

Федеральное государственное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Сибирский государственный медицинский университет»  
Министерства здравоохранения Российской Федерации

**Л.А. Зейле, Н.И. Белоусова, Т.А. Шевцова**

# **ХИМИЯ**

## **КУРС ЛЕКЦИЙ**

учебное пособие  
для студентов 1-го курса педиатрического факультета

Томск  
Издательство СибГМУ  
2021

УДК 54(075.8)

ББК 24.1я73

З 476

**Зейле Л.А.**

З 476 Химия. Курс лекций: учебное пособие / Л. А. Зейле, Н. И. Белоусова, Т. А. Шевцова. – Томск: Издательство СибГМУ, 2021. – 77 с.

Учебное пособие (курс лекций) разработано и составлено в соответствии с действующей рабочей программой по химии для педиатрического факультета. В нём представлены лекции по разделам общей и коллоидной химии, включающие: литературу и теоретические основы по разделам химии, необходимым для дальнейшего изучения курса биологической химии и других дисциплин.

Для студентов 1-го курса педиатрического факультета медицинских вузов, обучающихся по направлению подготовки: 31.05.02 – Педиатрия.

УДК 54(075.8)

ББК 24.1я73

**Рецензенты:**

Ю.Ю. Мирошниченко – канд. хим. наук, доцент отделения естественных наук ШБИП Томского политехнического университета.

Л.И. Олишевец – канд. хим. наук, доцент кафедры химии Сибирского государственного медицинского университета.

Утверждено и рекомендовано к печати Учебно-методической комиссией по направлению подготовки «педиатрия» ФГБОУ ВО СибГМУ Минздрава России (протокол № 2 от 24 мая 2021 г.).

© Издательство СибГМУ, 2021

© Зейле Л.А., Белоусова Н.И., Шевцова Т.А., 2021

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>Раздел 1. Общая химия.....</b>	<b>4</b>
Лекция 1. Энергетика химических процессов. Элементы химической термодинамики. Элементы химической кинетики.....	4
Лекция 2. Коллигативные свойства растворов. Буферные растворы .....	21
<b>Раздел 2. Коллоидная химия .....</b>	<b>34</b>
Лекция 1. Введение в коллоидную химию. Адсорбция .....	34
Лекция 2. Коллоидные растворы (золи).....	51
Лекция 3. Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) .....	64

# Раздел 1

## ОБЩАЯ ХИМИЯ

---

### ЛЕКЦИЯ 1

#### ТЕМА: ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

(2 часа)

ПЛАН:

1. Энергетика химических процессов. Элементы химической термодинамики
  - 1.1. Значение термодинамики для биосистем
  - 1.2. Исходные понятия термодинамики
  - 1.3. Первый закон термодинамики
  - 1.4. Закон Гесса (1840 г.)
  - 1.5. Энтропия
  - 1.6. Второй закон термодинамики. Энергия Гиббса
  - 1.7. Обратимые и необратимые термодинамические процессы
  - 1.8. Приложение законов термодинамики к биологическим системам
2. Элементы химической кинетики
  - 2.1. Основные понятия химической кинетики
  - 2.2. Классификация химических реакций
  - 2.3. Зависимость скорости реакции от концентрации
  - 2.4. Зависимость скорости реакции от температуры
  - 2.5. Энергия активации
  - 2.6. Теория переходного состояния (Эйринг, Поляни)
  - 2.7. Зависимость скорости реакции от катализатора
3. Состояние химического равновесия и условия его смещения

#### ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Слесарев, В. И. Химия. Основы химии живого : учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным направлениям и специальностям / В. И. Слесарев. – 6-е изд., испр. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2015. – с. 73–120. – ISBN 978-5-93808-253-3. – Текст : непосредственный.

Дополнительная:

1. Зейле, Л. А. Химия : учебное пособие. В 2 частях. Часть 1 : Общая химия / Л. А. Зейле, Н. И. Белоусова, Т. А. Шевцова. – 3-е изд., испр. и доп. – Томск : Сибирский государственный медицинский университет, 2018. – с. 47–62. – Текст : электронный // ЭБС "Электронная библиотека СибГМУ" : [сайт]. – URL: [http://irbis64.medlib.tomsk.ru/cgi-bin/irbis64r\\_14/cgiirbis\\_64.exe?LNG=&C21COM=2&I21DBN=BOOK&P21DBN=BOOK&Z21ID=108117913A1AA19C82191114E132&Image\\_file\\_name=ft1586.pdf&IMAGE\\_FILE\\_DOWNLOAD=1](http://irbis64.medlib.tomsk.ru/cgi-bin/irbis64r_14/cgiirbis_64.exe?LNG=&C21COM=2&I21DBN=BOOK&P21DBN=BOOK&Z21ID=108117913A1AA19C82191114E132&Image_file_name=ft1586.pdf&IMAGE_FILE_DOWNLOAD=1) (дата обращения: 10.03.2020). – Режим доступа: для зарегистрированных пользователей.
2. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учебник для вузов. В 2-х книгах. Книга 1 / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд ; ред. Ю. А. Ершов. – 10-е изд., испр. и доп. – Москва : Юрайт, 2020. – 215 с. – ISBN 978-5-9916-8659-4. – Текст : электронный // ЭБС "Юрайт" : [сайт]. – URL: <http://ezproxy.ssmu.ru:2048/login?url=https://www.urait.ru/book/obschaya-himiya-biofizicheskaya-himiya-himiya-biogennyh-elementov-v-2-kn-kniga-1-452203> (дата обращения: 01.03.2020). – Режим доступа: по подписке.
3. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учебник для вузов. В 2-х книгах. Книга 2 / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд ; ред. Ю. А. Ершов. – 10-е изд., испр. и доп. – Москва : Юрайт, 2020. – 360 с. – ISBN 978-5-9916-8660-0. – Текст : электронный // ЭБС "Юрайт" : [сайт]. – URL: <http://ezproxy.ssmu.ru:2048/login?url=https://www.urait.ru/book/obschaya-himiya-biofizicheskaya-himiya-himiya-biogennyh-elementov-v-2-kn-kniga-2-452204/> (дата обращения: 01.03.2020). – Режим доступа: по подписке.

## **1. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ**

### **1.1. Значение термодинамики для биосистем**

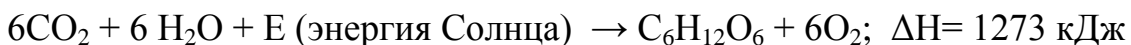
Все химические реакции сопровождаются изменением энергии в виде поглощения или выделения теплоты – тепловыми эффектами.

*Термодинамика – наука, изучающая взаимные превращения одних видов энергии в другие.* Обмен энергией происходит между организмом и окружающей средой, которая является для всего живого основным поставщиком питательных веществ: белков, жиров, углеводов.

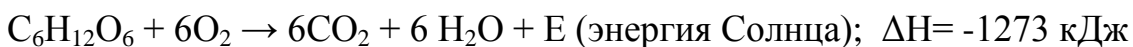
Жизнь на Земле поддерживается энергией, которая выделяется на Солнце при термоядерном синтезе гелия из водорода.

Все проявления жизни можно свести к двум интегральным уравнениям:

1) *фотосинтез*:



2) *биологическое окисление*:



Обе реакции отражают круговорот элементов в природе и подчиняются законам сохранения масс и энергии.

Энергия Солнца в организме накапливается в макроэргических связях АТФ и при гидролизе постепенно освобождается и расходуется на жизнедеятельность.

Накопление энергии в организме называется *анаболизмом* (ассимиляцией), расход энергии – *катаболизмом* (диссимиляцией), а оба процесса, идущие одновременно – *метаболизмом*.

*В химии термодинамика отвечает на вопрос о возможности самопроизвольного протекания процесса в данных условиях.*

## 1.2. Исходные понятия термодинамики

*Система* – тело или группа тел, отделенные от внешней среды реальной или воображаемой поверхностью раздела.

*Виды систем:*

1) *изолированная система*, в которой отсутствует обмен массой и энергией с окружающей средой (например, термос в течение определённого времени, т.к. в природе полностью изолированных систем нет);

2) *закрытая система*: осуществляется обмен с окружающей средой только энергией, но не массой (стакан с горячей водой и закрытый крышкой);

3) *открытая система*: осуществляется обмен с окружающей средой и веществом, и энергией (живой организм).

*Состояние системы* – совокупность физико-химических свойств, которыми обладает система.

*Фаза* – часть системы с одинаковыми физико-химическими свойствами, имеющая выраженную поверхность раздела.

В термодинамике существуют *три состояния системы*:

1) *равновесное* – устойчивое, характеризуется постоянством всех свойств системы (для живого организма это – смерть);

2) *стационарное* (система непрерывно взаимодействует с окружающей средой, но свойства системы остаются постоянными во времени. Пример: организм человека)

3) *переходное* – свойства системы изменяются во времени.

Состояние любой системы характеризуется:

- 1) *параметрами* (давление  $P$ , температура  $T$ , объём  $V$ , масса  $m$ ), их можно измерить непосредственно,
- 2) *функциями состояния* (внутренняя энергия; энтальпия; энтропия; энергия Гиббса или энергия Гельмгольца). Они зависят от параметров состояния системы.

Любую систему можно охарактеризовать четырьмя термодинамическими функциями состояния:

- 1)  $U$  – *внутренняя энергия*,
- 2)  $H$  – *энтальпия*,
- 3)  $S$  – *энтропия*,
- 4)  $G$  – *энергия Гиббса (или энергия Гельмгольца –  $F$ )*.

### 1.3. Первый закон термодинамики

В 1840 г. немецкий учёный, врач по образованию, Р. Майер заметил, что кровь у моряков, которые работают в тропиках, светлее, чем кровь у немцев в Германии. Он сделал вывод, что в тропиках связанного в крови кислорода расходуется меньше из-за высокой температуры окружающей среды и сформулировал **первый закон термодинамики**.

*Теплота, подведённая к закрытой системе, расходуется на изменение внутренней энергии и на работу против внешних сил.*

$$Q = \Delta U + p \cdot \Delta V, \text{ где}$$

$p \cdot \Delta V$  – работа против внешних сил;  $V$  – объём;  $p$  – давление;

$\Delta V = V_2 - V_1$ ;  $Q$  – теплота;  $U$  – внутренняя энергия.

Внутренняя энергия ( $U$ ) – это сумма всех видов энергий взаимодействия всех частиц внутри системы.

Процессы делятся на *изохорные* ( $V = \text{const}$ ) и *изобарные* ( $p = \text{const}$ ). В основном идут *изобарные процессы*, для которых

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p \cdot (V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$Q_p = \Delta H$$

*Тепловой эффект реакции ( $Q_p$ ) при изобарном процессе равен изменению энтальпии системы.*

$H$  – *энтальпия* – это запас теплоты в системе (её теплосодержание), или внутренняя энергия плюс работа против внешних сил (давления).

#### 1.4. Закон Гесса (1840 г.)

Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути реакции (при  $p = \text{const}$  или  $V = \text{const}$ ).

**Следствие из закона Гесса:** тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий (теплот) образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий (теплот) образования исходных веществ, с учетом их количеств (стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции).

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H_{\text{прод.}} - \sum \Delta H_{\text{исх.}}$$

Значения энтальпий (теплот) образования находятся в таблице термодинамических функций состояния, которые рассчитаны при стандартных условиях.

*Стандартные условия:*

давление  $p = 1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа} = 10^5 \text{ Па}$

температура  $t = 25 \text{ C}^\circ, T = 298 \text{ К}$

количество вещества  $n = 1 \text{ моль}$

*Теплота образования* – та энергия, которая поглощается или выделяется при образовании 1 моль вещества в его устойчивом состоянии из простых веществ.

Кроме теплоты образования есть *теплота сгорания* – теплота, которая выделяется при сгорании 1 моль вещества до конечных продуктов  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### Правило знаков

Знаки теплового эффекта  $Q$  и изменения энтальпии  $\Delta H$  противоположны, так как в термохимии тепловой эффект рассматривается относительно окружающей среды, а в термодинамике – относительно системы.

Экзотермическая реакция – выделение теплоты,  $Q > 0, \Delta H < 0$

Эндотермическая реакция – поглощение теплоты,  $Q < 0, \Delta H > 0$

#### 1.5. Энтропия

Учеными Бертоло и Томсоном было замечено, что самопроизвольно протекают процессы экзотермические – с выделением энергии в виде тепла, но оказалось, что есть процессы, которые идут самопроизвольно с поглощением тепла (растворение солей), то есть информации о теплоте недостаточно, чтобы



определить возможность протекания процесса. Для этого необходимо было учитывать еще одну функцию состояния – *энтропию*.

Передача энергии всегда сопровождается изменением порядка расположения частиц относительно друг друга. Любая система самопроизвольно стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное.

*Количественной мерой беспорядка в системе, мерой хаоса является энтропия S.*

Если  $\Delta S > 0$ , то процесс идет самопроизвольно.

Для изолированной системы  $\Delta S > 0$  – это необходимое и достаточное условие. Но для других систем этого не всегда бывает достаточно (например, конденсация воды, при которой  $\Delta S < 0$ , однако процесс идёт).

### **1.6. Второй закон термодинамики. Энергия Гиббса**

Для ответа на вопрос о возможности протекания процесса функции энтропии недостаточно, поэтому вводится ещё одна функция состояния – *энергия Гиббса*.

*Все процессы в природе самопроизвольно идут в сторону уменьшения свободной энергии (изобарно-изотермического потенциала).*

В химических реакциях частицы стремятся к уменьшению энергии и увеличению энтропии, которая связана с температурой. Стремление системы к уменьшению энергии и к увеличению энтропии описывается для изобарных процессов ( $p = \text{const}$ ) *энергией Гиббса (G, изобарно-изотермический потенциал)*.

*Математическое выражение второго закона термодинамики имеет вид:*

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

*Энергия Гиббса – сумма двух противоположно направленных энтальпийного (энергетического) и энтропийного факторов.*

Единицы измерения величин: G, H – кДж/моль, S – Дж/моль·К

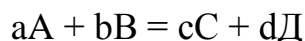
*Энергия Гиббса отвечает на вопрос о возможности самопроизвольного протекания изобарного процесса в стандартных условиях.*

Для любой химической реакции можно рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса  $\Delta G^0$ , используя справочные значения из таблиц термодинамических величин, и если получим  $\Delta G^0 < 0$ , то реакция пойдёт, а если  $\Delta G^0 > 0$ , то процесс невозможен.

Для расчётов  $\Delta G^0$  применяют следствие из закона Гесса.

#### **Следствие из закона Гесса:**

*стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции равно сумме стандартных изменений энергии Гиббса продуктов реакции, за вычетом суммы стандартных изменений энергии Гиббса исходных веществ, с учетом количеств всех веществ, то есть коэффициентов в уравнении реакции:*



$$\Delta G_{\text{хим.р.}} = (c \cdot \Delta G_c + d \cdot \Delta G_d) - (a \cdot \Delta G_a + b \cdot \Delta G_b)$$

*Чем больше по абсолютной величине изменение энергии Гиббса, тем глубже идет процесс.*

#### **Вывод:**

$\Delta G < 0$  – реакция идёт самопроизвольно в прямом направлении;

$\Delta G > 0$  – реакция в прямом направлении не идёт, идёт в обратном;

$\Delta G = 0$  – система находится в равновесии.

### **1.7. Обратимые и необратимые термодинамические процессы**

*Обратимые термодинамические процессы* – такие, при которых возвращение в исходное состояние не требует дополнительных затрат энергии.

*Необратимые термодинамические процессы* – такие, для которых возвращение в исходное состояние требует дополнительных затрат энергии.

*В реальной природе и жизнедеятельности организма практически не существует термодинамически обратимых процессов. Можно только приблизиться к условиям протекания обратимого процесса.*

### **1.8. Приложение законов термодинамики к биологическим системам**

Понятия классической термодинамики нужно с большой осторожностью применять к живым системам. В 1947 г. бельгийский физико-химик И.Р. Пригожин предложил теорему: *в стационарной термодинамически открытой системе скорость производства энтропии, вследствие протекания в ней необратимых процессов, принимает минимальное для данных условий положительное значение.*

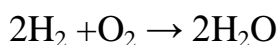
$$dS_i/dZ_i \geq 0, \text{ где}$$

$dS_i$  – изменение энтропии,  $dZ_i$  – промежуток времени.

Значит, рассеивание энергии Гиббса открытой системой минимально, то есть живой организм в течение многих лет сохраняет свою работоспособность, так как энтропия и энергия Гиббса в нём примерно постоянны.

## 2. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Термодинамика отвечает на вопрос *о возможности* протекания процесса в данных условиях, но не дает ответа на вопрос *о времени* протекания процесса. Например, образование воды сопровождается большим выделением тепла, т.е. реакция идёт самопроизвольно в прямом направлении и глубоко.



$$\Delta G = -248 \text{ кдж/моль}$$

$$\Delta H = -287 \text{ кдж/моль}$$

Однако, при обычных условиях  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , (газы) могут храниться в смеси много лет, при  $500^\circ$  реакция идёт за 50 минут, при  $700^\circ$  – практически мгновенно, а в присутствии крупинок платины происходит взрыв.

На вопрос о времени протекания реакции, то есть о её скорости отвечает химическая кинетика.

**Химическая кинетика** – учение о скорости и механизме (пути) протекания химических реакций.

Скорость химической реакции зависит от следующих факторов: природы реагентов, их концентрации, температуры, давления (для реакций в газовой фазе), наличия катализаторов, площади поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций) и др.

### 2.1. Основные понятия химической кинетики

*Скорость химической реакции* – это изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени в единице объёма для гомогенной системы или на единице площади раздела фаз для гетерогенной системы.

*Средняя скорость* – изменение концентрации реагирующих веществ за определенный отрезок времени.

$$V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

$$\Delta C = C_2 - C_1, \Delta t = t_2 - t_1, \text{ где}$$

$V$  – скорость реакции;  $C$  – концентрация реагента;  $t$  – время протекания реакции.

*Истинная (мгновенная) скорость* – изменение концентрации реагирующих веществ за бесконечно малый промежуток времени, т.е. первая производная концентрации от времени.

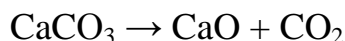
$$V = \pm \frac{dC}{dt}$$

*Элементарный акт реакции* – единичное взаимодействие молекул исходных веществ, приводящее к образованию новых молекул – продуктов реакции.

## 2.2. Классификация химических реакций

I. *По молекулярности* (молекулярность определяется числом частиц, участвующих в элементарном акте взаимодействия):

1) мономолекулярные – принимает участие 1 молекула (частица):



2) бимолекулярные – 2 частицы:  $\text{I}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$

3) тримолекулярные – 3 частицы:  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

(тримолекулярные реакции почти не встречаются, так как вероятность одновременного столкновения 3-х и более частиц крайне мала).

II. *По сложности:*

1) простые – идут в 1 стадию  $\text{A} \rightarrow \text{B}$

2) сложные – в несколько стадий  $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$

III. *По однородности фаз:*

1) гомогенные (реакции в одной фазе)

2) гетерогенные (идут на поверхности раздела фаз)

IV. *По обратимости:*

1) необратимые (идут только в прямом направлении)

2) обратимые (идут одновременно в двух противоположных направлениях).

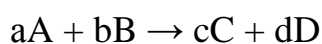
## 2.3. Зависимость скорости реакции от концентрации

Зависимость скорости от концентрации выражает **закон действующих масс (ЗДМ)** – это основной закон химической кинетики.

В 1867 г. норвежские учёные Гюльдберг и Вааге сформулировали ЗДМ для *прямоидущих (необратимых) реакций*:

*скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях их коэффициентов в уравнении реакции.*

Для реакции:



$$V = k \cdot C_{\text{A}}^a \cdot C_{\text{B}}^b, \text{ где}$$

C – концентрация реагентов; V – скорость; k – константа скорости.

