) коацервация      3) тиксотропия    4) синерезис
3. Получение раствора ВМС состоит из следующих стадий:
  - 1) набухание      3) растворение
  - 2) застудневание      4) высаливание
4. Установите соответствие между свойством ВМС и его характером.

*Свойство ВМС*

- 1) коллоидная защита
- 2) способность к застудневанию
- 3) электрические свойства
- 4) отсутствие способности к диализу
- 5) мембранное равновесие Доннана

*Характер свойств*

- А) общие с истинными
- Б) общие с коллоидными
- В) специфические

5. В растворе находится смесь белков: глобулин ( $pI=7$ ), альбумин ( $pI=4,8$ ) и коллагена ( $pI=4,0$ ). При каком значении  $pH$  можно электрофоретически разделить эти белки? Ответ поясните.

- 1) 7
- 2) 4,8
- 3) 4
- 4)  $< 7$

**Теоретические вопросы к контрольной работе по модулю  
«Основы коллоидной химии»**

**для студентов лечебного, педиатрического и  
медико-профилактического факультетов**

1. Поверхностные явления (коалесценция, коагуляция, адсорбция, смачивание, адгезия, когезия), дать им определения. Применение в медицине.
2. Особенности энергетического состояния молекул в поверхностном слое и объеме фазы. Свободная поверхностная энергия, зависимость величины свободной поверхностной энергии от удельной свободной поверхностной энергии (поверхностное натяжение) и площади поверхностного раздела фаз.
3. Дайте определения понятия: сорбция, сорбент, сорбтив, сорбционный комплекс, физическая и химическая адсорбция, адсорбция, абсорбция, десорбция.
4. Абсорбции газов. Законы Генри и Сеченова. Медико-биологическая роль абсорбции.
5. Адсорбция на подвижной поверхности раздела фаз. Уравнение Гиббса. Поверхностная активность, положительная и отрицательная адсорбция.
6. Поверхностноактивные (ПАВ) и поверхностноинактивные (ПИВ), их строение и ориентация на границе раздела фаз, биологическая роль. Правило Траубе-Дюкло. Изотермы поверхностного натяжения для ПАВ и ПИВ, понятие о ГЛБ.
7. Адсорбция газов и паров на твердых адсорбентах, факторы, влияющие на это процесс. Удельная адсорбция. Изотерма Ленгмюра и Фрейндлиха.
8. Адсорбция на твердых адсорбентах из растворов, ее особенности. Молекулярная и ионная адсорбция. Правило Панета-Фаянса, лиотропные ряды. Применение в медицине.
9. Ионообменная адсорбция, иониты, их классификация. Обменная ем-

кость. Применение в медицине.

10. Понятие о хроматографии, ее виды и применение в медицине.
11. Дисперсные системы, их классификации. Понятие о суспензиях и аэрозолях. Применение их в медико-биологической практике. Смог.
12. Эмульсии, порошки и пены, их свойства. Медико-биологическая роль и применение в медицине.
13. Лиофобные коллоиды. Строение мицеллы на примере золя  $\text{BaSO}_4$ , полученного по реакции  $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{HCl}$ . Межфазный ( $\phi_{\text{мф}}$ ) и электрокинетический ( $\xi$ -дзета) потенциалы коллоидных частиц. Понятие о  $\xi$ -потенциале как факторе устойчивости.
14. Методы получения и очистки коллоидных растворов. Диализ. Принцип АИП.
15. Молекулярно-кинетические и оптические свойства коллоидных растворов.
16. Понятие об электрокинетических явлениях. Электроосмос. Электрофорез. Биологическое значение. Потенциалы течения, седиментации.
17. Устойчивость дисперсных систем (седиментационная и агрегативная). Устойчивость коллоидных растворов. Суть теории ДЛФО.
18. Коагуляция и факторы её вызывающие. Порог коагуляции. Правило Шульце-Гарди. Значение процессов коагуляции для жизнедеятельности организмов.
19. Механизм и кинетика электролитной коагуляции. Нейтрализационная и концентрационная коагуляция.
20. Коагуляция смесями электролитов (аддитивность, антагонизм, синергизм). Гетерокоагуляция. Примеры. Биологическая роль.
21. Коллоидная защита, ее роль в жизнедеятельности. Флокуляция. Пептизация, биологическая роль.
22. Лиофильные коллоидные растворы. Мицеллы ПАВ. Понятие о ККМ и ГЛБ. Липосомы. Биологическая роль.
23. Растворы ВМС. Набухание и растворение ВМС. Факторы, влияющие на набухание. Биологическое значение набухания.
24. Особенности вязкости растворов ВМС. Аномальная вязкость. Особенности осмотического давления растворов биополимеров. Онкотическое давление плазмы крови.
25. Застудневание (желатинирование) растворов ВМС. Факторы, влияющие на застудневание. Биологическая роль.
26. Нарушение устойчивости растворов ВМС: высаливание, денатурация, коацервация. Значение этих явлений в биологии и медицине.
27. Белки как полиамфолиты. Изоэлектрическая точка (ИЭТ). Изоэлектрическое состояние. Кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразующие и поверхностные свойства белков.
28. Мембранное равновесие Доннана. Биологическая роль.

