

**Учреждение образования
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

Кафедра химии

ХИМИЯ

**Теоретический раздел
Лекция
Коллоидные растворы**

8. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

8.1. Признаки объектов коллоидной химии и количественные характеристики дисперсных систем

Дисциплина, к изучению которой мы приступаем, до настоящего времени не получила общепринятого наименования, но при этом имеет точную дату своего возникновения – 1861 г.

Исторически первым было название «коллоидная химия». Это было связано с тем, что в 1861 г. английский химик Томас Грэм (1805–1869), один из основателей и первый президент Лондонского химического общества, опубликовал работу, в которой сделал попытку классификации веществ по способности их растворов кристаллизоваться и диффундировать через полупроницаемые мембраны. Все вещества были им разделены на два класса: кристаллоиды (быстро диффундируют и способны к кристаллизации) и коллоиды (не диффундируют и не кристаллизуются). Согласно представлениям Грэма, коллоиды, в отличие от кристаллоидов, не дают истинных растворов, имеют повышенную вязкость и неустойчивы во времени. К ним он отнес такие природные вещества, как оксиды алюминия, железа, цинка, белки, танин, декстрины, крахмал, агар-агар, казеин и т. д. Большинство из приведенных веществ по своему физическому состоянию напоминают либо используются для приготовления клеев, а клей по-гречески «colla». Однако уже в 1869 г. профессор Киевского университета Борщов сформулировал представления о коллоидах не как об особом классе веществ, а как о **состоянии**, присущем многим веществам, в том числе и кристаллоидам. Впоследствии это положение было подтверждено многими работами, и установлено, что даже такие кристаллические вещества, как поваренная соль и металлы, могут быть переведены в коллоидное состояние. Таким образом, термин «коллоид» означает особое состояние вещества, в котором могут находиться практически все известные тела. Это состояние характеризуется высокой степенью раздробленности (дисперсности) вещества, развитой удельной поверхностью с присутствием ей многочисленными поверхностными явлениями. В связи с этим более современным наименованием дисциплины является «коллоидная химия». Этой дисциплиной заканчивается изучение общехимических курсов и начинается изучение прикладных, так как изучаемые в ней законы и принципы сопровождают биохимические процессы. Поверхностные явления, как правило, происходят самопроизвольно, значит, присущи всем телам, имеющим реальные поверхности.

Далее объектами изучения являются системы, в которых хотя бы один компонент находится в дисперсном, т. е. в раздробленном состоянии.

Коллоидная химия – это наука о поверхностных явлениях и физико-химических свойствах дисперсных систем. Представления коллоидной химии используются в:

- материаловедении – «нанохимия», порошковая металлургия, механохимия и т. д.;
- строительных материалах – бетоны, пенопласты, краски;
- экологии – аэрозоли, очистка вод, пыль;
- медицине – биологические процессы, механизмы влияния на организм;
- метеорологии – облака, туманы;
- почвоведении – капиллярные эффекты;
- косметологии, фармацевтике – изготовление средств и лекарств;
- пищевой промышленности – изготовление шоколада, майонеза, сладостей, маргарина;
- текстильной и бумажной промышленности – качество окрашивания, печатания.

Ежегодно изготавливаются миллионы тонн веществ в коллоидном состоянии.

Выделившись из физической химии, коллоидная химия во многом вобрала ее терминологию.

Вещество, распределенное в виде отдельных частиц (твердых частиц, капель жидкости, пузырьков газа и т. д.), называется **дисперсной фазой**. **Фаза** – совокупность частей системы, тождественных по составу и термодинамическим свойствам.

Система, состоящая из двух и более фаз, называется гетерогенной. Дисперсные системы всегда гетерогенные, или гетерофазные: гель, золь и др. (рис. 8.1). Граница фаз называется межфазной поверхностью раздела.

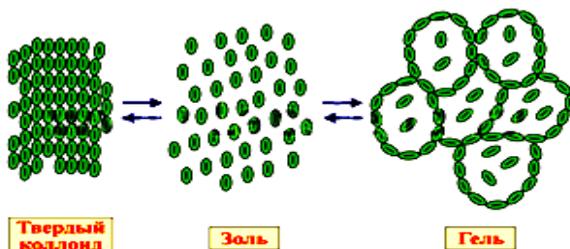


Рис. 8.1. Строение геля и золя

Вещество, в котором распределена дисперсная фаза, называется *дисперсионной средой*. Дисперсная фаза не растворима в дисперсионной среде и отделена от нее поверхностью раздела. Дисперсные системы различаются степенью дробления дисперсной фазы.

Система, в которой одно вещество раздроблено и распределено в массе другого вещества, называется *дисперсной системой*.

Дисперсная система как минимум двухфазна (фаза + среда). Следовательно, объектам изучения коллоидной химии присущи два основных признака: гетерогенность (качественный признак) и дисперсность (количественный признак). Сюда можно отнести: сыпучие и пористые тела, полимеры, строительные материалы, почвы, сплавы, волокна, биологические ткани (человек – ходячий коллоид), продукты питания, лекарства, косметику, облака, туманы и т. д.

Количественные характеристики дисперсных систем. Степень измельчения (дробления) вещества называется степенью дисперсности.

Для характеристики дисперсных систем используют две основные величины:

1. Поперечный размер частиц (\varnothing , ребро куба) – d ; $[d] = \text{см}, \text{м}$.
2. Дисперсность (D) – величина, обратная поперечному размеру частиц: $D = 1/d$; $[D] = \text{см}^{-1}, \text{м}^{-1}$.

Физический смысл – число частиц, расположенных на длине 1 см или 1 м³. Физический смысл ($S_{уд}$) – это межфазная поверхность ($S_{1,2}$), приходящаяся на единицу объема (V) или единицу массы (m). В зависимости от размера частиц системы могут быть моно- и полидисперсные. Реальные системы – полидисперсные.

8.2. Классификация дисперсных систем

Ниже приведена классификация дисперсных систем по различным признакам.

1. По степени дисперсности:

- грубодисперсные, $d \geq 10^{-5}$ м (10 мкм) – пыли, пески;
- микрогетерогенные, $d = 10^{-5} - 10^{-7}$ м – эмульсии, суспензии, пены;
- коллоидно-дисперсные в жидкой среде (золи), $d = 10^{-7} - 10^{-9}$ (истинно коллоидные) – гидрозолы, органозолы, аэрозолы;
- молекулярно или ионодисперсные (истинные растворы), $d < 10^{-9}$ м.

Частицы зольей невидимы в оптический микроскоп, водные системы прозрачны, фильтруются через обычные фильтры.

Самую большую $S_{уд}$ имеют коллоидные растворы, в истинных растворах межфазные поверхности отсутствуют. Коллоидные системы реальные, как правило, полидисперсны.

2. По степени взаимодействия между частицами дисперсной фазы:

- свободнодисперсные – частицы не связаны, это системы, обладающие текучестью, как обычные жидкости и растворы (коллоидные растворы, взвеси, суспензии);

- связнодисперсные – это структурированные системы, имеющие пространственную сетку, каркас и приобретающие свойства полутвердых тел (гели, пористые тела, аморфные осадки):

при $d_{пор} < 2$ нм – микропористые;

$d_{пор} = 2 - 200$ нм – переходные;

$d_{пор} > 200$ нм – макропористые.

3. По взаимодействию между дисперсной фазой и дисперсионной средой (для жидкой среды).

Системы с интенсивным взаимодействием фазы и среды с образованием, например в жидкостях, на поверхности дисперсной фазы сольватных слоев называются лиофильными (гидрофильными). При слабом взаимодействии дисперсной фазы и дисперсионной среды системы называются лиофобными (гидрофобными).

4. По топографическому признаку (учитывается различие в форме частиц):

- корпускулярные (частицы малы во всех измерениях);
- фибриллярные (волокнистые – частицы малы по двум измерениям);
- ламинарные (пленочные – малой является только толщина).

Если минимальные размеры частиц в этих системах близки, то и удельные поверхности их близки.

5. По агрегатному состоянию.

И дисперсная фаза, и дисперсионная среда могут быть в трех агрегатных состояниях (твердое, жидкое, газообразное). Комбинируя попарно эти агрегатные состояния, можно получить 9 различных состояний (табл. 8.1).

Отдельно вне классификации стоят растворы высокомолекулярных соединений. Имея большие размеры молекул, они являются объектами изучения коллоидной химии. Занимая положение между истинными растворами и коллоидными, они не являются гетерогенными системами (нет одного признака).

