

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
ЗАПОРОЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ И ВЫПОЛНЕНИЮ
ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ
ПО МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ МЕДИЦИНСКОГО ФАКУЛЬТЕТА

Тема: Коллоидная химия

Запорожье 2015 г.

Рецензенты:

зав кафедрой органической химии д. фарм. н., *Коваленко С.И.*
проф. кафедры биологической химии д. фарм. н., *Романенко Н.И.*

Методическое пособие подготовили сотрудники кафедры физической и коллоидной химии Запорожского государственного медицинского университета:

- д. фарм. н., *Каплаушенко А.Г.*;
- доц. *Похмёлкина С.А.*;
- доц. *Чернега Г.В.*;
- доц. *Пряхин О.Р.*;
- ст. пр. *Авраменко А.И.*;
- асс. *Юрченко И.А.*;
- ст. лаб. *Щербак М.А.*

Методические указания к практическим занятиям и выполнению лабораторных работ по медицинской химии для студентов медицинского факультета. Тема: Коллоидная химия [и др.]. – Запорожье : [ЗГМУ], 2015. – 67 с.

Рассмотрено и утверждено на заседании цикловой методической комиссии химических дисциплин Запорожского государственного медицинского университета (протокол №__ от _____ 2015года)

Предисловие

Коллоидная химия имеет большое значение для студентов медицинского факультета, так как многие лекарственные препараты представляют собой дисперсные системы, порошки, эмульсии, аэрозоли, пасты, мази и т.д. Механизм действия на живую клетку лекарственных веществ часто протекает по адсорбционному механизму, поэтому необходимо изучение физико-химических основ поверхностных явлений и адсорбции. ВМС входят в состав белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов. В результате их специфических свойств, выполняют следующие функции:

-катализируют биохимические реакции;

-сохраняют и передают генетическую информацию, играют защитную роль, исполняют структурную и опорную функцию.

Курс медицинской химии изучается студентами медиками на первом курсе. Сотрудниками кафедры подготовлено учебно-методическое пособие в котором в сжатой и доступной форме изложен теоретический материал. Распределение материала отвечает учебной программе и тематическому плану лекций и практических занятий. В данное пособие включены темы. «Свойства дисперсных систем. Поверхностные явления», «Физико-химические свойства коллоидных растворов», «Свойства растворов высокомолекулярных соединений».

Материал каждой темы изложен таким образом, что выполнению практической работы и решению ситуационных задач предшествует теоретическая часть в которой отражены вопросы медико-биологического значения а также связи с другими дисциплинами: биологической химией, нормальной физиологией, патофизиологией и другими.

Предлагаемые лабораторные работы и ситуационные задачи дадут возможность закрепить теоретический материал и научить студентов использовать эти знания на практике.

В учебном пособии описаны практические работы по разделам бионеорганической и биофизической химии предусмотренные действующей программой для медицинской химии по специальности «Лечебное дело».

Опыт преподавания медицинской химии показывает, что не всегда удается согласовать порядок реализации лабораторных работ с последовательностью изложения лекционного курса и студенты должны самостоятельно готовиться к выполнению практического задания. Поэтому к каждому разделу предшествует теоретическая часть, в которой дан необходимый объем знаний для сознательного выполнения эксперимента.

Повышение уровня семинарских и лабораторных работ достигается использованием таких форм занятий, которые раскрывая и закрепляя теоретические знания, обучают научному мышлению, развивают творческую инициативу и прививают навыки обращения с приборами и химическими веществами, химической посудой.

Студент должен знать теоретическое обоснование и целенаправленность эксперимента и уметь анализировать полученные результаты. При составлении методического пособия авторы руководствовались тем, что определение целей и задач лабораторных работ и семинарских занятий приблизит постановку учебного процесса реальным научным исследованиям.

В методическое пособие входят тесты для самоконтроля полученных знаний

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Цель занятия (общая): Изучить основные методы получения и очистки золей, строение мицеллы; устойчивость и коагуляцию золей; определение порога их коагуляции; электрокинетические явления (электрофорез; электроосмос, потенциал протекания, потенциал оседания); особенности оптических свойств золей – эффект Тиндаля; молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.

Целевые задачи:

- научиться использовать реакции гидролиза, окисления-восстановления, двойного обмена – для получения золей;
- научиться работать на нефелометре – уметь записывать строение мицеллы лиофобного золя;
- изучить влияние величины заряда иона-коагулянта на устойчивость лиофобных золей – влияние смеси электролитов на коагулирующее действие: синергизм, антагонизм, аддитивность;
- изучить электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос, эффект Дорна и эффект Квинке.