**Теоретические вопросы к контрольной работе по модулю  
«Основы коллоидной химии»**

**для студентов стоматологического факультета**

1. Поверхностные явления, их значение в биологии и медицине. Понятие об адгезии и когезии, их роль для характеристики стоматологических материалов.
2. Абсорбции газов. Законы Генри и Сеченова. Биологическая роль абсорбции.
3. Адсорбция газов и паров на твердых адсорбентах, факторы, влияющие на этот процесс. Зависимость адсорбции от природы адсорбента и поглощаемого газа или пара, температуры, концентрации. Биологическая роль.
4. Особенности адсорбции из растворов на твердом адсорбенте. Влияние температуры и концентрации растворенного вещества на процесс его адсорбции из раствора. Применение данного вида адсорбции в медицине. Молекулярная адсорбция.
5. Адсорбция ионов из растворов (ионная и ионообменная адсорбция). Особенности ионной адсорбции. Лиотропные ряды ионов. Правило Панета-Фаянса.
6. Адсорбция на подвижной поверхности раздела фаз. Уравнение Гиббса, поверхностная активность. Адсорбция положительная и отрицательная.
7. Дифильное строение ПАВ. Правило Траубе-Дюкло. Биологические ПАВ.
8. Ионообменная адсорбция. Катиониты, аниониты, амфолиты. Использование ионообменной адсорбции в медицине.
9. Основы хроматографии, ее виды. Применение хроматографии в медицине.
10. Дисперсные системы, их классификации. Применение различных дисперсных систем в стоматологии.
11. Липофобные коллоиды, условия их получения. Строение мицеллы. Межфазный (мф) и электрокинетический (дзета) потенциалы коллоидных частиц. Применение в медицине.
12. Методы очистки коллоидных растворов. Представление о диализе, ви-видиализе. Принцип АИП.
13. Молекулярно-кинетические и оптические свойства коллоидных растворов.
14. Понятие об электрокинетических явлениях. Биологическое значение. Электроосмос. Электрофорез, применение в стоматологии
15. Коагуляция и факторы её вызывающие. Коагуляция под действием электролитов. Порог коагуляции. Правило Шульце-Гарди. Значение процессов коагуляции для жизнедеятельности организма.

16. Коагуляция смесями электролитов (аддитивность, антагонизм, синергизм). Примеры.
17. Коллоидная защита, ее роль в жизнедеятельности.
18. Лиофильные коллоидные растворы. Растворы ПАВ. Понятие о ККМ и липосомах. Биологическая роль.
19. Классификация ВМС, примеры биополимеров, их биологическая роль, полимеры в стоматологии.
20. Свойства растворов ВМС (набухание, застудневание, вязкость, осмотическое давление). Факторы, влияющие на набухание и застудневание. Биологическое значение набухания, студней.
21. Нарушение устойчивости растворов ВМС: высаливание, денатурация, коацервация. Значение этих явлений в биологии и медицине.
22. Понятие о мембранном равновесии Доннана.

### **ТЕМЫ РЕФЕРАТИВНЫХ ДОКЛАДОВ**

**для студентов лечебного, педиатрического,  
стоматологического и медико-профилактического факультетов**

1. Адсорбция, применение сорбционных процессов в медицине.
2. Физико-химические основы гемосорбции.
3. Адгезия и когезия, биологическая роль.
4. Роль адгезии и когезии для характеристики стоматологических материалов.
5. Применение хроматографических методов анализа в медицине.
6. Хроматографические методы анализа, применение их в медико-санитарной практике для контроля окружающей среды.
7. Значение процессов коагуляции и пептизации для жизнедеятельности организма.
8. ПИВ и ПАВ, их биологическая роль.
9. Применение микрогетерогенных систем в качестве лекарственных препаратов, стоматологических материалов.
10. Аэрозоли промышленного происхождения – причина возникновения некоторых заболеваний легких (силикоз, антракоз, алюминоз). Смог.
11. Роль коллоидных систем в живом организме.
12. Свойства и применение в медицине коллоидных растворов ПАВ.
13. Электроосмос и электрофорез. Их применение в медицине и фармации.
14. Биологическая роль и применение ВМС.
15. Вязкость крови и других биологических жидкостей.
16. Полимеры в медицине.
17. Полимеры в стоматологии.