Таблица 8.1. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условные обозначения	Примеры
1	2	3	4
Газ	1. Газ	г ₁ /г ₂	Смеси некоторых газов при высоких давлениях
	2. Жидкость	ж/г	Туманы, облака, аэрозоли
	3. Твердое	т/г	Дымы, пыль, аэрозоли
Жидкость	1. Газ	г/ж	Пены (пивная, противопожарная, пастила)
	2. Жидкость	ж ₁ /ж ₂	Эмульсии (молоко, нефть, кремы, латекс, майонез)
	3. Твердое	т/ж	Суспензии, взвеси, пасты, илы, шоколад, какао
Твердое состояние	1. Газ	г/т	Гели, пемза, древесный уголь, пенопласт, пенобетон, силикагель
	2. Жидкость	ж/т	Почвы, грунты, жемчуг
	3. Твердое	т ₁ /т ₂	Металлические сплавы, бетоны, минералы, рубиновые стекла, аметисты, эмали, композиционные материалы

В то же время изучение свойств высокомолекулярных соединений представляет исключительный интерес в биологии и медицине, так как к ним относят растворы белков, полисахаридов, нуклеотидов.

8.3. Методы получения дисперсных систем

Всякое вещество можно получить в дисперсной системе, если создать для этого необходимые условия. Так как коллоиды это не особый класс веществ, а состояние, присущее всем веществам, рассмотрим методы, обеспечивающие достижение этого состояния. Все методы разделяются на 2 группы. Получить вещество в коллоидном состоянии можно двумя противоположными способами: **диспергированием (раздроблением)** макрочастиц или **конденсацией** атомов или молекул. Чтобы получившиеся коллоидные частицы не слипались, необходим стабилизатор в виде ионов, молекул неорганических веществ, поверхностно-активных органических соединений или высокомолекулярных соединений. Последние, адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц, снижают их свободную поверхностную энергию и делают частицу устойчивой.

Диспергационные. Вещества тонко измельчаются – диспергируют в состав дисперсионной среды.

1. Механическое дробление (все природные коллоидные системы). Шаровые мельницы обеспечивают d от 2–3 до 50–70 мкм. В коллоидных мельницах в результате высоких скоростей вращения ротора в пространстве между ротором и корпусом и за счет трения достигается измельчение вещества до $d < 1$ мкм.

2. Ультразвуковое дробление. За счет захлопывания возникающих в жидкости полостей возникают ударные микроволны (кавитация). Частота колебаний достигает 800 тыс/с.

3. Электрическое дробление (в вольтовой дуге или с помощью высокочастотного разряда).

4. Химическое дробление – пептизация, $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{NaOH}$.

Для **диспергирования** можно применять механическое дробление или ультразвуковые колебания. Так, твердые и жидкие тела измельчают на коллоидных мельницах, действующих по принципу удара, трения или вибрации.

Если распылять металлы в электрической дуге под водой или в органических жидкостях, то вначале металл испаряется до атомов, а затем происходит конденсация атомов до коллоидных частиц. Такой метод их получения называется дисперсионно-конденсационным.

При **конденсационных методах** создаются условия для соединения атомов, молекул или ионов в коллоидные частицы. Этого можно достичь охлаждением паров, пересыщением растворов или химическими реакциями получения нерастворимых веществ. Примерами конденсации могут служить: образование водного тумана в воздухе или получение золя хлорида натрия при прибавлении спиртового раствора хлористого натрия к эфиру, в котором хлорид натрия не растворяется.

Конденсационные (коллоидное состояние возникает в результате объединения молекул или ионов вещества).

Конденсационные методы получения подразделяются на физические и химические.

Физические:

1. Конденсация пара в газовой среде (туман).

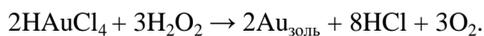
2. Конденсация пара в жидкости (ртуть в холодной воде), золи металлов в электрической дуге.

3. Конденсация частиц при замене растворителя (канифоль – замена спирта на воду).

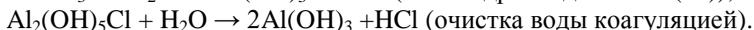
4. Совместная конденсация веществ, не растворимых друг в друге (золи металлов Al, Na, K в органических растворителях), – испарение и совместная конденсация в вакууме.

Химические (называются по типу химической реакции):

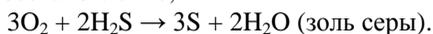
1. Восстановление (метод Зигмунди: золи Ag, Pt, Hg, Bi, Cu);



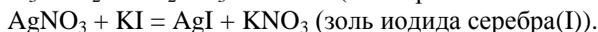
2. Гидролиз,



3. Окисление-восстановление,



4. Реакция обмена,



Для получения высокодисперсных систем в жидких средах пользуются также методом пептизации. Это один из дисперсионных методов. При пептизации свежееобразованный осадок слипшихся коллоидных частиц под действием стабилизатора снова переходит в коллоидный раствор. Если взять, например, свежееосажденный и быстро промытый осадок гидроксида железа(III), прибавить к нему раствор хлорного железа или соляной кислоты, то при перемещении осадок перейдет в раствор, т. е. образуется золь.

Для повышения степени дисперсности системы:

1. Смешивают очень разбавленные растворы, $C < 10^{-4}$ моль/дм³.

2. Вводят специальные вещества (стабилизаторы), которые уменьшают слипание, создавая защитную прослойку (мыло, желатин).

8.4. Строение коллоидных частиц (мицелл)

Коллоидные системы представляют собой вид дисперсных систем с размером частиц дисперсной фазы от 1 до 100 нм. Диспергирование (дробление) растворенного вещества в истинных растворах происходит до молекул и ионов. В коллоидных системах частицы дисперсной фазы представляют собой относительно крупные агрегаты, состоящие из сотен и тысяч молекул, ионов и атомов.

Жидкие коллоидно-дисперсные системы называются коллоидными растворами, или золями. От истинных растворов коллоидные растворы отличаются рядом специфических свойств: они относительно неустойчивые, частицы дисперсной фазы не проходят через мембрану, обладают малой скоростью диффузии, способны рассеивать свет.

Частица дисперсной фазы в коллоидном растворе называется мицеллой. Мицелла в целом электронейтральна. В центре мицеллы находится ядро. Ядро мицеллы представляет собой совокупность кристаллически или аморфно упакованных молекул труднорастворимого соединения. Ядро коллоидной частицы прочно адсорбирует на своей поверхности ионы определенного заряда электролита-стабилизатора,

которые называются потенциалопределяющими ионами. Ионы противоположного знака, компенсирующие заряд частицы, называются противоионами. Одна часть противоионов располагается за счет электростатического взаимодействия в адсорбционном слое в непосредственной близости к ядру и удерживается частицей при ее передвижении по раствору, а вторая часть противоионов находится в диффузном слое и слабо связана с частицей. Ядро вместе с адсорбционным слоем (потенциалопределяющие ионы совместно с частью противоионов) называется гранулой. Гранула имеет заряд. Знак заряда гранулы определяется потенциалопределяющими ионами, прочно адсорбированными на поверхности ядра коллоидной частицы. Мицелла в целом электронейтральна за счет диффузного слоя.

Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии вызывает отрицательное ориентирование полярных молекул, ионов, электронов в поверхностном слое, вследствие этого соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины. Так, на поверхности возникает двойной электрический слой.

Образование коллоидных частиц рассмотрим на примере реакции образования золя иодида серебра(I): $\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgI} + \text{KNO}_3$. AgI – нерастворимое вещество, поэтому может образовывать золь. Ядро коллоидной частицы образуют микрокристаллики, состоящие из m ионов Ag^+ и m ионов Γ^- , т. е. $m\text{AgI}$.

Поверхностная ионизация – переход ионов, электронов из одной фазы в другую, например, с поверхности металла в газовую фазу переходят электроны, образуя со стороны газовой фазы электронное облако. Количественная характеристика процесса – работа выхода. В результате поверхность металла приобретает заряд (+), а газовая фаза (–) – возникает ДЭС.

В воде на поверхности AgI может образовываться ДЭС по следующему механизму: при растворении AgI в воду преимущественно переходят Ag^+ , так как они сильнее гидратируются. В результате поверхность AgI будет иметь избыточный отрицательный заряд за счет Γ^- (потенциалопределяющий ион), который будет нейтрализован избытком ионов Ag^+ (противоионов). При добавлении в раствор соли AgNO_3 возрастает электрохимический потенциал серебра, определяющий ион и противоион поменяются местами. Для определения заряда поверхности используют **правило Фаянса – Панета**, согласно которому структуры кристаллической решетки могут достраивать только те ионы, которые входят в ее состав.

Адсорбция ДЭС может образовываться за счет избирательной адсорбции в межфазном слое ионов, электронов, не входящих в состав

вещества, т. е. соединения примесей. Так, добавка в систему металл – вода раствора NaCl приводит к избирательной адсорбции Cl^- ионов на поверхности металлов. Появляется избыточный отрицательный заряд на поверхности металла, который компенсируется положительным Na^+ в близлежащем слое раствора, т. е. на межфазной поверхности образования ДЭС.