Физический смысл константы скорости k:

k – это скорость при единичных концентрациях реагирующих веществ, то есть

$$V = k, \text{ если } C_A^a = C_B^b = 1 \text{ моль/л}$$

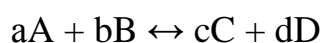
*Концентрация реагирующих веществ учитывается только для жидкой и газовой фазы. Для твёрдых веществ скорость реакции зависит от площади поверхности твёрдой фазы, которая учтена в величине константы скорости k.*

*Константа скорости определяется экспериментально для каждой реакции.*

*Для обратимых по направлению химических реакций ЗДМ формулируется следующим образом: отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакций к произведению равновесных концентраций исходных веществ, взятых в степенях их коэффициентов в уравнении, есть величина постоянная для данной температуры и называется константой химического равновесия.*

*Химическое равновесие – такое состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакции равны.*

$$V_{\text{пр.}} = V_{\text{обр.}}$$



$$V_{\text{пр.}} = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

$$V_{\text{обр.}} = k_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d$$

$$k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b = k_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d$$

$$k_1/k_2 = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b = K_{\text{равн.}}, \text{ где}$$

[A], [B], [C], [D] – равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции.

*Физический смысл  $K_{\text{равн.}}$  – отношение констант скоростей прямой и обратной реакции.*

Если  $K > 1$ , то в системе преобладает прямая реакция, если  $K < 1$  – обратная реакция.

Если значение  $K_{\text{равн.}}$  находится в пределах:  $10^{-4} < K_{\text{равн.}} < 10^4$ , то реакция обратима по направлению, если  $K_{\text{равн.}} > 10^8$ , то реакция практически необратима.

## 2.4. Зависимость скорости реакции от температуры

Зависимость скорости реакции от температуры для невысоких температур подчиняется **правилу Вант-Гоффа** (1884 г.):

при увеличении температуры ( $T$ ) на каждые 10 градусов скорость химической реакции возрастает в 2–4 раза.

$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \gamma^{T_2 - T_1 / 10},$$

где  $V_{T_2}$  и  $V_{T_1}$  – скорости реакции при температурах  $T_2$  и  $T_1$ ;

$\gamma$  – температурный коэффициент, определяется экспериментально.

Правило Вант-Гоффа справедливо только для реакций при низких температурах (приблизительно до  $100^0$ – $200^0$  С). При дальнейшем увеличении температуры экспериментально определяемая скорость оказывается гораздо ниже теоретической, рассчитанной по формуле Вант-Гоффа. Температурный коэффициент для биохимических реакций в организме может лежать в пределах 1–7, поскольку физиологические условия находятся в пределах  $35$ – $42^0$ С, и повышение температура на 1 градус может увеличить скорость реакции в 3–4 раза и т.п.

Более точная зависимость скорости реакции от температуры описывается **уравнением Аррениуса** (в теории активных столкновений), по которой предполагалось, что реакция есть результат столкновения активных частиц.

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}},$$

где  $k$  – константа скорости реакции;

$E_a$  – энергия активации, кДж/моль;

$T$  – абсолютная температура;

$A$  – предэкспоненциальный множитель (предельное значение константы скорости, если считать, что  $E_a = 0$ );

$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$  – универсальная газовая постоянная.

## 2.5. Энергия активации

*Энергия активации* – та избыточная, по отношению к средней, энергия молекул, которая делает их активными.

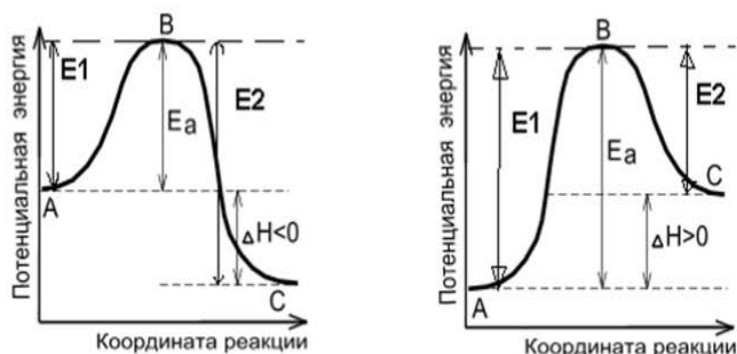
*Активная частица* – та, которая при столкновении с другой такой же активной частицей, сразу дает продукт реакции.

Для каждой реакции существует своя величина энергия активации, которая называется *энергетическим барьером реакции*. Чем больше энергия активации,

тем больше скорость зависит от температуры, чем меньше энергия активации – тем меньше эта зависимость. Энергия активации считается низкой, если меньше 40–50 кДж/моль и высокой, если больше 100–120 кДж/моль.

На рис. 1 показаны графики зависимости потенциальной энергии от пути реакции.

### Связь энергии активации с тепловым эффектом реакции $\Delta H$



**Экзотермическая**

**Эндотермическая**

$E^*_1$  – прямая реакция,  $E^*_2$  – обратная реакция.

Энергия реакционной системы должна пройти через максимум - потенциальный (энергетический) барьер.

**Величина барьера соответствует энергии активации.**

$$\Delta H = E^*_1 - E^*_2.$$

Экзотермическая:  $E^*_1 < E^*_2$        $\Delta H < 0$

Эндотермическая:  $E^*_1 > E^*_2$        $\Delta H > 0$

Рис. 1. Энергетические профили для экзо- и эндотермической реакций

Теория Аррениуса основывалась на больших допущениях, поэтому не могла объяснить некоторые экспериментальные данные. В результате появилась новая теория переходного состояния, созданная Эйрингом и Поляни.

## 2.6. Теория переходного состояния

Эта теория рассматривала образование промежуточного продукта – активированного (активного) комплекса. *Активированный комплекс* – промежуточное состояние с очень высокой энергией, в котором еще не полностью разрушились старые связи в исходных молекулах, но уже возникают новые. Энергия активации по этой теории – это энергия, необходимая для образования активированного комплекса. На рис. 2 показана зависимость энергии экзотермической реакции от пути протекания через образование активированного комплекса.

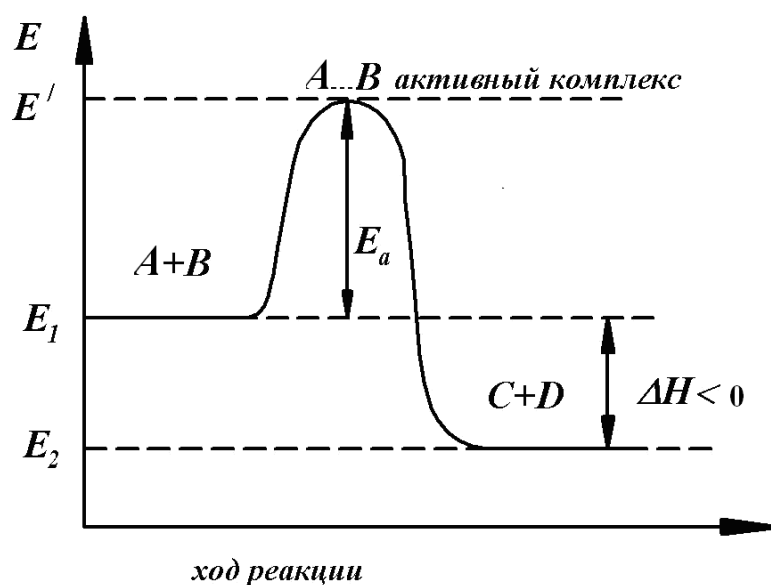


Рис.2. Энергетический профиль химической реакции

Существует активированный комплекс (A...B) бесконечно малый промежуток времени ( $10^{-8} - 10^{-13}$  секунд), и путь реакции через A...B энергетически более выгоден.



$$\Delta H = E_{a\text{пр.}} - E_{a\text{обр.}}$$

Здесь  $\Delta H < 0$ , т.е. реакция экзотермическая.

## 2.7. Зависимость скорости реакции от катализатора

*Катализатор* – вещество, которое не расходуется в процессе реакции, но участвует в промежуточных стадиях, увеличивая скорость реакции.

*Виды катализа:*

- 1) *положительный*, при котором увеличивается скорость реакции);
- 2) *отрицательный (ингибирование)* – уменьшается скорость реакции;
- 3) *гетерогенный* (катализатор и реакционная среда находятся в разных фазах);
- 4) *гомогенный* (катализатор и реакционная среда находятся в одной фазе);
- 5) *ферментативный* (биологические катализаторы – ферменты)

В организме человека работают тысячи ферментов (*энзимов*), каждый из которых проводит только одну реакцию по схеме:



где S – субстрат, E – энзим, P – продукт

Фермент работает по типу «ключ к замку» или «рука к перчатке».



Зависимость энергии от пути протекания химической реакции в присутствии катализатора и без него показана на рис. 3.

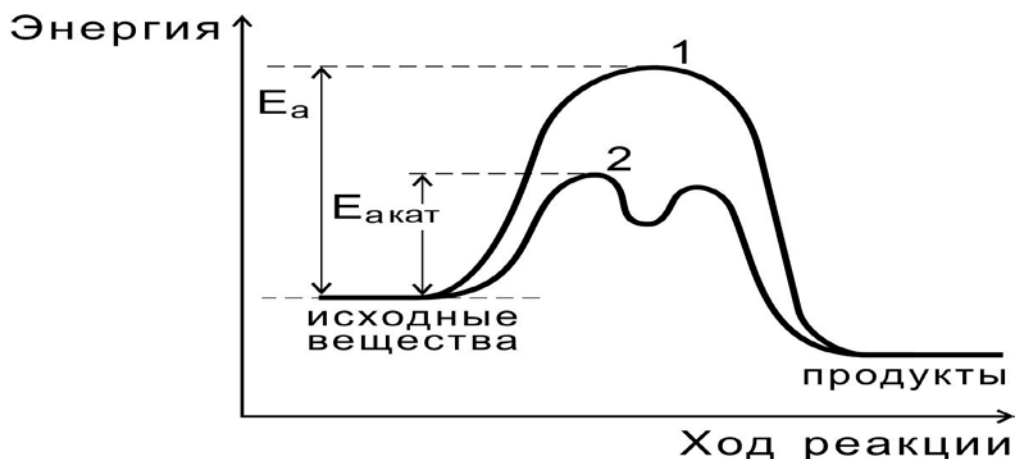


Рис. 3. Энергетический профиль некаталитической (1) и каталитической (2) реакции

Сущность действия катализатора состоит в том, что он снижает  $E_a$  реакции, проводя реакцию энергетически более выгодным путём. Для обратимых реакций катализатор снижает энергию активации прямой и обратной реакции, но он *не смещает равновесие* в какую-либо сторону, а только ускоряет его достижение.

*Ингибитор*, т.е. замедлитель реакции, *не снижает энергию активации*, а связывает промежуточные продукты, выводя их из сферы реакции.

### 3. СОСТОЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И УСЛОВИЯ ЕГО СМЕЩЕНИЯ

*Любая обратимая химическая реакция всегда приводит к наступлению химического равновесия ( $\Delta G=0$ ).*

Химическое равновесие является динамическим, подвижным, а термодинамическое равновесие – более строгое понятие. В состоянии химического равновесия, меняя его условия, можно смещать равновесие реакции влево или вправо, а в термодинамическом равновесии смещение равновесия реакции возможно только в пределах изменения энергии Гиббса  $\Delta G \leq 10$  кДж/моль.

Обратимые в *термодинамическом смысле реакции*, это такие реакции, у которых  $\Delta G \leq 10$  кДж/моль, то есть *следует различать химическое и термодинамическое равновесие.*

#### **Принцип Ле Шателье – Брауна:**

*если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие (изменить концентрацию, давление или температуру), то равновесие сместится в сторону реакции, при которой это воздействие уменьшится.*

Пример смещения химического равновесия в зависимости от изменения концентрации, температуры и давления показан на рис. 4.

**9 ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ**  
**СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ**

**Концентрация С**  
 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + Q$

Увеличение  $[N_2 \text{ и } H_2]$   
 $V_{пр} > V_{обр}$  →

Увеличение  $[NH_3]$   
 $V_{пр} < V_{обр}$  ←

**Температура Т**

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + Q$   
 $+ Q$  – экзотермический процесс

$2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2 - Q$   
 $- Q$  – эндотермический процесс

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса

**Давление Р**

Увеличение давления  
 Уменьшение объема →

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$   
 1 объем 3 объема → 2 объема

Уменьшение давления  
 ← Увеличение объема

Повышение давления (Р) смещает равновесие в сторону процесса, протекающего с уменьшением объема и числа молекул

**ХИМИЯ EDUSTRONG**

Рис. 4. Влияние различных факторов на обратимый процесс синтеза аммиака

Если реакция экзотермическая и установлено равновесие, то при увеличении температуры в системе пойдет эндотермическая реакция, а если реакция эндотермическая, то при уменьшении температуры пойдёт экзотермическая реакция.

Для систем, находящихся в газовой фазе, при увеличении давления равновесие сместится в сторону реакции с меньшим объемом.

При повышении концентрации продуктов равновесие сместится в сторону исходных веществ, а при повышении концентрации исходных веществ – в сторону продуктов реакции.

В природе принцип Ле Шателье называется принципом адаптивных перестроек, который лежит в основе эволюции всего живого на Земле.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

*По разделу «Энергетика химических процессов. Элементы химической термодинамики»*

1. Что такое стационарное и неравновесное состояния и для каких систем они характерны?
2. Какими основными термодинамическими функциями характеризуется состояние системы?
3. Каково математическое выражение первого закона термодинамики и в чём его смысл?
4. Что такое внутренняя энергия и как она связана с энтальпией?
5. Как соотносятся знаки теплового эффекта и энтальпии реакции в изобарном процессе?
6. Что характеризует энтропия системы?
7. Что характеризует величина энергии Гиббса химической реакции?
8. В чём отличие энергии Гиббса от энергии Гельмгольца?
9. Каковы термодинамические условия (критерии) самопроизвольного протекания изобарного процесса?
10. Перечислите особенности химического равновесия для биологических систем. Какие параметры и термодинамические функции состояния биологической системы должны быть практически неизменными?
11. В чём смысл теоремы И.Р. Пригожина для неравновесных стационарных термодинамически открытых систем (применение термодинамики к живым системам)?
12. Что означает понятие гомеостаза?

*По разделу «Элементы химической кинетики»*

1. Как называется учение о скорости и механизме химических реакций?
2. Какие реакции называются обратимыми, а какие необратимыми?
3. Как влияют на скорость реакции концентрации реагирующих веществ в твёрдой, жидкой и газовой фазах?
4. Выразите ЗДМ для прямоидущих простых гомогенных реакций.
5. Какие реакции приводят к наступлению химического равновесия?
6. Сформулируйте принцип Ле Шателье.
7. Как математически выражается ЗДМ для обратимых химических реакций?
8. Сформулируйте правило Вант-Гоффа. Приведите его математическое выражение.

9. Какое уравнение более точно описывает зависимость скорости реакции от температуры?
10. Что называется энергией активации? От каких факторов она зависит?
11. Как влияет катализатор на скорость химической реакции? В чём заключается механизм его действия?
12. Влияет ли катализатор на смещение химического равновесия?

## ЛЕКЦИЯ 2

### ТЕМА: КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

(2 часа)

#### ПЛАН:

1. Коллигативные свойства растворов
  - 1.1. Осмос. Осмотическое давление
  - 1.2. Изо-, гипо-, гипертонические растворы
  - 1.3. Первый закон Рауля
  - 1.4. Второй закон Рауля
  - 1.5. Применение законов разбавленных растворов неэлектролитов к растворам электролитов
2. Буферные растворы
  - 2.1. Буферные растворы и их классификация
  - 2.2. Расчёт pH буферных систем
  - 2.3. Буферная ёмкость
  - 2.4. Буферные системы в организме человека
  - 2.5. Механизм действия буферных систем в организме человека

#### ЛИТЕРАТУРА

##### Основная:

1. Слесарев, В. И. Химия. Основы химии живого : учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным направлениям и специальностям / В. И. Слесарев. – 6-е изд., испр. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2015. – с. 139–152, 193–207. – ISBN 978-5-93808-253-3. – Текст : непосредственный.

##### Дополнительная:

1. Зейле, Л. А. Химия : учебное пособие. В 2 частях. Часть 1 : Общая химия / Л. А. Зейле, Н. И. Белоусова, Т. А. Шевцова. – 3-е изд., испр. и доп. – Томск : Сибирский государственный медицинский университет, 2018. – с. 89–104. – Текст : электронный // ЭБС "Электронная библиотека СибГМУ" : [сайт]. – URL: [http://irbis64.medlib.tomsk.ru/cgi-bin/irbis64r\\_14/cgiirbis\\_64.exe?LNG=&C21COM=2&I21DBN=BOOK&P21DBN=BOOK&Z21ID=108117913A1A A19C82191114E132&Image\\_file\\_name=ft1586.pdf&IMAGE\\_FILE\\_DOWNLOAD=1](http://irbis64.medlib.tomsk.ru/cgi-bin/irbis64r_14/cgiirbis_64.exe?LNG=&C21COM=2&I21DBN=BOOK&P21DBN=BOOK&Z21ID=108117913A1A A19C82191114E132&Image_file_name=ft1586.pdf&IMAGE_FILE_DOWNLOAD=1) (дата обращения: 10.03.2020). – Режим доступа: для зарегистрированных пользователей.

2. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учебник для вузов. В 2-х книгах. Книга 1 / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд ; ред. Ю. А. Ершов. – 10-е изд., испр. и доп. – Москва : Юрайт, 2020. – 215 с. – ISBN 978-5-9916-8659-4. – Текст : электронный // ЭБС "Юрайт" : [сайт]. – URL: <http://ezproxy.ssmu.ru:2048/login?url=https://www.urait.ru/book/obschaya-himiya-biofizicheskaya-himiya-himiya-biogennyh-elementov-v-2-kn-kniga-1-452203> (дата обращения: 01.03.2020). – Режим доступа: по подписке.
3. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учебник для вузов. В 2-х книгах. Книга 2 / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд ; ред. Ю. А. Ершов. – 10-е изд., испр. и доп. – Москва : Юрайт, 2020. – 360 с. – ISBN 978-5-9916-8660-0. – Текст : электронный // ЭБС "Юрайт" : [сайт]. – URL: <http://ezproxy.ssmu.ru:2048/login?url=https://www.urait.ru/book/obschaya-himiya-biofizicheskaya-himiya-himiya-biogennyh-elementov-v-2-kn-kniga-2-452204/> (дата обращения: 01.03.2020). – Режим доступа: по подписке.

## 1. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

**Коллигативные** свойства растворов – наиболее общие свойства растворов, которые зависят *только от концентрации раствора*, но не зависят от природы растворённого вещества.

К ним относятся:

- 1) осмос;
- 2) понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором;
- 3) повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора.

### 1.1. Осмос. Осмотическое давление

*Диффузия* – это самопроизвольный процесс распределения частиц одного вещества в свободное пространство между частицами другого вещества. Движущей силой диффузии является энтропия. Процесс идёт до наступления равновесия, когда  $\Delta G=0$ .

*Осмос* – односторонняя диффузия каких-либо частиц через полупроницаемую мембрану (перегородку) в сторону выравнивания концентраций растворов по обе стороны мембраны.

Мембраны бывают природные (глины, клеточные мембраны, биоматериалы) и искусственные (целлофан, купрофан, полимерные плёнки). В зависимости от размеров пор, они могут пропускать частицы только

определённых размеров, т.е. обладать *селективными* (избирательными) свойствами.

Для животных и растительных организмов наиболее важны мембраны, проницаемые для молекул воды – *водопроницаемые мембраны*, которые имеются у живых и растительных клеток.

*Осмоз для водопроницаемых мембран – это односторонняя диффузия молекул воды через полупроницаемую перегородку в сторону выравнивания концентрации растворов по обе стороны мембраны.*

*Сила, останавливающая осмос, называется **осмотическим давлением**.*

В 1877 г. Пфёффер установил сходство в поведении идеальных газов и разбавленных растворов неэлектролитов и применил законы идеального газа для описания свойств растворов неэлектролитов.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T,$$

где  $P$  – давление,  $V$  – объём,  $n$  – количество вещества,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Так как молярная концентрация  $C = \frac{n}{V}$ , то  $P = C \cdot R \cdot T$ .

В 1887 г. Вант-Гофф сформулировал закон для осмотического давления растворов неэлектролитов.

**Закон Вант-Гоффа:** *осмотическое давление равно тому давлению, которое бы оказывало растворенное вещество, если бы оно находилось в газообразном состоянии и занимало объём, равный объёму раствора при данной температуре:*

$$P_{\text{осм.}} = C \cdot R \cdot T.$$

## 1.2. Изо-, гипо-, гипертонические растворы

*Изотонические* растворы – растворы с одинаковым осмотическим давлением по обе стороны мембраны ( $C_1 = C_2$ , если молекулы растворённого вещества не диссоциируют и не ассоциируют).