Студент должен знать:

- уравнение химической реакции получения золя, стабилизаторы;
- строение мицеллы золя;
- конденсационные методы получения золей;
- диспергационные методы получения золей;
- методы очистки коллоидных растворов;
- сущность нефелометрического метода определения концентрации золя;
- зависимость пороговой концентрации от величины заряда иона-коагулятора.
- теоретические основы возникновения электрического заряда у коллоидных частиц;
- технику безопасности работы с прибором для электрофореза;

- причину возникновения заряда коллоидных частиц;
- теории, описывающие возникновения ДЭС, уметь назвать электрокинетические явления, записать зависимость между электрофоретической скоростью и величиной дзета-потенциала;
- изоэлектрическое состояние, как качественную перестройку мицеллы.

Студент должен уметь:

- Определять электрокинетический потенциал электрофоретическим методом;
- определять порог коагуляции.
- получать золи конденсационным методом;
- определять концентрацию золя нефелометрическим методом.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ

Коллоидная химия играет очень важную роль в биологии и медицине, так как растения и животные организмы содержат сложные дисперсные системы (кровь, лимфу, плазму, слизь и т.д.), а у жизненных процессов в значительной мере коллоидно-химический характер.

Дисперсные системы

Коллоидная химия по определению П.А.Ребиндера – это раздел физической химии, в котором рассматриваются процессы образования, разрушения и характерные свойства дисперсных систем. Такие системы относятся к гетерогенным. Высокодисперсная фаза называется **дисперсной фазой**, а среда, в которой она измельчена, называется **дисперсной средой**.

Для всех дисперсных систем характерны два основных признака:

1. Дисперсность, т.е. раздробленность.
2. Гетерогенность, (неоднородность), система состоит из двух и более фаз.

По дисперсности системы делят на три типа:

- грубодисперсные (взвеси, эмульсии, порошки) с размером частиц 10^{-4} – 10^{-7} м;

- коллоидно-дисперсные (золи) с размером частиц 10^{-7} - 10^{-9} м;

- молекулярные или ионные растворы с размером частиц - менее 10^{-9} м.

Степень раздробленности вещества дисперсной фазы выражается величиной дисперсности. Дисперсность отвечает размерам частичек дисперсной системы – радиусу (r), диаметру (d) или величине, обратной диаметру:

$$D=1/d \quad (9.1)$$

Удельная поверхность – это площадь поверхности частичек дисперсной фазы, которая приходится на единицу массы или объема дисперсной фазы:

Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы классифицируют по различным признакам: по дисперсности, агрегатному состоянию, структуре (**свободнодисперсные** и **связнодисперсные**), межфазному взаимодействию (**лиофильные** и **лиофобные**).

По дисперсности рассматривают высокодисперсные системы и грубодисперсные системы, с размерами частичек дисперсной фазы больше чем 1-10 мкм.

Ультрамикрогетерогенные системы (1-100 нм) называются **коллоидными растворами**.

Классификация по степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой

По взаимодействию дисперсной фазы с дисперсионной средой различают системы:

1. Лиофильные-системы, в которых сильно выражено взаимодействие частиц дисперсной фазы с растворителем. Системы термодинамически устойчивы. Дисперсная фаза в таких средах может подвергаться

самопроизвольному диспергированию. К таким системам относят поверхностно- активные вещества (ПАВ), растворы высокомолекулярных веществ, некоторых глин и др.

2. Лиофобные или гидрофобные. Дисперсная фаза слабо взаимодействует с дисперсионной средой. Системы требуют специальных методов стабилизации, так как термодинамические неустойчивы. К таким системам относятся золи металлов, лиозоли, эмульсии, аэрозоли, пены.

Согласно классификации по агрегатному состоянию дисперсные системы условно обозначаются двумя буквами, первая из которых отвечает агрегатному состоянию дисперсной фазы, а вторая – агрегатному состоянию дисперсионной среды. Например, обозначение Т/Ж означает, что твердое тело измельчено в жидкой среде.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Обозначение системы	Примеры
Газ	Газ	Г/Г	Атмосфера земли
Жидкость	Газ	Ж/Г	Туман, тучи, аэрозоли жидких лекарств
Твердое тело	Газ	Т/Г	Дым, пыль, смог, порошки, аэрозоли твердых лекарств
Газ	Жидкость	Г/Ж	Пены, газовые эмульсии
Жидкость	Жидкость	Ж/Ж	Эмульсии (молоко, лекарственные эмульсии)
Твердое тело	Жидкость	Т/Ж	Суспензии, лиозоли
Газ	Твердое тело	Г/Т	Твердые пены, пемза, силикагель

Жидкость	Твердое тело	Ж/Т	Жемчуг, капиллярные системы, гели
Твердое тело	Твердое тело	Т/Т	Разноцветное стекло, минералы, сплавы

Методы получения дисперсных систем

По размеру частиц золи занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами.