Если межфазная поверхность образована веществами, не способными обмениваться зарядами, то ДЭС может образовываться в результате ориентирования полярных молекул сопряженных фаз в результате их взаимодействия.

Для определения знака заряда на поверхности в безэлектролитном растворе работает правило Кёна: из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую ϵ (диэлектрическая проницаемость). Поэтому все недиссоциируемые вещества, находящиеся в контакте с водой, имеющей большую ϵ , заряжаются отрицательно.

Частицу дисперсной фазы вместе с двойным электрическим слоем называют мицеллой, она является нейтральной (рис. 8.2).

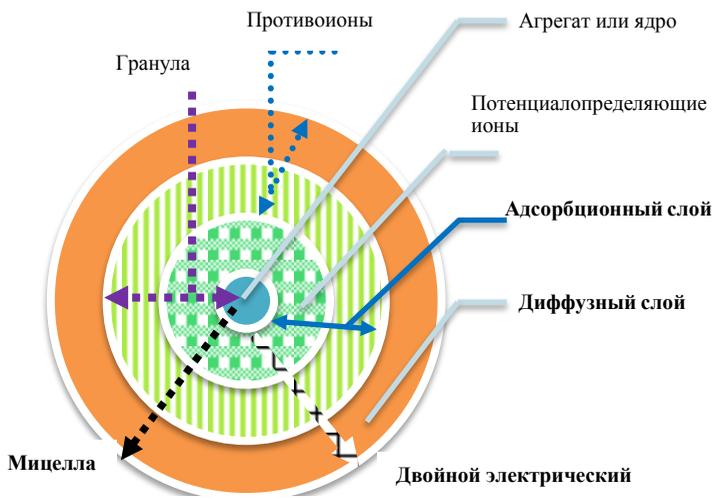
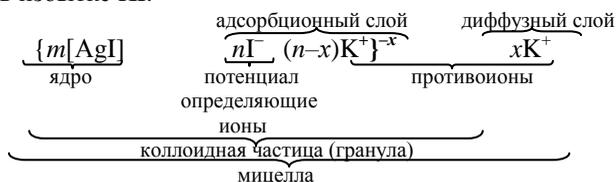


Рис. 8.2. Мицелла и двойной электрический слой

В случае избытка иодистого калия на поверхности ядра будут адсорбироваться ионы Γ , которые могли бы увеличить размер ядра и которые имеются в избытке (ионов Ag^+ в растворе не остается). На ядре адсорбируются n ионов Γ и некоторое количество $(n - x)$ катионов

K^+ из раствора, уменьшающих большой отрицательный заряд ионов иода. Этот слой ионов $n\Gamma(n-x)K^+$ называется адсорбционным. Недостающие для ионной электрической компенсации ионы калия (xK^+) могут легко диффундировать от коллоидной частицы в раствор (это диффузный слой). Итак, формула мицеллы: $\{mAgI \times n\Gamma^{-x}(n-x)K^+\}^{-x} \times xK^+$. Устойчивая частица в фигурных скобках – гранула, имеющая в данном случае заряд «-x». Ионы иода в данном случае обеспечивают отрицательный заряд гранулы и поэтому называются потенциалоопределяющими: ионы калия называются противоионами. Если взять избыток $AgNO_3$, то формула мицеллы будет другой: $\{mAgI \times nAg^+ \times (n-x)NO_3^-\} + x \times xNO_3^-$. Здесь гранула имеет положительный заряд. Эти заряды гранул препятствуют слипанию коллоидных частиц, что придает золям агрегативную устойчивость.

В качестве примера рассмотрим строение мицеллы иодида серебра(I) в избытке KI.



Коллоидная частица имеет отрицательный заряд, поэтому гранула при электрофорезе будет двигаться к аноду.

Если приготовить золь, приливая мелкими порциями KI к избытку $AgNO_3$, то образуются коллоидные частицы иного строения (рис. 8.3). Ядро то же, что в первом случае, – $mAgI$. Одноименными ионами из раствора и поэтому потенциалоопределяющими будут являться катионы Ag^+ (они в избытке). Соответственно противоионами из среды – NO_3^- . В гидратированном виде последние формируют адсорбционный и диффузный слои. Заряд коллоидной частицы – x^+ . Мицелла имеет вид: $\{[mAgI \cdot nAg^+ \cdot (n-x)NO_3^- \cdot yH_2O]^{x+} + xNO_3^- \cdot zH_2O\}^0$.

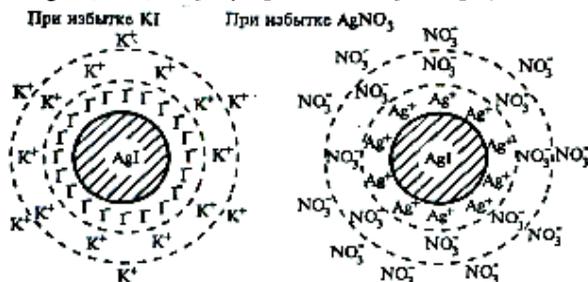
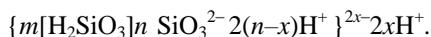


Рис. 8.3. Строение коллоидных частиц иодида серебра(I)

Для амфотерных веществ заряд поверхности может изменяться в зависимости от pH среды. В этом случае потенциалопределяющими ионами могут быть либо OH^- , либо H^+ .

В качестве примера рассмотрим строение мицеллы кремниевой кислоты. Ядро коллоидной частицы кремниевой кислоты состоит из большого числа (m) молекул кремниевой кислоты H_2SiO_3 . Молекулы H_2SiO_3 диссоциируют на ионы SiO_3^{2-} и 2H^+ . Определенное количество (n) ионов SiO_3^{2-} адсорбируется ядром, являясь, таким образом, потенциалопределяющими ионами. Одна часть ионов H^+ водорода $2(n-x)$ сильнее связана электростатически с частицей и входит в состав адсорбционного слоя. Другая часть ионов H^+ ($2x$) находится в растворе в диффузном слое. При перемещении коллоидной частицы ионы диффузного слоя обычно остаются с дисперсной средой. Химическую формулу мицеллы кремниевой кислоты можно записать следующим образом:



8.5. Свойства коллоидных растворов

1. Молекулярно-кинетические свойства.

Как показали многочисленные исследования, коллоидные системы по своим молекулярно-кинетическим свойствам принципиально ничем не отличаются от обычных (истинных) растворов, только эти свойства у золь и растворов высокомолекулярных соединений выражены значительно (в сотни и тысячи раз) слабее.

• Броуновское движение. Частицы дисперсной фазы золь под влиянием ударов молекул растворителя находятся в состоянии непрерывного хаотического движения. Так, если рассматривать какой-либо золь в ультрамикроскоп, можно заметить, что частицы золь все время беспорядочно движутся. Броуновское движение является следствием теплового движения. Оно совершенно не зависит от природы вещества, но изменяется в зависимости от температуры, вязкости среды и размеров частиц. Под действием беспорядочных ударов молекул растворителя частицы дисперсной фазы также совершают беспорядочные движения. Перемещение в пространстве этих частиц совершается в результате усредненного действия всей совокупности ударов за время наблюдения (в 1 с частица испытывает около 10^{20} ударов). Число ударов, приходящихся с разных сторон, при малых размерах частиц обычно неодинаково и они передвигаются в пространстве по сложной траектории. Если размеры и масса частиц дисперсной фазы превышают определенные пределы, вероятность взаимной компенсации ударов оказы-

вается значительно выше. Вот почему частицы размером, например, 4–5 мкм совершают только небольшие колебательные движения около некоторого центра. При более крупных размерах частиц броуновское движение не наблюдается.

- Диффузия и флуктуация. Если в каком-либо растворе частицы распределены неравномерно (содержание их у дна сосуда больше, чем в верхнем слое), общее число смещений частиц снизу вверх будет больше, чем сверху вниз. При этом частицы будут передвигаться вверх до тех пор, пока не наступит выравнивание концентраций. Самопроизвольный процесс выравнивания концентраций коллоидно-дисперсных частиц за счет броуновского движения получил название диффузии. Согласно первому закону Фика, скорость диффузии прямо пропорциональна площади, через которую происходит диффузия, и падению концентрации на бесконечно малом отрезке диффузионного пути, называемому градиентом концентрации.

Флуктуация представляет собой самопроизвольное отклонение плотности, концентрации или параметра от среднего равновесного значения в микрообъемах системы. Отклонения можно объяснить тем, что хаотическое движение частиц приводит к случайному попаданию в выделенный микрообъем то большего, то меньшего числа частиц.

- Осмотическое равновесие. Осмотическое давление, подобно газовому давлению, является коллигативным свойством растворов, т. е. зависящим только от числа свободно движущихся коллоидных частиц. Если учесть, что объем и масса коллоидных частиц значительно больше, чем объем и масса молекул низкомолекулярных веществ, то при одной и той же весовой концентрации коллоидного и истинного растворов в единице объема содержится значительно меньше частиц, чем в единице объема истинного раствора. Вот почему по сравнению с последними коллоидные растворы обладают ничтожно малым осмотическим давлением.

