

СРЕДНЕЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ
ОБРАЗОВАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

М. И. Клопов



E.LANBOOK.COM

М. И. КЛОПОВ

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



ЛАНЬ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР
2021

УДК 544
ББК 24.5я723

К 50 Клопов М. И. Физическая и коллоидная химия : учебное пособие для СПО / М. И. Клопов. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 72 с. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-7295-6

В учебном пособии приведены методические материалы и краткое изложение курса физической и коллоидной химии.

Учебное пособие предназначено для студентов сузов, обучающихся по специальностям, входящим в УГП: «Науки о земле», «Химические технологии», «Промышленная экология и биотехнологии», «Техносферная безопасность и природообустройство», «Технологии материалов», «Фармация».

УДК 544
ББК 24.5я723

Рецензент

А. А. ИБРАГИМОВ — доктор химических наук,
профессор кафедры химии
Ферганского государственного университета.

Обложка

Ю. В. ГРИГОРЬЕВА

© Издательство «Лань», 2021
© М. И. Клопов, 2021
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2021

Основы физической химии, классификация растворов

Биологическая форма существования материи обусловлена рядом физико-химических процессов. При изучении обмена веществ клинически здоровых и больных организмов применяют физико-химические методы исследования, позволяющие изучать обмен веществ в целостном организме. Многие процессы, протекающие в живом организме, объясняются с помощью теоретических положений физической химии. Изменение структуры и функций клеток крови в растворах кровезаменителей объясняется законами осмотического давления, распределение ионов электролитов между клетками и окружающей средой - законами мембранного равновесия Доннана, механизм передачи нервных импульсов от нервной клетки к другим клеткам - теорией натрий-калиевого насоса, основанной на теории электролитической диссоциации. Постоянство концентрации водородных ионов в биологических жидкостях (крови, лимфе, ликворе) в значительной степени зависит от наличия в составе таких жидкостей буферных систем. Течение многих реакций в организме, связанных с потреблением и расходом энергии объясняется учением об окислительно-восстановительных потенциалах. Законы поверхностных явлений помогают выявить механизм действия лекарственных веществ, объяснить явления фагоцитоза и иммунитета. Большую роль играют и законы катализа.

Знание законов физической химии позволяет биологу, ветеринарному врачу, зооинженеру целенаправленно влиять на обмен веществ клинически здорового, а также больного организма, что в большой степени и является залогом увеличения животноводческой продукции, улучшения ее качества.

Растворы - это физико-химические системы, состоящие из двух и более компонентов: один из них обычно преобладает и называется растворителем, остальные по всему объему равномерно распределяются в нем и являются растворенными веществами. Растворы занимают промежуточное положение

между химическими соединениями и механическими смесями. От химических соединений они отличаются переменным составом, от механических смесей - однородностью.

В живой материи большинство химических реакций протекает в растворах. Организм животного представляет собой «живой» раствор, который на 65,9% состоит из воды.

Классификация растворов

Растворы, в зависимости от агрегатного состояния растворителя, делят на газообразные, жидкие и твердые. Газообразный раствор - это обычный воздух и пар. Жидкими растворами является минеральная вода, водный раствор этанола или глюкозы. К твердым растворам относятся различные сорта стекла, многие металлические сплавы, горные породы, застывший строительный раствор.

По размерам частиц растворенных веществ различают три типа растворов: истинные (до 1 нм); коллоидные (от 1 до 100 нм); механические смеси - суспензии и эмульсии (свыше 100 нм). В зависимости от величины молекулярной массы растворенного вещества различают низкомолекулярные (водные растворы кислот, щелочей, солей) и высокомолекулярные (растворы белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот) растворы.

По концентрации растворы бывают: раствор, в котором содержится значительное количество растворенного вещества (близкое к насыщению), называют концентрированным, а раствор, в котором находится небольшое количество такого вещества, называют разбавленным.

Насыщенным раствором называется раствор, в котором содержится максимально возможное количество растворимого вещества в данных условиях (температура и давление). Так, если в 100г воды растворить 50г KNO_3 , получится концентрированный раствор. Его нельзя назвать насыщенным, так как при 20°C и обычном давлении в данном объеме воды растворяется 87,5г KNO_3 . Растворы, концентрация которых меньше, чем насыщенного раствора, считают ненасыщенными, или разбавленными, если

концентрация больше (при той же температуре и давлении) - перенасыщенными.

В зависимости от наличия в частицах растворенных веществ заряда растворы делятся на растворы неэлектролитов (частицы не имеют заряда) - раствор глюкозы, и растворы электролитов (в частицах есть определенный заряд) - хлорид натрия.

Предметом изучения физической химии являются истинные растворы, которые делятся на молекулярно-дисперсные и ионно-дисперсные.

Растворы также различаются по концентрации. *Концентрация* - величина, выражающая относительное содержание растворимого вещества в растворе; выражается в единицах массы (г, кг и др.), в молярных, моляльных, эквивалентных и других единицах (моль, эквивалент и др.), иногда концентрацию выражают в объемных единицах (см^3 , м^3 , мл, л и др.). Концентрация может быть выражена в долях единиц, в процентах или отношениях (например 1:100, 1:1000). Есть понятие удельная концентрация. Ее выражают в единицах массы на единицу объема (например, г/л, кг/м^3).

Растворители

Растворителем называют часть раствора, которая находится в растворе в преобладающем количестве и не меняет своего агрегатного состояния в процессе растворения. Существует несколько классификаций растворителей, но наиболее удобная - это по химической природе: неорганические растворители и органические растворители.

В качестве растворителя обычно применяются вещества, обладающие хорошей растворимостью. Они не должны быть «агрессивными» к растворяемому веществу или к аппаратуре, где находится раствор, обладать минимальной токсичностью, огнебезопасностью, быть доступными и дешевыми.

Растворитель создает гомогенную среду раствора, снижает концентрацию реагентов и делает ее равномерной по всему объему, формирует комплексы или

сольваты с частицами растворенного вещества, с начальными, промежуточными и конечными продуктами реакции, оказывает влияние на скорость и даже на направление химических реакций. Наиболее распространенным растворителем является вода.

Вода - простейшее устойчивое соединение водорода (11,19%) и кислорода (88,81%). Вода составляет 75% биомассы Земли и 65,9% общей массы животного организма. В составе некоторых организмов содержится до 98-99% воды (медуза). Различные органы и ткани содержат от 80-92% воды (кровь и лимфа) до 16-45% воды (кости). Живая клетка содержит в среднем 85% воды.

Вода - жидкость без запаха, вкуса и цвета (на глубине 2 м - голубоватая), кипит при 100°C и превращается в пар, при 0°C - в лед. Тройная точка (жидкая вода, лед, пар) лежит при температуре +0,01°C и давлении 610,6 Па. Плотность воды в интервале 100-4°C возрастает и, достигнув максимума (1,000 г/см³, +3,96°C), при дальнейшем охлаждении уменьшается, а после замерзания скачкообразно падает. Вода обладает высокой теплоемкостью, теплопроводностью и теплотой испарения. Это позволяет ей поддерживать стабильную (нормальную) температуру у теплокровных животных, что обеспечивает полноценное протекание реакций обмена веществ.

Вода - активный участник многих реакций анаболизма и катаболизма, с которыми связана жизнедеятельность живых организмов. Вода - высокополярное соединение, способствующее диссоциации электролитов, она участвует в гидролитическом расщеплении питательных веществ в пищеварительном тракте организма животного, в процессах набухания коллоидов, создает онкотическое и осмотическое давление, формирует сольватные (гидратные) оболочки коллоидных частичек. Она служит пластической основой клеток и тканей организма. При биологическом окислении в организме образуется за счет водорода и кислорода эндогенная вода, поглощающая и сохраняющая большие количества энергии 239,3кДж/моль.

Молекула воды — электрический диполь, в котором между кислородом и водородом расстояние составляет 00965нм при $104,5^\circ$, что немного отличается от угла $109,50^\circ$, соответствующего идеальному тетраэдрическому расположению четырех возможных SP-орбиталей атома кислорода.

В молекуле воды атом кислорода объединяет пару своих электронов с электронами атома водорода путем перекрывания S-орбиталей атомов водорода с гибридными SP-орбиталями атома кислорода. Каждая из этих связей имеет на 1/3 ионный и на 2/3 ковалентный характер. Специфическое расположение электронов придает молекуле воды электрическую асимметрию. Более электроотрицательный атом кислорода стремится притянуть электроны атомов водорода, оставляя водородные ядра обнаженными. Вследствие этого каждый из двух атомов водорода обладает частичным положительным зарядом (5^+), а атом кислорода несет частичный отрицательный заряд (26^-), локализованный в области необобществленных орбиталей. Молекула воды в целом и не имеет суммарного заряда, представляет собой электрический диполь. Степень разделения положительных и отрицательных зарядов в полярных молекулах характеризуется дипольным моментом, мерой которого является способность молекулы ориентироваться в электрическом поле.

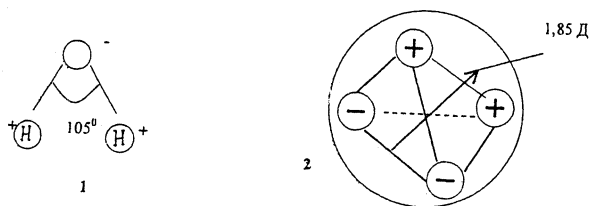


Рис.1 . Схема строения молекулы воды:
1 - полярность; 2 - пространственная модель.

Водородная связь молекул воды обусловлена их электронной структурой. В молекуле воды три атомных ядра образуют равнобедренный треугольник с кислородом на вершине и протонами в основании. Создаются четыре полюса зарядов: два отрицательных, связанных с электронными облаками

необобществленных пар электронов атомов кислорода, и два положительных, связанных с атомами водорода. Все четыре полюса размещаются в вершинах тетраэдра. Поэтому такая полярность и обуславливает высокий дипольный момент молекулы воды (1,86). Четыре полюса позволяют каждой молекуле воды за счет не поделенных пар электронов образовывать четыре водородные связи с соседними молекулами.

Наличие в молекуле воды водородных связей дает ей возможность реагировать с самыми различными веществами, обуславливая их растворимость (спирт, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты).

Существенное значение для проявления свойств воды как растворителя имеет наличие между ее молекулами своеобразных пустот, которые могут заполняться частицами растворенного вещества в процессе растворения.

Следовательно, в 1 л воды лишь 370 мл занято ее молекулами, а 630 мл составляет ее межмолекулярное пространство, где протекают различные физические, физико-химические процессы и химические реакции в ходе растворения, диффузии, гидролитического расщепления и т.д.

Растворы. Всякий раствор представляет собой систему, в которой частицы (ионы, молекулы, их агрегаты) одного или нескольких веществ равномерно распределены в той или иной среде. При растворении происходит равномерное распределение молекул или ионов растворяемого вещества среди молекул растворителя. Если иметь в виду растворение в жидкой среде, то его нельзя рассматривать как чисто физический процесс диффузии, имеющий место при смешивании газов: растворение происходит в результате сольватации взаимодействия частиц растворяемого вещества с молекулами растворителя. Если растворитель - вода, то сольвацию называют гидратацией. Продукты называют сольватами или гидратами.

Согласно теории Д.И. Менделеева растворы представляют собой неустойчивые химические соединения растворенного вещества с растворителем, находящимся в состоянии частичной диссоциации, и

изменяющие свой состав с изменением температуры и концентрации. Таким образом, растворы – молекулярно-дисперсные однофазные системы переменного состава, в образовании которых принимают участие не менее чем два независимых компонента.

Растворы обладают такими процессами, как диффузия и осмос.

Диффузия и осмос в растворах, их значение для биологических процессов

Диффузия (от лат. diffusio - распространение, растекание) – самопроизвольный процесс распределения молекул, атомов, ионов, коллоидных мицелл в газах, жидкостях и твердых веществах, приводящий к установлению равномерной концентрации по всему объему. То есть благодаря тепловому движению молекул растворенного вещества и растворителя выравниваются концентрации растворенного вещества и растворителя во всем объеме раствора. В процессе диффузии равенство концентраций достигается перемещением молекул растворенного вещества в растворителе. Диффузия быстрее протекает в газах, медленнее - в жидкостях и очень медленно - в твердых телах. Это связано с расстояниями между частицами (в газах оно наибольшее, в жидкостях - среднее, в твердых телах - наименьшее) и характером теплового движения частиц в этих средах.

Диффузия подчиняется двум законам, выведенным немецким ученым А.Фиком (1855).

Первый закон устанавливает пропорциональность диффузного потока частиц градиенту их концентрации.

Второй закон описывает изменение концентрации, обусловленное диффузией.

Согласно этим законам, количество растворенного вещества m , проходящее за время t через воображаемую площадь поперечного сосуда S , находящуюся посередине между концентрациями C_1 и C_2 .

$$m = -DS \frac{\Delta C}{\Delta x},$$

где D - коэффициент диффузии, равный количеству вещества, диффундирующего за единицу времени через 1 см^2 поверхности раздела при градиенте концентрации, равном 1; $\Delta C/\Delta x$ - градиент концентрации направления переноса (знак минус означает убыль концентрации).

Эйнштейн и Смолуховский (1906) для определения коэффициента диффузии вывели следующее уравнение:

$$D = \frac{RT}{N_A},$$

где R - газовая постоянная; T - абсолютная температура; N_A - число Авогадро; η - вязкость раствора; r - радиус диффундирующих частиц.