18. Биологическое значение процессов набухания и застудневания.
19. Кислотно-основные свойства белков, ИЭС, ИЭТ ( $pI$ ).
20. Синтетические моющие средства и окружающая среда.
21. Очистка природных и сточных вод.
22. Способы ликвидации нефтяных разливов в океане.
23. Влияние выхлопных газов автотранспорт на загрязнение окружающей среды.
24. Явления адсорбции, коагуляции и седиментации в основе очистки окружающего воздуха от загрязняющих аэрозолей.

### Список использованной литературы

1. Балдынова Ф.П. Учебно-методическое пособие по физической и коллоидной химии. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2006. – 156 с.
2. Врублевский Э., Киреев В., Недзвецкий В., Сосновцев В. Нанотехнология - путь в будущее или бренд для финансирования. - Нано- и микросистемная техника. 2007, № 12, с. 6 – 20.
3. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.Н. Коллоидная химия. – СПб.: «Лань», 2003. – 336 с.
4. Горбачук В.В., Загуменнов В.А., Сироткин В.А., Суслов Д.А., Никитин Е.В. Практическое руководство к лабораторным работам по коллоидной химии. – Казань: Изд-во Казанского государственного университета, 2001. – 83 с.
5. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1990. – 487 с.
6. Ельцов С. В., Водолазкая Н. А. Физическая и коллоидная химия. Электронное учебное пособие. – Харьков.: Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, 2005. – 240 с.
7. Зайцев О.С. Учебная книга по химии. <http://him/1september.ru>
8. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия: Учебник для вузов. – М.: АГАР, 2001. – 320 с.
9. Ким Н.М. Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия: Учебное пособие. – Кемерово: ГУКузГТУ, 2005. – 84 с.
10. Коллоидная химия. Методические указания к лабораторным работам. /Сост.: В.Т. Письменко, Е.Н. Калюкова. – Ульяновск: УлГТУ, 2003. – 72с.
11. Литвинова Т.Н. Сборник задач по общей химии. Задачи по общей химии с медико-биологической направленностью: учебное пособие для студентов медицинских вузов. – 3-е изд., перераб. Гриф УМО МЗ и СР//– М.: ООО «Изд-во Оникс»: ООО «Издательство «Мир и образование», 2007 – 224 с. – (Высшее образование).
12. Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия: Курс лекций. – М.: ГОЭТАР-МЕД, 2001. – 384 с.

13. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учебник для мед. спец. вузов /А. Берлянд, Ю. Ершов, А. Книжник.— М., Высшая школа, 2007. — 560 с.
14. Попков В.А., Пузаков С.А.Общая химия. Электронный учебник для вузов. — Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2007.— 976 с. (печатный вариант, 2009.—976 с.)
15. Симбирских Е.С. Свойства растворов высокомолекулярных соединений: Учебное пособие /Мичуринск-научоград РФ: МичГАУ, 2006.— 25с.
16. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого. СПб: Химиздат, 2005. — 784 с.
17. Физическая и коллоидная химия: учебник для вузов / А. П. Беляев [и др.]; под ред. А.П. Беляева. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008. - 701 с.
18. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. - Л.; Химия, 1984. —368 с.
19. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1982. — 400 с.
20. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия. — М.: Высшая школа, 1988. — 400 с.
21. Хотимченко Ю.С., Одинцова М.В., Ковалев В.В. Полисорбовит. — Томск: Изд-во НТЛ, 2001. — 132 с.
22. 1000 тестов по общей химии для студентов медицинских вузов Учебное пособие. Гриф УМО МЗ и СР / Т.Н. Литвинова [и др.]. —Изд.2-е, испр. и доп. — Ростов н/Д: Феникс, 2007.— 429 с.