- Седиментационное равновесие. Частицы вещества, диспергированного в жидкой или газообразной среде, постоянно находятся под влиянием двух противоположно направленных сил: силы тяжести, под действием которой частицы данного вещества оседают, и сил диффузии, под влиянием которых частицы стремятся переместиться из области больших в область меньших концентраций, т. е. к равномерному распределению в объеме. Процесс оседания частиц под действием силы тяжести носит название *седиментации* (от лат. *sedimentum* – оседание). Если в системе силы тяжести полностью уравновешены силами диффузии, наступает так называемое седиментационное равновесие,

которое характеризуется равенством скоростей седиментации и диффузии. При этом через единицу поверхности сечения в единицу времени проходит вниз столько же оседающих частиц, сколько их проходит вверх с диффузионным потоком. Седиментационное равновесие характеризуется постепенным уменьшением концентрации частиц в направлении от нижних слоев к верхним.

2. Оптические свойства.

- Опалесценция. Если размер частиц меньше длины полуволны падающего света, наблюдается дифракционное рассеяние света. Свет как бы обходит (огибает) встречающиеся на пути частицы. При этом имеет место частичное рассеяние в виде волн, расходящихся во все стороны. В результате рассеяния света каждая частица является источником новых, менее интенсивных волн, т. е. происходит как бы самосвечение каждой частицы. Явление рассеяния света мельчайшими частицами получило название *опалесценции*. Оно свойственно преимущественно золям (жидким и твердым), наблюдается только в отраженном свете, т. е. сбоку или на темном фоне. Выражается это явление в проявлении некоторой мутноватости золя и в смене («переливах») его окраски по сравнению с окраской в проходящем свете. Так, белые золи (золь серебра хлорида, канифоли и др.) опалесцируют голубоватым цветом.

- Эффект Фарадея – Тиндаля. Если на пути луча света поставить один стакан с раствором натрия хлорида, а другой – с гидрозолем яичного белка, то в стакане с золем можно увидеть световую дорожку (конус), в то время как в стакане с хлоридом натрия луч почти не заметен. Светящийся конус в жидкостях был назван конусом (или эффектом) Фарадея – Тиндаля, по имени ученых, впервые наблюдавших это явление.

Появление конуса Фарадея – Тиндаля объясняется явлением рассеяния света коллоидными частицами размером $0,1-0,001$ мкм. Длина волн видимой части спектра составляет $0,76-0,38$ мкм, поэтому каждая коллоидная частица рассеивает падающий на нее свет. Он виден в конусе Фарадея – Тиндаля, когда луч зрения направлен под углом к проходящему через золь лучу.

Эффект Фарадея – Тиндаля – явление, идентичное опалесценции, и отличается от последней только видом коллоидного состояния, т. е. микрогетерогенности системы, характерен только для коллоидных систем.

При рассмотрении пути светового луча, проходящего через совершенно прозрачный коллоидный раствор, сбоку на темном фоне, он

становится видимым. Этот оптический эффект называется конусом Тиндаля. Причиной рассеяния света является оптическая неоднородность коллоидных систем, т. е. разные оптические свойства дисперсной фазы и дисперсионной среды. Из этих свойств, прежде всего, следует указать показатель преломления, значения которого для дисперсной фазы и дисперсионной среды различны. Вследствие этого луч света, проходя через дисперсионную среду и попадая на частицу дисперсной фазы, обязательно изменяет свое направление, причем тем резче, чем больше показатель преломления дисперсной фазы отличается от показателя преломления дисперсионной среды (рис. 8.4).

Окраска коллоидных растворов. В результате избирательного поглощения света (абсорбции) в сочетании с дифракцией образуется та или иная окраска коллоидного раствора. Опыт показывает, что большинство коллоидных растворов ярко окрашено в самые разнообразные цвета, начиная от белого и кончая совершенно черным, со всеми оттенками цветового спектра.

Один и тот же золь имеет различную окраску в зависимости от того, в проходящем или отраженном свете она рассматривается. Золи одного и того же вещества в зависимости от способа приготовления могут приобретать различную окраску – явление *полихромии* (многоцветности). Окраска золь в данном случае зависит от степени дисперсности частиц. Так, грубодисперсные золи золота имеют синюю окраску, большей степени дисперсности – фиолетовую, а высокодисперсные – ярко-красную.

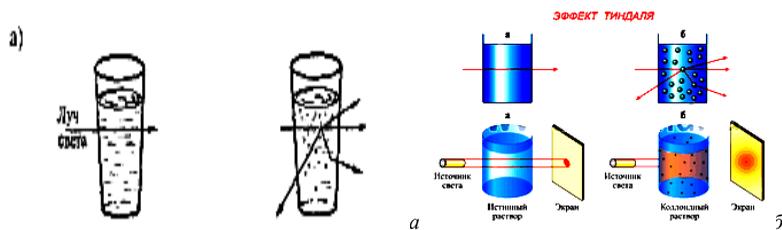


Рис. 8.4. Эффект светорассеяния при прохождении луча света через коллоидный раствор:

а – истинный раствор (наблюдатель не видит света);

б – коллоидный раствор (наблюдатель видит свет)

3. Электрические свойства.

- ϕ – полный термодинамический потенциал возникает между потенциалопределяющими ионами и противоионами, т. е. на границе твердой и жидкой фазами золя.

- **Электрокинетический или дзета-потенциал (ξ -потенциал)** возникает между гранулой и диффузным слоем, т. е. между неподвижной и подвижной частями коллоидной частицы. Чем больше толщина диффузного слоя, тем больше ξ -потенциал и тем устойчивее коллоидный раствор. Дзета-потенциал определяется толщиной диффузного слоя противоионов, следовательно, его величина находится в обратной зависимости от концентрации электролитов, присутствующих в растворе. Увеличение концентрации электролитов влечет за собой уменьшение толщины диффузного слоя и, как следствие, уменьшение дзета-потенциала. Наоборот, разбавление золя способствует увеличению толщины диффузного слоя за счет перехода противоионов из адсорбционного слоя. Таким образом, дзета-потенциал очень чувствителен к посторонним электролитам. Причем влияние на него оказывают и ионы, имеющие заряд обратного знака.

Влияние постороннего иона на величину дзета-потенциала тем сильнее, чем больше заряд иона.

Знак электрокинетического потенциала зависит от химической природы твердой фазы. Кислые вещества (кремниевая кислота, мастика, таннин, сульфиды металлов, сера) в водном растворе имеют отрицательный заряд. Особенно ясно выступает зависимость знака дзета-потенциала твердой фазы от ее химического характера при рассмотрении групп кислотного (карбоксильные) и основного (амины) характера.

При рассмотрении строения мицеллы было показано, что на поверхности лиофобных коллоидов образуется двойной электрический слой. Первая теория строения ДЭС была разработана Гельмгольцем и Перреном; в их представлении двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, внутренняя обкладка которого находится в твердой фазе, а внешняя – в жидкости параллельно поверхности ядра на расстоянии порядка диаметра иона. Потенциал электрического поля внутри ДЭС ϕ в этом случае линейно уменьшается с увеличением расстояния от поверхности r (рис. 8.5, а).

Позднее Гуи и Чепмен предложили другую модель, согласно которой противоионы, благодаря тепловому движению, образуют вблизи твердой поверхности ядра диффузную ионную атмосферу. Уменьше-

ние электрического потенциала ДЭС ϕ с увеличением расстояния r в этом случае происходит нелинейно (рис. 8.5, б).

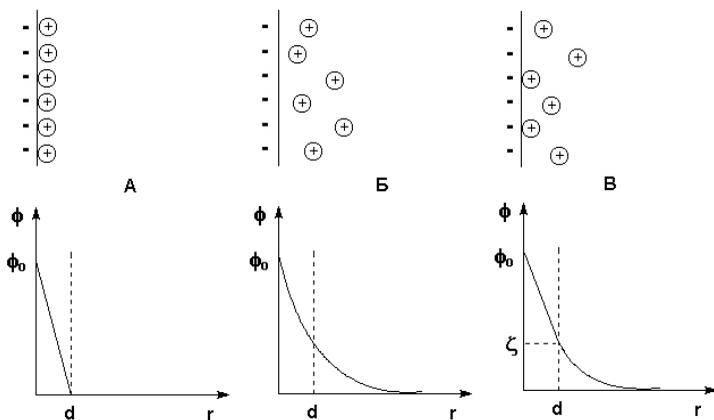


Рис. 8.5. Структура ДЭС: а – по Гельмгольцу и Перрену; б – по Гуи и Чепмену; в – по Штерну.