После объединения уравнений получим

$$m = - \frac{RT}{N_A} \frac{S}{6\pi\eta r} \frac{\Delta C}{\Delta x} t,$$

если t (время) перенести в левую сторону, то получим:

$$\frac{m}{t} = - \frac{RT}{N_A} \frac{S}{6\pi\eta r} \frac{\Delta C}{\Delta x}.$$

Из приведенной формулы следует, что скорость диффузии увеличивается при повышении температуры и градиента концентрации и уменьшается при увеличении вязкости среды и размера диффундирующих частиц.

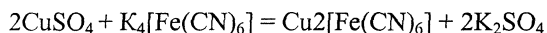
Диффузия широко распространена в природе. Она лежит в основе многих технологических процессов — адсорбции, цементации, растворения, кристаллизации, диализа, осмоса и др. С диффузией связаны такие биологические процессы в живом организме, как всасывание продуктов метаболизма, проведение нервных импульсов, питание клеток и др.

Осмоз (от греческого *ostmos* - толчок, давление) - односторонняя диффузия растворителя через полупроницаемую перегородку (мембрану, отделяющую раствор от чистого растворителя или раствора меньшей концентрации).

Механизм осмоса значительно сложнее и большую роль играют строение и состав мембраны.

Все полупроницаемые мембраны можно разделить на три группы: к 1 группе относятся ткани животных и растений, такие, как стенки сосудов, стенки мочевого пузыря, дыхательный пузырь рыб, стенки кишечника, оболочки клеток и др.; ко 2 группе относятся искусственно изготовленные органические мембраны - пленки из коллодия, желатина, целлофана и др.; 3 группу представляют пленки, изготовленные из неорганических веществ путем реакции обмена, так называемые осадочные мембраны (пленка из железистосинеродистой меди).

$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ получается



серно-
кислая медь железистосинеродистый калий

Осмоз обусловлен стремлением системы к термодинамическому равновесию и выравниванию концентрации раствора по обе стороны мембраны.

Процесс диффузии молекул растворителя во время осмоса происходит в обоих направлениях - из раствора с меньшей концентрацией растворенного вещества (или чистого растворителя) и раствора с большей концентрацией растворенного вещества. Однако в растворе с большей концентрацией растворенного вещества количество молекул, прошедших через мембрану такого раствора больше, чем в сторону раствора с меньшей концентрацией. Разность этих двух диффузионных потоков через полупроницаемую мембрану и обуславливает поток растворителя в раствор. Осмос продолжается до тех

пор, пока концентрация растворенного вещества по обе стороны полупроницаемой перегородки не станет одинаковой.

Различают два вида осмоса — *эндоосмос* и *экзоосмос*. Осмос, который происходит внутрь ограниченного полупроницаемой перегородкой объема жидкости, называют *эндоосмосом*, наружу - *экзоосмосом*.

С осмосом связаны процессы усвоения продуктов пищеварения в пищеварительном канале, процессы ассимиляции и диссимиляции отдельных клеток, процессы секреции и экскреции желез, выделение конечных продуктов обмена веществ почками, слизистой оболочкой желудка и кишечника, потовыми железами и др.

Присасывающая сила растворов получила название *осмотического давления*. Оно равно избыточному внешнему давлению, которое следует приложить со стороны раствора, чтобы прекратился осмос и в системе установилось равновесие.

Перемещение или односторонняя диффузия растворителя к раствору называется *осмосом*, а сила, обуславливающая осмос, отнесенная к единице поверхности полупроницаемой мембраны, называется *осмотическим давлением*.

Мерой осмотического давления служит равновесное гидростатическое давление. Оно измеряется в атмосферах или в миллиметрах ртутного столба. Прибор, служащий для измерения осмотического давления, называется **осмометром**.

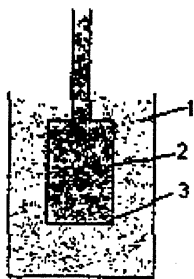


Рис. 2. Схема осмометра: 1 - растворитель; 2 - раствор;
3 - полупроницаемая перегородка.

Вант-Гофф установил закон, выражающий зависимость осмотического давления от концентрации раствора и от температуры.

$$\rho = RcT,$$

где ρ - осмотическое давление, R — коэффициент пропорциональности, численно равный универсальной газовой постоянной, c - молярная концентрация раствора, T -абсолютная температура.

Из формулы следует, что осмотическое давление разбавленного раствора прямо пропорционально его концентрации и абсолютной температуре.

Из формулы следует также, что растворы различных веществ, имеющие одинаковую молярную концентрацию, производят при одной и той же температуре одинаковое давление. Такие растворы называются *изотоническими*.

Так, осмотическое давление децимолярного раствора не электролита при 0°C равно:

$$\rho = RcT = 0,082 \cdot 0,1 \cdot 273 = 2,24 \text{ атм.}$$

Универсальная газовая постоянная R выражена здесь в л-атм/(град-моль).

Из формулы становится понятным, что осмотическое давление децимолярного раствора при 0°C равно 2,24 атм., легко сделать вывод: раствор, содержащий 1 моль в объеме 2,24 л, имеет осмотическое давление 1атм.

Однако имеется отклонение от законов Вант-Гоффа и Рауля в растворах электролитов.

Растворы электролитов, подобно растворам не электролитов, обнаруживают понижение давления пара растворителя, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения, осмотическое давление. Эти свойства в разбавленных растворах электролитов зависят от общей концентрации частиц, включая сюда как не распавшиеся молекулы, так и ионы. Поэтому к формулам, применимым к растворам не электролитов, необходимо ввести множитель $i > 1$, который зависит от степени диссоциации электролита, этот множитель называют коэффициентом Вант-Гоффа.

Дробь n/N (отношение числа распавшихся молекул к числу первоначально растворенных молекул) есть степень электролитической диссоциации α . $I=1+\alpha$.

Если молекула электролита диссоциирует на m ионов

$$I=1+(m-1) \alpha.$$

На основании описанного осмотическое давление разбавленных

$$\rho = cRTi, \quad \text{где } i = 1+\alpha,$$

растворов электролитов выражается формулой:

$$\rho = \frac{q RT}{vM},$$

где q - весов ед. %; v - объем раствора.

$$\rho = \frac{q R T}{vmi}$$

Так, осмотическое давление крови при нормальной температуре тела животного равно 8 атмосфер.

Вычислить (в весов ед. %) и в молях изотонического раствора NaCl, предназначенного для подкожного вливания. Если раствор должен иметь такое же осмотическое давление, как и кровь.

$$\rho = \frac{q R T}{vmi},$$

где

$$q = \frac{9 \quad 0,082 \quad 311}{0,1 \quad 58,5 \quad 2}$$

Методы определения осмотического давления растворов

Первый метод - прямой метод.

Метод прямого измерения осмотического давления растворов с помощью прибора осмометра основан на гидростатическом давлении. Метод неудобный, требует идеальных условий, часто невозможно подобрать соответствующую мембрану, опыт длителен. В основном этим методом пользуются для изучения физических свойств новых неизвестных растворов, поэтому прибегают ко 2 методу.

Второй метод - косвенный метод, основанный на измерении понижения температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя или измерения повышения температуры закипания раствора по сравнению с температурой закипания чистого растворителя.

Эти процессы были изучены Раулем. Закон Рауля гласит, что эквимолекулярные растворы различных веществ в одном и том же растворителе замерзают и кипят при одной и той же температуре.

Первый закон. Повышение температуры кипения раствора прямо пропорционально его концентрации:

$$\Delta t_k = k_3 C,$$

где Δt_k - повышение температуры кипения раствора; C - молярная концентрация; k_3 - эбулиосмотическая постоянная растворителя.

Установлено, что 1г моль любого вещества, растворенного в 1 л воды, повышает температуру закипания на $0,516^\circ\text{C}$. Однако эбулиосмотический метод исследования в биохимии не применяется, так как ткани и биологические жидкости при кипении разрушаются.

Второй закон. Понижение температуры замерзания (депрессия) разбавленных растворов прямо пропорционально концентрации растворенного вещества.

$$\Delta t_3 = k_{kp} C,$$

где k_{kp} - криоскопическая постоянная растворителя.

Установлено, что 1г моль любого вещества, растворенного в 1л воды, понижает температуру замерзания воды на $-1,86^\circ\text{C}$. Это константа замерзания.

$$P_{осн} = CRT, \text{ а } \Delta t = KC \quad C = \Delta t_3 / K_{kp}$$

тогда

$$P_{осн} = \frac{\Delta t_3}{K_{kp}} RT$$

Так как 1 г/моль - 1,86 - криоскопическая константа;

C - Δ - температура понижения замерзания раствора;

1 г/моль - 22,4л = 1атм.

$$\rho = \frac{\Delta}{1,86} \quad 22.4$$

$$\rho = \frac{\Delta}{1,86} \quad 22.4 \text{ 760 ммHд}$$

Пример. Депрессия крови 0,56. Вычислить осмотическое давление крови в л.атм. и в мм. ртутного столба.

$$\rho = \frac{0,56}{1,86} \quad 22.4 = 8 \text{ л/атм.}$$

Значение осмотического давления для биологических процессов

Осмотическое давление играет большую роль в процессах жизнедеятельности животных и растений. Процессы усвоения пищи, обмена веществ тесно связаны с различной проницаемостью тканей для воды и тех или иных растворенных веществ.

$$\rho = \frac{0,56}{1,86} \quad 17024 = 5100 \text{ ммHд.}$$

У живых организмов существует осмотический гомеостаз. Он определяется видом и возрастом организма, зоной обитания, физиологическим состоянием и другими факторами. Так, осмотическое давление наземных органов болотных растений колеблется от 0,1 до 1,6 МПа, степных - от 0,8 до 4 МПа, пресноводных рыб 0,6-0,66 МПа, млекопитающих 0,66-0,8 МПа.

Через клеточную оболочку в клетку проникают вода и питательные вещества (эндоосмос) и удаляются в межклеточное пространство продукты обмена веществ (экзоосмос). В клетке возникает осмотическое давление, обеспечивающее ее определенную упругость, - тургор. Тургор сообщает живым растениям прочность, эластичность, упругость и сохранение клетками, тканями и органами растений определенной формы, необходимой для их существования.

Для организма человека и животных характерно постоянное осмотическое давление — изоосмия. Оно выражается в осмотическом давлении таких биологических жидкостей, как кровь, лимфа и ликвор. Понижение осмотического давления вследствие введения в организм больших количеств воды или потери солей приводит к патологии, возникает рвота, судороги, обмороки, смерть. Повышение осмотического давления приводит к перераспределению воды в организме - возникают отеки (при фасциолезе, болезнях сердца, почек).

Нарушения осмотического давления составляет физико-химическую основу развития очагов воспалительных процессов (абсцессов, фурункулов, опухолей, отеков). Чувство жажды от соленой пищи вызывается потребностью восстановить нормальное осмотическое давление введением воды после того, как оно было повышено солью. Этим же объясняется действие больших доз солей как слабительного.

Ионизация воды, химическая кинетика

Электролитическая диссоциация воды

Электролитическая диссоциация - это самопроизвольный распад электролита на электрически заряженные частицы (ионы) в растворе.

На этом основании различают: электролиты и неэлектролиты. К электролитам относятся вещества, водный раствор которых проводит электрический ток.

Химические соединения, имеющие гетерополярное (ионное) строение (например, NaCl, KNO₃, CaF₂), проводят ток также и в расплавленном состоянии.

Неэлектролиты - это вещества, неспособные обуславливать электропроводность систем ни в растворенном, ни в расплавленном состоянии.

Электролитами являются все вещества, относящиеся к классу кислот, оснований и солей. К неэлектролитам относятся очень многие органические вещества (спирты, эфиры, кетоны, сахара и т.д.).

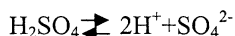
Согласно теории электролитической диссоциации, в водных растворах электролитов имеют место обратные процессы.

Ионы, несущие положительный заряд, называются *катионами*, а ионы, несущие отрицательный заряд, - *анионами*.

В растворе любого электролита суммарный заряд всех катионов всегда численно равен суммарному отрицательному заряду всех анионов (закон электронейтральности растворов электролитов).

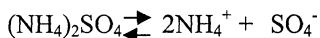
Исходя из теории электролитической диссоциации, можно дать следующие определения понятий кислоты, щелочи, соли.

1. *Кислоты* - это электролиты, при диссоциации которых в водных растворах отщепляются только катионы водорода и не отщепляются какие-либо катионы.



2. *Щелочи* - электролиты, в водных растворах отщепляющие только гидроксильные ионы и не отщепляющие какие-либо другие анионы.

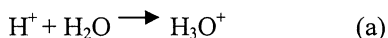
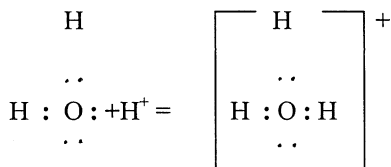
3. *Средние (нейтральные) соли* - электролиты, молекулы которых в водном растворе отщепляют только катионы металлов (или металлоподобных радикалов) и не отщепляют ни водородных катионов, ни гидроксильных анионов.



Химически чистая вода, подобно кислотам, основаниям и солями, частично диссоциирует на ионы и в весьма слабой степени.