Поэтому, все методы получения коллоидных систем можно разбить на две основные группы:

1. Диспергирование – дробление крупных частиц грубодисперсных систем до коллоидной дисперсности.

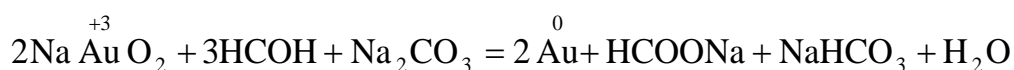
2. Конденсация – укрупнение молекул и ионов истинных растворов в более крупные агрегаты коллоидных размеров.

Методы химической конденсации.

Это могут быть реакции: восстановления, окисления, разложения, гидролиза и др.

Восстановление: получают золи металлов.

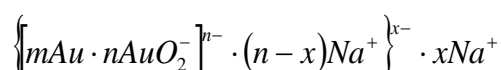
Красный золь золота – реакция восстановления соли золота (аурата натрия) формальдегидом:



аурат натрия формальдегид

на образующихся частичках (микрочастицах золота) адсорбируются ионы AuO_2^- - потенциалобразующие ионы. Противоионы - Na^+ .

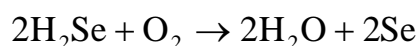
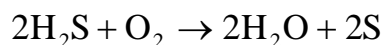
Строение частиц можно представить схемой:



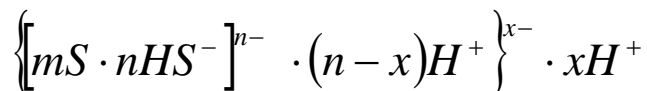
частицы золота имеют отрицательный заряд X^- .

Этим же способом можно получить из нитратов серебра (очень разбавленного раствора) желто-коричневый золь серебра.

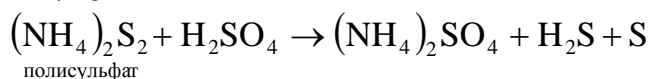
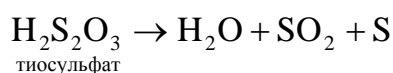
Окисление: получают золи серы и селена действием кислорода:



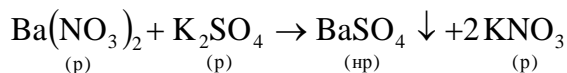
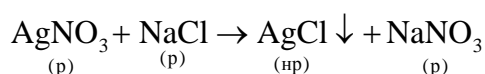
строение золя серы можно представить схемой:



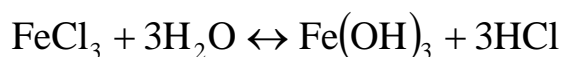
Разложение: получение золя серы разложением тиосульфатов и полисульфатов:



Двойной обмен: позволяет получать многие золи труднорастворимых соединений:

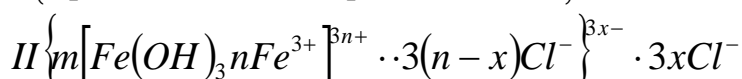
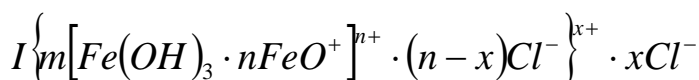


Гидролиз: получают золи гидроксидов тяжелых металлов:



Степень гидролиза возрастает с повышением температуры и с увеличением разведения.

Возможны следующие схемы строения мицелл золя:



С помощью гидролиза могут быть получены золи кремниевой, вольфрамовой, титановой и других кислот, нерастворимых в воде.

Методы диспергирования.

Диспергирование – тонкое измельчение твердых материалов или жидкостей и распределение их частиц в жидкой или газообразной среде.

В результате образуются порошки, суспензии, аэрозоли, эмульсии.

Механическое диспергирование. Для получения коллоидных растворов этим методом производится растирание и дробление твердых тел в специальных машинах – коллоидных мельницах.