Вверху – схема расположения противоионов;
внизу – зависимость потенциала от расстояния

Предложенная Штерном модель строения ДЭС объединяет ранние модели, учитывая как адсорбцию противоионов, так и их тепловое движение. Согласно этой модели, являющейся в настоящее время общепринятой, часть противоионов находится на расстояниях порядка диаметра иона от поверхности ядра, образуя слой Гельмгольца (адсорбционный слой противоионов), а другая часть образует диффузный слой (слой Гуи). Потенциал диффузной части двойного электрического слоя называют электрокинетическим потенциалом. Электрокинетический потенциал обычно обозначают греческой буквой ζ (дзета) и называют поэтому дзета-потенциалом. Поскольку ζ -потенциал пропорционален заряду коллоидной частицы, агрегативная устойчивость золя пропорциональна его величине.

8.6. Электрокинетические явления

Если поместить золь в постоянное электрическое поле, то, как и в растворах электролитов, заряженные частицы будут двигаться к противоположно заряженным электродам: коллоидная частица с адсорбированными на ней противоионами – в одну сторону, противоионы диффузного слоя – в другую. Сила, с которой электрическое поле дей-

ствует на частицы и, следовательно, скорость движения частиц, очевидно, будет пропорциональна ζ -потенциалу. Движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле называется электрофорезом. Явление электрофореза можно наблюдать, поместив в U -образную трубку какой-либо окрашенный золь, поверх которого налит не смешивающийся с золем бесцветный электролит. Если опустить в электролит электроды и наложить разность потенциалов, то граница окрашенного золя в одном из колен трубки будет подниматься, в другом – опускаться (рис. 8.6). Если поместить в U -образную трубку пористую перегородку (например, мелкий кварцевый песок) и заполнить ее водой, то при наложении разности потенциалов в одном колене будет наблюдаться подъем уровня жидкости, в другом – его опускание. Движение дисперсной среды в электрическом поле относительно неподвижной дисперсной фазы (в рассмотренном случае – относительно поверхности пористых тел) называется электроосмосом. Явления электрофореза и электроосмоса получили общее название электрокинетических явлений.

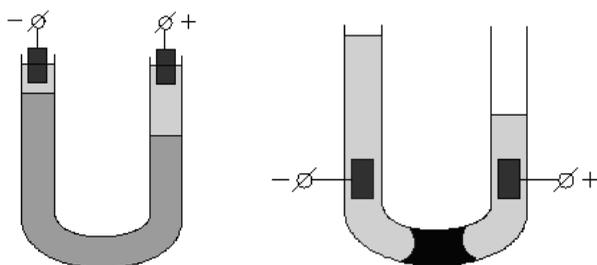


Рис. 8.6. Схема опыта по электрофорезу и по электроосмосу

Скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе, а также скорость движения дисперсной среды при электроосмосе прямо пропорциональны напряженности электрического поля E и диэлектрической проницаемости дисперсионной среды ϵ и обратно пропорциональны вязкости среды η . Скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе U связана с величиной ζ -потенциала уравнением Гельмгольца – Смолуховского (K – постоянная, зависящая от формы частиц дисперсной фазы; для сферических частиц $K = 6$):

$$\xi = \frac{K \cdot \pi \cdot \eta \cdot U}{\epsilon \cdot E}.$$

Обратные электрофорезу и электроосмосу электрокинетические явления (электрокинетические явления второго рода) называются соот-

ветственно потенциалом седиментации и потенциалом протекания. Потенциал седиментации (эффект Дорна) – возникновение разности потенциалов при вынужденном движении дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды (например, под действием силы тяжести). Потенциал протекания (эффект Квинке) есть явление возникновения разности потенциалов при движении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы.

Электрофорез – это движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле к противоположно заряженному электроду.

Электроосмос – это направленное движение дисперсионной среды через полупроницаемую мембрану при наложении постоянного электрического поля.

Детальное исследование электрокинетических явлений коллоидно-дисперсных систем позволило сделать ряд общих выводов.

1. Все золи по знаку заряда их дисперсной фазы при явлениях электрофореза и электроосмоса могут быть разделены на положительно и отрицательно заряженные. Положительный заряд имеют гидрозоли таких гидроксидов, как $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, а также водные растворы основных красителей (метиленовый синий, метиленовый зеленый) и др. Отрицательный заряд частиц дисперсной фазы имеют гидрозоли золота, серебра, платины, а также водные растворы кислых красителей (флуоресцеин, кислый фуксин).

2. Электрофорез и электроосмос в золях не являются процессами односторонними. Оба они представляют собой единство двух противоположных процессов.

3. При наличии определенных условий во многих случаях коллоидные частицы в золях могут перезаряжаться, т. е. менять свой знак заряда на обратный.

4. Величина и знак заряда, которые несет на себе коллоидная частица, также меняется в зависимости от концентрации самого золя и от концентрации (а также от природы) посторонних ионов, присутствующих в золях.

8.7. Устойчивость коллоидных растворов

Кинетическая устойчивость – это способность дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии под влиянием броуновского движения.

Факторами кинетической устойчивости, кроме броуновского движения, являются дисперсность, вязкость дисперсионной среды, разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Системы, в которых скорость осаждения взвешенных частиц под влиянием силы тяжести настолько мала, что ею можно пренебречь, принято называть кинетически устойчивыми.

Агрегативная устойчивость – это способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и тем удерживать определенную степень дисперсности. Потеря агрегативной устойчивости приводит к взаимному слипанию коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов. Фактором агрегативной устойчивости является наличие у коллоидных частиц одноименных зарядов, которые мешают им соединяться в более крупные частицы, а также наличием вокруг ядра коллоидных мицелл сольватных оболочек, состоящих из прочно связанных молекул растворителя.

8.8. Коагуляция неорганических гидрозолей

Коллоидные частицы, потеряв заряд, сталкиваясь друг с другом, укрупняются и выпадают в виде осадка. Процесс укрупнения коллоидных частиц называется **коагуляцией**. Практически коагуляция может быть вызвана добавлением электролитов и повышением температуры. Один из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы, вызывает ее нейтрализацию. Чем больше заряд коагулирующего иона, тем больше его коагулирующая способность. Коллоидное состояние вещества является одним из наиболее распространенных в природе. Важнейшие составные части растворов биологических организмов: кровь, лимфа, протоплазма и т. д. находятся в коллоидном состоянии.

Коллоидные частицы, совершая броуновское движение, могут при столкновении приближаться настолько, что между ними начинают проявлять себя силы Ван-дер-Ваальса. В результате мицеллы начинают слипаться, частицы дисперсной фазы укрупняются и происходит коагуляция. При этом большей частью образуются настолько крупные хлопья, что они выпадают в осадок (процесс седиментации). В результате этого коллоидный раствор «разрушается». Практически коагуляцию можно вызвать различными внешними воздействиями: добавлением небольших количеств электролита, концентрированием коллоидного раствора, изменением температуры, действием ультразвука, электромагнитного поля и др.

Явление коагуляции лежит в основе многих патологических процессов, протекающих в живых системах. Коагуляция коллоидных растворов фосфата кальция и холестерина в крови приводит к образованию осадков и отложению их на внутренней поверхности кровеносных сосудов (склеротические изменения сосудов).

Процесс коагуляции золя характеризуется определенной величиной скорости коагуляции, которую можно определить как изменение числа коллоидных частиц в единице объема за единицу времени. Скорость коагуляции золя электролитами зависит как от концентрации самого золя, так и от концентрации электролитов. Типичный вид коагуляционной кривой и кривой зависимости скорости коагуляции V от концентрации электролита C показан на рис. 8.7. На кривой ОАВВ отрезок ОА отвечает периоду скрытой коагуляции, при которой золь сохраняет свою устойчивость. В точке А при концентрации электролита C_1 начинается явная коагуляция; на участке АВ скорость коагуляции быстро возрастает с ростом концентрации электролита. На участке ВВ скорость коагуляции остается постоянной; это связано с тем, что при концентрации электролита C_2 величина ζ -потенциала становится равной нулю; скорость коагуляции при этом достигает максимального значения.