*Гипотонический* раствор ( $C_1 < C_2$ ) – раствор с меньшим осмотическим давлением по отношению к раствору по другую сторону мембраны. Осмос воды идёт из гипотонического раствора в раствор с большей концентрацией, стремясь его разбавить.

*Гипертонический* раствор ( $C_1 > C_2$ ) – раствор с большим осмотическим давлением по отношению к раствору по другую сторону мембраны, осмос воды идёт в гипертонический раствор, стремясь его разбавить.

Движение молекул растворителя (воды) через полупроницаемую мембрану (осмос) показано на рис. 5.



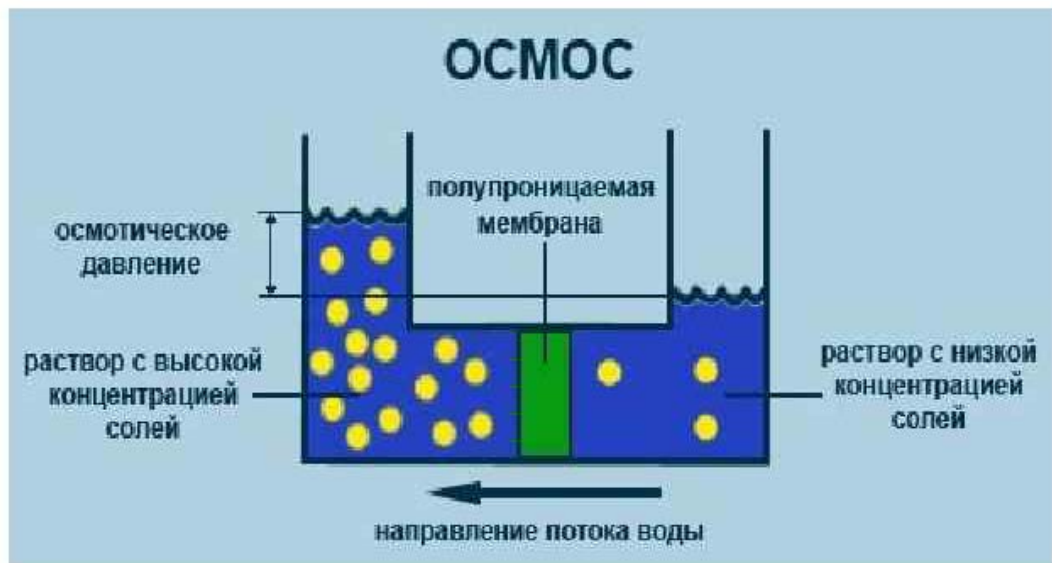


Рис. 5. Осмос через водопроницаемую мембрану

Для организма человека явление осмоса очень важно. Если человек злоупотребляет солёной пищей, клетки крови окажутся в гипертоническом растворе и будут сморщиваться. Этот процесс называется *плазмолизом*.

В гипотоническом растворе клетка набухает и возможен разрыв оболочки. Подобное разрушение клеток называется *лизисом (деплазмолизом)*. Для клеток крови (эритроцитов) данное явление называется *гемолизом*. Разрушение животных и растительных клеток – это *цитолиз*. Примеры показаны на рис.6.

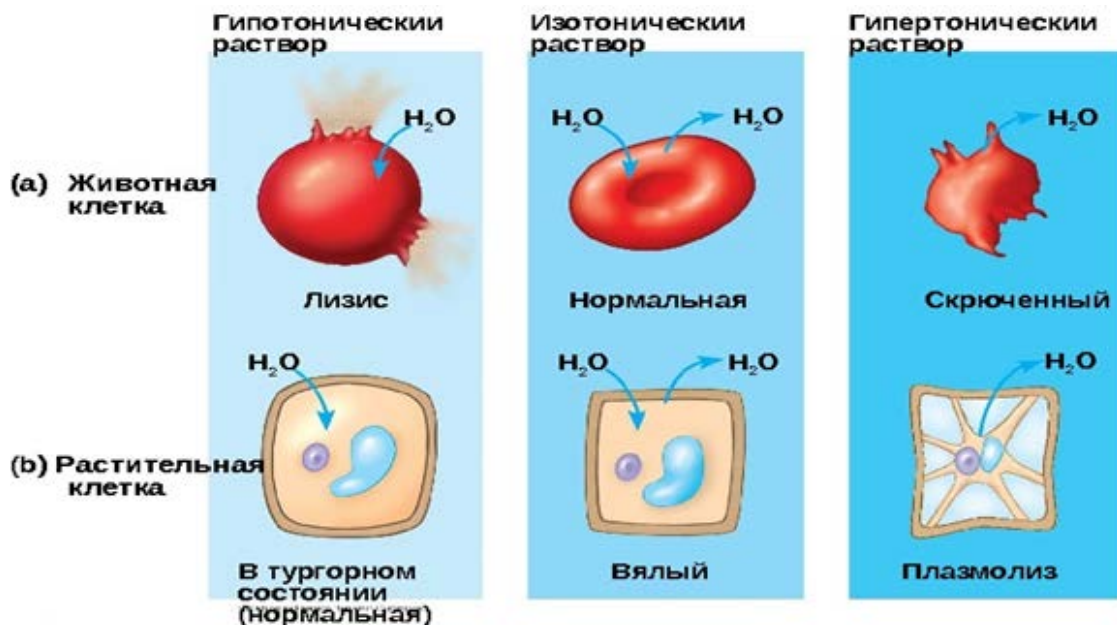


Рис. 6. Осмос для животной и растительной клеток



Поэтому при введении в кровь растворов лекарственных препаратов необходимо, чтобы эти растворы были изотоничны по отношению к плазме крови, т.е. обладали одинаковым осмотическим давлением, которое зависит только от концентрации. Например, изотоническими по отношению к плазме крови являются 0,9 %-ный раствор хлорида натрия и 4,5–5 %-ный раствор глюкозы.

*Осмолярность (осмоляльность)* – это суммарная концентрация всех отдельных частиц в 1 литре разбавленного раствора, независимо от их размеров и природы.

*Изоосмия* – относительное постоянство осмотического давления в жидких средах и тканях организма, обусловленное поддержанием на данном уровне концентраций содержащихся в них веществ: электролитов, белков и т.д. Изоосмия – одна из важнейших физиологических констант организма, обеспечиваемых механизмами саморегуляции (гомеостаз).

В норме осмотическое давление крови человека 7,4–7,8 атмосфер при 37° С (0,74–0,78 МПа), оно обусловлено в основном электролитами, то есть солевым составом плазмы крови.

Осмотическое давление крови, обусловленное белками, называется *онкотическим давлением*. Оно очень невелико (2,5–4 кПа), но играет большую роль в осмотическом давлении крови. При белковом голодании в клетках снижается концентрация питательных веществ и происходит осмос воды из клеток в окружающие ткани, появляются «голодные отёки».

При воспалительных процессах происходит резкое увеличение числа частиц из-за диссоциации ионогенных групп макромолекул белков, что приводит к повышению осмотического давления крови и человек испытывает жажду. Он пьёт воду, при этом уменьшается концентрация частиц в крови и осмотическое давление восстанавливается.

*Тургор* характеризует способность клеток, органов и мягких тканей организма оказывать сопротивление различным механическим воздействиям. При накоплении питательных веществ внутри клетки осмотическое давление повышается, происходит *эндоосмос* воды в клетку, и её упругость повышается.

### **1.3. Первый закон Рауля**

Над поверхностью жидкого растворителя всегда существует его молекулы в виде пара, которые улетучиваются с поверхности при данной температуре и затем опять переходят в растворитель до установления равновесия.

Над поверхностью растворителя при данной температуре всегда существуют его пары, создающие определённое давление, которое называется

давлением насыщенного пара растворителя (является табличной величиной, зависит от температуры).

Если в растворитель добавить нелетучее вещество – неэлектролит, то часть поверхности растворителя будет занята молекулами неэлектролита и давление пара растворителя уменьшится.

В 1886 г. Раулем был сформулирован **первый закон**:

*относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором неэлектролита при данной температуре прямо пропорционально молярной доле растворенного вещества*

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_i}{n_i + N},$$

где  $p$  – давление пара над раствором;  $p_0$  – давление пара растворителя;  $n_i$  – количество вещества неэлектролита;  $N$  – количество вещества растворителя;  $\Delta p = p_0 - p$  – абсолютное понижение давления пара растворителя над раствором.

#### 1.4. Второй закон Рауля

Вследствие понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором изменяются свойства раствора, а именно: повышается его температура кипения и понижается температура замерзания.

Рауль сформулировал **второй закон**:

*повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально молярной концентрации (молярности) раствора.*

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E \cdot V$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K \cdot V, \text{ где}$$

$V$  – молярная концентрация (моль/кг),

$E$  – эбулиоскопическая константа растворителя,

$K$  – криоскопическая константа растворителя.

$$V = \frac{n}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}};$$

$$\Delta T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип. р-ра}} - T_{\text{кип. р-ля}}; \quad \Delta T_{\text{зам.}} = T_{\text{зам. р-ля}} - T_{\text{зам. р-ра}}$$

*Физический смысл эбулиоскопической константы:*  $E$  показывает, на сколько градусов повысится температура кипения раствора неэлектролита с концентрацией 1 моль/кг относительно температуры кипения чистого растворителя.

*Физический смысл криоскопической константы:* К показывает, на сколько градусов понизится температура замерзания раствора неэлектролита с концентрацией 1 моль/кг относительно температуры замерзания чистого растворителя.

Е и К зависят только от свойств растворителя. Так для воды эбулиоскопическая константа  $E=0,52 \frac{\text{град}}{\text{моль/кг}}$ , а криоскопическая константа  $K=1,86 \frac{\text{град}}{\text{моль/кг}}$ .

### 1.5. Применение законов разбавленных растворов неэлектролитов к растворам электролитов

Законы Вант-Гоффа и Рауля применимы для разбавленных растворов неэлектролитов, в которых можно пренебречь межмолекулярным взаимодействием частиц растворённого вещества и растворителя.

Для реальных растворов, в которых происходит диссоциация молекул на ионы или, напротив, ассоциация частиц, как в коллоидных растворах, в формулы для расчётов вводят *изотонический коэффициент i*. Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз экспериментальные данные больше теоретически рассчитанных. Предельное значение *i* равно числу ионов, на которые распадается молекула электролита. Изотонический коэффициент зависит от природы, температуры и концентрации электролита и определяется экспериментально.

$$i = \Delta r_{\text{практ.}} / \Delta r_{\text{теор.}}$$

$$i = P_{\text{осм. практ.}} / P_{\text{осм. теор.}}$$

$$i = \Delta T_{\text{кип. практ.}} / \Delta T_{\text{кип. теор.}}$$

$$i = \Delta T_{\text{зам. практ.}} / \Delta T_{\text{зам. теор.}}$$

Для расчётов используют формулы Вант-Гоффа и Рауля с учётом изотонического коэффициента:

$$P_{\text{осм.}} = i \cdot C \cdot R \cdot T;$$

$$\Delta T_{\text{кип.}} = i \cdot E \cdot B; \quad \Delta T_{\text{зам.}} = i \cdot K \cdot B$$

Для разных растворителей значения Е и К находятся в справочной литературе. На практике законы разбавленных растворов неэлектролитов и электролитов применяются для нахождения молекулярных масс неизвестных веществ, а также для определения степени диссоциации электролита и изотонического коэффициента.

## 2. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

В организме человека за сутки образуется 20–30 л 1М раствора сильной кислоты. Но рН биосред организма остается практически постоянным. Давно было замечено, что при добавлении к биосредам организма некоторого количества кислоты или щелочи или при добавлении воды значение рН этих жидкостей почти не изменялось. *Вывод:* биожидкости стремятся сохранить реакцию среды (постоянное значение рН). Позднее оказалось, что таким действием могут обладать и другие водные системы. Такие системы называются **буферными растворами**.

### 2.1. Буферные растворы и их классификация

**Буферные растворы** – это такие растворы, рН которых практически не меняется при добавлении к ним определенного количества сильной кислоты или основания или при разбавлении их водой.

Буферный раствор может состоять из нескольких буферных систем.

*Буферная система* – более узкое понятие: буферная система состоит из 2х компонентов.

*Классификация буферных систем (буферов):*

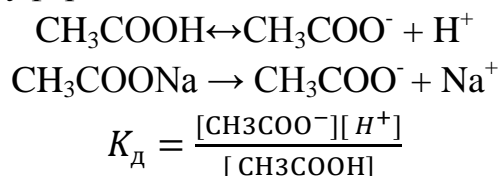
1) *Кислые* – слабая кислота и ее соль с катионом сильного основания. Пример: ацетатный буфер  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ , рН = 3,75 – 5,75

2) *Основные* – слабое основание и его соль с анионом сильной кислоты. Пример: аммонийный (аммиачный) буфер  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ , рН= 8,25 – 10,25

3) *Солевые* – смесь двух кислых солей, одна из которых, более кислая – кислота (донор протона), а вторая, менее кислая – основание (акцептор протона). Пример: фосфатный буфер  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ , рН = 6,8

### 2.2. Расчет рН буферных систем

Вывод формул для расчёта рН буферных систем приведён на примере кислотного ацетатного буфера:



Так как  $K_d = K_a$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соли}}$ ,  $[\text{H}^+] = C_{\text{H}^+}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a$ , тогда

$$K_a = \frac{C_{\text{соли}} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_a}, \text{ отсюда } C_{\text{H}^+} = \frac{K_a \cdot C_a}{C_{\text{соли}}}$$

После логарифмирования и смены знаков на противоположные получается окончательная формула Гендерсона-Гассельбаха для расчёта рН кислотного буфера.

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_a}{C_{соли}},$$

где  $pK_a = -\lg K_a$  – показатель константы диссоциации кислоты,

$C_a$  – концентрация кислоты,  $C_{соли}$  – концентрация соли.

Для основного буфера формула расчёта рН имеет следующий вид:

$$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C_b}{C_{соли}}, \text{ где}$$

$pK_b$  – показатель константы диссоциации основания,

$C_b$  – концентрация основания,

$C_{соли}$  – концентрация соли.

Из формул Гендерсона-Гассельбаха следует, что рН буферных систем зависит от соотношения концентраций их компонентов.

### 2.3. Буферная ёмкость

Способность буферной системы противостоять изменению рН ограничена и количественно характеризуется буферной ёмкостью.

*Буферная ёмкость (В)* – предельное количество сильной кислоты (моль, ммоль  $H^+$ ) или сильного основания (моль, ммоль  $OH^-$ ), которое можно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его рН не более, чем на единицу:

$$B = \frac{n}{pH_2 - pH_1}, \text{ где}$$

$n$  – количество ионов  $H^+$  или  $OH^-$ ,

$pH_1$  – исходное значение,

$pH_2$  – конечное значение (после добавления кислоты или щелочи).

Буферная ёмкость зависит от природы компонентов буферной системы, температуры и концентрации.

При разбавлении буфера водой соотношение компонентов не меняется, но буферная ёмкость уменьшается, так как теперь к 1 л буферного раствора возможно прибавление меньшего количества кислоты или щелочи, чтобы изменить значение рН на 1.

Наибольшей буферной ёмкостью будет обладать буферная система с соотношением компонентов 1:1 при их наибольшей концентрации.

Если  $C_a = C_{соли}$ , то  $\lg \frac{C_a}{C_{соли}} = \lg 1 = 0$ .

Зона буферного действия (пределы рН, в которых работает буфер) зависит от отношения  $C_a : C_{\text{соли}}$

Если  $C_a : C_{\text{соли}} = 10:1$ ,  $\lg 10 = 1$ ,  $\text{pH} = \text{pK} + 1$

Если  $C_a : C_{\text{соли}} = 1:10$ ,  $\lg 10^{-1} = -1$ ,  $\text{pH} = \text{pK} - 1$ .

Таким образом, рН для кислотных и основных буферных растворов:

$$\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$$

$$\text{pH} = \text{pK}_b \pm 1$$

## 2.4. Буферные системы в организме человека

рН крови человека при температуре  $36,6 - 37^0 \text{ C}$  лежит в пределах  $7,36 - 7,44$  единиц рН.

Этот интервал очень узкий и при  $\text{pH} < 7,36$  начинается **ацидоз** (закисление крови), при  $\text{pH} < 7,0$  – коматозное состояние; при  $\text{pH} > 7,44$  – **алкалоз** (защелачивание крови), при  $\text{pH} > 7,8$  – тетания (сильное возбуждение).

*Интервал рН крови, совместимый с жизнью, 0,8 (меньше единицы!).*

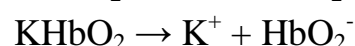
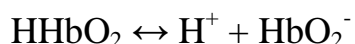
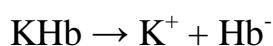
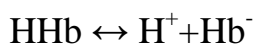
При ацидозе внутривенно вводят примерно 4%-ный раствор гидрокарбоната натрия (питьевая сода)  $\text{NaHCO}_3$ .

При алкалозе – 5%-ный раствор аскорбиновой кислоты. Объем вводимых растворов при алкалозе или ацидозе рассчитывают по специальным формулам с учётом массы тела и рН, измеренного с помощью прибора.

Важнейшими буферными системами организма являются:

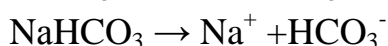
- 1) гемоглобиновый,
- 2) гидрокарбонатный,
- 3) фосфатный,
- 4) белковый (протеиновый).

*Гемоглобин-оксигемоглобиновый буфер* осуществляет на 75% буферную ёмкость эритроцитов крови. Он состоит из 2-х форм гемоглобина – восстановленного ( $\text{Hh} + \text{Kh}$ ) в венозной крови и окисленного ( $\text{HhO}_2 + \text{KhO}_2$ ) – в артериальной:

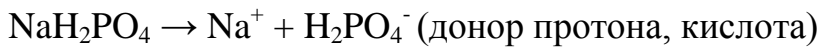


Оба буфера являются взаимопревращающимися и вместе с гидрокарбонатной буферной системой действуют как единое целое – поддерживают рН и участвуют в транспорте  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ .

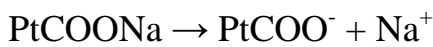
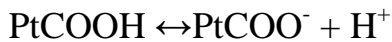
*Гидрокарбонатный буфер:*



*Гидрофосфатный буфер:*



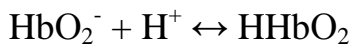
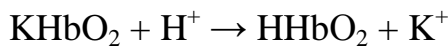
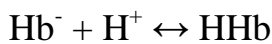
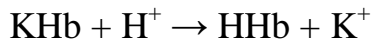
*Белковый (протеиновый) буфер:*



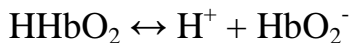
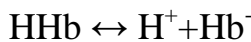
## 2.5. Механизм действия буферных систем в организме человека

Регулирование pH крови (гомеостаз) осуществляется по принципу Ле Шателье (адаптогенности). Рассмотрим механизм работы каждой из буферных систем крови с позиции смещения равновесия по принципу Ле Шателье.

### 1. Гемоглобин-оксигемоглобиновый буфер

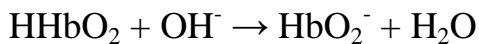
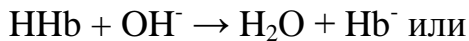


При закислении крови (ацидозе) равновесие диссоциации HHb или HHbO<sub>2</sub> смещается влево.

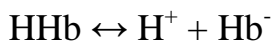
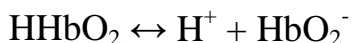


Происходит повышение концентрации HHb или HHbO<sub>2</sub>.

При защелачивании крови (алкалозе) равновесие диссоциации смещается вправо.

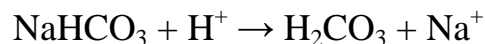


Происходит связывание ионов H<sup>+</sup> и уменьшение концентрации HHb или HHbO<sub>2</sub>.

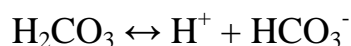


### 2. Гидрокарбонатный буфер

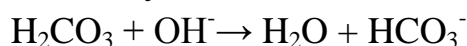
При повышении концентрации H<sup>+</sup> происходит их связывание в слабую угольную кислоту по реакции



Равновесие диссоциации угольной кислоты смещается влево, концентрация кислоты повышается



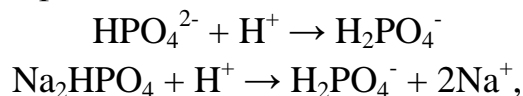
При повышении концентрации OH<sup>-</sup> происходит защелачивание среды и связывание OH<sup>-</sup>-ионов ионами H<sup>+</sup> угольной кислоты



Равновесие диссоциации кислоты смещается вправо, концентрация кислоты понижается.