Метод электрического распыления: через какую-либо дисперсионную среду (например, воду) пропускают электрический ток между электродами, изготовленными из материала, коллоидный раствор которого хотят получить – один электрод распыляется. Получают коллоидные растворы золота, серебра, платины и других металлов.

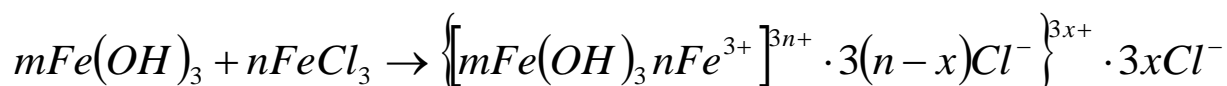
Ультразвуковое распыление: ультразвуковые волны с частотой от 20 тысяч до 1 млн. колебаний в секунду получают с помощью пьезоэлектрических осцилляторов.

Электрогидравлический удар– новый способ получения дисперсных систем, обеспечивающий высокую степень дисперсности при минимальных затратах времени.

Метод пептизации. Перевод осадка в золь путем обработки пептизаторами – растворами электролитов, ПАВ или растворителем. При пептизации не происходит изменения степени дисперсности частиц.

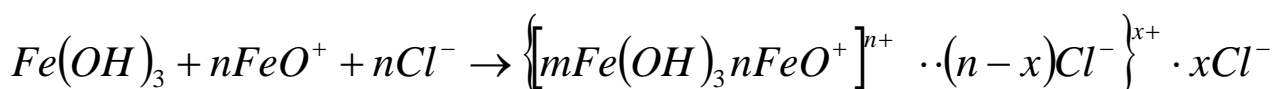
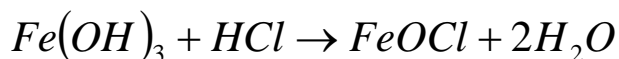
Результатом пептизации является разобшение частиц и распределение их по всему объему дисперсионной среды.

Непосредственная пептизация: действуем раствором $FeCl_3$. Ионы железа, адсорбируясь на поверхности частиц, сообщают им положительный заряд, одноименно заряженные частицы отталкиваются и переходят из осадка в раствор:



Посредственная пептизация: действуем разбавленной соляной кислотой.

Часть молекул $Fe(OH)_3$ взаимодействует с HCl с образованием хлороксида железа $FeOCl$. Ионы вновь полученного пептизатора FeO^+ , адсорбируясь на поверхности частиц осадка $Fe(OH)_3$, переводят его в коллоидное состояние:



Во многих случаях процесс пептизации имеет смешанный характер.

На пептизацию влияют: структура осадка, возраст осадка (коагеля), концентрация пептизатора, механическое воздействие, температура.

Очистка коллоидных растворов.

Коллоидные растворы, полученные любыми методами, обычно содержат ряд примесей (исходные вещества или побочные продукты). Все эти вещества изменяют свойства коллоидных систем и поэтому должны быть удалены.

Основные методы очистки зелей.

Диализ: процесс очистки (отделения) коллоидных растворов, который основан на свойстве полупроницаемой мембраны пропускать примеси ионов и молекул малых размеров и задерживать коллоидные частицы.

Электродиализ: процесс диализа, ускоренный путем применения электрического тока.

Ультрафильтрация: фильтрование коллоидных растворов через полупроницаемую мембрану под давлением или в вакууме. При этом коллоидные частицы остаются на фильтре (мембране), а фильтрат, содержащий низкомолекулярные вещества, переходит в растворитель.

Для ускорения ультрафильтрацию проводят под давлением (иногда в вакууме).

Электроультрафильтрация – это ультрафильтрация в электрическом поле.

В таблице приведены относительные скорости очистки коллоидных растворов:

Молекулярно-кинетические и оптические свойства коллоидных систем.

Броуновское движение. Коллоидные частицы по молекулярно-кинетическим свойствам принципиально не отличаются от истинных растворов. Взвешенные в растворе частицы находятся в постоянном беспорядочном тепловом движении.

Траектория движения частиц, зафиксированная с помощью кинематографической микросъемки имеет вид ломаной линии.

Средняя квадратичная величина всех смещений без учета направления движения равна:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}}$$

n - число смещений (число отрезков ломаной линии);

Δ_i - отдельные проекции смещения частицы на ось x .

Элементарные исследования броуновского движения проводились Р. Зигмонди, Ж. Перреном, Т. Сведбергом, а теория этого движения была развита Эйнштейном и Смолуховским (1905).