#### **Интернет – ресурсы**

1. IQlib – электронная Интернет-библиотека образовательных и просветительских изданий, в коллекции которой собраны электронные учебники, справочные и учебные пособия, общеобразовательные и научные издания.
2. <http://www.physchem.chimfak.rsu.ru> Левченков С.И. Лекции по курсу «Физическая и коллоидная химия», конспект лекций для студентов биофака ЮФУ (РГУ).
3. [www.twirpx.com/file/18897/](http://www.twirpx.com/file/18897/)

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### 1. Основные единицы измерения физических величин

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

### 2. Основные физические постоянные

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



### 3. Метрическая система мер

Меры длины или линейные	Меры массы
<b>1 километр (км) = 1000 метров (м)</b> <b>1 метр (м) = 10 дециметр (дм) = 100 сантиметров (см)</b> <b>1 дециметр (дм) = 10 сантиметров (см)</b> <b>1 сантиметр (см) = 10 миллиметров (мм)</b>	<b>1 тонна (т) = 1000 килограммов (кг)</b> <b>1 центнер (ц) = 100 килограммов (кг)</b> <b>1 килограмм (кг) = 1000 граммов (г)</b> <b>1 грамм (г) = 1000 миллиграммов (мг)</b>  $1 \text{ кг} = 1 \cdot 10^3 \text{ г} = 1 \cdot 10^6 \text{ мг}$ $1 \text{ г} = 1 \cdot 10^3 \text{ мг} = 1 \cdot 10^6 \text{ мкг}$ $1 \text{ г} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ $1 \text{ мг} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ г}$ $1 \text{ мкг} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ г}$
Меры площади	Меры объема
$1 \text{ км}^2 = 1\,000\,000 \text{ м}^2$ $1 \text{ м}^2 = 100 \text{ дм}^2 = 10\,000 \text{ см}^2$ $1 \text{ см}^2 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$	$1 \text{ м}^3 = 1\,000 \text{ дм}^3 = 1\,000\,000 \text{ см}^3$ $1 \text{ дм}^3 = 1000 \text{ см}^3$ $1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3$ $1 \text{ м}^3 = 1\,000 \text{ л} = 1\,000\,000 \text{ мл}$ $1 \text{ м}^3 = 1 \cdot 10^3 \text{ л} = 1 \cdot 10^6 \text{ мл}$ $1 \text{ л} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ $1 \text{ мл} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ л}$

### 4. Множители и приставки для образования десятичных кратных и дольных единиц и их обозначения

Множитель, на который умножается основная единица	Наименование	Обозначение	Множитель, на который умножается основная единица	Наименование	Обозначение
$10^{12}$	тера	Т	0,1	деци	Д
$10^9$	гига	Г	$10^{-2}$	санتي	С
$10^6$	мега	М	$10^{-3}$	милли	м
$10^3$	кило	к	$10^{-6}$	микро	МК
$10^2$	гекто	г	$10^{-9}$	нано	Н
10	дека	да	$10^{-12}$	пико	П

### 5. Плотность ПАВ в жидком состоянии

№	ПАВ	Плотность, г/см <sup>3</sup>
1	Изоамиловый спирт	0,810
2	Бутанол-1	0,810
3	Пентанол-2	0,810

### 6. Зависимость поверхностного натяжения воды от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$
10	77,22	17	73,19	24	72,13
11	74,07	18	73,05	25	71,97
12	73,93	19	72,90	26	71,82
13	73,78	20	72,75	27	71,66
14	73,64	21	72,59	28	71,50
15	73,49	22	72,44	29	71,35
16	73,34	23	72,28	30	71,18

### 7. Поверхностное натяжение жидкостей при 293 К

Вещество	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	Вещество	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$
Ацетон	23,70	Метанол	22,61
Анилин	43,20	Муравьиная кислота	37,58
Бензиловый спирт	42,76	Уксусная кислота	27,80
Бензол	28,88	Пентан	16,00
Вода	72,75	Пиридин	38,00
Гексан	18,42	Толуол	28,53
Гептан	20,86	Этиленгликоль	46,1
Глицерин	59,40	Этанол	22,03
Диэтиловый эфир	17,00		