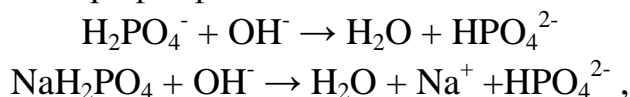
### 3. Гидрофосфатный буфер

При закислении гидрофосфат-ионы связывают ионы  $H^+$



понижается концентрация соли  $Na_2HPO_4$

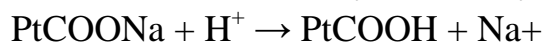
При защелачивании дигидрофосфат-ионы связывают ионы  $OH^-$



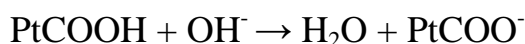
происходит понижение концентрации  $NaH_2PO_4$ .

### 4. Белковый (протеиновый) буфер

При закислении ионы  $H^+$  связываются в слабую кислоту протеинатом натрия



При защелачивании ионы  $OH^-$  связываются слабой кислотой в воду



Благодаря белкам все клетки тканей организма обладают определенным буферным действием. Например, при попадании на кожу небольших количеств кислоты или основания происходит их нейтрализация белковым буфером.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

*По разделу «Коллигативные свойства растворов»*

1. Что является движущей силой осмоса?
2. Что такое тургор, плазмолиз, деплазмолиз, гемолиз, лизис, цитолиз?
3. Как определяют изотонический коэффициент для электролита?
4. Как изменяются температура кипения и температура замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем?
5. На сколько градусов повышается температура кипения водного раствора неэлектролита при моляльной концентрации 1 моль/кг?
6. На сколько градусов понижается температура замерзания водного раствора неэлектролита при моляльной концентрации 1 моль/кг?
7. Что необходимо учитывать для растворов электролитов при расчётах по законам Вант-Гоффа и Рауля?
8. Можно ли применить законы разбавленных растворов неэлектролитов для нахождения молярных масс неизвестных веществ?

*По разделу «Буферные растворы»*

1. Какие растворы называются буферными?
2. Приведите примеры кислотных, основных и солевых буферных растворов.



3. Как действует буферный раствор при добавлении определённых количеств сильных кислот, щелочей и воды?
4. Напишите уравнения Гендерсона-Гассельбаха для кислых и основных буферных растворов.
5. Что такое буферная ёмкость?
6. Перечислите основные буферные системы организма человека.
7. Что такое ацидоз, алкалоз?
8. Объясните процессы, проходящие при закислении и защелачивании крови.

# Раздел 2

## КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

(6 часов)

---

### ЛЕКЦИЯ 1

#### ВВЕДЕНИЕ В КОЛЛОИДНУЮ ХИМИЮ. АДСОРБЦИЯ

ПЛАН:

1. Введение в коллоидную химию
2. Дисперсные системы
3. Классификация дисперсных систем
4. Адсорбция
5. Виды адсорбции
6. Адсорбция на границе раздела жидкость-газ
7. Адсорбция на границе раздела твёрдое тело-газ
8. Адсорбция на границе раздела твёрдое тело-раствор
9. Адсорбция ионов из растворов.
  - 9.1. Обменная адсорбция
10. Адсорбция на границе раздела жидкость-жидкость
  - 10.1. Классификация эмульсий
  - 10.2. Методы получения эмульсий
  - 10.3. Методы определения типа эмульсий
  - 10.4. Стабилизация эмульсий
  - 10.5. Разрушение эмульсий
  - 10.6. Биологическое значение эмульсий
11. Аэрозоли
  - 11.1. Классификация аэрозолей
  - 11.2. Методы получения аэрозолей

#### ЛИТЕРАТУРА

Основная:

Слесарев, В. И. Химия. Основы химии живого : учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным направлениям и специальностям / В. И. Слесарев. – 6-е изд., испр. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2015. – с. 681–700, 751–759. – ISBN 978-5-93808-253-3. – Текст : непосредственный.

## 1. Введение в коллоидную химию

Ещё в 19 веке было замечено, что свойства биологических жидкостей (кровь, лимфа, тканевая и спинномозговая жидкости) резко отличаются от свойств обычных истинных растворов, их назвали *псевдорастворами*.

В 1861 г. английский учёный Томас Грэм установил, что такие псевдорастворы мало диффундируют через мембраны, не кристаллизуются. Он назвал такие растворы *коллоидными*, а вещества, образующие их, *коллоидами* (colla - клей, eidos - вид), т.е. клееподобными, в отличие от *кристаллоидов*, дающих истинные растворы.

Но вскоре другие учёные (И.Г. Борщов, П.П. Веймарн, Д.И. Менделеев) доказали, что одно и то же вещество в зависимости от условий может образовывать как коллоидный, так и истинный раствор. Например, NaCl в воде – истинный, NaCl в бензоле – коллоидный, мыло в спирте – истинный, мыло в воде – коллоидный раствор. Кроме того, некоторые вещества, образующие коллоидные растворы (альбумин, гемоглобин), были выделены в виде кристаллов. Таким образом, было установлено, что любое вещество при определённых условиях можно получить в *коллоидном состоянии*.

*Коллоидное состояние* – это определённая степень раздробленности (дисперсности) вещества, в которой коллоидные частицы находятся в растворителе во взвешенном состоянии.

**Коллоидная химия** – это наука, изучающая физико-химические свойства гетерогенных высокодисперсных и высокомолекулярных систем.

## 2. Дисперсные системы

*Дисперсной* называется система, в которой одно вещество, находящееся в раздробленном состоянии, равномерно или равновесно распределено по всей массе или объёму другого вещества.

Различают дисперсную фазу и дисперсионную среду.

*Дисперсная фаза (ДФ)* – это раздробленное вещество, а *дисперсионная среда (ДС)* – то вещество, в котором равномерно распределена дисперсная фаза. Вместе они образуют дисперсную систему. Характерными признаками такой системы являются:

- 1) *гетерогенность*, т.е. наличие поверхности раздела фаз;
- 2) *несамопроизвольное образование* ( $\Delta G > 0$ ) с затратой энергии;
- 3) *неустойчивость*.

С уменьшением размера частиц при дроблении вещества увеличивается удельная поверхность, т.е. поверхность, которая приходится на 1 единицу объёма диспергируемого вещества. Из-за наличия большой удельной

поверхности дисперсных систем в них наиболее сильно проявляются поверхностные явления, протекающие на границе раздела фаз и определяющие свойства этих систем. При такой большой удельной поверхности значительная доля всех молекул или атомов вещества дисперсной фазы находится на поверхности раздела. Эти молекулы обладают потенциальной энергией, а с увеличением дисперсности возрастает и поверхностная энергия.

Поверхностная энергия, отнесённая к единице площади поверхности, называется *удельной энергией Гиббса*. Она равна *поверхностному натяжению* на границе раздела фаз.

$$G_{\text{уд.}} = \sigma$$

Поэтому суммарная энергия Гиббса вычисляется по формуле:

$$G = G_{\text{уд.}} \cdot S = \sigma \cdot S, \text{ где}$$

$G$  – энергия Гиббса;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $S$  – площадь поверхности раздела фаз.

**Вывод:** из 2-го закона термодинамики известно, что любая система самопроизвольно стремится к уменьшению изобарного потенциала (энергии Гиббса). Отсюда следует, что система с большой поверхностной энергией *термодинамически неустойчива*.

### 3. Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы классифицируют по следующим признакам:

#### 1. По степени дисперсности:

- 1) истинные растворы – молекулярно- и ионно-дисперсные системы (размер частиц менее 1 нм) – растворы кислот, щелочей, солей; частицы не видны в микроскоп; проходят через бумажные фильтры и полупроницаемые мембраны, не оседают, растворы прозрачные;
- 2) ультрамикроретерогенные системы – (1–100 нм) – коллоидные растворы или золи; частицы также не видны в микроскоп, т.к. их размеры меньше длины волны видимого света; проходят через бумажные фильтры, но не проходят через полупроницаемые мембраны, не оседают, опалесцируют;
- 3) микрогетерогенные системы – (100–10000 нм) – частицы видны в микроскоп;
- 4) грубодисперсные системы – (более 10000 нм) – частицы видны визуально, к ним относятся эмульсии, суспензии, аэрозоли.

Между микро- и грубодисперсными системами граница слабо выражена. Частицы не проходят через полупроницаемые мембраны и бумажные фильтры, оседают, их растворы мутные.

## 2. По агрегатному состоянию:

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Примеры
газ	жидкость	туман, аэрозоли
газ	твёрдое тело	пыль, дым
жидкость	газ	пена
жидкость	жидкость	эмульсия
жидкость	твёрдое тело	суспензия, коллоидный раствор (золь)
твёрдое тело	газ	твёрдая пена (хлеб, пемза)
твёрдое тело	жидкость	твёрдая эмульсия (жемчуг)
твёрдое тело	твёрдое тело	сплав, порошки

## 3. По межфазному взаимодействию:

- 1) лиофобные системы (золи) – в них нет сродства между частицами фазы и среды (золь гидроксида железа, золь сульфида мышьяка, золь хлорида серебра и т.п.).
- 2) лиофильные системы – есть сродство между частицами ДФ и ДС; (растворы белка, агар-агара, крахмала, мыла, некоторых глин).

Важнейшими факторами при образовании дисперсных систем являются процессы *адсорбции* и *абсорбции*.

## 4. Адсорбция

*Адсорбция* – это накопление одного вещества на поверхности другого.

*Абсорбция* – накопление одного вещества в объёме другого.

Вещество, которое адсорбируется, называется *адсорбат* или *адсорбтив*, а которое абсорбируется – соответственно *абсорбат*, или *абсорбтив*.

Вещество, на котором происходит адсорбция или абсорбция, соответственно называется *адсорбентом* или *абсорбентом*.

Адсорбция и абсорбция могут быть обратимыми процессами, т.е. могут сопровождаться обратным процессом – *десорбцией* и идут до выравнивания скоростей, т.е. до состояния равновесия. На рис. 7 показана схема процессов адсорбции и десорбции.

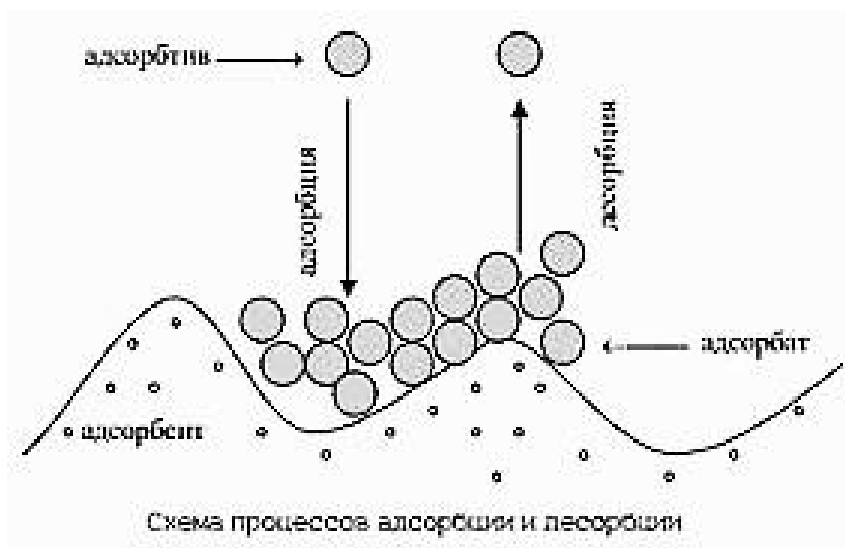


Рис. 7. Процессы адсорбции и десорбции

## 5. Виды адсорбции

Виды адсорбции классифицируют по следующим признакам:

1. По природе связей между адсорбентом и адсорбатом:

- 1) физическая (за счёт ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия) – слабая, обратимая, с увеличением температуры уменьшается (например, ощущение запахов на одежде);
- 2) химическая (хемосорбция) – сильная, необратимая, идёт за счёт химического взаимодействия, с увеличением температуры усиливается (например, образование оксидной плёнки  $Al_2O_3$  на поверхности  $Al$ ).

2. По природе адсорбируемых частиц:

- 1) молекулярная (адсорбируются молекулы);
- 2) ионная (адсорбируются ионы, в основном из растворов).

3. По природе поверхностей раздела фаз:

- 1) жидкость-газ (Ж/Г);
- 2) твёрдое тело-газ (Т/Г);
- 3) жидкость-жидкость (Ж/Ж);
- 4) твёрдое тело-жидкость (Т/Ж).

## 6. Адсорбция на границе раздела жидкость-газ

Гиббс установил, что растворимое в жидкости вещество распределяется таким образом, чтобы максимально уменьшить поверхностное натяжение жидкости. Им была предложена количественная оценка данного вида адсорбции – **уравнение Гиббса**.

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \text{ где}$$

$\Gamma$  – адсорбция, г/моль;  $C$  – концентрация растворённого вещества, моль/л;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $T$  – абсолютная температура;  $-d\sigma/dC$  – поверхностная активность ( $g$ ) (способность вещества снижать поверхностное натяжение).

**Вывод:** *вещество будет накапливаться в поверхностном слое жидкости, если это приводит к уменьшению поверхностного натяжения жидкости.* При этом концентрация вещества в объёме раствора будет ниже, чем на поверхности жидкости, в результате начнётся диффузия растворённого вещества вглубь раствора, вплоть до установления адсорбционного равновесия.

Адсорбция, при которой вещество накапливается в поверхностном слое, называется *положительной*. Она приводит к насыщению поверхностного слоя адсорбированным веществом.

Адсорбция, при которой количество вещества в поверхностном слое уменьшается, называется *отрицательной*. Такая адсорбция происходит, если растворённое вещество увеличивает поверхностное натяжение жидкости. Пределом её является полное вытеснение адсорбата с поверхности внутрь адсорбента.

Вещества, которые уменьшают поверхностное натяжение жидкости и ведут к положительной адсорбции, называются *поверхностно-активными веществами (ПАВ)*. В водных растворах – это мыла, спирты, органические кислоты, высокомолекулярные соединения.

Вещества, которые увеличивают поверхностное натяжение жидкости, называются *поверхностно-инактивными веществами (ПИВ)*. Это растворы неорганических кислот, щелочей, солей. На рис. 8 показано расположение молекул ПИВ на границе раздела жидкость-газ (Ж/Г).

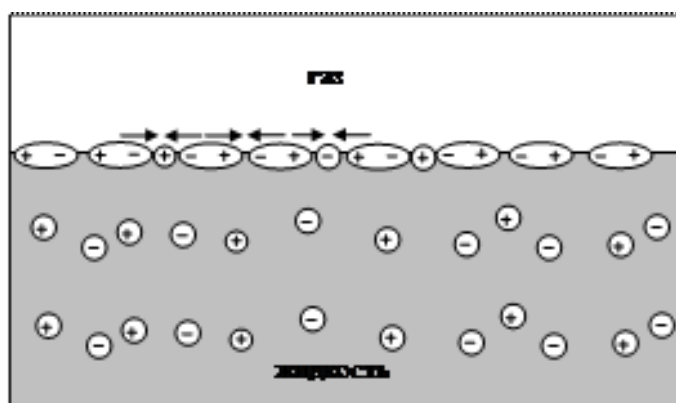


Рис. 8. Молекулы ПИВ на границе жидкость-газ (Ж/Г)

Вещества, не влияющие на поверхностное натяжение жидкости, называются *индифферентными* (раствор сахара).

Наибольший интерес представляют собой ПАВ – вещества, молекулы которых обладают *дифильной* структурой: в них различают полярную часть (*головку*) с гидрофильными свойствами и неполярную часть (*хвост*), обладающую гидрофобными свойствами (см. рис. 9). Неполярная часть представлена углеводородным радикалом, а полярная – различными группами (-COOH, -OH, -NH<sub>2</sub> и др.).

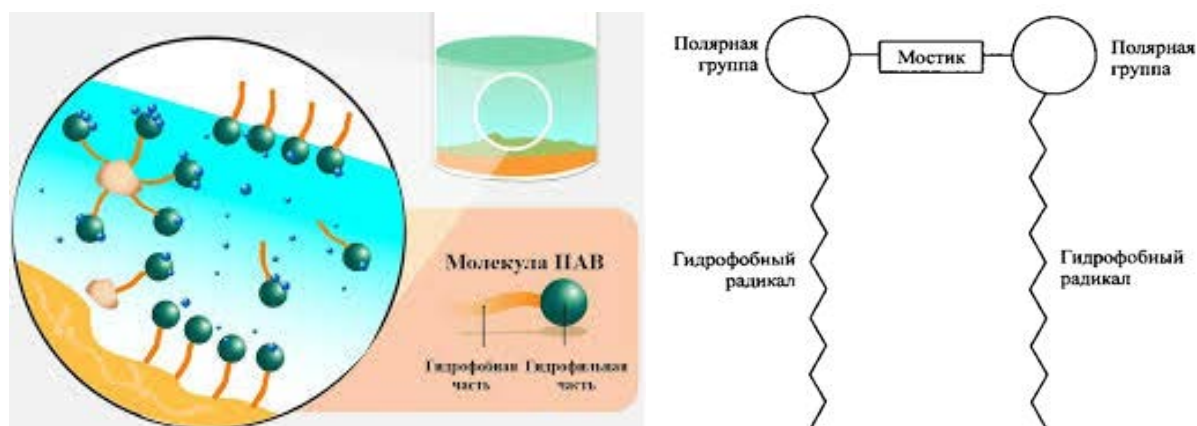


Рис. 9. Строение молекулы ПАВ

Адсорбция этих частей молекул ПАВ происходит по принципу подобия: неполярная часть стремится к неполярной фазе, а полярная – к полярной. Чем больше по размеру полярная часть, тем больше она будет втягиваться в полярный растворитель (например, в воду) и лучше растворяться, а чем больше неполярная часть, тем больше она будет обращена в неполярную фазу (например, в воздух) и растворимость такого вещества уменьшится.

Для водных растворов ПАВ существует **правило Дюкло – Траубе**: *поверхностная активность в разбавленных водных растворах ПАВ в данном гомологическом ряду возрастает при комнатной температуре в 3–3,5 раза при увеличении углеводородной цепи на гомологическую разность –CH<sub>2</sub>.*

Поверхностная активность  $g$  в уравнении Гиббса равна:  $g = -d\sigma/dc$ .

Например, поверхностная активность пропанола по сравнению с поверхностной активностью метанола увеличится в  $(3 - 3,5)^2 \approx 9 - 12$  раз.

Молекулы с преобладанием гидрофобных свойств располагаются на поверхности воды, образуя поверхностные плёнки. Образование таких плёнок часто играет отрицательную роль в процессах газообмена в организме человека. Например, при резком понижении давления растворённые в крови пузырьки газов быстро десорбируются, а адсорбированные на пузырьках плёнки из молекул ПАВ, находящихся в крови, мешают их способности к деформации. В



результате такие пузырьки газа закупоривают стенки мелких сосудов и могут привести к их разрыву (газовая эмболия).

Влияние на величину адсорбции концентраций ПАВ и ПИВ можно показать графически в виде *изотерм адсорбции*. На рис. 10 показана зависимость величины адсорбции от концентрации различных веществ ( $T = \text{const}$ ).

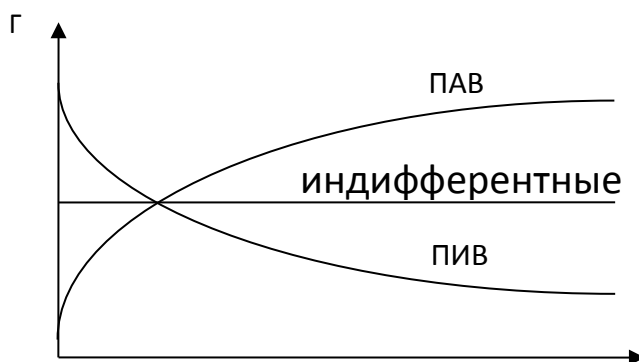


Рис. 10. Изотермы адсорбции на границе жидкость-газ

## 7. Адсорбция на границе раздела твёрдое тело-газ

Ещё в конце 18 века петербургский профессор Ловиц при изучении процессов очистки веществ открыл явление адсорбции газа на углях.