Уравнение Эйнштейна-Смолуховского для среднего квадратичного смещения частицы за время t при броуновском движении имеет вид:

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{RT}{3\pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A} \cdot t$$

R - универсальная газовая постоянная;

T - абсолютная температура;

η - вязкость среды;

r - радиус взвешенных частиц;

N_A - постоянная Авогадро;

t - время.

Из уравнения следует вывод – чем крупнее частица, тем меньше величина ее смещения.

Кроме поступательного движения частицы обладают также и вращательным движением.

Для вращательного броуновского движения частиц сферической формы среднее квадратичное значение угла вращения (угла поворота) составит:

$$\overline{\varphi}^2 = \frac{RT}{4\pi \cdot \eta \cdot r^3 \cdot N_A} \cdot t$$

Теория Эйнштейна получила многочисленные и неоспоримые доказательства.

Например, блестящим подтверждением теории являлись работы Ж. Перрена, который в своих опытах использовал сферические частицы мастики с точно известным радиусом ≈ 1 мкм. Измеряя на этом золе поступательное и вращательное движение частиц при известных значениях T и η Перрен вычислил постоянную Авогадро, получив значение $N_A = 6,5 \cdot 10^{23}$.

Диффузия – самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц по всему объему раствора или газа под влиянием теплового (броуновского) движения.

Эйнштейн, изучая броуновское движение, установил связь коэффициента диффузии – D со средним сдвигом:

$$\overline{\Delta}^2 = 2D \cdot t$$

Эйнштейн показал, что коэффициент диффузии D связан с размерами диффундирующих частиц уравнением:

$$D = \frac{RT}{6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A}$$

где r – радиус сферических частиц, размер которых много больше, чем размер молекул растворителя.

Физический смысл коэффициента диффузии следующий – коэффициент равен массе вещества, продиффундировавшего в единицу времени через единицу площади при градиенте концентрации равном единице.

Осмотическое давление в коллоидных системах составляет очень малую трудно воспроизводимую в опытах величину. Концентрации зольей невелики и обычно составляют не более 1%. А так как коллоидные частицы значительно крупнее молекул, то число частиц – отдельных кинетических единиц – невелико и осмотическое давление также невелико.

Осмотическое давление в коллоидных системах убывает обратно пропорционально кубу радиуса частиц:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}$$

где π_1, π_2 – осмотическое давление в зольях одного и того же вещества с различной дисперсностью частиц.

Седиментация в дисперсных системах. Седиментацией (от лат. *sedimentum* – осадок) называют процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием силы тяжести.

Всплывание частиц (например, капель в эмульсиях) носит название обратной седиментации.

Скорость оседания частиц подчиняется закону Стокса:

$$v = \frac{2g(\rho - \rho_0) \cdot r^2}{9\eta}$$

ρ и ρ_0 - плотности частиц и среды;

η - вязкость среды;

r - радиус;

g - ускорение силы тяжести.

Если разность $(\rho - \rho_0)$ имеет знак минус, частицы легче среды и всплывают.

Измерив скорость оседания можно вычислить радиус частиц (седиментационный анализ):

$$r = K \cdot \sqrt{v},$$

$$\text{где } K = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_0)}}$$

Способность к седиментации часто выражают через константу седиментации S_{sed} :

$$S_{sed} = \frac{v}{g}$$

где v – скорость оседания;

g - ускорение свободного падения.

Единица измерения S_{sed} - сведберг ($1\text{Сб} = 10^{-13}\text{с}$) или секунда.

Величина обратная константе седиментации является мерой кинетической устойчивости системы:

$$\frac{1}{S_{sed}} = \frac{g}{v}$$

Оседают сначала более крупные частицы, затем – мельче, при этом частицы укладываются слоями.

Оседанию препятствует броуновское движение и диффузия.

Установившееся состояние называют седиментационно-диффузионным равновесием.

Для проведения седиментационного анализа кинетически устойчивых систем (золей, растворов ВМС) с целью определения размеров и массы их частиц недостаточно силы земного тяготения.

Скорость седиментации частиц в ультрацентрифуге рассчитывают по уравнению Стокса:

$$v = \frac{2g(\rho - \rho_0) \cdot r^2}{9\eta}$$

заменяя в нем g на $\omega^2 x$:

$$v = \frac{2\omega^2 \cdot x \cdot (\rho - \rho_0) \cdot r^2}{9\eta}$$

где ω – угловая скорость вращения ротора;

x - расстояние от частицы до оси вращения.