Ион водорода представляет собой ядро атома водорода без электронной оболочки, соединяется с молекулой воды, образуя ион гидроксония.



Гидроксоний для удобства записывают как H^+ . Он содержится во многих жидкостях, например, таких, как метанол (CH_3OH_2^+); уксусная кислота ($\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$).

Согласно закону действующих масс константа диссоциации воды выражается уравнением:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Константа диссоциации воды K определяется экспериментальным путем (при 22°C она равна $18 \cdot 10^{-16}$).

В квадратных скобках указана концентрация в молях на литр. Величина этой константы равновесия при любой заданной температуре может быть вычислена по электропроводности чистой дистиллированной воды.

Концентрация молекул воды в чистой воде очень высока (она равна числу граммов H_2O , деленному на ее молекулярную массу). Выражая K в молях на 1л, получим

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль в 1л.}$$

Из формулы (а) получим:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}]K = 55,56K = K_{\text{в}} \quad (1)$$

Т.е. произведение концентраций ионов водорода и гидроксила в любом водном растворе есть величина постоянная и называется ионным произведением воды ($K_{\text{в}}$).

Ионное произведение воды не следует путать с константой диссоциации воды K , так как константа диссоциации воды в 55,56 раза меньше.

Если в уравнение (1) подставим значение K , равное $1,8 \cdot 10^{-16}$, то получим числовое значение $K_{\text{в}}$ (ионное произведение воды) при 22°C .

$$K_{\text{в}} = 55,56 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$K = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \text{ ионное произведение концентрации воды,}$$

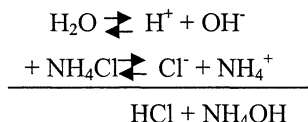
где $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$.

$$K = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

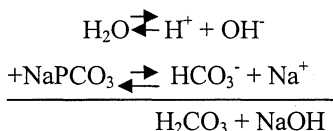
Величина ионного произведения остается постоянной при неизменной температуре не только в воде, но и любом водном растворе кислот, щелочей и солей.

Концентрация ионов гидроксила и водорода являются величинами сопряженными. Следовательно, если добавлением кислоты увеличивают концентрацию водородных ионов, то одновременно в столько же раз уменьшается концентрация гидроксильных ионов. В результате произведение концентрации ионов не меняется.

Обнаружить ионы H^+ и OH^- в воде можно с помощью простых химических реакций. Так, если в пробирку с водой добавить несколько кристаллов нашатыря и внести лакмусовую бумагу, то она покраснеет, так как во время реакции образовалось два соединения - сильная кислота и слабое основание.



Также можно обнаружить и ионы гидроксила, если в пробирку с водой внести несколько кристаллов пищевой соды.



Водородное число

Концентрации ионов H^+ и OH^- - величины сопряженные. Чтобы определить реакцию среды раствора, необходимо знать концентрацию одних каких-либо ионов - H^+ или OH^- . Реакция среды чаще всего определяется концентрацией ионов водорода.

Л. Михаэлис (1905) этот символ назвал водородным числом $[\text{H}^+]$ или сН. Для определения реакции среды необходимо знать одну из величин - сН или сОН. Пользуясь ионным произведением воды, можно определить реакцию любой среды. Например, известно, что в растворе $\text{сОН}=10^{-5}$. Для определения значений сН числовое значение сОН подставляют в уравнение.

$$\begin{aligned} [\text{H}^+][\text{OH}^-] &= 55,6 \cdot 10^{-16} = 10^{-14} \\ [\text{H}^+][\text{OH}^-] &= 10^{-14} \\ [\text{H}^+] \cdot 10^{-5} &= 10^{-14} \\ [\text{H}^+] &= 10^{-14} : 10^{-5} = 10^{-9} \end{aligned}$$

Точно также определяют значение сОН. Например, известно, что $\text{сН}=10^{-3}$. Пользуемся уравнением.

$$10^{-3}[\text{OH}^-]=10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-]=10^{-14}:10^{-3}=10^{-11}$$

Определение сН с помощью лакмусовой бумажки позволяет выделить три среды: кислую (от 10^0 до 10^{-7}), нейтральную (10^{-7}) и щелочную (от 10^{-7} до 10^{-5}).

Если водородное число сН воды = 10^{-7}

$$\text{сН}^+\text{сОН}=10^{-14}$$

$$\lg \text{сН} + \lg \text{сОН} = -14.$$

Показатель концентрации водородных ионов

Водородным показателем рН называется десятичный логарифм активности водородных ионов, взятый с обратным знаком.

$$\text{рН} = -\lg \text{сН}^+$$

Зная сН^+ , легко вычислить рН. Для этого надо найти логарифм числа, выражающего активность водородных ионов, и взять его с обратным знаком. Наоборот, зная рН, легко найти сН^+ ; в этом случае задача сводится к потенцированию, т.е. к нахождению числа по логарифму.

Пример 1. $\text{сН}^+ = 10^{-5}$ г-ион/л. Найти рН раствора.

Решение: $\text{рН} = -\lg \text{сН}^+ = -\lg 10^{-5} = -(-5) = 5.$

Пример 2. $\text{сН}^+ = 1,36 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л. Найти рН раствора.

Решение: $\text{рН} = -\lg 1,36 \cdot 10^{-8} = -(\lg 1,36 + \lg 10^{-8}) = -[0,1335 + (-8)] = - (0,1335 - 8) = -(-7,8665) = 7,8665.$

Пример 3. $\text{рН} = 4,685$. Найти сН^+ в растворе.

Решение: $\text{рН} = -\lg \text{сН}^+; \lg \text{сН}^+ = -\text{рН} = -4,685.$

Водные растворы могут иметь величину рН от 0 до 14. В чистой воде и нейтральных растворах $\text{рН} = 7$, в кислых $\text{рН} < 7$, в щелочных $\text{рН} > 7$. Различают следующие реакции среды по значению рН: 0-2 - сильноокислая, 2-5 - кислая; 5-7 - слабокислая; 7 - нейтральная; 7-9 - слабощелочная; 9-12 - щелочная; 12-14 - сильнощелочная.

Знание pH имеет большое значение, так как каждый ион играет особую роль в биологических и химических процессах, а водородные ионы занимают особое положение среди всех других ионов. Так, например, каждый фермент в организме человека, животных и растений имеет определенную величину pH, оптимальную для его действия.

Дифтерийный микроб лучше развивается при $\text{pH}=7,3-7,5$; микроб кишечной палочки при $\text{pH}=6-7$. Из культурных растений овес, репа, картофель, рожь дают наивысшие урожаи при $\text{pH}=5$.

Искусственно изменяя pH среды, мы можем повысить урожайность, урегулировать деятельность отдельных органов и тканей высших животных и человека. Под влиянием водородных ионов изменяются основные физико-химические свойства веществ и растворов; растворимость, фильтрация, диализ, поверхностное натяжение, вязкость, устойчивость, осмотическое давление, набухание и т.д., что и имеет большое значение во всех областях химии, биологии, физиологии, медицины, сельского хозяйства и техники.

Общая и активная кислотность

В различных растворах содержится неодинаковое количество ионов H^+ и OH^- . При нейтрализации кислоты щелочью ионы H^+ и OH^- соединяются в молекулу воды. При титровании кислоты щелочью в конечном итоге участвуют все атомы кислотного водорода. Они и определяют общую (аналитическую, или титруемую) кислотность. Таким образом, общая кислотность включает в себя как диссоциированную, так и недиссоциированную части кислоты. Она определяется экспериментально путем титрования и называется также титруемой кислотностью.

Общая кислотность нормальных растворов всех кислот одинакова. Она равна 1г кислотного водорода в 1л 1н. раствора, в децинормальных растворах она равна 0,1 г/л, в сантимольярных - 0,01 г/л и т.д. Один и тот же объем раствора различных кислот обладает неодинаковой кислотной активностью.

Активная кислотность определяется активностью водородных ионов в растворе и характеризуется величиной рН. Она обусловлена диссоциированными молекулами кислоты.

Понятия общей и активной кислотности можно показать на двух кислотах - соляной и уксусной. 0,1н. раствор сильной соляной кислоты и такой же раствор слабой уксусной кислоты. Титрование той и другой кислоты щелочью дает один и тот же результат, так как 1л раствора каждой кислоты содержит по 0,1г-экв. Активность же ионов водорода в обоих растворах, как показывают измерения, резко различна.

Так, в 0,1н. растворах рН 1,07 для HCl и рН 2,89 для CH₃COOH. По данным значениям рН вычислена активность ионов водорода в обоих растворах. В 0,1н. растворе HCl: рН 1,07. $\text{CH}^+ = 10^{1,07} = 10^{-2,98} = 0,0851$; так как соляная кислота полностью диссоциирована, аналитическая концентрация ионов водорода CH^+ равна 0,1г-ион/л. В 0,1н. растворе CH₃COOH: рН 2,89. $\text{CH}^+ = 10^{-2,89} = 10^{-3,11} = 0,00131$.

Из расчета видно, что активная кислотность 0,1н. раствора HCl больше активной кислотности 0,1н. раствора CH₃COOH в 65 раз ($0,0851/0,00131=65$), в то время как общая кислотность обоих растворов одинакова.

Активная кислотность определяется двумя способами:

- 1) колориметрическим;
- 2) электрометрическим.

Колориметрический (от лат. color - цвет и греч. metric - измеряю, определяю) метод определения рН основан на измерении концентрации ионов Н* в окрашенном индикатором исследуемом растворе по сравнению с окрашенным тем же индикатором раствором с известной концентрацией тех же ионов (стандартным раствором).

Для колориметрического метода определения рН пользуются прибором Михаэлиса, где имеется набор запаянных пробирок - эталонов (растворы с известной сН и имеющих соответствующую окраску индикатора). К прибору

прилагается набор индикаторов, позволяющих определить рН исследуемых растворов.

Индикаторы (от лат. *indico* - указываю) - вещества, состоящие из слабо диссоциирующих кислот или оснований, которые в зависимости от концентрации водородных ионов в растворе могут изменять либо характер своей окраски, либо интенсивность окраски.

Различают следующие группы индикаторов: кислотно-щелочные, окислительно-восстановительные, комплексометрические, адсорбционные и хемилюминесцентные. Также различают одно- и двухцветные индикаторы. К одноцветным индикаторам относится фенолфталеин. С его помощью определяется реакция щелочной среды от рН 8,3 до 10. Молекула фенолфталеина в кислой среде бесцветна, поскольку он - слабая кислота и здесь не диссоциирует. Метилоранж - двухцветный индикатор, который является слабым основанием. Метилоранж в недиссоциированном виде имеет оранжевую окраску. Степень его диссоциации зависит от рН. Катионы индикатора обуславливают красную окраску среды различной интенсивности при рН от 3,1 до 4,4.

Электрометрический метод определения рН основан на измерении электродвижущей силы, возникающей в результате разности потенциалов двух электродов - электрода определения и электрода сравнения. Потенциал электрода определения зависит от концентрации ионов H^+ в исследуемом растворе.

Буферные системы

Буферными растворами называются растворы, способные стойко удерживать свой рН как при действии на них небольшим количеством кислоты, так и при действии небольшим количеством щелочи.

Такое свойство растворы приобретают при наличии в них буферных

веществ. Роль буферных веществ могут выполнять смеси слабых кислот с сильнодиссоциирующими солями этих кислот или смеси слабых оснований с сильнодиссоциирующими солями этих оснований. Буферные растворы обладают устойчивыми буферными свойствами.

В растворе уксусной кислоты имеет место равновесие:



$$\text{Константа ее диссоциации } K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Отсюда находим концентрацию водородных ионов:

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Степень электролитической диссоциации уксусной кислоты незначительна, поэтому в растворе преобладают ее недиссоциированные молекулы, и добавление к водному раствору уксусной кислоты ацетата натрия подавляет диссоциацию уксусной кислоты так, что концентрация недиссоциированных молекул будет равна общей концентрации уксусной кислоты в растворе, которую обозначают так: [кислота]. Вместо CH_3COOH пишут [кислота].

Далее, в связи с подавлением диссоциации уксусной кислоты величина концентрации иона CH_3COOH будет равна общей концентрации соли в растворе [соль] отсюда ионы CH_3COOH образуются только в результате диссоциации ацетата натрия CH_3COONa заменяем CH_3COONa [соль].

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}$$

Точно такие же рассуждения можно применить для смеси слабого основания и соли с сильной кислотой и вывести формулу:

$$[\text{OH}^-] = K \frac{[\text{основание}]}{[\text{соль}]}$$

В данном случае константа (K) электролитической диссоциации кислоты при данных условиях постоянна.

Однако в действительности при сильном разбавлении величина pH буферного раствора несколько изменяется. При этом между ионами, образующимися при диссоциации, соли возникает взаимодействие, которое определяется коэффициентом активности. Для разбавленных коэффициент активности можно заменить степенью диссоциации «d», которую и следует ввести добавочным множителем в знаменатель формулы буферного раствора.

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]d}$$

$$[\text{OH}^-] = K \frac{[\text{основание}]}{[\text{соль}]d}$$

Буферная смесь поддерживает pH постоянным только при условии, что количество прибавляемых к раствору сильной кислоты или сильного основания не превышает определенной предельной величины.

Предел, в котором проявляется буферное действие, называется буферной емкостью.