На поверхности твёрдого тела могут адсорбироваться молекулы газа как за счёт ван-дер-ваальсовых сил (физическая адсорбция), так и за счёт валентных сил взаимодействия (химическая адсорбция). Адсорбция легче идёт при более свободном доступе к поверхности адсорбента, а в порах она идёт медленнее.

По теории Лэнгмюра, на поверхности адсорбента существуют активные центры, на которых происходит адсорбция, причём на одном таком центре может адсорбироваться только одна молекула и образуется монослой — «часток Лэнгмюра». С увеличением концентрации адсорбата может происходить полимолекулярная адсорбция за счёт сил взаимодействия между молекулами адсорбента. С увеличением давления адсорбция газа растёт, а с увеличением температуры падает. Но при химической адсорбции с ростом температуры адсорбция газа может расти. На величину адсорбции влияет природа и адсорбата, и адсорбента.

## 8. Адсорбция на границе раздела твёрдое тело-раствор

На твёрдой поверхности адсорбента из раствора адсорбируются вещества, которые имеют сродство к адсорбенту, т.е. идёт конкуренция за активные

центры поверхности между растворённым веществом и растворителем. Процесс такой адсорбции сложный, т.к. зависит от природы и концентрации растворённого вещества, природы растворителя и адсорбента, температуры.

**Правило Шилова:** *чем лучше вещество растворяется в растворителе, тем хуже оно адсорбируется на твёрдом сорбенте.*

На рис. 11 показана ориентация молекул ПАВ в полярном и неполярном растворителях на различных адсорбентах.

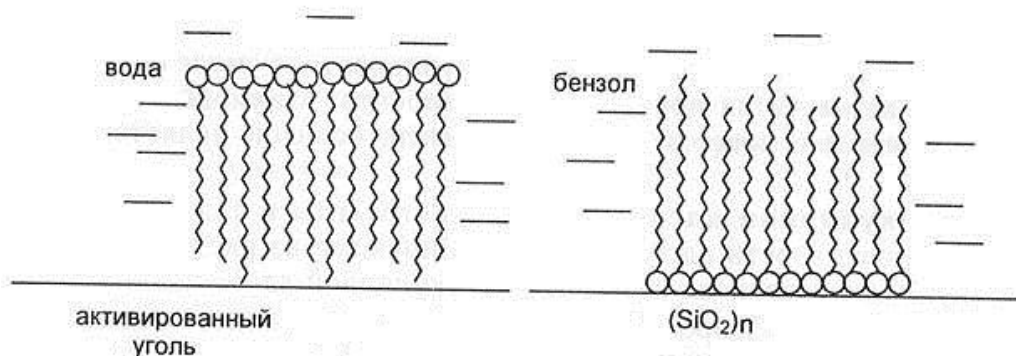


Рис. 11. Адсорбция ПАВ на активированном угле и силикагеле

**Пример:** йод плохо растворяется в воде, которая является полярным растворителем, т.к. его молекулы неполярны, но хорошо растворяется в неполярном толуоле. Поэтому на угле (неполярный сорбент) растворённый в воде йод будет адсорбироваться хорошо, а йод, растворённый в толуоле – плохо.

Количество адсорбированного вещества зависит от концентрации раствора. При небольших концентрациях вещества преобладает адсорбция растворённого вещества, а при больших – адсорбция растворителя. Наиболее полно идёт адсорбция из разбавленных растворов, т.к. с ростом концентрации адсорбата происходит насыщение поверхности адсорбента, и адсорбция уменьшается.

**Правило Ребиндера** (правило выравнивания полярностей): *на границе раздела фаз адсорбируются те вещества, которые выравнивают полярности соприкасающихся фаз. Чем больше разность полярностей фаз, тем лучше адсорбция этих веществ.*

**Пример:** на поверхности силикагеля (гидрофильный, полярный сорбент) молекулы ПАВ адсорбируются своими полярными «головками», а на поверхности активированного угля (гидрофобный, неполярный адсорбент) такие молекулы будут адсорбироваться своими неполярными «хвостами».

## 9. Адсорбция ионов из растворов

Адсорбция ионов из растворов происходит по правилу Пескова-Панета-Фаянса и зависит от природы адсорбента, растворителя, природы ионов, их заряда, радиуса и степени гидратации.

**Правило Пескова-Панета-Фаянса:** на незаряженной поверхности адсорбента из растворов адсорбируются родственные ионы или достраивающие кристаллическую решётку изоморфные ионы. На заряженной поверхности адсорбируются ионы противоположного знака.

На рис. 12 показана адсорбция ионов серебра из раствора нитрата серебра и адсорбция иодид-ионов из раствора иодида калия на кристаллической поверхности иодида серебра.



Рис. 12. Адсорбция на поверхности AgI

Ионы с одинаковым зарядом по-разному адсорбируются на поверхности сорбента. Чем больше радиус иона, тем лучше его адсорбция. Это объясняется степенью гидратации. Ионы с небольшим радиусом, например, лития, хорошо гидратируются, и гидратная оболочка мешает ему адсорбироваться. А ионы калия, слабо гидратируются, поэтому адсорбируются лучше. По способности к адсорбции ионы с одинаковыми зарядами располагают в *лиотропные ряды*: с увеличением радиуса иона его адсорбция возрастает.

Лиотропные ряды для однозарядных катионов:  $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$  и анионов:  $Cl^- < Br^- < I^- < CNS^-$ .

При попадании в организм человека ядов и токсинов происходит их *избирательная адсорбция* различными тканями и клетками. Например, цианиды поражают центральную нервную систему (ЦНС), т.к. происходит их адсорбция на активных центрах клеток ЦНС. Аналогично действуют и токсины возбуждителя столбняка. А возбудители дизентерии поражают вегетативную нервную систему, блокируя её активные центры в результате адсорбции. В медицине явления адсорбции используют при лечении различных отравлений

или метеоризма с помощью таблеток активированного угля или карболена (*энтеросорбция*), для очистки лимфы и плазмы крови (*лимфо- и плазмосорбция*), при почечной недостаточности (*гемосорбция*), при заболеваниях печени и желудка и т.п.

### 9.1. Обменная адсорбция

*Обменная адсорбция* – это явление замещения на адсорбенте одного вещества другим, которое находится во внешней среде.

Такая адсорбция обусловлена конкуренцией за активные центры сорбента. Например, если адсорбируемость одного из веществ на поверхности другого выше в 5 раз, то оно и будет адсорбироваться в 5 раз сильнее.

Разновидностью обменной адсорбции является *ионо-обменная адсорбция*. Ионо-обменная адсорбция происходит на ионообменниках как природного, так и синтетического происхождения, на молекулах которых есть химически связанные катионы или анионы, способные эквивалентно обмениваться с другими ионами из растворов (например, два иона  $\text{Na}^+$  на один ион  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$ ). Адсорбенты в зависимости от ионов, способных к обмену, подразделяют на *катиониты* и *аниониты*. Например, каолин ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), обработанный щёлочью, относится к катионитам; а каолин, обработанный кислотой – к анионитам.

При воспалительных процессах в организме происходит ионо-обменная адсорбция: ионы электролитов на поверхности эритроцитов замещаются ионизированными молекулами белка, заряд у которых меньше, и из-за потери заряда уменьшаются силы отталкивания, эритроциты слипаются и оседают быстрее, т.е. увеличивается СОЭ – скорость оседания эритроцитов, что является одним из важных показателей анализа крови.

Ионообменники можно применять для связывания в желудочно-кишечном тракте различных ядовитых веществ и токсинов, в фармации – в процессе приготовления и очистки лекарств, для уменьшения концентрации кальция в плазме крови, а также для очистки воды от гидрокарбонатов кальция и магния в целях уменьшения жёсткости воды.

## 10. Адсорбция на границе раздела жидкость-жидкость

Примером такой адсорбции являются эмульсии – дисперсные системы с размерами частиц дисперсной фазы 1000–100000 нм.

*Эмульсия* – это лиофобная микрогетерогенная грубодисперсная система, состоящая из двух взаимно несмешивающихся жидкостей, одна из которых полярна, а другая неполярна. Полярная жидкость называется условно «*вода*», а неполярная – условно «*масло*». Эмульсия состоит из частиц *дисперсной фазы*

(ДФ) и *дисперсионной среды* (ДС). Примерами эмульсий являются молоко, сметана, сливочное масло, косметические средства, лекарственные эмульсии.

### 10.1. Классификация эмульсий

1. По типу ДФ и ДС:
  - 1) эмульсия первого рода – масло в воде (м/в) или *прямая*,
  - 2) эмульсия второго рода – вода в масле (в/м) или *обратная* (рис. 13).
2. По концентрации ДФ:
  - 1) разбавленная (ДФ – 1% по объёму (об.)),
  - 2) концентрированная (ДФ < 75% об.),
  - 3) высококонцентрированная (ДФ > 75% об.).

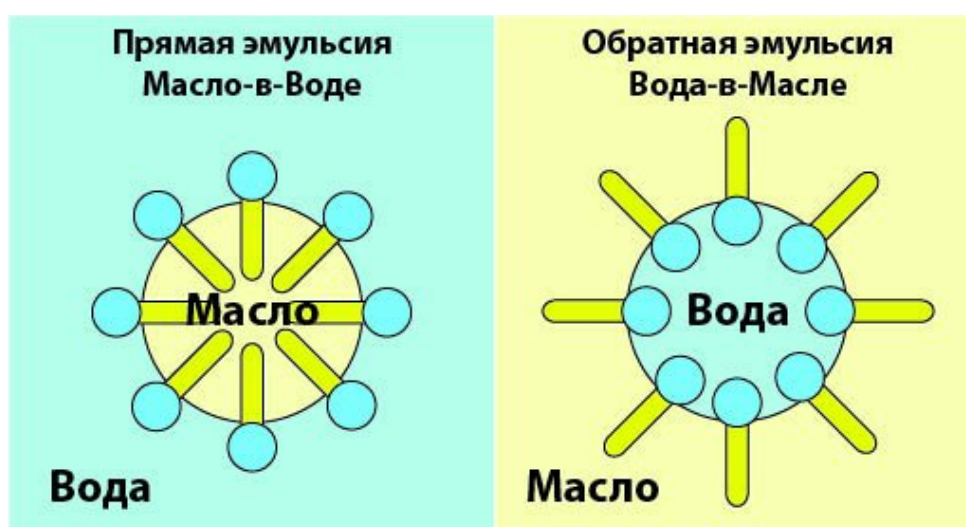


Рис. 13. Прямая и обратная эмульсии

### 10.2. Методы получения эмульсий

1. Метод *диспергирования* (измельчение частиц ДФ в ДС механическим взбалтыванием двух несмешивающихся жидкостей с помощью мешалок).
2. Метод *конденсации* (укрупнение частиц ДФ в ДС).

Эмульсии являются *агрегативно* и *седиментационно* неустойчивыми системами. Агрегативная устойчивость – способность частиц противостоять слипанию, а седиментационная – способность частиц противостоять оседанию.

Поэтому для их получения необходимо присутствие *эмульгатора*. В зависимости от типа эмульсии применяют различные эмульгаторы в соответствии с правилом Банкрофта.

**Правило Банкрофта (правило обращения фаз):** *эмульгатор должен быть родственным дисперсионной среде. Чтобы поменять тип эмульсии, нужно сменить тип эмульгатора.*

Отсюда следует, что *гидрофильный* эмульгатор лучше стабилизирует эмульсию первого рода, а *гидрофобный* эмульгатор – эмульсию второго рода. К эмульгаторам относятся порошки (сажа, каолин, гипс), высокомолекулярные соединения (ВМС), например, желатин, казеин, метилцеллюлоза, поверхностно-активные вещества (ПАВ).

### **10.3. Методы определения типа эмульсии**

Тип эмульсии можно определить несколькими методами:

#### *1. Метод парафинированной пластинки*

На парафинированную пластинку (её поверхность неполярна) наносят каплю эмульсии. Если капля не растекается, значит ДС – вода, следовательно, данная эмульсия 1 рода (м/в); если капля растекается, то это эмульсия 2-го рода (в/м).

#### *2. Метод разбавления водой*

На парафинированную пластинку наносят каплю эмульсии и рядом, чтобы они соприкасались, каплю воды. Если капли слились, то ДС – вода, и это эмульсия 1 рода (м/в), а если не слились, то – 2 рода (в/м).

#### *3. Окрашивание ДС красителем (жиро- или водорастворимым)*

В пробирку к небольшой порции эмульсии добавляют на кончике микрошпателя *жирорастворимый краситель* судан-III, встряхивают. Если окрасятся частицы ДФ в виде бордовых точек, то это эмульсия 1 рода, а если произойдет окрашивание всего объёма ДС, то 2 рода.

В случае *водорастворимого красителя* метиленового синего, напротив, если окрасится весь объём ДС, то это эмульсия 1 рода (м/в), а если окрасятся частицы ДФ, то – 2 рода, (в/м).

#### *4. Метод электропроводности*

Если эмульсия проводит электрический ток, то ДС – вода, и это эмульсия прямая (1 рода), а если не проводит, то ДС – масло, и это эмульсия обратная (2 рода).

### **10.4. Стабилизация эмульсий**

Стабилизируют эмульсию по правилу Банкрофта, применяя для эмульсии первого рода *гидрофильные*, а для эмульсии второго рода – *гидрофобные эмульгаторы*. В случае гидрофильных порошков (например, каолин или силикагель) в эмульсиях первого рода происходит адсорбция частиц этих порошков на границе раздела фаз так, что частицы эмульгатора обращены к

полярной ДС и они гидратируются. Таким образом, гидрофильный порошок сообщает эмульсии первого рода следующие факторы устойчивости:

- 1) *структурно-механический* (за счёт адсорбции),
- 2) *гидратная оболочка* (за счёт гидратации).

В случае применения гидрофобных порошков (например, сажа, карбонат кальция) для стабилизации эмульсии второго рода гидрофобный эмульгатор адсорбируется на границе раздела фаз так, что его частицы обращены к неполярной ДС – маслу. Таким образом гидрофобный эмульгатор сообщает эмульсии второго рода только структурно-механический фактор устойчивости.

Чаще всего, в качестве эмульгаторов применяют ПАВ – *поверхностно-активные вещества* с дифильной структурой молекул. Молекулы таких эмульгаторов количественно характеризуются числом ГЛБ – *гидрофильно-липофильного баланса*, т.е. соотношением в молекуле ПАВ полярной и неполярной частей. Для эмульсий первого рода (м/в) ГЛБ = 3–6; для эмульсий второго рода (в/м) ГЛБ = 8–13.

В случае эмульсии первого рода молекулы ПАВ адсорбируются своими неполярными «хвостами» на частицах ДФ – масла, а полярными «головками» обращены к ДС – воде. Кроме того, полярные головки гидратируются, а если они ещё и ионогенны, то диссоциируют и приобретают заряд. В результате ПАВ-эмульгаторы сообщают эмульсии первого рода 3 фактора устойчивости:

- 1) структурно-механический (за счёт адсорбции молекул ПАВ),
- 2) гидратная оболочка,
- 3) электрический заряд.

Кроме этих факторов устойчивости всегда присутствует универсальный кинетический фактор – тепловое движение частиц.

В случае эмульсии второго рода молекулы ПАВ должны иметь длинные «хвосты» и маленькую полярную «головку». Полярные головки адсорбируются на поверхности полярных частиц ДФ – воды, а своими хвостами обращены в неполярную ДС – масло, и т.о. сообщают эмульсии второго рода только два фактора устойчивости:

- 1) структурно-механический,
- 2) энтропийный (за счёт микроброуновского движения углеводородных радикалов).

**Вывод:** стабилизация эмульсий в основном обусловлена образованием защитного слоя, своего рода «брони» на частицах дисперсной фазы, которая препятствует слипанию частиц ДФ.

## 10.5. Разрушение эмульсий

Процесс разрушения эмульсий называется *коалесценцией*. При этом происходит расслоение эмульсии на ДФ и ДС. На рис. 14 показано разрушение эмульсии различными способами. Коалесценция может идти самопроизвольно, т.к. эмульсии относятся к седиментационно и агрегативно неустойчивым дисперсным системам. Частицы дисперсной фазы объединяются, при этом уменьшается площадь поверхности раздела фаз, а, следовательно, уменьшается свободная энергия Гиббса и процесс идёт самопроизвольно.

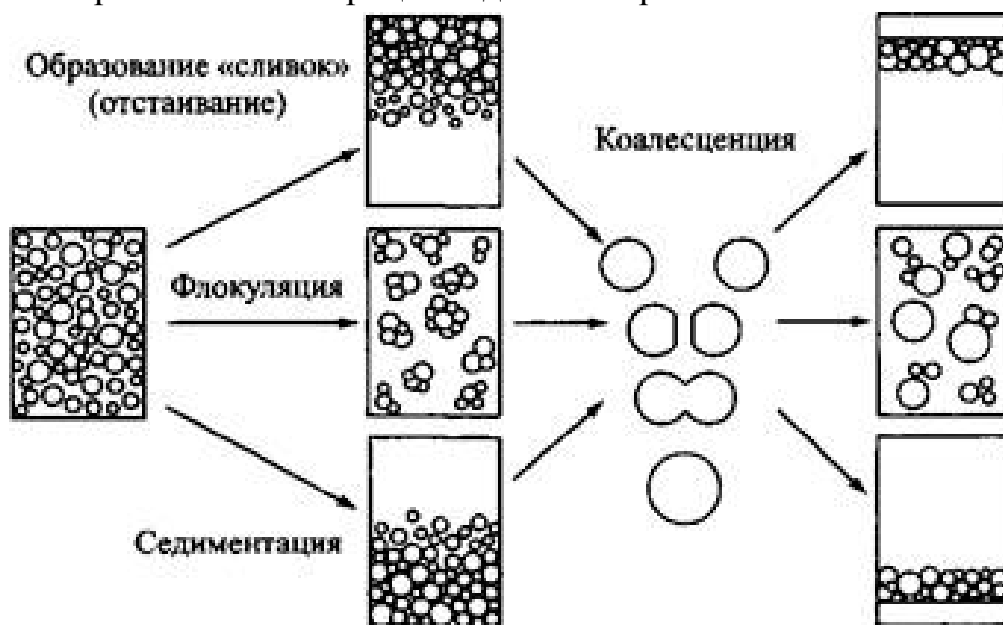


Рис. 14. Явление коалесценции

Понижение температуры также приводит к коалесценции, т.к. тепловое движение частиц ДФ уменьшается и они слипаются.

## 10.6. Биологическое значение эмульсий

К природным эмульсиям относятся молоко, яичный желток, млечный сок растений, фруктов. Из продуктов питания – молочные продукты (масло, сливки, кефир, йогурты, простокваша, сметана), маргарин, майонез, соусы и др. В фармации многие лекарственные препараты применяются в виде эмульсий: для приёма внутрь – в основном, эмульсии первого рода, для наружного применения – в основном, эмульсии второго рода (кремы, мази).

В организме человека, например, жидкие или твёрдые жиры переводятся в эмульгированное состояние под влиянием солей желчных кислот (ПАВ), которые являются гидрофильными эмульгаторами (стабилизаторами), и образуют эмульсии первого рода (м/в). Соли желчных кислот очень сильно уменьшают поверхностное натяжение и, поэтому, эмульсии при пищеварении



образуются самопроизвольно, т.к. при этом происходит уменьшение энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ).

Эритроциты в крови – это обратная эмульсия, стабилизированная за счёт адсорбции на их поверхности белков, аминокислот, электролитов, которые сообщают мембране эритроцитов отрицательный заряд и повышают устойчивость данной эмульсии. Жиры в крови и лимфе также находятся в виде эмульсий, которые стабилизируются белками, адсорбированными на поверхности частиц жиров.

## **11. Аэрозоли**

*Аэрозоли* – это лиофобные микрогетерогенные грубодисперсные системы, в которых дисперсионной средой (ДС) является газ, а частицами дисперсной фазы (ДФ) жидкое или твёрдое вещество. Диаметр частиц ДФ аэрозолей:  $10^{-6}$  –  $10^{-4}$  м, т.е. 1000 – 100000 нм (нанометров).

К аэрозолям относятся облака, тучи, пыль, туман. Также аэрозоли могут образовывать цветочная пыльца, споры растений, микробы, вирусы.

### **11.1. Классификация аэрозолей**

1. *По агрегатному состоянию ДФ:*

- 1) туман (ДФ – жидкость),
- 2) дым, пыль (ДФ – твёрдое вещество),
- 3) смог (ДФ – частицы жидких и твёрдых веществ).