Оптические свойства дисперсных систем. Исторически сложилось так, что при изучении дисперсных систем в первую очередь обратили внимание на их оптические свойства. Большой вклад в это внесли Фарадей, Дж. Тиндаль, Дж. У. Рэлей и др.

Дисперсные системы характеризуются особыми оптическими свойствами.

Особые оптические свойства дисперсных систем обусловлены их главными признаками: дисперсностью и гетерогенностью.

Прохождение света через дисперсную систему сопровождается такими явлениями как преломление, поглощение, отражение и рассеяние.

Эти явления зависят от отношения длины волны падающего света к размеру частиц: $\frac{\lambda}{r}$.

В грубодисперсных системах $r > \lambda$ и свет отражается от поверхности. Отражение возможно только в грубодисперсных системах. Отражение проявляется в мутности систем (наблюдается в прямом и боковом освещении).

В высокодисперсных золях r соизмерим с λ и наблюдается светорассеяние.

Рассеяние света. Это наиболее характерное оптическое свойство для коллоидных систем. Свет рассеивается во всех направлениях.

Это явление наблюдал Фарадей (1857) при исследовании золя золота.

Описано явление Тиндалем в 1868 году.

Через чистые жидкости и молекулярные растворы свет просто проходит. Через коллоидно-дисперсные системы с размером частиц 10^{-7} - 10^{-9} м луч света, встречая на своем пути частицу, не отражается, как бы огибает ее, отклоняется и несколько изменяет свое направление (дифракция).

Чем меньше длина волны луча света, тем больше угол отклонения.

Тиндаль обнаружил, что при освещении коллоидного раствора ярким световым пучком путь его виден при наблюдении сбоку в виде светящегося конуса – конус Тиндаля.

Теория светорассеяния была разработана Рэлеем (1871г.) для сферических, не проводящих электрического тока частиц (разбавленных систем).

Уравнение Рэля имеет вид:

$$I_p = 24 \cdot I_0 \cdot \pi^3 \cdot \frac{\nu \cdot V^2}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2$$

I_p - интенсивность рассеянного света;

I_0 - интенсивность падающего света;

n_1 и n_2 - показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды;

ν - частичная концентрация (число частиц в единице объема);

V - объем отдельной частицы;

λ - длина волны падающего света.

Электрокинетические свойства дисперсных систем.

Теории образования и строения ДЭС.

Существование двойного электрического слоя (ДЭС) ионов и скачка потенциала на границе раздела двух фаз играет важную, а иногда – основную роль во многих явлениях важных для теории и практики. К ним относятся: электродные процессы, электрокапиллярные и электрокинетические явления, явления связанные с электростатическим взаимодействием коллоидных частиц, в значительной степени определяющие устойчивость дисперсной системы. Все эти явления, взаимосвязанные посредством ДЭС, называются **электроповерхностными**.

Рассмотрим явление, имеющее место на границе раздела фаз – возникновение двойного электрического слоя, обуславливающего различные электроповерхностные явления.

Различают три возможных механизма образования ДЭС:

- в результате перехода ионов или электронов из одной фазы в другую (поверхностная ионизация);
- в результате избирательной адсорбции в межфазном слое ионов электролитов;
- в результате ориентирования полярных молекул сопряженных фаз при их взаимодействии.

Электрокинетический потенциал. Потенциал на поверхности - называется термодинамическим потенциалом и характеризует скачок потенциала на поверхности раздела между фазами.

Потенциал на поверхности раздела ϕ потенциал так называемой плоскости максимального приближения (расположенной на расстоянии Δ порядка молекулярных размеров) ϕ_0 принадлежат к разряду практически неизмеримых величин.

Для характеристики электрических свойств поверхности используют ζ -потенциал – потенциал границы скольжения фаз, определяемый

экспериментально различными методами (метод потенциала протекания, электрофоретический метод и др.).

ζ -потенциал можно представить как работу, необходимую для переноса единичного заряда из бесконечно удаленного элемента объема раствора на поверхность скольжения.

ζ -потенциал по знаку совпадает с ϕ -потенциалом.

Потенциал границы скольжения ниже чем потенциал на поверхности, тем не менее величина ζ -потенциала широко используется для характеристики свойств поверхности при рассмотрении адсорбции, адгезии, агрегативной устойчивости дисперсных систем и других важных процессов.