Численное значение буферной емкости «B» определяется числом грамм эквивалентов сильной кислоты или основания, которое необходимо добавить к 1 л буферной смеси, чтобы изменить значение pH на единицу.

$$B = \frac{g \text{ экв/л}}{pH_2 - pH_1},$$

где g-экв/л - число грамм-эквивалент щелочи или кислоты, добавляемой буферному раствору; $pH_2 - pH_1$ равно единице; B - буферная емкость.

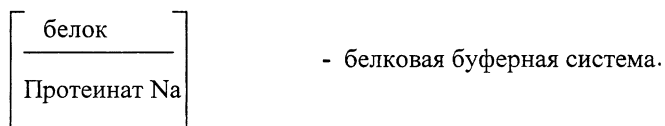
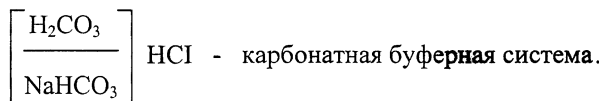
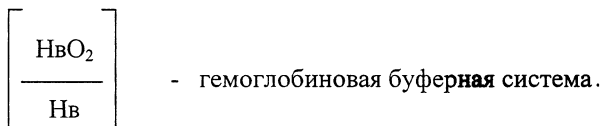
Величина буферной емкости смеси зависит: а) от концентрации компонентов буферной смеси; б) от отношения между этими концентрациями.

Таким образом, буферные смеси обладают следующими свойствами.

1. Концентрация водородных ионов буферных смесей мало зависит от разбавления.
2. Добавление к буферным смесям небольших количеств сильной кислоты или сильного основания очень мало изменяет концентрации в них ионов водорода (в пределах буферной емкости раствора).
3. Величина буферной емкости зависит от концентрации компонентов, буферной смеси и от отношения между этими концентрациями. С увеличением концентрации компонентов буферной смеси увеличивается ее буферная емкость.

Буферные смеси имеют большое значение для живых организмов, поддерживая постоянство рН в крови и тканях. Буферной смесью крови является карбонатная смесь, состоящая из NaHCO_3 и CO_2 , а также фосфатные смеси, состоящие из первичного кислого фосфата и вторичной кислой соли этой же кислоты $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$, белковые буферные смеси - гемоглобин, альбумины, глобулины и другие белки. Эти буферные системы постоянно предупреждают организм от ацидоза (кислотности) и алкалоза (щелочности).

рН крови - слабощелочная.



С явлениями буферности связано плодородие почв. Зная рН почвенного раствора, можно регулировать их буферность, внося те или иные удобрения.

Данные об оптимуме рН для развития болезнетворности микробов следует учитывать при разработке мер борьбы с различными болезнями человека и животных.

Буферные растворы широко применяются при гистохимических, биохимических исследованиях. Их применяют в бактериологии, вирусологии и биотехнологии (для получения казеиновых белков, аминокислот, антибиотиков, витаминов, ферментов).

Химическая кинетика

Учение о скоростях химических реакций **называется химической кинетикой**. Под скоростью реакции понимают изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

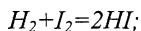
От скорости реакции зависит производительность заводской аппаратуры, количества вырабатываемой продукции, течение биологических процессов, характер и эффективность действия лекарственных веществ на организм и т.д.

В химической кинетике принято различать реакции по их молекулярности. Молекулярность реакции определяется числом молекул, участвующих в единичном акте химического взаимодействия. Различают:

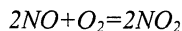
1) мономолекулярные реакции - реакции разложения молекул; например:



2) бимолекулярные реакции - реакции, в которых **взаимодействие** осуществляется при соприкосновении двух молекул, например:



3) тримолекулярные реакции, осуществляются при **одновременном соприкосновении** трех молекул. Например:



Скорость химических реакций зависит:

- 1) от природы реагирующих веществ (так, взрывчатые вещества разлагаются за тысячные доли секунды);
- 2) от типа химических связей (у веществ с ионным типом связи быстрее протекают реакции, с ковалентной связью - медленнее);
- 3) от агрегатного состояния веществ (в парообразных и газообразных веществах реакция протекает быстрее, чем в жидкостях и твердых веществах, при этом измельчение веществ сильно влияет на скорость химических реакций).

Согласно закону действия масс - скорость химической реакции в каждый момент времени прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ в тот же момент.

С повышением температуры на 10° скорость химической реакции возрастает в 2-3 раза.

Катализаторы - вещества, ускоряющие и замедляющие скорость химических реакций. Важным свойством катализаторов является специфичность их действия.

Различают:

- 1) положительный катализ - характеризуется увеличением скорости реакции;
- 2) отрицательный катализ - при этом катализатор замедляет реакцию (пример замедления скорости реакции разложения перекиси водорода) в присутствии незначительного количества серной кислоты;
- 3) автокатализ - когда вначале реакция идет с небольшой скоростью, а затем постепенно ускоряется.

Различают два вида катализа: гомогенный и гетерогенный.

Катализ называется *гомогенным*, если реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе, например, в жидкой или газообразной. Когда реагирующие вещества находятся в одной фазе, а катализатор — в другой, катализ называется *гетерогенным*. В гетерогенных каталитических реакциях существует поверхность раздела между катализатором, составляющим одну фазу (например, твердую), и реагирующими веществами, составляющими другую фазу (газообразную или жидкую). Изменение скорости реакций в этих случаях связано с адсорбцией молекул реагирующих веществ на поверхности катализатора.

В жизнедеятельности животных и растений большое значение имеет ферментативный катализ, так называемые ферменты (особенно в гранулах эозинофилов и других клетках в лизосомах – это один из органоидов клеток), обеспечивают необходимую скорость химических реакций в клетках организмов.

Специфичность действия катализаторов особенно сильно выражена у ферментов. Гидролитическое разложение углеводов происходит при участии определенных ферментов, не влияющих на разложение белков и жиров.

По химическому составу все ферменты являются белками, но некоторые из них содержат небелковую часть и называются коферментами.

Механизм действия ферментов, как и неорганических катализаторов, состоит в снижении энергии активации реакции.

Ферменты, играющие важную роль в жизнедеятельности организмов, получили в настоящее время широкое техническое применение в сельском хозяйстве и в промышленности, перерабатывающей растительное сырье, медицине и ветеринарии.

Характеристика коллоидных систем

Предмет коллоидной химии и ее значение

В практической деятельности, мы редко встречаемся с чистыми веществами, состоящими из одного компонента. Природные воды, большинство минералов, физиологические жидкости (клеточный сок растений, молоко, кровь и др.) содержат несколько компонентов. Например, природные воды содержат различные вещества как в виде мельчайших частиц (молекул, ионов), так и в виде более грубых частиц, находящихся во взвешенном состоянии (муть).

Системы, содержащие одно или несколько веществ в виде частиц, распределенных в той или иной среде, называются дисперсными системами (от латинского *dispersus* - рассеянный).

Коллоидная (от греческого *kolla* - клей, *eidos* - вид) химия изучает физико-химические свойства гетерогенных высокодисперсных систем и высокомолекулярных соединений.

Предметом изучения современной коллоидной химии, кроме коллоидных растворов, являются системы более низкой дисперсности - суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли, ВМС, растворы поверхностно-активных (ПАВ) веществ.

Дисперсные системы и их классификация

Объектом изучения коллоидной химии являются дисперсные системы. По своей природе - это гетерогенные (неоднородные) физико-химические системы. Каждая система состоит из двух и более фаз. Одна из них обычно преобладает по своей массе и называется дисперсной средой. Вторая фаза (их несколько фаз) в дисперсионной среде находится в диспергированном (раздробленном) состоянии в виде мелких частиц (кристалликов, нитей, пленок, пластинок, капель, пузырьков), называется дисперсной фазой.

Итак, если разбавленное вещество равномерно распределено в сплошной массе другого, то получается так называемая дисперсная система.

Раздробленное вещество называется дисперсной фазой, а среда, в которой эта фаза распределена, — дисперсионной средой.

В основу классификации дисперсных систем положены следующие признаки:

- 1) степень дисперсионности, т.е. разные частицы дисперсной фазы;
- 2) агрегатное состояние фаз;
- 3) интенсивность взаимодействия частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой.

Для коллоидных систем характерной особенностью является наличие запаса свободной поверхностной энергии. Одно из таких свойств - высокая адсорбционная способность коллоидов, играющая важную роль во многих процессах, происходящих в живом организме и почве.

Поэтому все дисперсные системы можно условно по величине частиц дисперсной фазы и степени дисперсности разделить на следующие группы.

1) *Грубодисперсные системы*. Размеры частиц дисперсной фазы 10^{-3} - 10^{-5} мкм. Сюда относятся суспензии и эмульсии. Суспензии (взвеси) - системы, состоящие из раздробленного твердого вещества и жидкости, в которой более и менее равномерно распределена дисперсная фаза. Пример: глина в воде. Эмульсии — системы, состоящие из двух жидкостей, из которых одна диспергирована в другой. Пример: капли масла в воде. Они не проходят через тонкие бумажные фильтры, сравнительно быстро оседают или всплывают, диализируют и не диффундируют, видимы в обычный микроскоп.

2) *Коллоидно-дисперсные системы*. Размеры частиц колеблются в пределах 10^{-1} – 10^{-3} мкм. Такие частицы не задерживаются порами бумажного фильтра, не в состоянии проходить через пористые перегородки из бычьего пузыря, заметно не оседают, не диализируют и очень слабо диффундируют, невидимы в обычный микроскоп, но хорошо видны при помощи ультрамикроскопа. Коллоидно - дисперсные системы являются основным объектом изучения коллоидной химии.

3) *Истинные растворы (молекулярно-ионно-дисперсные системы)*. Размер частиц меньше 10^{-7} мкм. К ним относятся растворы солей, кислот, оснований и др. Они проходят через все фильтры, не оседают, хорошо диализируют, диффундируют, невидимы в ультрамикроскоп.

Таблица

Дисперсная среда	Дисперсная среда	Пример
твердое	твердое	(Т=Т) соль, рубин, черный алмаз
твердое	жидкое	(Т+Ж) золи (металлов) золота, серебра, золи сернистого мышьяка, глина в воде
твердое	газ	(Т+Г) дым, аэрозоли
жидкое	твердое	(Ж+Т) гели, студни, гель гидроокиси железа
жидкое	газ	(Ж+Г) туман
газ	твердое	(Г+Т) жемчуг
газ	жидкое	(Г+Ж) взбитые сливки, пены

(Т+Ж) – гидрофобные системы, суспензоиды; (Ж+Ж) – гидрофильные системы, эмульсоиды; (Ж+Т) – студни; (Ж+Г), (Г+Г) – аэрозоли.

Наиболее общая классификация дисперсных систем основана на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды. Три агрегатных состояния (твердое, жидкое, газообразное) составляют девять типов дисперсных систем.

В зависимости от физического состояния коллоидные растворы получили следующие названия. Так, все жидкие коллоидные растворы называются золи. Все твердые коллоиды называются гели.

Если дисперсной средой являются:

Вода - называется гидрозоль

Спирт ————— алкозоль

Эфир ————— этерозоль

Бензол ————— бензозоль

Соответственно:

Вода - называется гидрогель

Спирт ————— алкоголь

Эфир ————— этерогель

Бензол ————— бензогель

Если дисперсной средой является **воздух, газ**, то **коллоидная система** называется аэрозоль, аэрогель.

По интенсивности взаимодействия между фазами (частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой) дисперсные системы делятся на лиофильные и лиофобные.

Леофильные (от греческих лео - растворяю и филое - люблю) системы с одной средой называются гидрофильными (от греческих гидро - вода и филое - люблю). Эти вещества обладают резко выраженной растворимостью по отношению к определенным жидкостям. Частицы дисперсной фазы интенсивно взаимодействуют с молекулами окружающей их среды, после выпадения в осадок могут быть приведены в раствор при добавлении растворителя. Термин «лиофильные» раньше употреблялся как название высокомолекулярных соединений. В настоящее время его применяют и для определения микрогетерогенных коллоидно-дисперсных систем. Удельная свободная поверхностная энергия (или поверхностное натяжение) у таких систем на межфазовой границе очень мала. Они образуются при наличии среды и дисперсной фазы самопроизвольно и имеют высокую дисперсность. Условием существования леофильных систем является наличие стабилизаторов - веществ, которые адсорбируются на поверхности раздела и образуют защитные силы, препятствуя тем самым сближению частиц дисперсной фазы. Типичные леофильные системы устойчивы и характеризуются самопроизвольным диспергированием.

В леофобных дисперсных системах частица дисперсной фазы слабо взаимодействует с окружающей средой. Вследствие избытка поверхностной

энергии они термодинамически неустойчивы - сохраняют тенденцию к распаду. При распаде происходит укрупнение частиц дисперсной фазы, и после выпадения в осадок такие системы не переводятся в раствор при добавлении растворителя. Леофобные системы, в которых средой является вода, называются гидрофобными системами (от греческих гидро - вода, фобис - страх).

Отсюда, в леофобных растворах частицы дисперсной фазы не активны по отношению к дисперсной среде. Их частицы представляют собой не отдельные молекулы, а агрегаты молекул и называются мицелл. Поскольку в леофобной коллоидной системе существует непрочная связь между дисперсной фазой, дисперсионной средой, возникает поверхность раздела между отдельной частицей и окружающей средой, что дает возможность считать их микрогетерогенными системами.