2. *По происхождению:*

- 1) природные (туман, пыль, вулканические газы, в том числе биоаэрозоли – аэрозоли вирусов, бактерий, цветочной пыльцы);
- 2) искусственные аэрозоли (в промышленности, сельском хозяйстве, косметологии, медицине; к ним относят и техногенные аэрозоли – выбросы авиа- и автотранспорта, промышленных предприятий).

### **11.2. Методы получения аэрозолей**

Существуют 2 основных метода получения аэрозолей:

- 1) *диспергирование* (измельчение частиц ДФ в газовой ДС),
- 2) *конденсация* (укрупнение частиц ДФ в газовой ДС).

Образование аэрозолей происходит в результате адсорбции молекул газа на твёрдой или жидкой поверхности частиц ДФ и за счёт броуновского движения. Если же при ионизирующем облучении молекулы газа приобретают заряд, то появляется дополнительный фактор устойчивости для аэрозоля – электрический заряд.

Аэрозоли относятся к термодинамически неустойчивым системам. Седиментационная устойчивость аэрозолей объясняется интенсивным броуновским движением, высокой дисперсностью и низкой концентрацией ДФ, но агрегативно они неустойчивы, т.к. в них всегда идёт укрупнение частиц ДФ при столкновении. Поэтому аэрозоли достаточно быстро разрушаются.

Считается, что отрицательно заряженные частицы аэрозолей полезны для организма человека, а положительно заряженные вредны. Особо опасны для человека аэрозоли металлов и их оксидов, а также городской смог, в котором содержатся токсичные примеси угарного газа, бензина и продуктов его сгорания, оксиды азота, сернистый газ от работы ТЭЦ и другие ядовитые вещества.

В медицине широко применяют аэрозоли различных лекарственных веществ, например, олазол при ожогах, беротек при астме, также аэрозоли используют в косметологии и парфюмерной промышленности.

Часто требуется разрушить аэрозоли, например, при очистке воздуха. Для этих целей применяют центрифуги, фильтры, электрофильтры. В результате частицы ДФ отделяются от газовой ДС, утилизируются, а очищенный воздух возвращается в атмосферу.

### **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ**

1. Дайте определения понятиям: дисперсная система, дисперсная фаза, дисперсионная среда.
2. Дайте понятия адсорбции и абсорбции.
3. В чём заключается различие между адсорбентом и абсорбентом, адсорбатом и абсорбатом?
4. Сформулируйте правила: Дюкло-Траубе, Шилова, Ребиндера, Пескова-Панета-Фаянса.
5. Дайте понятие эмульсии и её видов.
6. Охарактеризуйте методы получения эмульсий.
7. Что такое эмульгаторы? Приведите их примеры.
8. Сформулируйте правило Банкрофта.
9. Какими методами можно определить тип эмульсии?
10. Что такое коалесценция?
11. Дайте понятие обменной адсорбции. Приведите примеры.
12. Что такое аэрозоли?
13. Как получают аэрозоли и как их разрушают?

## ЛЕКЦИЯ 2

### КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ (ЗОЛИ)

#### ПЛАН:

1. Введение
2. Методы получения коллоидных растворов
  - 2.1. Методы диспергирования
  - 2.2. Методы конденсации
3. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов
4. Оптические свойства коллоидных растворов
5. Устойчивость коллоидных растворов
6. Коагуляция золь
  - 6.1. Коагуляция смесями электролитов
  - 6.2. Взаимная коагуляция
  - 6.3. Значение коагуляции
7. Коллоидная защита
8. Очистка золь
9. Электрофорез и электроосмос
10. Коллоидные растворы ПАВ (полуколлоиды)

#### ЛИТЕРАТУРА

##### Основная:

Слесарев, В. И. Химия. Основы химии живого : учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным направлениям и специальностям / В. И. Слесарев. – 6-е изд., испр. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2015. – с. 710-728. - ISBN 978-5-93808-253-3. – Текст : непосредственный.

#### 1. Введение

*Коллоидные растворы (золи)* – это лиофобные ультрамикроретерогенные высокодисперсные системы, состоящие из частиц твёрдой дисперсной фазы, равномерно распределённых в жидкой дисперсионной среде. Размеры частиц ДФ от 1 до 100 нм. Они образуются самопроизвольно, в отличие от истинных растворов, поэтому термодинамически неустойчивы. Структурной единицей коллоидного раствора является *мицелла*.

Основным условием для получения коллоидных растворов является нерастворимость или малая растворимость ДФ в ДС и наличие в системе стабилизаторов.

Коллоидный раствор (золь) можно получить в результате реакций обмена, гидролиза, окислительно-восстановительных реакций, но только при определённых температурах, концентрациях и порядке смешивания реагентов.

## 2. Методы получения коллоидных растворов

Коллоидные растворы получают двумя методами – диспергирования и конденсации.

### 2.1. Методы диспергирования

Метод *диспергирования* – это измельчение твёрдого вещества в дисперсионной среде с помощью физических или химических методов.

1) *Физическое диспергирование* (измельчение частиц ДФ с помощью коллоидных мельниц, ультразвука, электрического тока).

2) *Химическое диспергирование* (перевод свежееобразованного осадка в раствор с помощью химических реакций).

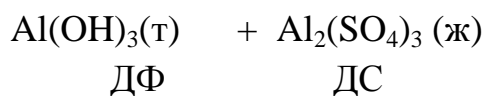
Химическое диспергирование называется *пептизацией*. Различают *непосредственную* и *посредственную* пептизацию.

При непосредственной пептизации стабилизатор золя уже присутствует в растворе, а при посредственной – стабилизатор получается в результате химической реакции.

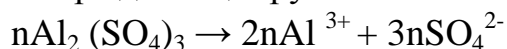
**Пример:** получение золя гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  методом химического диспергирования, т.е. пептизации – непосредственной и посредственной.

1) *Метод непосредственной пептизации.*

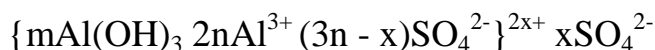
К свежееобразованному осадку гидроксида алюминия прибавляют раствор сульфата алюминия.



Сульфат алюминия в растворе диссоциирует:



Молекулы осадка гидроксида алюминия образуют *агрегат*, на поверхности которого адсорбируются из раствора родственные ионы алюминия и образуется *ядро мицеллы*, а сульфат-ионы являются *противоионами (ПИ)*, причём часть из них будет находиться вблизи, в адсорбционном слое, а часть – вдали, в диффузном слое. Все частицы вместе образуют *мицеллу* золя.



Ионы алюминия, адсорбированные на поверхности агрегата, называются *потенциалопределяющими ионами (ПОИ)*, а вместе с противоионами (ПИ) адсорбционного слоя и с агрегатом они образуют *гранулу* мицеллы, знак заряда которой такой же, как заряд ПОИ. Ионы, не вошедшие в гранулу, образуют *диффузный слой*. Мицелла всегда *электронейтральна*. Строение мицеллы в общем виде показано на рис. 14.

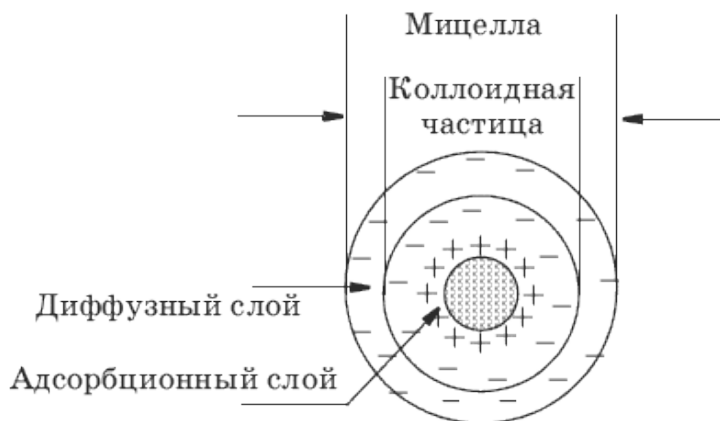
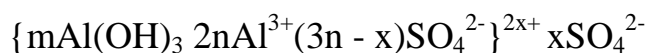
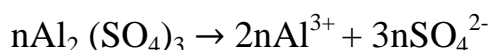
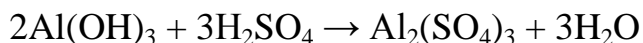


Рис. 14. Строение мицеллы

## 2) Метод посредственной пептизации.

Получение золя  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в присутствии небольшого количества серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Часть осадка гидроксида алюминия растворяется в серной кислоте и образует стабилизатор золя –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Далее получаем такую же мицеллу золя, как и при непосредственной пептизации:



## 2.2. Методы конденсации

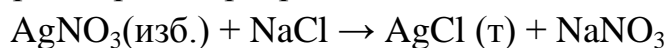
*Конденсация* – укрупнение частиц дисперсной фазы, осуществляемое различными методами.

1) *Физические* методы (получение золя происходит под действием электрического поля, ультразвука, замены растворителя).

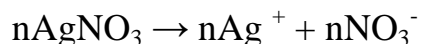
2) *Химические* методы (получение золя происходит при смешивании двух растворов).

**Пример метода химической конденсации:** получение золя хлорида серебра из разбавленных растворов нитрата серебра и хлорида натрия, один из которых взят в избытке.

1) В избытке раствора нитрата серебра

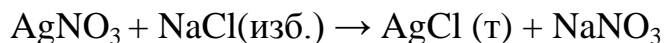


ДФ – AgCl, ДС – AgNO<sub>3</sub>, т.к. этот раствор взят в избытке.



Формула мицеллы имеет вид  $\{m\text{AgCl } n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+} x\text{NO}_3^-$

2) В избытке раствора хлорида натрия



ДФ – AgCl, ДС – NaCl, т.к. этот раствор взят в избытке.



Формула мицеллы имеет вид  $\{m\text{AgCl } n\text{Cl}^-(n-x)\text{Na}^+\}^{x-} x\text{Na}^+$

В обоих случаях получения золь малорастворимые частицы AgCl, находящиеся во взвешенном состоянии, являются дисперсной фазой, а дисперсионной средой является вода, поэтому такие золи называют *гидрозолями*. Вещества AgNO<sub>3</sub> и NaCl являются стабилизаторами. Стабилизатор золя находится в дисперсионной среде, и по правилу *Пескова-Панета-Фаянса* родственные с малорастворимым веществом ионы адсорбируются на микрокристаллах или аморфных частицах этого вещества, образуя ядро мицеллы золя, которое состоит из агрегата и потенциалопределяющих ионов (ПОИ).

Между ПОИ и противоионами (ПИ) адсорбционного слоя возникает *межфазный, или термодинамический потенциал «фи» (φ)* – потенциал *первого двойного электрического слоя* мицеллы. Его величина зависит от природы, заряда и концентрации ионов. Чем больше концентрация и заряд ионов, тем выше межфазный потенциал.

Между заряженной гранулой мицеллы и диффузным слоем существует *второй двойной электрический слой*, который характеризуется *электрокинетическим потенциалом «дзета» (ζ) или потенциалом скольжения*. Его величина зависит от заряда гранулы мицеллы. Чем выше ζ – потенциал, тем сильнее силы отталкивания коллоидных частиц (гранул), тем устойчивее золь. Соответственно, чем толще диффузный слой, т.е. чем больше концентрация ионов диффузного слоя и чем выше их заряд, тем устойчивее золь. Ионы диффузного слоя гидратированы, и это является одним из факторов устойчивости золя.

### 3. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов связаны с тепловым движением частиц и их размерами. К ним относятся:

- 1) броуновское (тепловое) движение,
- 2) диффузия (рис. 15),
- 2) осмос,
- 3) седиментация.

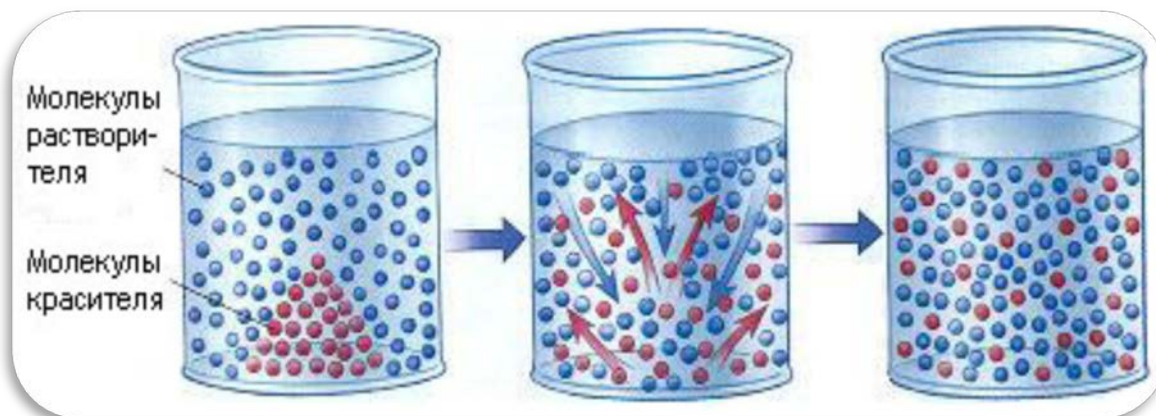


Рис. 15. Диффузия молекул красителя в растворителе

Все эти свойства выражены у коллоидных растворов гораздо слабее, чем у истинных растворов, из-за большего размера частиц зольей.

### 4. Оптические свойства коллоидных растворов

Оптические свойства коллоидных растворов обусловлены взаимодействием коллоидных частиц со световыми волнами. К этим свойствам относятся:

- 1) опалесценция,
- 2) дихроизм.

*Опалесценция* зольей – явление рассеяния света коллоидными частицами. Если через коллоидный раствор пропускать свет от источника, то при боковом наблюдении можно увидеть «конус Тиндаля» вследствие рассеяния световых волн на коллоидных частицах (рис. 16).



Рис. 16. Опалесценция золя

*Дихроизм* – это двойная окраска цветных золь в отражённом и проходящем свете. Например, в проходящем свете высокодисперсный золь золота имеет красный цвет, а при боковом освещении, т.е. в отражённом свете – синий цвет. Это объясняется *дифракцией* на коллоидных частицах длинных красных волн в проходящем свете и рассеянием коротких синих волн при их столкновении с частицами золя в отражённом свете.

## 5. Устойчивость коллоидных растворов

Устойчивость коллоидных растворов – это способность золя сохранять равномерное распределение частиц ДФ в ДС. Различают седиментационную и агрегативную устойчивость золь.

1. *Седиментационная* устойчивость – характеризует способность частиц ДФ находиться во взвешенном состоянии и не оседать под действием сил тяжести.
2. *Агрегативная* устойчивость характеризует способность частиц препятствовать слипанию между собой.

Коллоидные растворы *седиментационно устойчивы* из-за малых размеров частиц и наличия броуновского движения.

Коллоидные растворы *агрегативно неустойчивы* вследствие термодинамической неустойчивости, обусловленной избытком свободной поверхностной энергии  $G$ . Стремясь её уменьшить, частицы объединяются (коагулируют), что приводит к расслоению системы на 2 фазы: осадок и раствор.

Устойчивость коллоидных растворов определяется следующими факторами:

- 1) наличием двойного электрического слоя,



- 2) гидратной (сольватной) оболочкой,
- 3) структурно-механическим фактором (адсорбцией),
- 4) броуновским движением.

Коллоидные системы могут достаточно долго сохранять агрегативную и седиментационную устойчивость.

## 6. Коагуляция золей

*Коагуляция* – это разрушение коллоидных растворов (золей) в результате потери агрегативной, а затем седиментационной устойчивости. Причинами коагуляции золей могут быть изменение температуры, воздействие света, перемешивание, центрифугирование, добавление электролита, старение золя.

*Основные виды коагуляции:*

- 1) седиментационная;
- 2) электролитная;
- 3) взаимная (гетерокоагуляция).

*Седиментационная* коагуляция – это старение золя, при котором частицы золя слипаются, происходит их оседание под действием сил тяжести (рис. 16), при этом уменьшается площадь поверхности раздела фаз и, следовательно, энергия Гиббса, поэтому процесс идёт самопроизвольно.



Рис. 16. Седиментационная коагуляция

*Электролитная* коагуляция происходит под действием электролита, который снижает заряд гранулы мицеллы. Коагуляция наступает у большинства золей, когда «дзета»-потенциал ( $\zeta$ -потенциал) близок к нулю. Такое состояние коллоидных частиц называется *изоэлектрическим*. Это означает, что у частиц нет диффузного слоя и, следовательно, гидратной оболочки.

**Правило Шульце–Гарди:** заряд коагулирующего иона противоположен заряду гранулы мицеллы. Чем больше заряд коагулирующего иона, тем сильнее его коагулирующая способность. Поэтому золи с отрицательно заряженными

частицами коагулируют под действием катионов, а с положительно заряженными – под действием анионов.

Например, для золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  с положительными частицами ионами-коагулянтами будут анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , причём коагулирующее действие  $\text{PO}_4^{3-}$  гораздо сильнее, чем у хлорид-иона.

Для каждого электролита по отношению к золю существует мера коагулирующей способности, которая называется *порогом коагуляции*.

*Порог коагуляции* – это минимальное количество электролита (ммоль), которое необходимо добавить к 1 литру золя, чтобы вызвать его коагуляцию. Таким образом, наилучшим коагулянтом является тот электролит, который имеет наименьший порог коагуляции.

Кроме заряда иона, на коагулирующие свойства ионов оказывает влияние их способность к гидратации. Чем больше гидратируется ион, тем меньше его коагулирующее действие. По способности к гидратации ионы располагают в *лиотропные ряды*.

Для однозарядных катионов:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ .

Для однозарядных анионов:  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{CNS}^-$ .

При добавлении небольших концентраций электролита вначале происходит *скрытая коагуляция*, при которой возможно помутнение раствора или изменение окраски, а с увеличением концентрации наблюдается *явная коагуляция*, то есть полное расслоение системы.

### 6.1. Коагуляция смесями электролитов

При коагуляции смесями электролитов могут наблюдаться следующие явления:

- 1) *аддитивность* – суммирование коагулирующего действия ионов электролитов-коагулянтов;
- 2) *антагонизм* – ослабление коагулирующего действия одного электролита в присутствии другого;
- 3) *синергизм* – усиление коагулирующего действия одного электролита в присутствии другого.

### 6.2. Взаимная коагуляция (гетерокоагуляция)

*Взаимная коагуляция (гетерокоагуляция)* происходит при смешивании двух зелей с противоположно заряженными гранулами мицелл. Например, при смешивании золя гидроксида железа (III), стабилизированного хлоридом железа (III) и золя иодида серебра, стабилизированного раствором иодида калия, происходит взаимная или гетерокоагуляция зелей:



### 6.3. Значение коагуляции

Явление коагуляции играет значительную роль в живом организме, поскольку коллоидные растворы клеток и биологических жидкостей находятся в окружении электролитов. При введении растворов лекарственных препаратов – электролитов в организм человека необходимо учитывать не только их концентрацию, но и заряд ионов электролитов.

Например, изотонический (0,9%) раствор хлорида натрия нельзя заменить на раствор хлорида магния, т.к. ион  $Mg^{2+}$ , в соответствии с правилом Шульце–Гарди, имеет гораздо большую коагулирующую способность, чем ион  $Na^+$ .

### 7. Коллоидная защита

*Коллоидная защита* – это явление повышения устойчивости золя при добавлении к нему некоторых высокомолекулярных соединений (рис. 17). При этом порог коагуляции повышается, защищённый золь можно сконцентрировать и даже выпарить досуха, т.к. он становится термодинамически устойчивым.

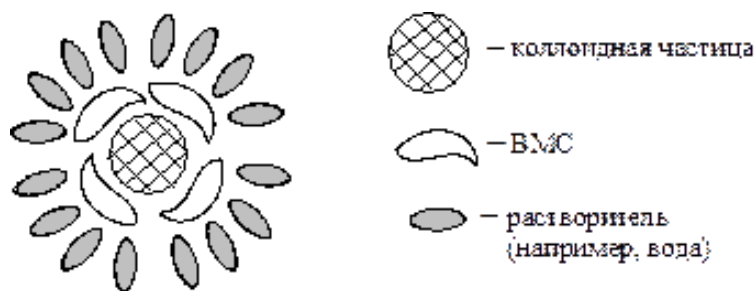


Рис. 17. Коллоидная защита молекулами ВМС

В водной среде защитными свойствами обладают такие ВМС, как белки, углеводы, пектины, в неводной среде – каучуки. ВМС сообщают коллоидным частицам следующие факторы устойчивости:

- 1) структурно – механический (адсорбция макромолекул ВМС на частицах золя);
- 2) гидратная оболочка (если молекулы ВМС имеют полярные или ионогенные группы);
- 3) электрический заряд (при наличии ионогенных групп);
- 4) энтропийный (обусловлен тепловым движением адсорбированных на частицах золя макромолекул ВМС, которые отталкиваются своими гибкими концами).