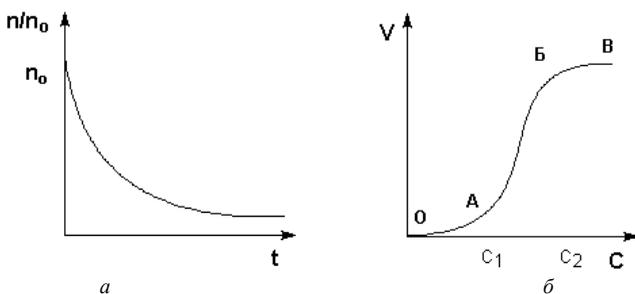
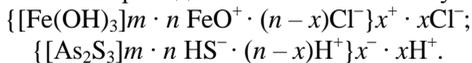


Рис. 8.7. Коагуляционная кривая (а) и зависимость скорости коагуляции от концентрации (б)

Взаимная коагуляция зольей. Коагуляция золя может быть вызвана его взаимодействием с другим золем, частицы которого имеют противоположный заряд. Так, смешение золя гидроксида железа, частицы которого имеют положительный заряд, с отрицательно заряженным золем сульфида мышьяка приводит к их взаимной коагуляции:



В данном случае коагуляция обусловлена тем, что коллоидные частицы одного вида являются как бы очень крупными многозарядными ионами – коагулянтами для частиц другого вида. Взаимная коагуляция коллоидных систем может наблюдаться и тогда, когда частицы зелей имеют одноименный заряд; в этом случае причиной потери устойчивости одного из зелей является сильная специфическая адсорбция иона – стабилизатора данной системы поверхностью коллоидных частиц другой системы.

Коагуляция под действием электролитов. В биологических системах наибольшее практическое значение имеет коагуляция при добавлении небольших количеств электролита, поскольку коллоидные растворы клеток и биологических жидкостей находятся в соприкосновении с электролитами. Коагуляцию коллоидного раствора может вызвать любой электролит. Однако для каждого электролита необходима своя минимальная концентрация, называемая порогом коагуляции ($C_{п.к}$).

Порогом коагуляции называется минимальное количество электролита, которое следует добавить к коллоидному раствору, чтобы вызвать явную коагуляцию (заметную на глаз) – помутнение раствора или изменение его окраски.

Порог коагуляции можно рассчитать по формуле

$$C_{п.к} = C_{эл} \cdot V_{эл} / (V_{к.р} + V_{эл}),$$

где $C_{эл}$ – исходная концентрация раствора электролита;

$V_{эл}$ – объем раствора электролита, добавленного к коллоидному раствору;

$V_{к.р}$ – объем коллоидного раствора.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующим действием (γ). Коагулирующее действие электролитов на коллоидные растворы с ионным стабилизатором подчиняется правилу Шульце – Гарди. Коагуляцию коллоидных растворов вызывают любые ионы, которые имеют знак заряда, противоположный заряду гранул. Коагулирующее действие ионов (γ) тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулянта.

Коагулирующее действие иона-коагулянта прямо пропорционально его заряду в шестой степени: $\gamma = f(z^6)$. Например, коагуляция золя AgI с отрицательно заряженными гранулами (потенциалопределяющие ионы – анионы Г) происходит за счет действия положительно заряженных ионов. Поэтому при добавлении к этому золю растворов NaCl, CaCl₂, AlCl₃ коагулирующее действие катионов Na⁺, Ca²⁺, Al³⁺ будет резко возрастать:

$$\gamma (\text{Na}^+) : \gamma (\text{Ca}^{2+}) : \gamma (\text{Al}^{3+}) = 1 : 64 : 729.$$

Коагуляция золя AgI с положительно заряженными гранулами (потенциалопределяющие ионы – катионы Ag^+), наоборот, идет за счет отрицательно заряженных ионов. Добавление к золю растворов KCl, K_2SO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ вызовет увеличение коагулирующего действия анионов в следующем порядке:

$$\gamma(\text{Cl}^-) : \gamma(\text{SO}_4^{2-}) : \gamma[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 1 : 64 : 729.$$

От правила Шульце – Гарди встречаются отклонения, поскольку на коагулирующее действие иона кроме заряда влияют радиус коагулирующего иона, а также природа иона, сопутствующего иону-коагулянту.

Сильное влияние электролита на коагуляцию коллоидных растворов следует учитывать при введении растворов солей в живые организмы. При этом имеет значение не только концентрация, но и заряд вводимых ионов. Так, физиологический раствор хлорида натрия (0,9 %) нельзя заменить изотоническим раствором сульфата магния, поскольку в этой соли имеются двухзарядные ионы Mg^{2+} и SO_4^{2-} , обладающие более высоким коагулирующим действием, чем ионы Na^+ и Cl.

При инъекциях электролита в мышечную ткань или кровь необходимо вводить его постепенно, медленно, чтобы не вызвать коагуляцию биологических коллоидных систем. Быстрое введение электролита из-за малой скорости диффузии его в крови или мышечной ткани приводит к накоплению электролита, локальному (местному) превышению его пороговой концентрации и вызывает коагуляцию биосубстратов, которую трудно остановить. При медленном введении электролит успевает уноситься с током крови и диффундировать в соседние ткани, поэтому пороговая концентрация не достигается, и коагуляция не наступает. Это явление в живых тканях называется «привыканием».

Коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, который несет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы. Такой ион называется коагулирующим ионом. Его коагулирующая способность зависит от заряда: чем выше заряд коагулирующего иона, тем больше выражена его коагулирующая способность и тем ниже порог коагуляции.

Как видно из табл. 8.2, пороги коагуляции электролитов, у которых валентность коагулирующих ионов одинакова, очень мало различаются. Примером могут служить NaNO_3 и KNO_3 . Коагулирующими ионами для отрицательно заряженного золя иодистого серебра являются катионы. Различие в свойствах коагулирующих ионов Na^+ и K^+ , обусловленное их размерами и степенью гидратации, мало сказывается на значении порогов коагуляции.

Таблица 8.2. Пороги коагуляции зольей

Отрицательно заряженный золь AgI			Положительно заряженный золь Fe(OH) ₃		
Электролит	Коагулирующий ион	Порог коагуляции, ммоль/л	Электролит	Коагулирующий ион	Порог коагуляции, ммоль/л
NaNO ₃	Na ⁺	140	NaCl	Cl ⁻	9,25
KNO ₃	K ⁺	136	KBr	Br ⁻	12,5
Mg(NO ₃) ₂	Mg ²⁺	2,60	K ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	0,205
Ba(NO ₃) ₂	Ba ²⁺	2,40	K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ₂ O ₇ ²⁻	0,195

Коагуляцию можно наблюдать и в том случае, если к одному золю добавить другой золь с противоположным зарядом (взаимная коагуляция). В этом случае каждый золь по отношению к другому выполняет роль электролита-коагулятора. При взаимной коагуляции в осадок выпадают частицы обоих зольей. Этим приемом пользуются при осветлении питьевой воды: очистке ее от взвешенных высокодисперсных частиц песка, глины и других веществ (отрицательно заряженные золи). К воде добавляют небольшое количество сульфата алюминия, который, гидролизуясь, образует положительно заряженный золь гидроксида алюминия вследствие адсорбции ядром Al(OH)₃ ионов Al³⁺: Al₂(SO₄)₃ + 6H₂O ↔ 2Al(OH)₃ + 3H₂SO₄.

Вследствие взаимной коагуляции зольей частицы взвеси оседают на дно совместно с осадком Al(OH)₃.

Результатом взаимной коагуляции является и образование осадка при сливании различных виноградных вин. В данном случае, вероятно, коллоидные частицы равных вин несут разные заряды. Устойчивость коллоидного раствора можно увеличить, добавляя к нему небольшое количество раствора высокомолекулярного вещества. Это явление называется коллоидной защитой. Так, например, красный золь золота быстро коагулирует от прибавления небольшого количества электролита. Если же к золю золота предварительно добавить небольшое количество раствора желатина, то устойчивость золя к действию коагулирующих ионов резко возрастает. Чтобы вызвать коагуляцию такого защищенного золя золота, требуется значительное количество электролита.

Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из высокомолекулярного вещества. Макромолекулы полимера, адсорбируясь на поверхности мицеллы, образуют прочную оболочку, препятствующую слипанию коллоидных частиц.

Часто наблюдается процесс, обратный коагуляции, – переход коагулята в золь, называемый пептизацией, или дезагрегацией. Если при

коагуляции частицы золя укрупняются и выпадают в осадок, то при пептизации частицы осадка переходят в раствор, образуя золь. При этом роль ядер выполняют частицы осадка. Например, пептизацию осадка гидроксида железа(III) можно вызвать добавкой небольших количеств хлорида железа(III). При этом в растворе появятся потенциалопределяющие ионы Fe^{3+} , адсорбирующиеся частицами осадка и повышающие их электрический заряд, что приводит к образованию двойного электрического слоя достаточной толщины. На пептизацию влияет механическое воздействие. Так, перемешивание способствует пептизации. Скорость пептизации увеличивается и с повышением температуры. С пептизацией, например, связана очистка поверхностей от загрязнений. Частицы грязи при помощи мыла (пептизатор) отрываются от поверхности (пептизируют), переходя в состояние золя.

8.9. Высокомолекулярные соединения и их растворы

К теме коллоидной химии обычно относят только раздел о растворах высокомолекулярных соединений (ВМС), которые образуют отдельный класс коллоидных растворов. Но свойства растворов ВМС тесно связаны с их иными свойствами. К высокомолекулярным соединениям относят вещества с молекулярной массой 10^4 и выше. Масса некоторых синтетических полимеров достигает 10^8 – 10^9 . Полимеры – это один из видов ВМС, отличающийся тем, что в его молекуле имеется повторяющееся звено (мономер). Понятие ВМС гораздо шире, сюда относятся, например, белки, состоящие из чередующихся в различном порядке остатков нескольких аминокислот.