К собственно коллоидным растворам относятся микрогетерогенные системы; характерными их особенностями являются: а) поверхность раздела; б) не самопроизвольное получение, требуются затраты внешней энергии; в) микрогетерогенные системы малоустойчивы.

Высокомолекулярные соединения получаются самопроизвольно, как обычные растворы. Но они имеют сходство с коллоидными растворами, а именно - не проникают через полупроницаемую мембрану, медленно диффундируют, набухают, высокая вязкость, цепное строение молекул, при высоких температурах становятся вязкими, затем переходят в студень. Растворы их гомогенны, устойчивы.

В коллоидных системах также различают:

1) Необратимые коллоидные системы. При этом **растворенное коллоидное вещество** после коагуляции не способно переходить в золь.

2) Обратимые коллоидные системы — те коллоиды, которые после коагуляции вновь переходят в золь (высокомолекулярные обладают такими свойствами).

Дисперсные системы широко распространены в природе - это горные породы, почвы, дым, туман, облака, атмосферные осадки, ткани живых организмов, строительные растворы, синтетический и природный каучуки, моющие средства, пищевые продукты и др.

Белки - основа существования живой материи, в клетках живых организмов находятся в виде коллоидных дисперсных систем. Каждая живая клетка представляет собой сложнейшую дисперсную систему, в которой самые различные вещества, минеральные (кислоты, основания, соли) и органические белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, ди- и моносахариды, липиды, витамины, гормоны) с неодинаковой степенью дисперсности формируют цитоплазму, органоиды и включения. Коллоидные растворы широко распространены в природе, применяются в повседневной жизни, с их наличием связано существование иной материи. Многие лекарственные вещества в медицине и ветеринарии применяют в виде коллоидных растворов.

Методы получения коллоидных растворов

Коллоидные растворы занимают по дисперсности промежуточное положение между истинными растворами (молекулярно- и ионно-дисперсными системами) и грубодисперсными системами. Поэтому они могут быть получены либо путем ассоциации (конденсации) молекул и ионов истинных растворов, либо раздроблением частиц грубодисперсных систем. Методы получения видных растворов представлены двумя группами: методы конденсации и дисперсионные методы.

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов

Броуновское движение, диффузия, флуктуация, вязкость в коллоидных системах

Коллоидные растворы обладают рядом свойств, которые отличают их от истинных растворов и грубодисперсных систем. К таким свойствам следует

отнести молекулярно-кинетические свойства, зависящие от величины, формы и интенсивности движения коллоидных частиц.

Броуновское движение - непрерывное хаотическое движение частиц, взвешенных в жидкой или газовой среде, вызываемое тепловыми движениями молекул окружающей среды. Открыто английским ботаником Р. Броуном в 1827г. при микроскопическом исследовании частиц цветочной пыльцы, небольших растительных клеток и других частиц в воде. В дальнейшем оно установлено для многих веществ, находящихся во взвешенном состоянии в жидкостях или газах. Броуновское движение зависит от размеров частиц, температуры и вязкости среды.

Броуновское движение есть результат ударов, испытываемых частицами стороны движущихся молекул растворителя. Число ударов о частицу с разных сторон в единицу времени неодинаково. Поэтому равнодействующая сила отдельных ударов не равна нулю и направлена в ту сторону, куда отклоняется частица. В следующий момент соотношение ударяющихся с разных сторон молекул меняется, равнодействующая сила принимает новое направление, вследствие чего изменяется и направление движения коллоидной частицы.

Благодаря броуновскому движению в коллоидных системах отсутствует седиментация, свойственная грубодисперсным системам. Это дало основу называть коллоидные системы седиментационно, иначе кинетически устойчивыми системами, тогда как грубодисперсные системы седиментации (кинетически) неустойчивы.

Диффузия. Поскольку частицы коллоидных растворов находятся в непрерывном хаотическом движении, они постоянно передвигаются от места большей концентрации к местам с меньшей концентрацией, т.е. им присуще свойство диффузии. Диффузия - самопроизвольный процесс выравнивания концентрации коллоидных частиц по всему объему раствора за 1 броуновского движения. В связи со значительными размерами коллоидных частиц в сравнении с частицами истинных растворов низкомолекулярных соединений

скорость их диффузии во много раз меньше скорости диффузии молекул истинных растворов.

Количество вещества, диффундирующего в 1 секунду через поперечное сечение 1 м^2 при градиенте концентрации равном единице, называется коэффициентом диффузии.

Флуктуация (от лат. fluctuacio - колебание) - случайное отклонение какого-либо параметра, плотности или концентрации от среднего равновесия (значения в микрообъемах системы (в данном случае - коллоидного раствора)).

Флуктуациям подвержены не только физические величины (плотность, концентрация), но и такие параметры, как биологические (рост, развитие, продолжительность жизни), демографические (прирост населения, смертность, социально-экономическое развитие и др.).

Флуктуация представляет собой явление, обратное диффузии. Если диффузия, как любой самопроизвольный процесс, протекает в соответствии со вторым началом термодинамики необратимо, то это начало носит статистический характер и применимо к отдельным коллоидным частичкам или их небольшому числу.

Вязкость - или внутреннее трение раствора, это сопротивление, которое возникает в текучих телах при передвижении в них одного слоя относительно другого слоя. Величина, обратная вязкости, называется **текучестью**. Отсюда вязкость можно определить по скорости передвижения (по текучести) жидкости в капиллярной трубке.

Разбавленные растворы (концентрация около 1%) имеют вязкость, превышающую в 18-20 раз вязкость чистого растворителя. Вязкость растворов МС в среднем превышает вязкость растворителей на 13-15 порядков.

Вязкость растворов ВМС зависит от природы растворителя и от температуры. Добавление к раствору ВМС противоположно заряженных ионов повышает его вязкость. Вязкость растворов ВМС возрастает с увеличением давления, так как происходит ориентация частиц параллельно потоку и

разрушаются глобулярные образования макромолекул. Такие структуры разрушаются при повышении температуры, встряхивании и перемешивании.

***Осмотическое давление, мембранное равновесие,
седиментация, седиментационное равновесие***

Коллоидные растворы подобно молекулярным растворам проявляют осмотическое давление, обусловленное движением коллоидных частиц. Величина осмотического давления по Вант-Гоффу определяется уравнением:

$$P = CKT,$$

где C - молярная концентрация.

Молярная концентрация определяется по формуле:

$$C = n/N_A,$$

где n - частичная концентрация; N_A - число **Авогадро**.

$$P = \frac{n}{N_A} RT.$$

Таким образом, осмотическое давление пропорционально количеству коллоидных частиц в единице объема, газовой постоянной и абсолютной температуре. С увеличением размера коллоидных частиц осмотическое давление раствора уменьшается, с уменьшением – возрастает, так как частицы по своей величине приближаются к молекулам или ионам истинных растворов, осмотическое давление которых намного выше.

Это значит, что даже самое небольшое изменение в размере частиц дисперсных систем должно повлечь за собой значительные изменения в осмотическом давлении.

Мембранное равновесие

Коллоидные системы, как правило, содержат в том или ином количестве примеси низкомолекулярных электролитов. Между коллоидными частицами и ионами складываются определенные взаимоотношения, которые следует учитывать при изучении биохимических и физиологических процессов в живом

организме. Особого внимания заслуживают такие взаимоотношения, когда по одну сторону полупроницаемой мембраны размещаются соединения коллоидных частиц с ионом низкомолекулярного электролита, по другую — сам электролит. В этих условиях коллоидные частицы не проникают через поры полупроницаемой мембраны, а ионы низкомолекулярных электролитов циркулируют по обе стороны такой перегородки.

Вследствие различия в концентрации ионов СГ по обе стороны полупроницаемой мембраны возникает скачок потенциала, который называется мембранным потенциалом. Это явление позволяет понять механизм осмотического давления коллоидных растворов, набухания гелей, отрицательную адсорбции ионов и т.д.

Итак, мембранное равновесие - это такое состояние, когда по одну сторону мембраны находится коллоидный раствор с заключенными в ней примесями, а по другую - растворитель, содержащий только электролиты, то есть по обе стороны мембраны устанавливается равновесие.

Таким образом, мембранное равновесие характеризуется следующими особенностями: 1) электролит распределяется обычно неравномерно по обе стороны мембраны, причем, концентрация электролита меньше там, где находятся недиализуемые ионы; 2) общее число диализуемых ионов больше всего там, где находятся недиализуемые ионы.

Отсюда, чем выше концентрация коллоидного раствора, тем сильнее он влияет на неравномерность такого распределения ионов истинного электролита. При высоких концентрациях истинного электролита это влияние незначительно.

Мембранное равновесие используется для очистки антибиотиков, многих лекарственных препаратов, разделения аминокислот, очистки крови, обработки крови ионно-обменными смолами для предохранения от свертывания и т.д.

Мембранное равновесие нарушается при патологии, при развитии очага воспаления.

Седиментация. Процесс оседания коллоидных частиц в растворе под действием силы тяжести называется седиментацией. В коллоидных растворах седиментация наступает лишь при укрупнении частиц в результате перекристаллизации или их коагуляции.

Все коллоидные частицы независимо от размера за достаточный промежуток времени осядут на дно сосуда. На самом деле это не так, ибо процессу седиментации, приводящему к концентрированию частиц на дне сосуда, противодействует другой процесс - диффузия частиц, который приводит к равномерному распределению коллоидных частиц по всему объему раствора. Процесс диффузии, осуществляемый под влиянием броуновского движения, проявляется тем сильнее, чем меньше радиус коллоидной частицы.

Оптические свойства коллоидных растворов

Оптические свойства обусловлены взаимодействием лучей света с частицами коллоидных систем.

Луч света, встречающий на пути частиц дисперсной фазы, ведет себя различно в зависимости от того, каково соотношение между длиной волны и размерами частиц. Если размеры частиц больше длины световой волны, то свет отражается от поверхности частиц под определенным углом. Это явление наблюдается, в частности, в таких грубодисперсных системах, как суспензия.

Если размеры частиц меньше длины световой волны, то свет не отражается, а рассеивается. В основе светорассеяния лежит явление дифракции - колебание коллоидных частиц лучами света. Рассеянный свет распространяется от данной частицы во всех направлениях, в то время как отраженный свет распространяется в одном направлении, определенным углом падения.

Итак, если в темноте при помощи линзы направить пучок светового луча в совершенно прозрачный коллоидный раствор, находящийся в плоскопараллельном сосуде, то он становится видимым в этом растворе, если рассматривать его сбоку на темном фоне.

Причиной этого явления служит рассеяние света коллоидными частицами, впервые это явление описал М.В. Ломоносов, а более детально исследовал М. Фарадей (1857) при изучении полученного им коллоидного раствора золота и его ученик Тиндаль (1869) при изучении природы тумана. Светящийся в жидкости конус называют конусом Фарадея-Тиндаля, а само явление - *эффектом Фарадея-Тиндаля*; оно называется также рассеянием света коллоидными частицами.

Если бы в воздухе не было пыли, то путь луча вообще не был бы виден. Чистый воздух оптически пуст. Оптически пустой средой является чистая вода истинный водный раствор, так как световой луч, проходя через воду или истинный раствор, не дает светящегося конуса.

Светящийся эффект легко наблюдать в темной комнате, где световые полосы можно видеть в том случае, если воздушная среда содержит коллоидные частицы дыма. Грубодисперсные частицы пыли будут выделяться в виде отдельных ярко освещенных блесков вследствие отражения ими световых волн.

Рассеяние света частицами было изучено Рэлеем, и выведен закон, согласно которому интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна числу частиц, квадрату их объема и обратно пропорциональна четвертой степени длины волны падающего света.

Математически закон Рэлея выражается формулой:

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

где I - интенсивность рассеянного света; I_0 - интенсивность падающего света; K - константа, зависящая от разности показателей преломления

дисперсной фазы и дисперсионной среды; n - число частиц в единице объема, т.е. частичная концентрация золя; V - объем частицы дисперсной фазы; λ - длина волны падающего света.

Из формулы Рэлея вытекает ряд выводов:

1. Интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна частичной концентрации золя. На этом основано определение концентрации коллоида растворов в специальных приборах.

2. Интенсивность светорассеяния при прочих равных условиях пропорциональна квадрату объема частиц. Это значит, что истинные растворы, содержащие частицы малого объема, проявляют весьма слабый эффект светорассеяния. Максимум интенсивности рассеянного света наблюдается в коллоидно-дисперсных системах.

3. Интенсивность светорассеяния обратно пропорциональна четвертой степени длины волны падающего света. Это значит, что лучи с малой длиной волны рассеиваются значительно интенсивнее длинноволновых лучей. Бесцветные коллоидные растворы при боковом освещении обнаруживают голубоватую окраску именно потому, что они рассеивают преимущественно лучи с малой длиной волны (голубой - длина волны λ 460 нм, синий – 470 нм), тогда как длинноволновые лучи (красный - длина волны 640 нм, желтый - 580 нм) проходят через раствор, почти не рассеиваясь. Цвет этих лучей мы обнаруживаем, рассматривая коллоидную систему в проходящем свете, где проявляется красноватая (иногда с оттенком желтого цвета) окраска. Этим объясняются такие знакомые всем явления природы, как голубой цвет неба днем. Объясняется рассеивание коротких волн солнечного света частицами атмосферы Земли. Красный и оранжевый цвет неба утром или вечером объясняется тем, что при восходе и заходе Солнца наблюдается в основном свет, прошедший через атмосферу. Теория светорассеивания легла в основу изготовления ламп маскировки и сигнализации. Закон Рэлея явился основой для конструкции и пользования ряда приборов (нефелометры, колориметры и т.д.).