В организме человека, например, белки крови защищают от коагуляции жиры, холестерин, малорастворимые соли кальция ( $CaC_2O_4$ ,  $CaHPO_4$ ) и мочевой кислоты. В частности, белки крови в 5 раз повышают растворимость  $CaCO_3$ .

При снижении защитной функции белков возникают атеросклероз, подагра, мочекаменная болезнь, образуются камни в желчном пузыре.

Явления защиты зольей используются и при изготовлении фармпрепаратов (колларгол, протаргол), чтобы лекарство равномерно распределялось в организме, постепенно растворяясь.

Количественной мерой защитного действия ВМС является, например, *золотое число* – это минимальное количество сухого ВМС, которое необходимо прибавить к 10 мл стандартного красного золя золота, чтобы предотвратить его коагуляцию (посинение) при добавлении к нему 1 мл 10%-ного раствора NaCl.

## 8. Очистка зольей и её методы

Полученные золи часто содержат, кроме мицелл, стабилизатора и растворителя, ещё и низкомолекулярные примеси, в основном, электролиты, которые могут разрушить золь. Поэтому проводят очистку золя, удаляя эти примеси. Для очистки используют различные методы:

1) *диализ* – метод очистки коллоидных растворов и растворов ВМС от растворённых в них низкомолекулярных веществ при помощи полупроницаемой мембраны. В мешочек из полупроницаемого материала помещают коллоидный раствор и опускают в сосуд с водой. Происходит диффузия ионов низкомолекулярного электролита в воду вследствие осмоса. Эффективность диализа можно увеличить обновлением внешней жидкости (воды) или воздействием температуры, при которой скорость диффузии вырастет;

2) *электродиализ* – аналогичен диализу, но на очищаемый золь накладывают электрическое поле и примесные ионы электролитов-примесей уходят к противоположно заряженным полюсам;

3) *ультрафильтрация* – это диализ под давлением через пористые фильтры, в результате чего происходит концентрирование золя и «выдавливание» из него примесей низкомолекулярных веществ.

## 9. Электрофорез и электроосмос

*Электрофорез* – это движение гранул мицелл зольей в поле постоянного электрического тока к противоположно заряженному полюсу.

*Электроосмос* – это движение ионов диффузного слоя мицелл в поле постоянного электрического тока к противоположно заряженному полюсу.

Ионы диффузного слоя гидратированы, поэтому при движении к другому полюсу они увлекают за собой гидратные оболочки, и уровень воды у этого полюса повышается.

Электрофорез всегда сопровождается электроосмосом. Оба явления происходят в живых организмах при пропускании через ткани электрического тока. В медицине электрофорез используется для введения в организм лекарственных препаратов при лечении многих заболеваний, например, артритов, ревматизма, заболеваний нервной системы, при ожогах. Электроосмос сопровождает электрофорез, т.к. перенос жидкости к электроду помогает удалить воздух через поры кожи, и её проницаемость для лекарственного вещества увеличивается.

## 10. Коллоидные растворы ПАВ (полуколлоиды)

*Полуколлоидами* называют коллоидные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые в небольших концентрациях представляют собой истинные растворы (молекулярные), а при увеличении концентрации ПАВ их молекулы объединяются в мицеллы и становятся коллоидными. Причём, амфифильные молекулы ПАВ ориентируются своими гидрофобными, неполярными частями друг к другу, а своими гидрофильными, полярными частями обращены к полярному растворителю – воде, где происходит их гидратация.

К таким ПАВ относятся мыла, танниды (дубящие вещества), красители, фосфолипиды. Мицеллы могут образовывать только те ПАВ, которые характеризуются оптимальным значением ГЛБ (гидрофильно-липофильный баланс) для данного растворителя. Мицеллообразование начинается только при определённой концентрации ПАВ, называемой *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ).

Например, раствор мыла (стеарат натрия) до 1%-ной концентрации истинный, т.е. его структурной единицей является молекула. А при увеличении концентрации достигается ККМ, и образуется мицелла, в которой объединены 50–100 молекул мыла. Мицеллы имеют сферическую форму, а затем, при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ, становятся пластинчатыми, и далее – объёмными, в виде цилиндров или конусов, *липосомальных* структур, и, наконец, образуется *ламеллярная* фаза, по свойствам близкая к жидкокристаллическому состоянию. Пластинчатые мицеллы образуют *бислой*, в котором молекулы ПАВ ориентированы друг к другу гидрофобными частями, а к воде – гидрофильными. При увеличении ККМ более чем в 100 раз образуются объёмные многослойные структуры.

При воздействии на такие коллоидные растворы ПАВ ультразвуком или при встряхивании образуются бислойные микрокапсулы – *липосомы* ( $d = 10^{-7} - 10^{-5}$  м), внутри которых содержится вода, а снаружи – липиды. Строение липосомы показано на рис. 18. Свойства липосом схожи со свойствами

клеточных мембран. Они могут адсорбироваться на поверхности клетки или проникать внутрь клетки. В медицине это используют для доставки лекарств к больному органу методом микрокапсулирования (липосомальный метод).

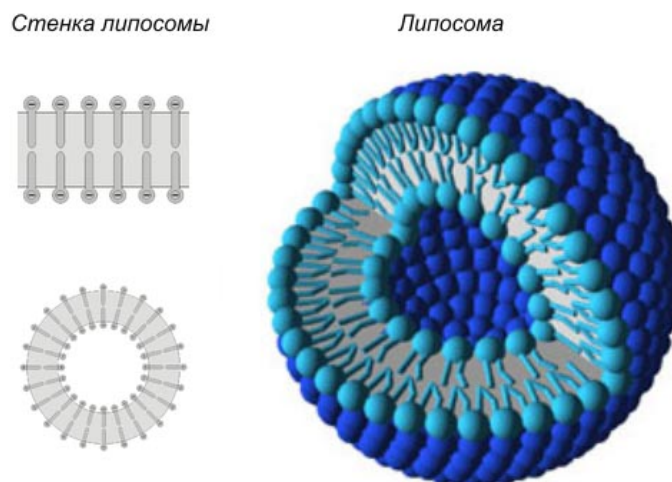


Рис. 18. Строение липосомы

Характерным свойством полукolloидных растворов является солюбилизация.

*Солюбилизация* – это внедрение в мицеллы коллоидных растворов ПАВ мало- или практически нерастворимых в данном растворителе веществ. На рис. 19 показано внедрение двух видов солюбилизата в мицеллы коллоидных растворов ПАВ.

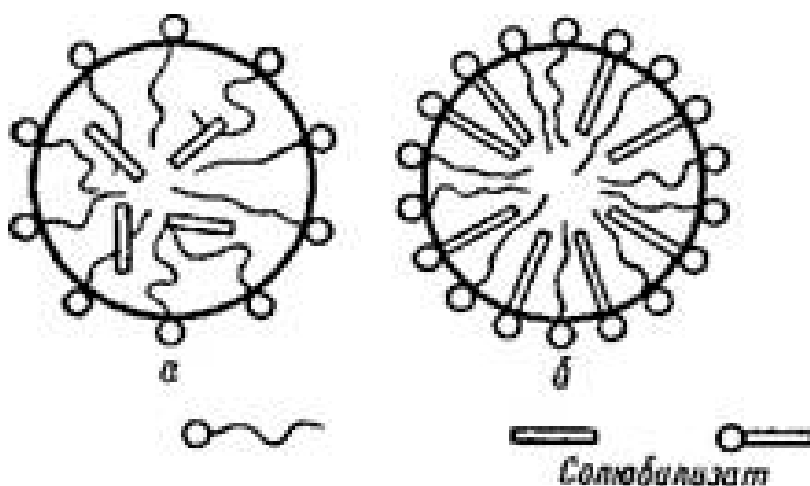


Рис. 19. Солюбилизация коллоидных растворов ПАВ

Так, бензол или гептан растворяются, т.е. солюбилизируются в водных растворах мыла (ПАВ) при его определённой концентрации – ККМ. Процесс усвоения жиров в организме начинается с солюбилизации их солями жирных

желчных кислот. Применяемые в медицине липосомы также солюбилизируют лекарственные соединения и доставляет их к поражённому органу.

### **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ**

1. Дайте понятие коллоидных растворов (лиофобных золь).
2. Приведите условия получения коллоидных растворов.
3. Какие методы получения золь известны?
4. Охарактеризуйте методы диспергирования и конденсации.
5. Объясните строение мицеллы золь.
6. Приведите факторы устойчивости коллоидных растворов.
7. Что такое коагуляция золь?
8. Какие виды коагуляции известны?
9. Дайте понятие электролитной коагуляции.
10. Сформулируйте правило Шульце-Гарди.
11. Что такое взаимная коагуляция (гетерокоагуляция)? Приведите примеры.
12. В чём заключается аддитивность, антагонизм и синергизм смесей электролитов?
13. Что такое коллоидная защита золь?
14. В чём суть методов очистки золь (диализ, электродиализ, ультрафильтрация)?
15. Чем отличается электрофорез от электроосмоса?

## ЛЕКЦИЯ 3

### РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ВМС)

#### ПЛАН:

1. Введение
2. Классификация ВМС
3. Белки
4. Специфические свойства белков
5. Изоэлектрическая точка белка и методы её определения
6. Осмотическое давление в растворах ВМС
7. Гели и студни
8. Специфические свойства гелей и студней

#### ЛИТЕРАТУРА

##### Основная:

Слесарев, В. И. Химия. Основы химии живого : учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным направлениям и специальностям / В. И. Слесарев. – 6-е изд., испр. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2015. – с. 729-750. – ISBN 978-5-93808-253-3. – Текст : непосредственный.

#### 1. Введение

Растворы ВМС – это истинные, гомогенные, термодинамически устойчивые системы, которые не нуждаются в стабилизаторах и образуются самопроизвольно ( $\Delta G < 0$ ). Растворы ВМС относят к *лиофильным золям*, устойчивость которых обусловлена сильным межфазным взаимодействием частиц ДФ и ДС. Структурной единицей раствора ВМС является *макромолекула* (рис. 20). Пример макромолекулы ВМС показан на рис. 21.

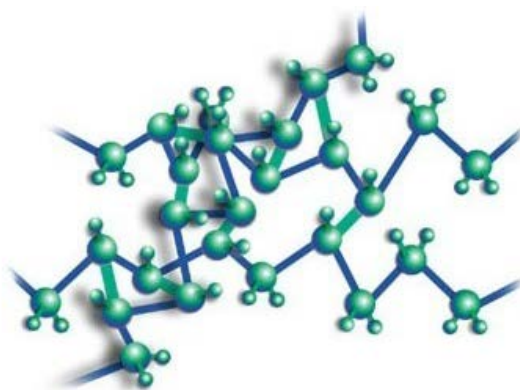


Рис. 20. Фрагмент макромолекулы ВМС



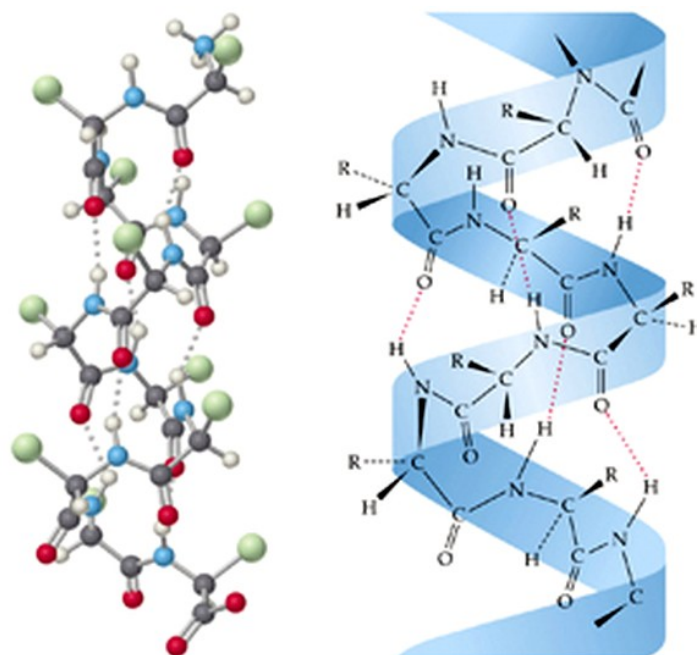


Рис. 21. Структура макромолекулы ВМС

Свойства растворов ВМС имеют сходство как с истинными молекулярно-ионными растворами, так и с золями. Растворы ВМС способны рассеивать свет, подвергаться диализу и ультрафильтрации, как и коллоидные растворы, что объясняется большими размерами частиц – макромолекул ВМС и мицелл зольей. Но растворы ВМС имеют и специфические свойства.

## 2. Классификация ВМС

1. *По происхождению:*

- 1) природные (белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты),
- 2) синтетические (наylon, полиэтилен, поливинилхлорид и пр.).

2. *По структуре:*

- 1) линейные (полиэтилен),
- 2) разветвлённые (крахмал),
- 3) сетчатые (резина).

В медицине и фармации ВМС находят очень широкое применение. Их используют при создании искусственных органов (рис. 22), в качестве заменителей биологических сред (например, искусственная кровь), из них изготавливают иониты и адсорбенты для очистки крови, лимфы и плазмы. ВМС входят в состав различных лекарственных препаратов, при этом они должны быть биосовместимы с организмом человека.



Рис. 22. Искусственные органы

### 3. Белки

*Белки* – это природные биополимеры.

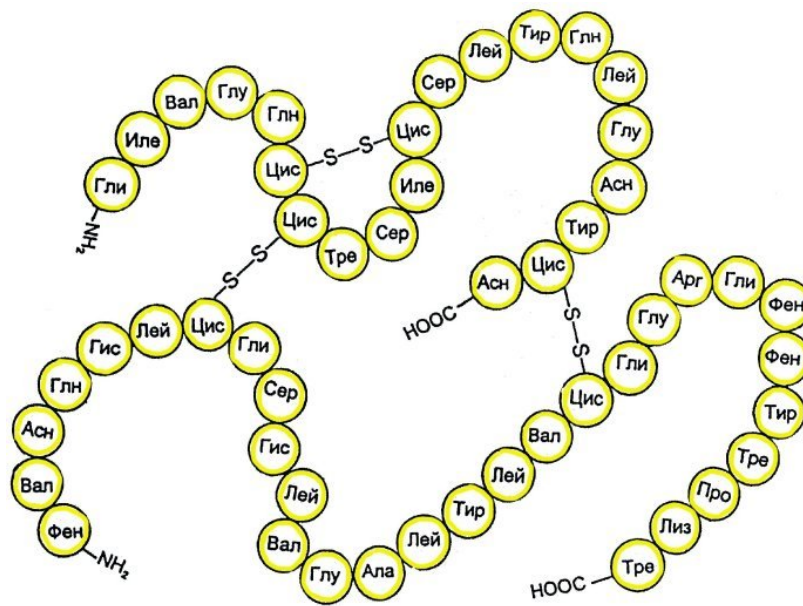


Рис. 23. Фрагмент молекулы белка

Макромолекулы белков состоят из остатков аминокислот (рис. 23), связанных пептидными связями, и содержат ионогенные группы, благодаря которым они легко растворяются в воде и дают устойчивые растворы. Макромолекулы белков могут иметь форму глобулы или фибриллы. Также они имеют 4 структуры: первичную, вторичную, третичную и четвертичную (рис. 24).

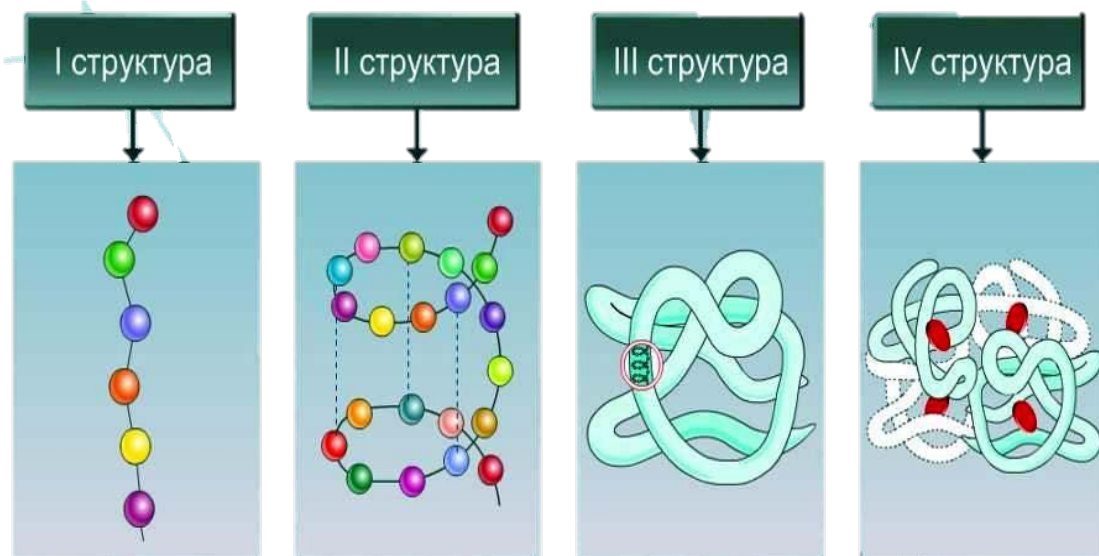


Рис. 24. Четыре структуры белка

Основной характеристикой любого белка является его *изоэлектрическая точка* (ИЭТ) – это такое значение рН, при котором макромолекула белка находится в изоэлектрическом состоянии, то есть электронейтральна. В ИЭТ молекула белка имеет форму глобулы, а в кислой и щелочной средах – фибриллярное строение. При значении рН, меньшем ИЭТ, белок заряжен положительно, а при большем – отрицательно (рис. 25).

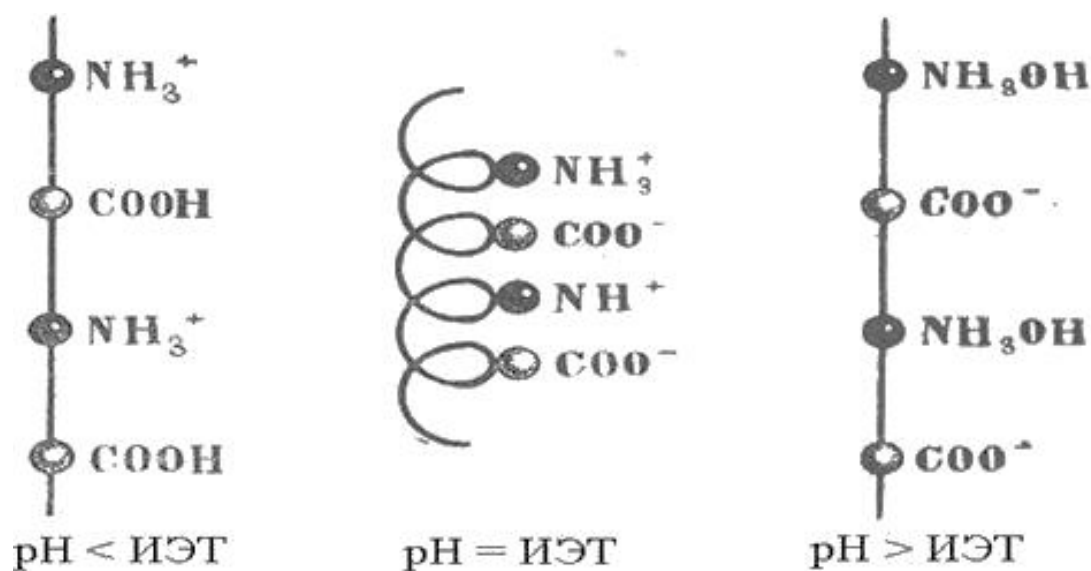


Рис. 25. Фрагменты молекулы белка в кислой, нейтральной и щелочной средах

Для каждого белка значение рН в изоэлектрической точке – индивидуально. Значения ИЭТ для некоторых белков приведены в таблице.