Строение мицеллы

Согласно общепринятой мицеллярной теории строения коллоидных растворов, золь состоит из 2-х частей:

1. Мицелла – структурная коллоидная единица (частица дисперсной фазы), окруженная двойным электрическим слоем.
2. Интермицеллярная жидкость – дисперсионная среда, разделяющая мицеллы, в которой растворены электролиты, неэлектролиты и ПАВ.

Строение мицеллы может быть рассмотрено лишь в первом приближении, т.к. она не имеет определенного состава. В настоящее время нет возможности учесть влияния на строение мицеллы всех процессов, обусловленных сложными ионно-молекулярным взаимодействием на поверхности раздела двух фаз в растворе.

Элементарная коллоидная частица – мицелла – имеет следующее строение:

- в центре находится зародыш, представляющий собой микрокристалл или агрегат из микрокристаллов; поверхность зародыша обладает запасом свободной энергии и избирательно адсорбирует ионы из окружающей среды.

Правило Панета-Фаянса: на поверхности твердого тела предпочтительно адсорбируются ионы, способные достраивать его кристаллическую решетку или образующие с ионами, входящими в состав кристаллической решетки наиболее труднорастворимые соединения.

- ядро вместе с потенциалопределяющими ионами образуют агрегат (2);

- после возникновения заряда агрегат начинает притягивать из раствора ионы с противоположным знаком (противоионы) – образуется двойной электрический слой;

- при этом, некоторые ионы очень прочно притягиваются к агрегату, образуя адсорбционный (плотный) слой противоионов. Агрегат вместе с противоионами плотного слоя составляет гранулу или частицу (3). Частица характеризуется двойным электрическим слоем, состоящим из потенциалопределяющих ионов и противоионов плотного слоя, алгебраическая сумма которых определяет заряд системы;

- противоионы не входящие в плотный слой и находящиеся на более далеком расстоянии от ядра образуют диффузный слой противоионов. Все вместе составляет мицеллу, электрический заряд которой равен нулю.

Электрокинетические явления.

Это явления, связанные с движением дисперсной фазы и дисперсионной среды.

К электрокинетическим явлениям относятся явления электрофореза и электроосмоса, а также потенциал седиментации и потенциал течения.

Явление перемещения жидкости в пористых телах под действием электрического поля называется **электроосмосом**.

Перемещение частиц дисперсной фазы в электрическом поле называется **электрофорезом (катафорезом)**.

Электрофорез используется в медицине для введения в организм лекарственных веществ.

Последующими исследованиями были обнаружены два явления, как бы обратные электрофорезу и электроосмосу.

Дорн в 1878 году обнаружил, что при оседании каких-либо частиц в жидкости (песка в воде) возникает электродвижущая сила между двумя электродами, введенными в разные места столба жидкости – явление получило название **эффект Дорна** или **потенциал седиментации (оседания)**.

Квинке в 1859 году обнаружил, что при течении жидкости через пористое тело под влиянием перепада давлений возникает разность потенциалов. Это явление, обратное электроосмосу, названо **потенциалом протекания** или **потенциалом течения**. Возникновение разности потенциалов Квинке наблюдал при течении воды и водных растворов через разные пористые материалы (глина, песок, дерево, графит).

Таким образом, по причинно-следственным признакам электрокинетические явления делят на две группы.

К первой относят явления, при которых относительное движение фаз вызывается электрической разностью потенциалов – электрофорез и электроосмос.

Ко второй группе явлений относят потенциал течения и потенциал седиментации в которых электрическая разность потенциалов обуславливается относительным движением фаз.

Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

Вопросы устойчивости дисперсных систем занимают центральное место в коллоидной химии, поскольку эти системы в основном термодинамически неустойчивы.

Под устойчивостью системы понимают постоянство во времени ее состояния и основных свойств: дисперсность равномерного распределения частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды и характера взаимодействия между частицами.

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

По предложению Н.П. Пескова (1920г) устойчивость дисперсных систем подразделяют на два вида:

- **кинетическая** (седиментационная) устойчивость – свойство дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии, не оседая (противостояние частиц силам тяжести).

(условия устойчивости – высокая дисперсность частиц, участие частиц дисперсной фазы в броуновском движении);

- **агрегативная** устойчивость – способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление слипанию (агрегации) и тем самым сохранять определенную степень дисперсности этой фазы в целом.

Дисперсные системы по устойчивости делят на два класса:

- термодинамически устойчивые (лиофильные коллоиды);
- термодинамически неустойчивые (лиофобные системы).