Опалесценция (от греч. opallios - опал и escent - слабое действие) - явление рассеивания света коллоидными частицами и растворами ВМС, обусловленное дифракцией световых лучей в растворах. Опалесценция - причина мутности лиофильных коллоидных растворов и растворов ВМС при их освещении, а также неодинаковой окраски одной и той же окрашенной коллоидной системы в проходящем и отраженном свете.

Итак, различие окраски при рассматривании растворов в проходящем и отраженном свете, обусловленное светорассеянием, получило название опалесценции.

Опалесценция характерна только для коллоидных растворов. Истинные растворы содержат растворенные вещества в виде отдельных молекул или ионов. Их размеры небольшие (до 1 нм) и они не могут задерживать или рассеивать лучи видимой части спектра. Грубодисперсные системы (суспензии и эмульсии) содержат большие частицы дисперсной фазы (свыше 100 нм), которые не отражают лучи света. В таких системах наблюдается мутность при положении к источнику света и к наблюдателю - в проходящем и отраженном свете.

Явление опалесценции дает возможность определить качество коллоидных систем, и количественных оптических методах их исследования, для определения концентрации золь и размеров коллоидных частиц. Для этих исследований сконструированы специальные оптические приборы: ультрамикроскоп, нефелометр, электронный микроскоп.

Знания об оптических свойствах коллоидных систем используются в астрофизике, метеорологии, оптике моря, космической биологии, так как космическая пыль, туманы, облака, взвеси в морской и речной водах являются микрогетерогенными системами.

Электрокинетические свойства коллоидных систем

Строение коллоидной частицы

Наличие электрического заряда у дисперсных частиц впервые доказал профессор Московского университета Ф.Ф. Рейсе (1807).

Электрокинетические свойства коллоидных растворов обусловлены наличием в их частичках двойного электрического слоя. Это и определяет поведение коллоидных частичек в различных условиях их существования. Отдельная коллоидная частичка называется *мицеллой* (от новолатинского *micella* - крошка, крупинка).

Коллоидная частичка - это агрегат молекул, атомов или ионов, окруженный двойным электрическим слоем. Агрегат вместе с двойным электрическим слоем называется мицеллой.

Внутреннюю часть мицеллы составляет агрегат молекул AgI , на поверхности которого расположены ионы I^- , являющиеся потенциал-определяющими ионами. Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляет ядро мицеллы.

Ядро мицеллы. Ядро окружено противоионами в таком количестве, при котором устанавливается компенсация зарядов и электронейтральность мицеллы. Часть этих ионов, расположенная у поверхности ядра, составляет адсорбционный слой.

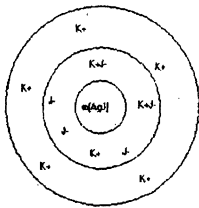
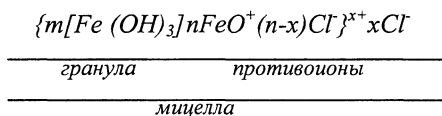


Схема строения мицеллы золя AgI

Ядро мицеллы вместе с ионами адсорбционного слоя составляет гранулу. Гранула, в отличие от мицеллы, несет электрический заряд. Окружающую гранулу противоионы составляют диффузную часть двойного электрического слоя. Суммарный заряд противоионов численно равен заряду гранул, но противоположен ему по знаку.

Строение гранулы золя $Fe(OH)_3$. Агрегат мицеллы состоит из m молей $Fe(OH)_3$. На поверхности агрегата расположены потенциалопределяющие ионы FeO^+ , образовавшиеся в результате диссоциации ферриоксихлорида $FeOCl$, играющего роль стабилизатора. Части противоионов Cl^- расположены в непосредственной близости от потенциалопределяющих ионов FeO^+ , в адсорбционном слое. Остальные ионы Cl^- образуют внешнюю, диффузную часть двойного слоя. Состав мицеллы золя гидроокиси железа изображают формулой:



Из формулы видно, что гранула несет положительный заряд, т.е. гидроокись железа является положительным золем.

В гетерогенных дисперсных системах на границе раздела между фазами обычно возникает электрический потенциал. Возникновение его идет двумя путями.

Первый путь возникновения потенциала связан с адсорбцией потенциалопределяющих ионов. Возникновение потенциала этим путем происходит в том случае, когда в дисперсионной среде содержатся ионы, входящие в состав частиц твердой фазы.

Второй путь возникновения потенциала заключается в том, что поверхностные молекулы частиц твердой фазы диссоциируют в данной жидкой среде на ионы; один из ионов переходит в дисперсную среду, а на поверхности частицы остается ион противоположного знака.

Таким образом, адсорбция потенциалопределяющих ионов, а также диссоциация поверхностных молекул частиц твердой фазы приводят к образованию двойного электрического слоя на границе раздела между фазами.

Изоэлектрическое состояние и изоэлектрическая точка коллоидных систем

Изоэлектрическое состояние коллоидной системы - такое состояние, когда ее дзета-потенциал равен нулю, т.е. коллоидная частица (гранула) становится нейтральной. При этом система не реагирует на электрический ток: скорость электрофореза равна нулю. Диффузный слой мицеллы сжат, и он не выходит за пределы адсорбционного слоя.

Изоэлектрическое состояние достигается путем добавления к золю электролитов или изменением pH, например, в растворах белков.

Заряд гранул определяется тем ионом, который в начале реакции был в избытке.

Движение частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля по направлению к противоположно заряженному электроду называется электрофорезом. Движение дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля по направлению к электроду, заряженному одноименно с поверхностью твердой фазы, называется электроосмосом.

Под действием электрического поля двойной слой разрывается: ядро вместе с адсорбционным слоем ионов, т.е. гранула движется к одному электроду, а на противоионы диффузного слоя - к другому.

Электрофорез применяется для осаждения золь, эмульсий и суспензий красок на металлических поверхностях при покраске; в физиотерапии для введения под кожу или слизистые оболочки больным лекарств (ионофорез); в клинической практике для диагностики многих заболеваний человека и животных.

Факторы устойчивости коллоидных систем

Частицы дисперсной системы, с одной стороны, испытывают действие земного притяжения, с другой стороны, они подвержены диффузии, стремящейся выровнять концентрацию во всех точках системы. Когда между этими двумя силами наступает равновесие, частицы дисперсной фазы определенным образом распределяются относительно поверхности Земли.

Различают два вида устойчивости дисперсных систем: кинетическую и агрегатную. Кинетическая устойчивость и седиментационная устойчивость. Седиментация есть оседание частиц под действием силы тяжести. Коллоидные растворы седиментационно устойчивы. Седиментационная устойчивость коллоидных растворов связана со способностью их мицелл к броуновскому движению. Грубодисперсные системы седиментационно неустойчивы, поскольку для их частичек дисперсной фазы свойственно броуновское движение.

Наблюдающийся в коллоидных системах процесс соединения частиц дисперсной фазы в агрегаты называется коагуляцией.

Коагуляция (от лат. coagulatio - свертывание, сгущение) - слипание частиц коллоидной системы при их столкновениях в результате броуновского движения, перемешивания во внешнем силовом (чаще электрическом) поле. Возникают скопления частиц дисперсной фазы различной формы и строения (агрегаты), которые в виде хлопьев выпадают в осадок или всплывают на поверхность раствора.

Коагуляцию следует отличать от *коацервации* и *коалесценции*. *Коацервация* (от лат. coacervacio - накопление) - возникновение в дисперсной системе новой фазы, например образование в коллоидной системе капель, обогащенных растворенным веществом. *Коалесценция* (от лат. coalesco - срастаюсь, соединяюсь) - слипание капель в жидкости или пузырьков в газе при тесном соприкосновении. Примером может служить конденсация паров воды и дождевые капли.

Устойчивость коллоидных систем зависит от силы, действующей между коллоидными частицами. Как известно, на близко расположенные коллоидные частицы влияют молекулярные ван-дер-ваальсовы силы, которые вызывают притяжение частиц друг к другу. С другой стороны, если частицы несут одноименный заряд, то между частицами действуют электрические силы, обуславливающие их отталкивание. Взаимодействие этих сил и может объяснить устойчивость или коагуляцию коллоидной системы.

Скорость коагуляции измеряется числом частиц дисперсной фазы, слипающихся за единицу времени в единице объема.

Скорость коагуляции зависит от: 1) радиуса действия сил притяжения (увеличение радиуса действия коллоидной частицы улучшает слипание и тем самым способствует процессу коагуляции); 2) скорость броуновского движения (отсюда же вытекает ускоряющее действие повышения температуры на коагуляцию); 3) концентрация коллоидного раствора (чем больше частиц в единице объема, тем больше вероятности их встреч, приводящих к слипанию); 4) концентрация электролита, когда концентрация электролита-коагуляра достигает порога коагуляции, скорость коагуляции быстро возрастает.

Коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду потенциалопределяющих ионов мицеллы, причем его коагулирующая способность выражается тем сильнее, чем

выше заряд. Наименьшая концентрация электролита, вызывающая коагуляцию за определенный промежуток времени, называется порогом коагуляции.

Перезарядка зольей. При добавлении к некоторым зольям избытка с многозарядными ионами вначале может произойти коагуляция, потом перезарядка коллоидных частиц, а затем снова коагуляция и т.д.

Коагуляция белков

Нарушение устойчивости, свойственное только некоторым белковым веществам, представляет собой денатурацию, под которой понимают необратимое изменение свойств белка, происходящее при воздействии на него различных агентов: нагревания, действия спирта, лучистой энергии и т.д.

В большинстве случаев денатурация связана с резким уменьшением растворимости белка в воде. Из различных видов денатурации лучше всего изучена тепловая денатурация. Так, например, прозрачный водный раствор яичного белка (альбумина) при сильном нагревании превращается в твердую, нерастворимую в воде массу. Процесс тепловой денатурации необратим. Белки при нагревании свертываются и превращаются в гель. Для разных белков температура их коагуляции неодинакова. Одни белки коагулируют при 50-55°, другие могут выдержать непродолжительное кипение.

Механизм температурной коагуляции белков связан с перестройкой структуры макромолекул белка, в частности, коллоидные частицы белка под влиянием высокой температуры из гидрофильных становятся гидрофобными. Происходит глубокое и необратимое изменение вторичной и третичной структуры молекул белка — она выворачивается как бы «наизнанку».

Скорость температурной коагуляции белков зависит от присутствия в растворе ионов солей и водородных ионов. Быстрее и полно осаждаются белки

при таком pH, когда коллоидные частицы белков теряют электрический заряд, становятся неустойчивыми в растворе в изоэлектрической точке.

Высаливание и пептизация белков

Добавляя электролит к раствору высокомолекулярного соединения, можно вызвать отделение растворенного вещества от растворителя с последующим выпадением его в осадок.

Выпадение в осадок высокомолекулярных соединений под действием концентрированных растворов электролитов получило название высаливание. Механизм высаливания сводится к уменьшению растворимости высокополимера в концентрированных растворах электролитов. Вводимые в раствор ионы электролита связывают молекулы растворителя, относительное содержание несвязанных его молекул уменьшается, в связи с чем уменьшается и растворимость полимера.

Высаливающее действие различных электролитов по отношению к одному и тому же веществу не одинаково. Разница в высаливающем действии сильнее выражена у анионов, чем у катионов. В качестве примера рассмотрим высаливающее действие натриевых солей кислот по отношению к щелочному раствору яичного белка.



0,58	0,80	1,69	3,62	5,42
------	------	------	------	------

Осадки белков (гель), полученные высаливанием, могут быть вновь растворены после уменьшения концентрации солей диализом или разбавлением водой. Высаливание белков является обратимым процессом.

Преобразование коагеля в золь называется **пептизацией**.

Пептизация - явление, обратное коагуляции.

Коллоидная защита

Устойчивость ВМС к действию электролитов используется для коллоидной защиты. Коллоидная защита представляет собой повышение устойчивости лиофобных золей и грубодисперсных систем по отношению к электролитам. Она достигается путем добавления к таким системам ВМС и, прежде всего, белков. Молекулы последних адсорбируются на поверхности мицелл золей или частиц грубодисперсных систем, сольватируются, сообщая им устойчивость.

Защитными свойствами обладают многие белки (желатин, яичный и вывороточный альбумин, казеин), полисахариды (крахмал, декстрины), анионные мыла в водных системах, смолы, липиды и масла.

Механизм защитного действия заключается в образовании вокруг коллоидной частицы оболочки из высокомолекулярного вещества. Если молекулы имеют в своем составе полярные гидрофильные группы ($-\text{OH}$, $-\text{OONH}_2$, $-\text{NH}_2$ и др.), то образовавшийся ими адсорбционный слой обуславливает гидратацию коллоидных частиц, и значит, повышает устойчивость системы.

Процесс предотвращения коагуляции коллоидных систем носит название стабилизации. Процесс стабилизации гидрофобных коллоидов при помощи гидрофильных коллоидов называется коллоидной защитой.