### 8. Зависимость адсорбции газов на древесном угле от их физических свойств

Газ	$M$ (г/моль)	$T_{\text{кип}}$	$T_{\text{критич}}$	$V_{\text{газа}}(\text{см}^3)/1\text{г угля}(15^\circ\text{C})$
SO <sub>2</sub>	64	263	430	379,7
NH <sub>3</sub>	17	240	405	180,9
N <sub>2</sub> O	44	183	309	54,2
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26	189	308	48,9
CO <sub>2</sub>	44	195	242	47,6
CO	28	81	134	9,3
N <sub>2</sub>	28	77	126	8,0
H <sub>2</sub>	2	20	33	4,7

### 9. Золотые числа

(масса в мг для защиты 10 мл золя с массовой долей золота, равной 0,0006%, от коагуляции при добавлении 1 мл 10%-ного раствора NaCl)

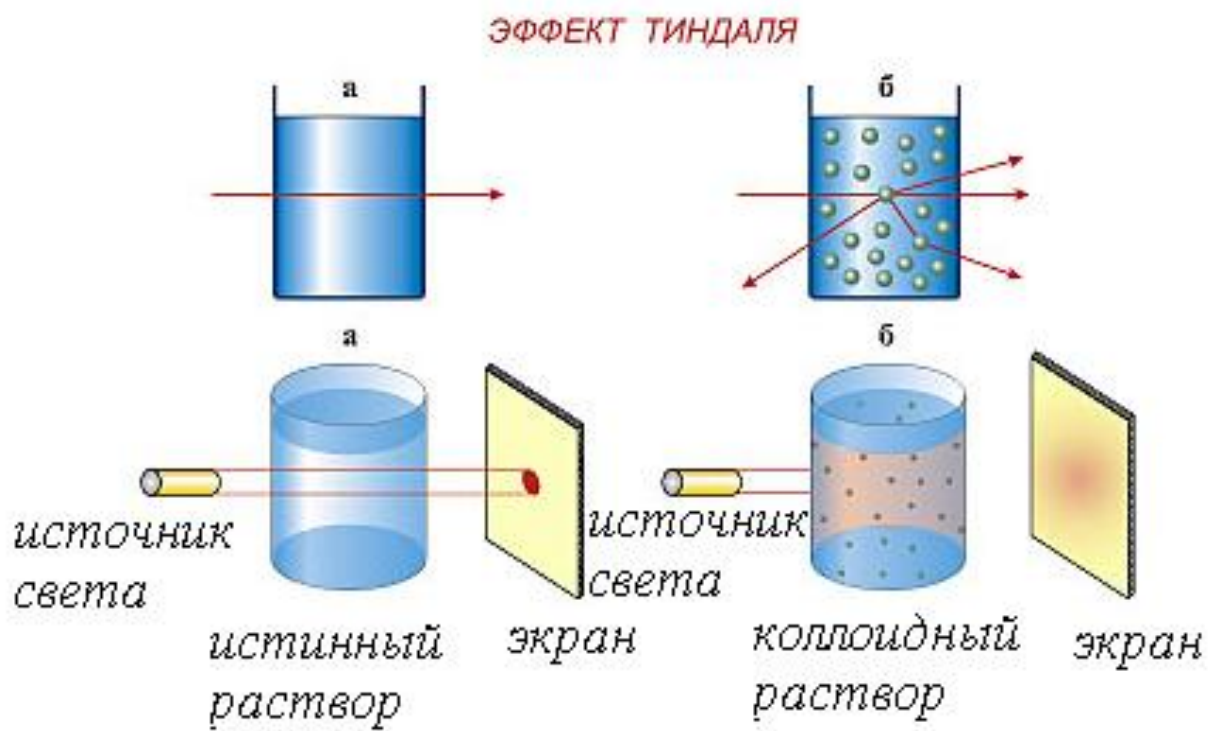
Вещество	Золотое число, мг	Вещество	Золотое число, мг
Желатин	0,01	Казеинат натрия	0,01
Гемоглобин	0,03 – 0,07	Гуммиарабик	0,5
Альбумин (яичный)	2,5	Декстрин	20