Молекулы ВМС чрезвычайно велики, их называют макромолекулами. С этим связаны особенности поведения ВМС и их уникальные свойства. Свойства ВМС тесно связаны со строением молекул и их пространственной организацией (надмолекулярная структура). Существует три основных типа структуры цепей: линейная, разветвленная и сетчатая.

Молекула линейного полимера представляет собой длинную одномерную цепочку из повторяющегося мономерного звена. Примеров линейных полимеров очень много. Это полиэтилен $-(-CH_2-CH_2)_n-$; полипропилен $-(-CH_2-CH(CH_3)-)_n-$; каучук $-(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n-$; полиамид-6 (капрон) $-(-CH_2)_6-CO-NH-)_n-$ и др. У первых трех цепи состоят из атомов углерода, поэтому их относят к карбоцепным полимерам. Капрон, напротив, является гетероцепным.

Разветвленные полимеры имеют боковые ответвления значительной длины, сопоставимой с длиной основной цепи. Так устроены мо-

лекулы крахмала, полиэтилена низкой плотности (синтезируется при высоком давлении).

Молекулы сетчатых полимеров представляют собой трехмерную сетку, которая получается при синтезе (эпоксидные и фенолформальдегидные смолы, сетчатые полиуретаны) или при сшивании готовых линейных макромолекул (резина, сшитые полистиролы).

Макромолекулы могут упаковываться в определенном порядке и образовывать кристаллы. Полимеры, имеющие в своем составе кристаллы, называют кристаллическими (полиэтилен, полипропилен). Если образование кристаллической упаковки по каким-либо причинам невозможно, образуется аморфный полимер (каучук, полистирол). Кристаллические полимеры представляют собой поликристаллические тела, в которых микрокристаллы разделены аморфными прослойками. Степень кристалличности таких полимеров составляет от 10–15 % у капрона до 70 % у полипропилена. У специально синтезированных образцов полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы она достигает 98 %, но это скорее исключение. Обычно кристалличность полимеров невелика.

Если к образцу полимера при низкой температуре приложить небольшую нагрузку и, фиксируя его удлинение Δl , постепенно повышать температуру, то зависимость относительной деформации $\varepsilon = \Delta l/l$ от температуры образует термомеханическую кривую. Эта кривая для ВМС имеет три выраженных участка. При низких температурах деформация мала и имеет упругий характер. Здесь полимер ведет себя как обычное твердое тело. По достижении температуры, называемой температурой стеклования (T_c), поведение полимера резко меняется. В области температур $T > T_c$ полимер приобретает способность к высокой обратимой деформации (эластичность). Такое состояние ВМС называют высокоэластичным. При дальнейшем повышении температуры при $T = T_t$ (температура текучести) полимер плавится и приобретает способность течь, деформация становится необратимой. У низкомолекулярных тел температуры стеклования и текучести совпадают и представляют собой просто температуру плавления. Область высокой эластичности, таким образом, присуща только ВМС и является их уникальным свойством. В зависимости от сродства молекул ВМС и растворителя могут образовываться истинные растворы или коллоидные. Если полярность полимера соответствует полярности растворителя, образуются истинные растворы, как, например, растворы поливинилового спирта $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH}))_n-$ в воде или каучука в бензине.

Растворению предшествует набухание ВМС – еще одно уникальное свойство, присущее только им. При контакте ВМС и растворителя на-

чинается абсорбция. Молекулы растворителя диффундируют внутрь полимера, поглощаются его объемом. Они располагаются между макромолекулами, раздвигают их, что увеличивает подвижность цепей. Усиливается мелкомасштабное движение. Набухание будет продолжаться до тех пор, пока макромолекулы не получат возможность для крупномасштабного движения и тогда произойдет растворение. При набухании ВМС увеличивается объем и масса образца. Количественной мерой набухания служит степень набухания $\alpha = (m - m_0) / m_0$, где m и m_0 – массы набухшего и исходного образца ВМС.

В зависимости от структуры ВМС, свойств растворителя и температуры набухание может быть ограниченным или неограниченным. При ограниченном набухании величина α сначала растет во времени, затем достигает предельного значения и дальше от времени не зависит. Так набухает желатин в холодной воде или резина в бензине. Однако, если желатин подогреть, он растворится полностью (неограниченное набухание), тогда как с резиной этого не произойдет. Так как желатин – линейное ВМС, для него ограниченное набухание в холодной воде связано недостаточной гибкостью его цепей при таких температурах, когда макромолекулы не могут двигаться большими участками. Повышение температуры снимает это ограничение, цепи становятся более гибкими, степень набухания растет и наступает растворение. А резина – это сшитый каучук, ее цепи могут разойтись только на некоторое расстояние, определяемое густотой сшивки.

Предельная емкость ячеек трехмерной сетки определяет предельную степень набухания. Чтобы таким макромолекулам разойтись дальше, следует разрывать уже не межмолекулярные, а ковалентные связи. На такой процесс необходимо затратить слишком много энергии и самопроизвольно он не идет, поэтому полимерные сетки способны только к ограниченному набуханию.

Кроме сетчатых ВМС ограниченно набухают и линейные кристаллические полимеры при умеренных температурах. Здесь на первой стадии набухания растворитель проникает только в аморфную фазу, кристаллы служат своеобразными «сшивками» и не дают макромолекулам разойтись. Так набухает капрон в воде. Но с повышением температуры кристаллы могут раствориться, и ограниченное набухание перейдет в неограниченное.

Однако капрон в воде, как его ни грей, никогда не растворится, но при нагревании растворяется в крезоле. Степень набухания определяется сродством молекул ВМС и растворителя, прежде всего соответствием их полярностей. Неполярный полиэтилен практически не набухает в воде, тогда как целлофан, сделанный из полярной целлюлозы, легко промокает и пропускает воду.

Когда ВМС набухнет в достаточной степени, чтобы его молекулы могли разойтись, происходит растворение, образуется раствор ВМС. С точки зрения физической химии раствор ВМС – истинный. В нем растворенное вещество содержится в виде молекул или ионов (для полиэлектролитов). Но молекулы ВМС настолько велики, что по своим размерам они примерно соответствуют размеру коллоидных частиц, поэтому свойства растворов полимеров во многом близки к свойствам коллоидных растворов. Они рассеивают свет, их реологические свойства ближе к коллоидам. В отличие от лиофобных золей растворы полимеров (лиофильные золи) в хорошо растворяющих их растворителях агрегативно устойчивы, т. е. для их существования не требуется стабилизаторов. Это обусловлено сильным взаимодействием молекул растворителя с молекулами ВМС в таких растворах.

Нарушить устойчивость раствора ВМС можно введением в него жидкости, в которой данное ВМС растворяется плохо, либо электролита. В этом случае происходит процесс выделения ВМС из раствора, называемый высаливанием. Высаливание внешне схоже с коагуляцией. Различие между этими процессами состоит в том, что коагуляция вызывается малыми добавками электролита и этот процесс необратим, тогда как для высаливания полиэлектролита требуется значительное количество электролита и процесс этот обратим. Молекулы или ионы добавляемого вещества как бы отбирают молекулы растворителя от молекул ВМС, вследствие чего наступает быстрое осаждение молекул полимера. Высаливание ВМС имеет большое практическое значение. Его применяют, например, для фракционирования белков или полисахаридов в биохимии и пищевой промышленности.

Другой особенностью растворов ВМС является их старение, которое проявляется в постепенном самопроизвольном изменении свойств раствора (например, вязкости) при его хранении. Старение вызывается действием на молекулы ВМС различных агрессивных химических реагентов (прежде всего – кислорода) или физических факторов (например, УФ излучение), которые приводят к разрушению молекул ВМС или их агрегации, т. е. старение вызвано изменением во времени физико-химических характеристик макромолекул.

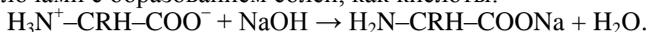
Особенности растворов белков. Подобно растворам низкомолекулярных веществ, растворы высокомолекулярных соединений можно разделить на электролиты и неэлектролиты. К неэлектролитам относятся, например, каучуки, нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза и др. К высокомолекулярным электролитам относятся вещества, содержащие карбоксильную группу $-\text{COOH}$, сульфо-группу $-\text{SO}_3\text{H}$, аминогруппу $-\text{NH}_2$.

Важнейшие высокомолекулярные электролиты – водные растворы белков. Белковые молекулы, будучи продуктами поликонденсации аминокислот, содержат основные группы $-\text{NH}_2$ и кислотные $-\text{COOH}$. Такие электролиты являются амфотерными, т. е. они способны диссоциировать и по основному, и по кислотному типу (отщепляя соответственно ионы H^+ и OH^-).