Для характеристики защитного действия различных высокомолекулярных веществ Зигмонди предложил так называемое «золотое число».

«**Золотым числом**» называют минимальное количество миллиграмм сухого защитного вещества, достаточного для того, чтобы защитить 10г красного золя золота от перемены окраски при добавлении к нему 1мл 1-процентного раствора хлористого натрия. Если вместо золя золота взять другие золи, например, золи серебра, железа, рубина и т.д., то подобным же образом можно получить серебряные, железные, рубиновые и другие защитные числа.

Коллоидной защите принадлежит важная роль в биологии, медицине, ветеринарии. Так, карбонат и фосфат кальция удерживаются в биологических жидкостях в определенных концентрациях благодаря защитному действию на их частицы белковых веществ.

Образование желчных и почечных камней связано с недостаточным защитным действием муцинов и других веществ, синтезируемых слизистыми оболочками желче- и мочевыводящих путей. Патологические отложения некоторых веществ в тканях при подагре связаны с нарушением защитных свойств белков. То же самое наблюдается и при возникновении артеросклерозов, когда на стенках кровеносных сосудов возникают осадки стерина, стеридов и других веществ.

Наличие в молоке жировых шариков определяется наличием белковых оболочек.

Коллоидная защита применяется для получения стойких лекарственных препаратов. Примером могут служить бактерицидные препараты протаргол, колларгол, частички которых представляют собой мицеллы гидрозоля серебра, защищенные белком. Защита коллоидов используется в промышленном катализе для получения стабильных растворов золь благородных металлов, при приготовлении фотографических эмульсий и смазочных средств.

Поверхностные явления и адсорбция. Гели

Поверхностное натяжение растворов

Поверхностные явления возникают на границе раздела фаз гетерогенных систем и во многих случаях оказывают большое влияние на поведение всей системы. Так, на поверхности раздела жидкость - воздух молекулы жидкости, находящиеся в поверхностном слое, испытывают большее притяжение со стороны соседних молекул внутренних слоев жидкости, чем со стороны молекул газа.

Поэтому свойства поверхностных слоев вещества всегда несколько отличаются от свойств его внутренних слоев. В однокомпонентных системах эти особенности обусловлены в основном разной концентрацией вещества в различных фазах и в некоторых случаях более или менее закономерной ориентацией молекул в поверхностном слое. В системах, содержащих более одного компонента, состав поверхностных слоев отличается от состава внутренних частей фаз. Поверхностные явления наблюдаются при трении, сварке, пайке, флотации, моющем действии мыл, разделении смесей, гетерогенном катализе и других процессах.

Проявление поверхностных явлений зависит от природы соединений и величины поверхности, занимаемой веществом.

Поверхностное натяжение - это выражение сил сцепления молекул данного вещества в поверхностном слое раздела фаз. Оно характеризуется величиной работы, которая производится при увеличении поверхности раздела на 1 см^2 . Поверхностное натяжение представляет собой избыток свободной энергии, приходящейся на 1 см^2 поверхности раздела:

$$\sigma = \frac{E}{S},$$

где σ - поверхностное натяжение; E - свободная энергия; S - величина общей поверхности.

Поверхностное натяжение выражается в эрг/см^2 , что идентично дин/см . У жидкостей оно неодинаково, так как зависит от их молярного объема, полярности молекул, способности последних к образованию водородной связи и др.

Уменьшение поверхностной энергии может произойти как за счет уменьшения поверхностного натяжения, так и за счет уменьшения величины поверхности.

Такие системы, как туман или облако, состоящие из большого количества мелких капелек жидкости (в частности, воды), взвешенных в воздухе. Общая поверхность всех капелек жидкости велика, она во много раз больше той поверхности, которой обладала бы жидкость, полученная в результате слияния всех капелек. Поскольку общая поверхность капелек велика, велика и свобода поверхностная энергия данной системы. Этим и объясняется то, что туман и облака - системы неустойчивые: мелкие капельки сливаются при столкновении в более крупные. В природных условиях это проявляется в виде росы или дождя. Укрупнение капель идет самопроизвольно, так как сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии (в связи с уменьшением общей поверхности) и переходом системы в более устойчивое соединение.

Коллоидные системы обладают большой свободной энергией. Так, концентрации золя 0,001% суммарная поверхность раздела в 1 л до десятков квадратных метров.

Системы, обладающие избытком свободной энергии, термодинамически неустойчивы. В них самопроизвольно протекают процессы, понижающие запас энергии. Запас свободной энергии уменьшается вследствие уменьшения количества свободной энергии, которая приходится на единицу поверхности или уменьшения величины поверхности частиц дисперсной фазы. Общая поверхность дисперсной фазы уменьшается в результате коагуляции ее частиц - они слипаются, увеличиваются в размерах, что и приводит к уменьшению свободной энергии дисперсной системы.

Наличие в системе на поверхности раздела фаз свободной энергии обуславливает ряд свойств. К ним, прежде всего, относится *сорбция* (от лат. *sorbeo* - поглощаю) - поглощение газов, паров и растворимых веществ твердыми телами и жидкостями. Поглотитель называют сорбентом, поглощаемое вещество - сорбтивом (сорбантом).

Итак, сгущение растворенного или парообразного вещества (газа) на поверхности твердого тела или жидкости называется сорбцией. Оба процесса - укрупнение частиц и сорбция - протекают самопроизвольно и связаны с явлениями поверхностной энергии и натяжения.

Различают четыре вида сорбции - адсорбцию, абсорбцию, капиллярную конденсацию и хемосорбцию. Процесс, обратный сорбции, называется десорбцией.

Адсорбция и адсорбционная хроматография

Адсорбция (от лат. ad - на, при и sorbeo - поглощаю) - поглощение вещества из газовой или жидкой среды поверхностным слоем твердого тела или жидкости и представляет собой увеличение концентрации вещества на границе раздела фаз. Адсорбция характеризуется большой скоростью и обратимостью. Если концентрация вещества в поверхностном слое больше, чем внутри фазы, адсорбция называется положительной. Когда же концентрация у поверхности меньше, чем в объеме, адсорбция называется отрицательной.

Явление адсорбции используется для осушки газов, очистки органических жидкостей и воды, улавливания вредных отходов производства и ценных продуктов реакции. Адсорбция лежит в основе конструкции противогозов и явления хроматографии.

Если поглощаемое вещество диффундирует вглубь поглотителя и распределяется по объему, то это явление называется **абсорбцией**.

Абсорбция (от лат. absorbeo - поглощаю) - поглощение какого-либо вещества из окружающей среды всей массой поглощающего тела (абсорбента). Абсорбция жидким адсорбентом какого-нибудь компонента из газовой смеси называется *растворением*, из жидкой смеси - *экстракцией*. Абсорбция применяется во многих отраслях промышленности, медицине.

При сорбции паров высокопористыми телами наблюдается *капиллярная конденсация*. Она начинается с адсорбции молекул пара поверхностью пористого сорбента, например, активированного угля. Необходимым условием этого процесса является смачивание жидкостью поверхности адсорбента. Сгущение поглощаемого пара в жидкость в узких порах адсорбента возникает из-за того, что давление насыщенного пара в сильно вогнутом мениском в узком капилляре меньше давления насыщенного пара данной жидкости над плоской ее поверхностью. Причина такого состояния - наличие в адсорбенте свободной энергии. Скорость конденсации примерно равна скорости адсорбции. Она прямо пропорциональна смачиваемости жидкостью капилляров адсорбента и протекает тем быстрее, чем уже диаметр капилляра. Капиллярная конденсация играет важную роль в процессах сушки и удержания влаги почвой, строительными и другими пористыми материалами.

Хемосорбция - это поглощение вещества поверхностью какого-либо тела (хемосорбента) в результате образования химической связи между молекулами вещества и хемосорбента. Примером хемосорбции может служить поглощение натронной известью различных газов.

Из всех видов сорбции наибольшее значение имеет адсорбция. Процесс адсорбции зависит от физической и химической природы адсорбента и адсорбтива, температуры и давления газа, концентрации адсорбтива и др.

Адсорбция может протекать на поверхности раздела между твердым телом и жидкостью, твердым веществом и газом, жидкостью и газом, между двумя жидкостями, имеющими взаимную ограниченную растворимость.

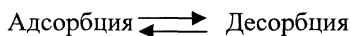
Адсорбция на поверхности раздела твердое тело - газ. Для проведения адсорбции в качестве твердого адсорбента чаще используется активированный уголь, реже - порошки каолина, глинозема, гель кремневой кислоты.

Адсорбция - сложный физико-химический процесс, обусловленный физическими (ван - дер - ваальсовскими) и химическими (валентными) силами.

Так, при адсорбции газов вначале наблюдается химическая адсорбция, когда давление небольшое, затем происходит физическая адсорбция, характерная для адсорбции газов.

Химическая адсорбция происходит на поверхности твердого адсорбента и осуществляется с помощью ненасыщенных химических сил. Химическая адсорбция необратима.

Физическая адсорбция протекает самопроизвольно, и этот процесс является динамическим: наряду с адсорбцией идет обратный процесс - десорбция, которая характеризуется удалением адсорбированных молекул с поверхности адсорбента. Скорость адсорбции с течением времени уменьшается до тех пор, пока обе скорости не становятся одинаковыми, т.е. наступает адсорбционное равновесие:



Различные адсорбенты обладают неодинаковой адсорбционной способностью. Она выражается удельной адсорбцией - количеством молей поглощенного вещества на 1 см^2 поверхности адсорбента:

$$\Gamma = \frac{n_0 - n}{S} = \frac{X}{S},$$

где Γ - удельная адсорбция; n_0 - количество молей газа до адсорбции; n - количество молей газа после адсорбции; X - количество молей адсорбированного газа; S -общая площадь адсорбента.

Процесс адсорбции экзотермичен. С повышением температуры химическая адсорбция возрастает, физическая - уменьшается. При повышении температуры ее величина уменьшается, поскольку возрастает скорость движения молекул

адсорбтива в поверхностном слое адсорбента, разрушается связь между частицами адсорбента и адсорбтива и происходит десорбция.

Процесс адсорбции зависит и от давления. С повышением давления газа и паров увеличивается их адсорбируемость адсорбентами, имеющими пористую поверхность. Повышение давления увеличивает число молекул газа, которые соприкасаются с частичками адсорбента.

Величина адсорбции твердым адсорбентом газов или пара при постоянных температуре и давлении является величиной постоянной. Адсорбция - динамический процесс. Частицы адсорбента на адсорбенте удерживают сотые и тысячные доли секунды, десорбируются и заменяются новыми, устанавливается динамическое равновесие между адсорбированными и свободными частицами адсорбента.

В отличие от твердых адсорбентов поверхность адсорбента-жидкости - гладкая и однородная. Молекулы адсорбтива здесь могут свободно перемещаться, понижая или повышая поверхностное натяжение адсорбирующей жидкости. Все растворимые вещества по их способности адсорбироваться можно разделить на поверхностно-активные и поверхностно-неактивные. Первые способны накапливаться на поверхности адсорбента и понижать его поверхностное натяжение, вторые чаще всего оставляют его неизменным или слегка повышают.

Поверхностно-активные вещества - амфифильные. Их молекулы содержат полярные (гидрофильные) и неполярные (гидрофобные) группы. Асимметричность молекул этих веществ сказывается на их ориентации на поверхности растворителя, которым чаще всего является вода: гидрофильные группы обращены к воде, гидрофобные - к воздуху или менее полярной среде.

К поверхностно-активным веществам относятся соли высших жирных кислот (мыла), сульфокислоты и их соли, амины, спирты и другие органические

соединения. Полярные группы обычно представлены $-\text{OH}^+$, $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_3^+$, SO_3H^+ , неполярные - радикалами. При взаимодействии таких веществ с водой их молекулы погружаются своими гидрофильными группами в ее поверхностный слой, а гидрофобные - размещаются над поверхностью растворителя («торчат»).

Поверхностная активность и адсорбируемость вещества зависят от природы ПАВ. С удлинением радикала растворимость жирных кислот уменьшается: муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная кислоты – растворимые; валериановая кислота – малорастворимая, а капроновая кислота – вообще нерастворима.

При увеличении длины углеводородного радикала в гомологическом ряду жирных кислот на группу $-\text{CH}_2$ способность понижать поверхностное натяжение жидкости и способность адсорбироваться возрастает в 3,2 раза по сравнению с предыдущей жирной кислотой. Эта закономерность получила название правила Траубе-Дюкло. Согласно этому правилу, с увеличением длины цепи углеводородного радикала в арифметической прогрессии поверхности активность данного вещества по сравнению с предыдущим гомологом увеличивается в геометрической прогрессии.

Поверхностно-неактивные вещества хорошо растворимы в воде. К ним относятся многие минеральные (щелочи, кислоты, соли) и органические (низкомолекулярные карбоновые кислоты, аминокислоты) соединения. Они повышают поверхностное натяжение воды, так как их молекулы стремятся с поверхности переместиться вглубь растворителя.

Адсорбция на поверхности раздела твердое тело-жидкость. В ходе адсорбции происходит взаимодействие адсорбента с молекулами среды. Различают молекулярную и ионно-обменную адсорбцию.