Значения изоэлектрических точек (ИЭТ) белков

Белок	ИЭТ
казеин молока	4,60
яичный альбумин	4,64
У-глобулин крови	6,40
химотрипсин желудочного сока	8,60

#### 4. Специфические свойства белков

К специфическим свойствам белков относятся:

- 1) денатурация,
- 2) высаливание,
- 3) коацервация,
- 4) вязкость,
- 5) набухание,
- 6) онкотическое давление.

*Денатурация* – это разрушение всех структур белка, кроме первичной, которое происходит при воздействии температуры, облучения и др. условий. Также при определённых условиях молекула белка может вернуться к исходному виду (рис. 26).



Рис. 26. Денатурация белка

*Высаливание* – осаждение белка из раствора солью или спиртом или их совместным действием.

*Коацервация* – объединение водных оболочек макромолекул, без слияния самих макромолекул.

*Вязкость* – это внутреннее трение, которое возникает между жидкими слоями ВМС.

*Набухание* – процесс проникновения молекул низкомолекулярного соединения в свободные пространства между макромолекулами, при этом увеличивается объём и масса ВМС (рис. 27).

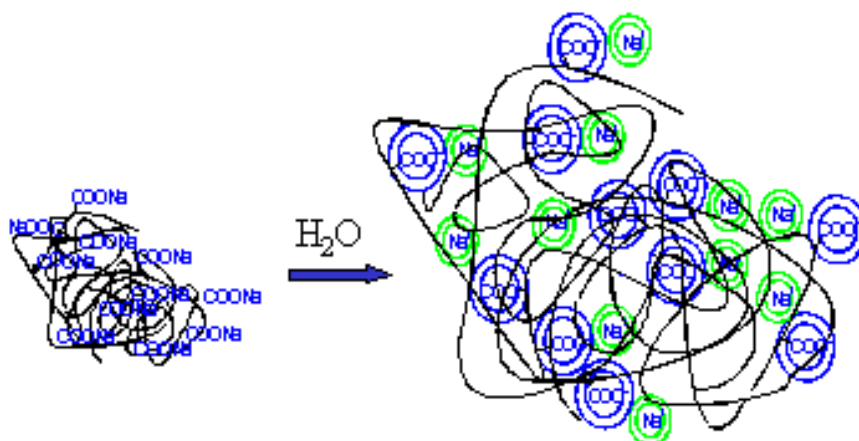


Рис. 27. Набухание макромолекулы ВМС

*Онкотическое давление* – осмотическое давление раствора, обусловленное белками.

Растворы ВМС, в том числе, белков, самопроизвольно не седиментируют, т.е. не осаждаются. Для их осаждения используют:

- 1) центрифугирование,
- 2) дегидратацию.

Для дегидратации добавляют в раствор белка дегидратирующее вещество, обычно электролит (соль), спирт, ацетон. Добавление электролита к белкам снижает их  $\xi$ -потенциал, они переходят в изоэлектрическое состояние и оседают (рис. 28).

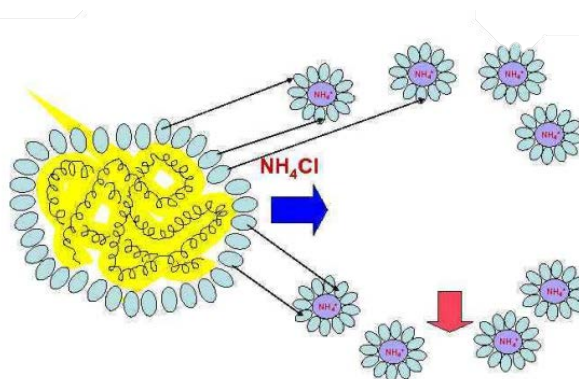


Рис. 28. Осаждение белка под действием электролита

Процесс высаливания ВМС из растворов электролитов не подчиняется правилу Шульце-Гарди. На способность электролитов к высаливанию влияет их способность к гидратации: чем больше ион гидратируется, тем легче высаливается белок (рис. 29). По высаливающему действию ионы электролитов располагают в *лиотропные ряды Гофмейстера*.

*Катионы:* а)  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ ; б)  $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ ;

*анионы:*  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{CNS}^-$

Таким образом, ион лития и оксалат-ион проявляют наибольшее высаливающее действие.

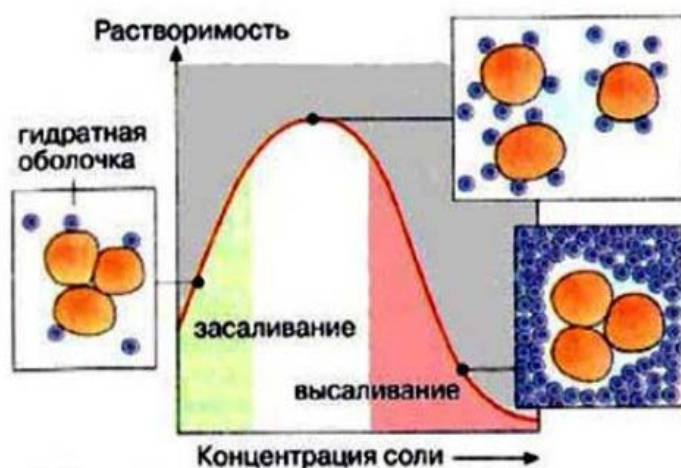


Рис. 29. Влияние концентрации электролита на растворимость белка

Высаливание белков применяют при фракционировании, т.е. при разделении белков – чем больше молекулярная масса белка, тем легче он высаливается (рис. 30).

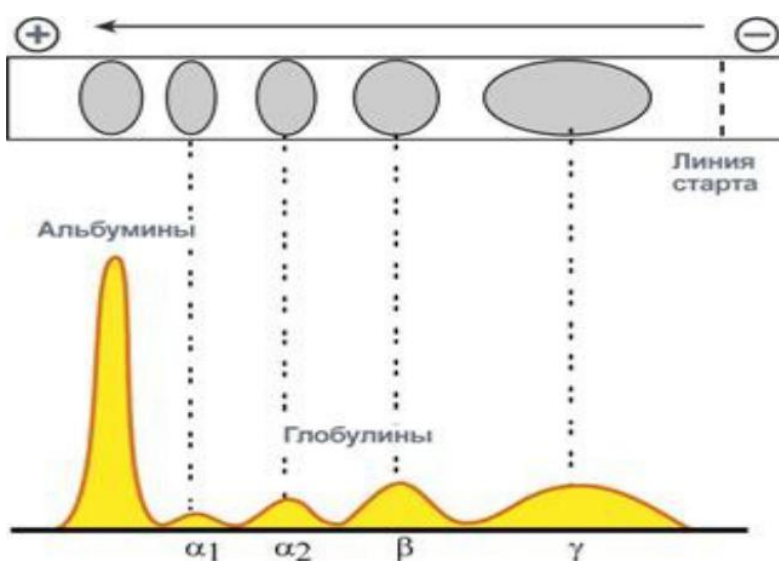


Рис. 30. Высаливание белков при фракционировании



## 5. Изoeлектрическая точка белка (ИЭТ) и методы её определения

В нейтральной среде заряд макромолекулы белка зависит от соотношения карбоксильных групп ( $-\text{COOH}$ ) и аминогрупп ( $-\text{NH}_2$ ). Если больше карбоксильных групп, то ИЭТ будет находиться в кислой среде, при  $\text{pH} < 7$ , т.к. белок содержит диссоциированные ионы  $\text{H}^+$ . Если больше аминогрупп, то ИЭТ белка будет находиться в щелочной среде, при  $\text{pH} > 7$ .

Обычно белок является более сильной кислотой, чем основанием. В ИЭТ молекула белка имеет форму глобулы, т.к. число взаимодействующих кислотных и основных групп одинаково, молекула электронейтральна. В кислой среде макромолекула белка заряжается положительно, а в щелочной среде – отрицательно.

*Методы определения изоэлектрической точки (ИЭТ) белка:*

### 1. Высаливание (схема Кройта)

В несколько пробирок помещают раствор белка и посредством добавления буферных растворов создают в каждой из пробирок определённое значение реакции среды ( $\text{pH}$ ). В пробирке, где происходит наибольшее высаливание, значение  $\text{pH}$  раствора будет соответствовать ИЭТ белка.

### 2. Желатинирование (застудневание)

В несколько пробирок помещают концентрированный раствор белка и создают в каждой из пробирок среду с определённым значением  $\text{pH}$ . В пробирке с  $\text{pH}$ , равным ИЭТ белка, желатинирование произойдёт быстрее (рис. 31).



Рис. 31. Желатинирование белка

#### 4. Набухание

В несколько пробирок помещают одинаковое количество сухого белка. В каждую из пробирок прибавляют буферный раствор с определённым значением рН. В пробирке с минимальным набуханием белка значение рН будет равно ИЭТ этого белка.

#### 5. Электрофорез

В раствор белка с определённым значением рН помещают электроды от источника постоянного тока. То значение рН, при котором белок останется в растворе, будет соответствовать его ИЭТ. При других значениях рН белок будет притягиваться либо к катоду, либо к аноду, в зависимости от заряда белка в данном растворе.

**Вывод:** в изоэлектрической точке (ИЭТ) высаливание и желатинирование белка максимальны, а набухание и вязкость минимальны.

Метод электрофореза применяют для разделения белков.

**Пример.** Как разделить методом электрофореза яичный альбумин, ИЭТ = 4,64 и химотрипсин желудочного сока, ИЭТ = 8,60?

Варианты решения:

1) в растворе белков с помощью добавления буферного раствора создают рН, значение которого будет находиться между двумя значениями ИЭТ белков, например, рН=5. Тогда для альбумина это будет щелочная среда, он получит отрицательный заряд и будет двигаться к аноду. Для химотрипсина это будет кислая среда, его молекулы получат положительный заряд и будут двигаться к катоду.

2) в растворе создают рН, равный ИЭТ одного из белков. Тогда этот белок останется в растворе, т.к. его молекулы будут электронейтральными, а второй белок, оказавшись в кислой либо щелочной среде, получит определённый заряд и будет двигаться к противоположно заряженному электроду.

#### 6. Осмотическое давление в растворах ВМС

Осмотическое давление в коллоидных растворах низкое из-за небольшой концентрации отдельных частиц, а в растворах белков – гораздо выше вследствие диссоциации ионогенных групп макромолекул. При повышении температуры происходит распад третичных структур белка на микроглобулы, диссоциация макромолекул усиливается, число отдельных частиц сильно увеличивается, и осмотическое давление резко возрастает.



Осмотическое давление в растворах, обусловленное ВМС, называется *онкотическим*. Например, в плазме крови человека оно составляет около 0,5 % осмотического давления.

При воспалительных процессах в организме человека повышается температура, усиливается распад и диссоциация белков, и увеличивается осмотическое (онкотическое) давление. Для восстановления гомеостаза необходимо разбавить раствор, чтобы уменьшить осмотическое давление, поэтому человек испытывает жажду. Голодание приводит к уменьшению содержания белков в крови человека, в результате онкотическое давление уменьшается, и для восстановления гомеостаза происходит осмос воды из крови в ткани, возникают «голодные отёки».

## 7. Гели и студни

Гели и студни относятся к *связнодисперсным* системам.

*Гель* – коллоидный раствор (золь), потерявший текучесть.

*Студень* – раствор ВМС, потерявший текучесть.

(В последнее время в некоторых учебниках авторы используют только термин *гель*, который включает в себя и понятие студень). На рис. 32 показаны примеры геля и студня.



Рис. 32. Образцы геля и студня

*Различие между гелями и студнями наблюдается только в механизме их образования, а свойства очень похожи.*

Образование *геля* происходит благодаря возникновению пространственной сетки между отдельными участками на поверхности коллоидных частиц, которые лишились факторов устойчивости при коагуляции.

Образование *студня* происходит благодаря возникновению связей между отдельными участками макромолекул с образованием пространственной сетки.

*На образование гелей влияют следующие факторы:*

1) концентрация частиц ДФ (чем она выше, тем больше новых связей);

- 2) уменьшение размера частиц золя и их форма (чем меньше размеры частиц и больше углов и концов, тем сильнее гелеобразование);
- 3) температура (с уменьшением температуры гелеобразование усиливается).

*На образование студней влияют следующие факторы:*

- 1) концентрация раствора ВМС (чем она выше, тем больше новых связей);
- 2) размер и форма макромолекул;
- 3) температура (с уменьшением температуры студнеобразование усиливается, но в редких случаях, наоборот, усиливается с увеличением температуры, например, у метилцеллюлозы).

## **8. Специфические свойства гелей и студней**

К специфическим свойствам гелей и студней относятся:

- 1) эластичность,
- 2) синерезис,
- 3) тиксотропия,
- 4) диффузия в гелях и студнях.

*Эластичность* – способность восстанавливать первоначальную структуру после снятия деформации растяжения.

*Синерезис* – процесс старения или отмокания гелей и студней. При синерезисе жидкая ДС выделяется из геля или студня и образуются две фазы – жидкая и студнеобразная. Синерезис объясняется стремлением системы прийти к равновесию в результате образования новых химических связей между частицами ДФ и её уплотнения. Процесс образования химических связей всегда экзотермический, энергия выделяется,  $\Delta G < 0$ . При синерезисе происходит самопроизвольное уменьшение размеров геля или студни, которые сохраняют форму сосуда, где они находились.

Синерезис усиливается:

- 1) при увеличении концентрации добавленного электролита;
- 2) с увеличением температуры, так как при этом из-за теплового движения частиц возникает больше контактов;
- 3) с увеличением гибкости и подвижности структурных частиц геля или студня.

*Синерезис – это процесс, противоположный набуханию. Ионы электролита, которые увеличивают набухание ВМС, замедляют застудневание, и наоборот, ионы, которые уменьшают набухание, способствуют застудневанию.*

В организме примером синерезиса является старение тканей, их уплотнение, при котором теряется способность к гидратации. Возникновение

опухолей – это тоже процесс синерезиса, в основе которого – образование новых химических связей и уплотнение тканей.

*Тиксотропия* – это способность гелей и студней к восстановлению первичных структур после механического воздействия.

Это явление часто встречается в природе, например: особые грунты – «пльвуны», которые то теряют, то вновь обретают текучесть; протоплазма живых клеток, гель миозина мышц и т.п. При сотрясении мозга механическое воздействие (удар) приводит к разрушению химических связей в студнеобразном веществе мозга. Но необходимый покой через какое-то время вновь приводит к восстановлению разрушенных химических связей (тиксотропия), при этом энергия выделяется, процесс идёт самопроизвольно.

*Диффузия в гелях и студнях* – это проникновение низкомолекулярных веществ в свободные пространства в гелях и студнях (рис. 33).

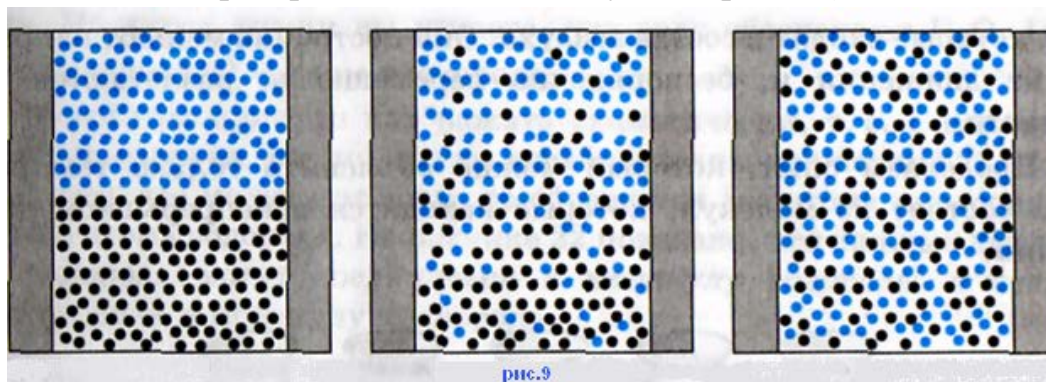


Рис. 33. Процесс диффузии

Если в студень или гель, содержащий электролит, диффундирует другой электролит, дающий с первым осадок, то образуются *«ритмические осадки»* или *«кольца Лизеганга»*. На этом основано, например, дубление и крашение кож. Такое явление наблюдается и в природе: образование слоистых и полосатых минералов.

### **Пример образования «колец Лизеганга».**

В студень, содержащий раствор  $\text{AgNO}_3$ , добавляют раствор  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , который образует с  $\text{AgNO}_3$  тёмно-красный осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Ионы хромата калия постепенно диффундируют в студень, а навстречу им идёт диффузия ионов нитрата серебра. Противоположно заряженные ионы притягиваются и при достижении величины произведения растворимости (ПР) осадка хромата серебра при данной температуре ( $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 2 \cdot 10^{-12}$ ) в верхней части студня образуется кольцо красного осадка  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  – «кольцо Лизеганга». Оставшиеся ионы хромата калия диффундируют далее, вниз, а им навстречу идут ионы нитрата серебра, и при достижении этой величины ПР вновь образуется на

некотором расстоянии от первого кольца осадок в виде второго кольца, окрашенного менее интенсивно. До тех пор, пока в студне содержится первый электролит и есть ионы второго электролита, взаимодействующего с ним, будет происходить образование «ритмических осадков», причём толщина и интенсивность окраски колец осадков будет уменьшаться.

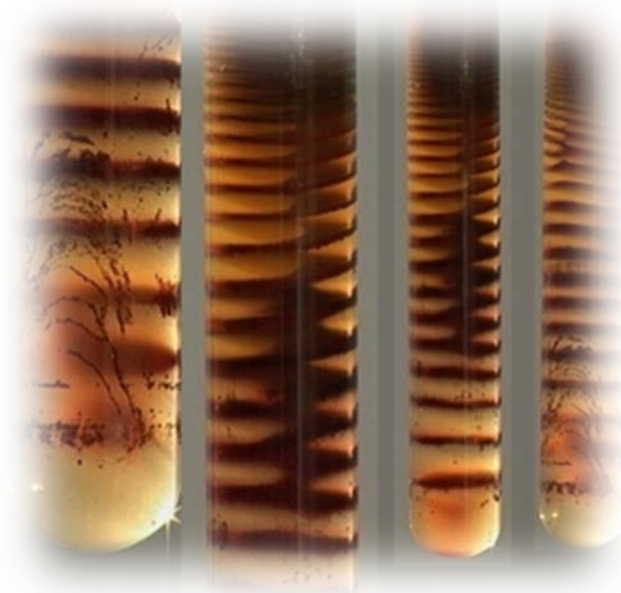


Рис. 34. Образование «колец Лизеганга»

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Дайте понятие о лиофильных золях.
2. Что такое коллоидные растворы ПАВ (полуколлоиды)?
3. В чём заключается мицеллообразование в полуколлоидах?
4. Что такое критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)?
5. Объясните явление солубилизации в коллоидных растворах ПАВ.
6. Дайте определение растворам ВМС. Приведите их классификации.
7. Что такое изоэлектрическая точка белка (ИЭТ)?
8. Перечислите и дайте определения специфическим свойствам белков.
9. Объясните явление высаливания белков. Приведите лиотропные ряды Гофмейстера.
10. Какими методами можно определить ИЭТ белка?
11. Как разделить белки методом электрофореза?
12. Что такое гели и студни?
13. В чем отличие механизма образования гелей и студней?
14. Дайте понятия специфическим свойствам гелей и студней (эластичность, синерезис, тиксотропия, диффузия в гелях и студнях – «кольца Лизеганга»).

Учебное издание

**Зейле Любовь Андреевна**, кандидат химических наук, доцент  
**Белоусова Надежда Ивановна**, кандидат химических наук, доцент  
**Шевцова Татьяна Андреевна**, старший преподаватель

# ХИМИЯ

## КУРС ЛЕКЦИЙ

учебное пособие  
для студентов 1-го курса педиатрического факультета

Издано в авторской редакции

Оригинал-макет И.Г. Забоенкова  
Издательство СибГМУ  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 107  
тел. +7 (3822) 901-101, доб. 1760  
E-mail: otd.redaktor@ssmu.ru

---

Подписано в печать 07.07.2021  
Формат 60x84  $\frac{1}{16}$ . Бумага офсетная.  
Печать цифровая. Гарнитура «Times». Печ. л. 5. Авт. л. 2,8  
Тираж 100 экз. Заказ № 22

---

Отпечатано в Издательстве СибГМУ  
634050, Томск, ул. Московский тракт, 2  
E-mail: lab.poligrafii@ssmu.ru