В кислой среде белки диссоциируют и реагируют с кислотами с образованием солей, как основания:



В щелочной среде, напротив, белки диссоциируют и реагируют со щелочами с образованием солей, как кислоты:



Из приведенных уравнений видно, что в кислых средах молекулы белка заряжаются положительно, а в щелочных – отрицательно.

Предполагают, что, диссоциируя одновременно с отщеплением ионов H^+ и OH^- , белки в растворах находятся не в виде недиссоциированных молекул, а в виде амфотерных ионов. Образование подобного иона совершается за счет перехода иона водорода из карбоксильной группы в аминогруппу: $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CRH}-\text{COO}^-$. Так или иначе, в белковой молекуле происходит чередование положительно заряженных ионов NH_3^+ и отрицательно заряженных COO^- . Однако заряд всей белковой молекулы в нейтральной среде может быть ненейтральным. Это определяется соотношением количества групп $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$. Чем больше кислых групп $-\text{COOH}$, тем выше кислотные функции белка (казеин, желатин, альбумин и др.) и тем более преобладают отрицательные заряды над положительными. И наоборот, преобладание щелочных групп $-\text{NH}_2$ придает белкам основные свойства (глиадин пшеницы, проламины и др.) и повышает число положительных зарядов. Таким образом, заряд белка зависит от соотношения в его молекулах карбоксильных и аминных групп, а также от pH среды. Изменяя pH раствора, можно создать такие условия, при которых заряд белковых молекул будет равен нулю. Такое состояние, когда молекулы белка в растворах электронейтральны, называется изоэлектрическим. Значение pH, при котором система находится в изоэлектрическом состоянии, называется изоэлектрической точкой (ИЭТ). Для каждого белка характерно свое значение pH, при котором он находится в изоэлектрическом состоянии.

Изоэлектрические точки различных белков

Белок	ИЭТ
Казеин	4,6
Желатин	4,7
Альбумин яйца	4,8
Гомоглобин	6,8
Глобулин	5,4
Глиадин пшеницы	9,8

Изоэлектрическая точка большинства белков лежит при $pH < 7$, что определяется их аминокислотным составом. У белков с преобладанием моноаминодикарбоновых кислот изоэлектрическая точка лежит в области $pH < 7$. Так, ИЭТ казеина, в котором преобладает глутаминовая кислота, находится при $pH = 4,6$, у белков с преобладающим содержанием диаминомонокрбоновых кислот изоэлектрическая точка лежит в области $pH > 7$. Например, ИЭТ глиадина пшеницы находится при $pH = 9,8$. В изоэлектрическом состоянии свойства растворов белков резко меняются: при этом они имеют, например, наименьшую вязкость, плохую растворимость, что связано с изменением формы макромолекул. При значении pH , близком к изоэлектрической точке, разноименно заряженные группы NH_3^+ и COO^- притягиваются друг к другу и нить закручивается в спираль. При смещении pH среды от изоэлектрической точки одноименно заряженные группы отталкиваются и цепь выпрямляется. Молекулы полимеров в развернутом состоянии придают растворам более высокую вязкость, чем молекулы полимеров, свернутые в спираль или клубок.

Высаливание. Растворы высокомолекулярных соединений, являясь истинными растворами, в отличие от зелей обладают агрегативной устойчивостью. Коагуляция коллоидных растворов происходит при добавлении незначительных количеств электролита и представляет собой необратимый процесс. Выделение дисперсной фазы полимеров происходит при высокой концентрации электролитов и является обратимым процессом. Так, яичный глобулин выделяется из раствора при полунасыщении раствора сульфатом аммония, а яичный альбумин – только при полном насыщении. Выделение в осадок растворенного полимера, которое вызвано введением большого количества очень концентрированного раствора соли, называется высаливанием. Это явление совершенно отлично от коагуляции коллоидов.

Действие высаливающего компонента в случае водных растворов можно объяснить «конкуренцией» белка и ионов соли за диполи воды, из которых строятся гидратные оболочки белков и других полимеров. При этом гидратационная (связанная) вода отнимается высаливающим веществом у раствора полимера и растворимость его уменьшается. На этом основано осаждение белков и последовательное разделение их смесей. Высаливающим действием по отношению к водным растворам полимеров обладают соли, т. е. катионы и анионы, которые можно расположить по высаливающей активности в так называемые *лиотропные ряды*:

анионы $C_4H_4O_6^{2-} > SO_4^{2-} > CH_3COO^- > Cl^- > NO_3^- > SCN^-$;

0,56 0,80 1,69 3,62 5,42

катионы $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sn^{2+} > Ba^{2+}$.

Числа, стоящие под формулами анионов, означают концентрацию натриевых солей соответствующих кислот, (моль/дм³). Наибольшим высаливающим действием обладает виннокислый натрий, а роданид натрия (ион SCN⁻) вообще не способен произвести высаливание при максимальной концентрации.

Расположение ионов в лиотропных рядах связано не с зарядностью ионов, а со степенью их гидратации. Чем больше ион способен связывать растворитель, тем больше он уменьшает способность среды растворять высокомолекулярное вещество. Полимер, выделенный из раствора высаливанием, после отмывки его от электролитов может быть снова переведен в раствор, т. е. это явление обратимо.

Денатурация. Белки под влиянием различных физических и химических факторов теряют свои первоначальные (нативные) свойства. Внешне это выражается в свертывании их и выпадении в осадок. Примером может служить свертывание белков яйца и затвердевание их при варке. Негидролитическое нарушение нативной (первоначальной) структуры белка называется денатурацией. При этом рвутся в основном водородные связи, изменяется пространственная структура белка. Денатурация белков обычно сопровождается понижением их растворимости, увеличением вязкости, потерей биологической активности.

Степень денатурации белка зависит от интенсивности воздействия на него различных факторов: чем интенсивнее воздействие, тем глубже денатурация. При слабом воздействии происходит разворачивание третичной структуры, при более сильном нарушается вторичная структура белка и макромолекула остается в форме своей первичной структуры (полипептидная цепь). Процесс денатурации иногда обратим, т. е. денатурированный белок при определенных условиях может перейти опять в нативный. При нагревании белков непрочные связи между цепями разрываются. При денатурации белки становятся нерастворимыми и в большей или меньшей мере утрачивают способность к набуханию.

Денатурация при кулинарной обработке пищевых продуктов кроме нагревания может быть вызвана и другими причинами. Например, взбивание яичного белка, сливок превращает их в пену, состоящую из пузырьков воздуха, окруженных тонкими белковыми пленками, образование которых также сопровождается разворачиванием пептидных цепей за счет разрыва связей при механическом воздействии. Таким образом, при образовании пленок происходит частичная или полная денатурация белка. В отличие от тепловой она называется поверхностной денатурацией.

Из других видов денатурации следует упомянуть кислотную денатурацию. Ее примером может служить скисание молока, при котором

образующаяся кислота разрушает ионные и водородные связи, в результате чего разрыхляется структура и изменяется форма молекул белка. Денатурация может проходить также под влиянием солей тяжелых металлов и обработке продуктов ионизирующими лучами. С повышением концентрации белка в растворе денатурация его уменьшается. Так, например, белки круп довольно стойки к денатурации, так как содержат незначительное количество воды.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743 с.
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: Учеб. пособие/ Е. В. Барковский. – Мн.: Высш. шк., 2004. – 351 с.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб. пос./ Е. В. Барковский, С. В. Ткачев и др. – М.: Высш. шк., 1997. – 126 с.
4. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1983.
5. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.–М.:ООО «Издательство Астрель»,2004.–383с
6. Грандберг, И.И. Органическая химия: Учеб. для студ. вузов обучающихся на агрономических специальностях/ И. И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2004. –672 с.
7. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смарыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
8. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
9. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Т. В. Булак.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
10. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
11. Химия: учебно-методический комплекс: Учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с. ISBN 978-985-467-359-2
12. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия: Учебник для вузов/ Р. А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988.
13. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
14. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.
15. Щербина, А.Э. Органическая химия. Задачи и упражнения: Учеб. пособие / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич, И.В. Сенько. – Минск : Новое знание, 2007. – 304 с.

Дополнительная

1. Белясова, Н.А. Биохимия и молекулярная биология: Учеб. пособие/ Н.А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
2. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Высш. шк., 2003. – 96 с.
3. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.
4. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
5. Практикум по общей и биоорганической химии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
6. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
7. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

Справочники:

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1977.

2. Кольман, Я. Наглядная биохимия: Пер. с нем/ Я.Кольман, К.Г. Рем. – М.: Мир, 2000. – 469 с.
3. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.

Составители

Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна
Мохова Елена Владимировна
Шагитова Марина Николаевна