При молекулярной адсорбции поглощается неодинаковое количество адсорбтива и растворителя. Степень такого процесса зависит от природы

адсорбента, адсорбтива и растворителя, но в большей степени от концентрации адсорбтива. Удельная адсорбция при этом определяется по формуле:

$$\Gamma = \frac{C_0 - C}{m},$$

где C_0 - концентрация растворенного вещества до адсорбции; C – концентрация данного вещества после адсорбции; m - масса адсорбента.

При адсорбции жидкого вещества твердым адсорбентом выделяется теплота. Она называется теплотой смачивания и определяется количеством джоулей, которое выделяется при адсорбции 1 г твердого адсорбента жидкости.

Ионно-обменная адсорбция - это вид адсорбции, когда адсорбент поглощает из растворов электролитов положительно и отрицательно заряженные ионы, выделяя в раствор взамен поглощенных определенное количество собственных ионов.

Избирательная адсорбция зависит от валентности ионов, их радиуса и степени сольватации. Так, среди неорганических катионов лучше других адсорбируются ионы H^+ , анионы-ионы OH^- . Способность катиона (аниона) вытеснять с поверхности адсорбента ранее поглощенный ион возрастает с увеличением валентности: из катионов (анионов), вытесняющих ранее поглощенный ион, большей силой обладает тот, у которого больше атомная масса.

Иониты применяются для выделения и очистки продуктов органического и неорганического синтеза. С их помощью рафинируется сахар, очищаются соки, выделяются витамины и многие лекарственные препараты. Иониты используются в молочной промышленности для удаления из коровьего молока избытка солей кальция, чтобы оно было пригодно для питания грудных детей.

Хроматография широко применяется в промышленности, биологии, медицине и ветеринарии. Метод имеет преимущества перед другими методами очистки и выделения веществ в чистом виде. Метод прост, удобен, изучаемые вещества не претерпевают химических изменений, поскольку явление адсорбции основано на взаимодействии сил межмолекулярного взаимодействия. Хроматографический анализ можно провести при наличии десятых долей миллиграмма вещества в смеси.

В зависимости от взаимодействия адсорбента и адсорбтива различают адсорбционную, распределительную, ионно-обменную, эксклюзионную и осадочную хроматографии.

Адсорбция - в биологии объясняет стабилизирующие факторы коллоидных систем. Явления адсорбции лежат в основе ферментативного катализа, пристеночного пищеварения, функционирования биологических мембран клеток, защитные реакции организма (например, иммунитет). Адсорбция лежит в основе многих процессов ассимиляции и диссимиляции любого живого организма.

Так, эритроциты являются переносчиками различных аминокислот и других веществ к тканям и клеткам. Число эритроцитов у человека достигает 5 млн в 1 мм³ и их общая поверхность в организме составляет 3200 м².

Студни или гели

Студни или гели (от лат. *gelo* - застываю) – дисперсные системы, имеющие жидкую дисперсионную среду, где частички дисперсной фазы образуют пространственную структуру. В геле коллоидные частицы или макромолекулы, соединяясь между собой, формируют сетчатый каркас, ячейки которого заполнены дисперсионной средой. Студни представляют собой дисперсные системы, полностью или частично потерявшие агрегатную устойчивость, но сохранившие кинетическую. Они обладают некоторыми свойствами твердых тел - сохраняют форму, прочны, пластичны, упруги. Гели широко распространены в

природе. Ими являются многие минералы (агат, опал), каучук, клей, целлулоид, текстильные волокна, желатин, ткани и клетки живых организмов, некоторые продукты питания.

Гели делятся на естественные и искусственные. Примером первых могут служить студни агар-агара, желатина и тканей клеток животных и растений. Примером гелей искусственного происхождения являются синтетические каучуки, нитроцеллюлоза и др.

Гели получают с помощью физических и химических методов. В основе физических методов лежит создание определенных условий (изменение температуры, pH, подбор соответствующего растворителя и др.). Химические методы получения гелей основаны на реакциях полимеризации, конденсации, двойного обмена. Часто студни образуются в результате ферментативных и бактериологических процессов (получение кефира, простокваши, створаживание молока и др.). Их разделяют на две группы - желатинирование и набухание.

Желатинированием (застудневанием, или гелеобразованием) называется превращение легкоподвижной или вязкотекучей жидкости в твердообразное тело - гель, обладающее эластичностью, упругостью и пластичностью. Желатинирование представляет собой своеобразную коагуляцию, в результате которой образуется осадок, содержащий дисперсную фазу и дисперсионную среду.

Существенное влияние на образование гелей оказывает pH. Застудневание быстрее всего протекает при значении pH, близком к ИЭТ. Коллоидные мицеллы и молекулы ВМС при ИЭТ не имеют заряда, ζ -потенциал равен нулю, сольватация минимальная. Эти частицы взаимодействуют между собой, образуя агрегаты и каркасную структуру гелей.

Набухание. Набуханием называют увеличение объема твердого тела вследствие избирательного поглощения им из окружающей среды жидкости или влаги (пара). Способность к набуханию является характерной особенностью некоторых ВМС и, в первую очередь, биополимеров - белков и полисахаридов.

Различают два вида набухания - ограниченное и неограниченное. При ограниченном набухании увеличение массы и объема набухшего полимера происходит до определенного предела, несмотря на дальнейшее добавление растворителя. Пример: набухание резины в бензоле. Ограниченное набухание может перейти в неограниченное при изменении температуры или подборе соответствующего растворителя.

При неограниченном набухании отсутствует предел поглощения растворителя поглощающим полимером. Набухание постепенно превращается в растворение. Взаимная диффузия молекул растворимого вещества и растворителя постепенно приводит к исчезновению границы раздела между набухшим телом и жидкостью. Степень набухания зависит от природы вещества и растворителя, температуры и pH, наличия примесей электролитов и неэлектролитов и др.

Повышение температуры приводит к увеличению интенсивности движения молекул растворителя, разрушается внутренняя структура геля и сольватируются частицы дисперсной фазы. Для каждого ВМС и соответствующего ему растворителя существует критическая температура набухания, после которой происходит разрушение геля и образование раствора.

Набухание протекает в две стадии. На первой стадии растворитель диффундирует на поверхность макромолекул полимера, сольватируя их и выделяется теплота. Так, при набухании 1г желатина выделяется 23,86 Дж, 1г крахмала - 27,63, 1г гуммиарабика - 37,68 Дж. На второй стадии набухания

молекулы растворителя диффундируют в промежутке между молекулами полимера, раздвигая их, что приводит к увеличению объема набухающего вещества, наблюдается отрицательный тепловой эффект - поглощение теплоты.

При набухании сумма объема полимера и растворителя до набухания больше, чем объем набухшего полимера. Такое уменьшение объема называется внутренним сжатием, или контракцией.

Набухшие вещества, увеличиваясь в объеме, характеризуются давлением набухания.

Тиксотропия. Для большинства хрупких гелей характерно явление, называемое тиксотропией. Это способность гелей под влиянием механических воздействий разжижаться, переходить в золи, а затем, в состоянии покоя вновь застудневать. Тиксотропные превращения могут быть повторены много раз, и протекать при постоянной температуре. Тиксотропные свойства характерны таким сложным физиологическим структурам, как протоплазма и мышечная ткань. Тиксотропные процессы протекают самопроизвольно и типичны для гелей желатина или агар-агара, гидроксидов алюминия и железа. Тиксотропия характерна и для грубодисперсных систем. Так, в результате длительных дождей, некоторые виды глин разжижаются, что приводит в горах к оползням.

Физико-химические свойства гелей

Для студней характерны те же свойства, что для зелей и растворов ВМС. Однако они проявляются иначе. Это зависит от наличия каркасной структуры. Это и ставит гели в промежуточное положение между жидкостями и твердыми телами.

Одна из особенностей студней та, что вещество, образующее сетку студня может составлять незначительную часть его массы, в водных студнях содержание воды доходит до 99% и более. При такой структуре студней диффузия в них происходит почти с такой же скоростью, как и в чистой воде. Диффузия в студнях

бывает тогда, когда студень соприкасается с каким-либо раствором. Скорость диффузии в студнях находится в обратной зависимости от размеров диффундирующих частиц. Диффузия в студнях отличается от диффузии в жидкостях тем, что здесь нет перемешивания, и не образуются конвекционные токи, почти всегда возникающие в жидких растворах.

Гели обладают электропроводностью. Ее величина не отличается от исходных зелей или растворов ВМС. Добавление к гелям растворов электролитов повышает электропроводность, изменяет величину pH, так как их ионы свободно перемещаются в непрерывной жидкой среде и проходят через стенки каркаса.

Иммуноэлектрофорез - разделение белковых веществ, смесей, например, сыворотки крови, по их электрофоретической подвижности и иммунологическим свойствам.

Синерезис. Многим структурированным системам свойственно самопроизвольное сжатие структурной сетки, сопровождающееся выделением некоторой части жидкости. Этот процесс называется синерезисом.

Факторы, уменьшающие гидратацию частиц (добавление электролита или спирта) и увеличивающие интенсивность броуновского движения (повышение температуры), содействуют установлению связей между частицами и поэтому ускоряют синерезис.

Скорость синерезиса зависит от природы веществ дисперсной фазы и дисперсионной среды, температуры, концентрации, наличия в системе примесей и др. Синерезис белковых студней быстрее всего происходит при ИЭТ и поступлении лучевой энергии.

Гель после синерезиса становится плотным, уменьшается в объеме, но сохраняет форму. Синерезис происходит в гелях гидроксидов и солей, белков и полисахаридов, целлюлозы и каучуков. Наблюдается при свертывании крови и

скисании молока, при черствении хлебобулочных изделий и плохом хранении мармелада. Положительным синерезисом является отделение сыворотки при изготовлении сыров, используется при приготовлении вискозы, красок и др.

Клеточные мембраны и органоиды - гелеобразные структуры. Эктоплазма клетки представлена гелем, эндоплазма и кариоплазма - золев.

В живой клетке непрерывно изменяется химический состав, обеспечивающий её существование и выполнение определённых функций. Агрегативное состояние клетки и ее отдельных частей изменяется - происходят обратимые переходы золя в гель, а геля - в золь.

В процессе жизни клетка, ткани, органы и организм стареют. Замедляется регенерация клеток в результате частичного или полного их отмирания, наступает смерть.

При гибели клеток наблюдается синерезис. С течением времени в клетках и тканях возникает необратимость перехода золь-гель и гель-золь, появляется определенная жесткость и потеря эластичности. Эти явления связаны с изменением свойств биополимеров (белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов), составляющих структурную и функциональную основу клетки, представленной сложнейшей системой зольей и гелей. Наступает денатурация белковых молекул из-за нарушения укладки полипептидных цепей, уменьшается число гидрофильных групп и сольватации, увеличения числа гидрофобных групп, появления в клетках пигмента старения (липофусцина), увеличения содержания холестерина и уменьшения содержания лецитина.

Старение и смерть - заключительные стадии индивидуальной жизни клетки и организма в целом. Они неизбежны и непреодолимы. Их можно ускорить или замедлить, но избежать нельзя.

ЛИТЕРАТУРА

Бугреева Е.В., Евстратова К.И. Практикум по **физической и коллоидной химии**. –М.:Высшая школа, 1990.

Волонт Л.А. Методические указания к лабораторным занятиям по физической и коллоидной химии. – С.-Пб.: СП ГАВМ, 1999.

Евстратова К.И. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Высшая школа, 1990.

Захарченко В.Н. Коллоидная химия. – 2-е изд. - М.:Высшая школа, 1989.

Малахов А.Г., Болоновская О.С., Жирнова К.Г., Байгильдин Х.Я., Лукичева В.А., Миронова Н.Ф. Методические указания к практическим занятиям по биологической химии с основами физической и коллоидной химии. – М.: МГА ВМиБ им. К.И.Скрябина, 2000.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Основы физической химии, классификация растворов	3
Классификация растворов	4
Растворители	5
Диффузия и осмос в растворах, их значение для биологических процессов	9
Методы определения осмотического давления растворов	15
Значение осмотического давления для биологических процессов	16
Ионизация воды, химическая кинетика	18
Электролитическая диссоциация воды	18
Водородное число	21
Показатель концентрации водородных ионов	22
Общая и активная кислотность	23
Буферные системы	25
Химическая кинетика	29
Характеристика коллоидных систем	32
Предмет коллоидной химии и ее значение	32
Дисперсные системы и их классификация	32
Методы получения коллоидных растворов	37
Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов	37
Броуновское движение, диффузия, флуктуация, вязкость в коллоидных системах	37
Осмотическое давление, мембранное равновесие, седиментация, седиментационное равновесие	40
Мембранное равновесие	40
Оптические свойства коллоидных растворов	42
Электрокинетические свойства коллоидных систем	46
Строение коллоидной частички	46
Изоэлектрическое состояние и изоэлектрическая точка коллоидных систем	48

Факторы устойчивости коллоидных систем	49
Коагуляция белков	51
Высаливание и пептизация белков	52
Коллоидная защита	53
Поверхностные явления и адсорбция. Гели	54
Поверхностное натяжение растворов	54
Адсорбция и адсорбционная хроматография	57
Студни или гели	63
Физико-химические свойства гелей	66
Литература	69

Михаил Иванович КЛОПОВ

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Зав. редакцией
медицинской литературы *В. Л. Михалева*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 02.02.21.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90^{1/16}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 4,50. Тираж 30 экз.

Заказ № 162-21.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.