### 10. Критические концентрации мицеллообразования для некоторых мыл

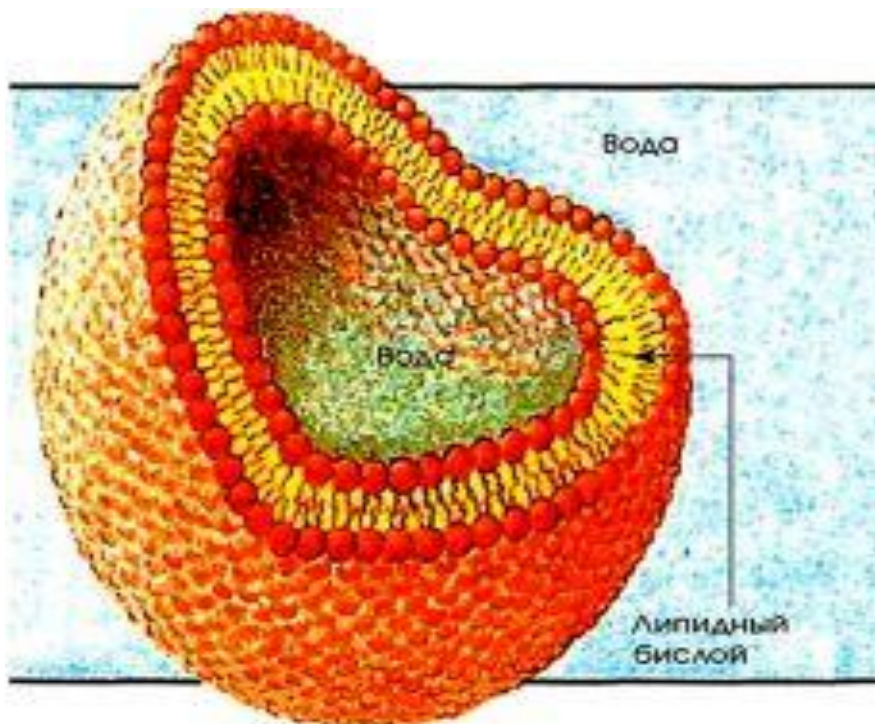
Мыло	ККМ (моль/л) при 50°C (*25°C)
Лаурат натрия $C_{11}H_{23}COONa$	$2,8 \cdot 10^{-2}*$
Пальмитат натрия $C_{15}H_{31}COONa$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
Пальмитат калия $C_{15}H_{31}COOK$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
Стеарат натрия $C_{17}H_{35}COONa$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Стеарат калия $C_{17}H_{35}COOK$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Олеат натрия $C_{17}H_{33}COONa$	$1,1 \cdot 10^{-3}*$
Олеат калия $C_{17}H_{33}COOK$	$1,2 \cdot 10^{-3}*$

### 11. Значения констант в уравнении Марка-Хаувинка и ОММ полимеров

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^4$	$\alpha$	$M$
Поливиниловый спирт	Вода	5,60	0,67	5000-200000
Поливинилацетат	Ацетон	2,80	0,67	10000-60000
Натуральный каучук	Толуол	5,02	0,67	10000-1000000
Полистирол	Толуол	3,70	0,62	50000-200000
Ацетилцеллюлоза	Ацетон	1,49	0,82	25000-115000
Метилцеллюлоза	Вода	2,80	0,62	10000-250000
Оксиэтилцеллюлоза	Вода	3,70	0,80	50000-750000



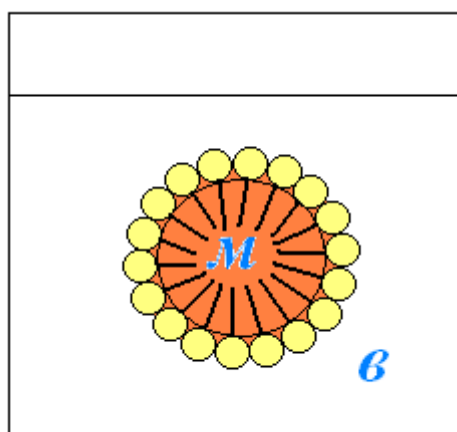
## Строение фосфолипидной липосомы



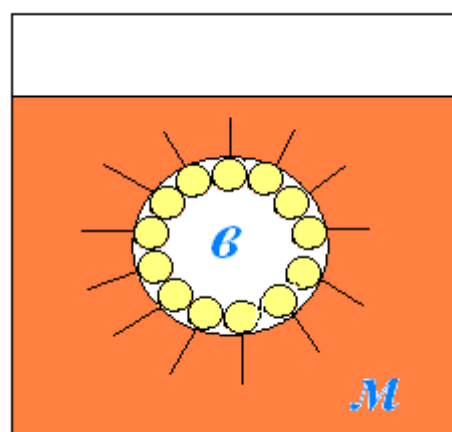
## Примеры дисперсных систем



### ТИПЫ ЭМУЛЬСИЙ



Прямая эмульсия  
«масло в воде»



Обратная эмульсия  
"вода в масле"