Первые самопроизвольно диспергируются и существуют без стабилизатора. К ним относятся растворы ПАВ, растворы ВМС.

Свободная энергия Гиббса термодинамически устойчивой системы уменьшается ($\Delta G < 0$).

К термодинамически неустойчивым системам относятся золи, суспензии, эмульсии ($\Delta G > 0$).

В последнее время различают также **конденсационную устойчивость**: система образует непрочные агрегаты (флокулы) или рыхлые осадки – частицы теряют свою индивидуальную подвижность, но сохраняются как таковые в течение длительного времени.

Коагуляция

Лиофобные коллоиды являются термодинамически неустойчивыми системами, существующими благодаря стабилизации за счет возникновения защитных ионных или молекулярных слоев. Следовательно, изменение состояния этих слоев может привести к потере устойчивости и затем к выделению дисперсной фазы.

Коагуляция - процесс слипания (слияния) коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов с последующей потерей кинетической устойчивости.

В общем смысле под коагуляцией понимают потерю агрегативной устойчивости дисперсной системы.

Скрытая стадия коагуляции – очень быстрая – размер частиц увеличивается, но осадок не выпадает – изменение окраски, помутнение.

Явная стадия – выпадение осадка, выделение двух фаз в растворе. Осадок называется коагулят.

Конечным итогом коагуляции могут быть два результата: разделение фаз и образование объемной структуры, в которой равномерно распределена дисперсионная среда (концентрирование системы). В соответствии с двумя разными результатами коагуляции различают и методы их исследования (для первого результата – оптические, например, для второго – реологические).

Коагуляция может быть вызвана разными факторами:

- введением электролитов;
- нагреванием или замораживанием дисперсной системы;
- механическим воздействием;
- высокочастотными колебаниями;
- ультрацентрифугированием и др. факторами.

Наиболее важным и изученным является действие электролитов.

Действие электролитов на коагуляцию

Установлен ряд эмпирических закономерностей воздействия электролитов, которые известны под названием **правил коагуляции**:

1. Любые электролиты могут вызвать коагуляцию, однако заметное воздействие они оказывают при достижении определенной концентрации.

Порог коагуляции – минимальная концентрация электролита, вызывающая коагуляцию (γ , моль/л; иногда C_k).

Порог коагуляции определяют по помутнению, изменению окраски или по началу выделения дисперсной фазы в осадок.

2. Правило Шульце-Гарди (правило значности, эмпирическое):

Коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду потенциалопределяющих ионов мицеллы (гранулы), причем, коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд.

$$\gamma = \frac{K}{Z^6}$$

где K – коагулирующая способность (примем ее за единицу).

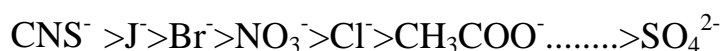
По правилу Шульца – Гарди значение порогов коагуляции для противоионов с зарядами 1, 2 и 3 соотносятся как 1:1/20:1/500, т.е. чем выше заряд, тем меньше требуется электролита, чтобы вызвать коагуляцию.

Правило Шульце – Гарди имеет приближенный характер и описывает действие ионов лишь неорганических соединений.

3. В ряду органических ионов коагулирующее действие возрастает с повышением адсорбционной способности.

4. В ряду неорганических ионов одинаковой зарядности их коагулирующая активность возрастает с уменьшением гидратации.

Лиотропные ряды или ряды Гофмейстера – это порядок расположения ионов по их способности гидратироваться (связывать воду).



5. Очень часто началу коагуляции соответствует снижение дзета-потенциала до критического значения (около 0,03 В).

6. В осадках, получаемых при коагуляции электролитами, всегда присутствуют ионы, вызывающие ее.

Совместное действие электролитов при коагуляции. Смеси электролитов при коагуляции золь редко действует независимо. Наблюдаемые при этом явления можно свести к трем следующим: **аддитивность, антагонизм и синергизм** электролитов. Указанные явления при использовании смесей электролитов приведены на рис.

Теория устойчивости гидрофобных дисперсных систем ДЛФО. Современная физическая теория коагуляции электролитами основана на общих принципах статистической физики, теории молекулярных сил и теории растворов. Ее авторами являются: Б.В. Дерягин, Л.Д. Ландау (1937-1941), Э. Фервей, Я. Овербек (по первым буквам ДЛФО).

Суть теории: между любыми частицами при их сближении возникает расклинивающее давление разделяющей жидкой прослойки в результате действия сил притяжения и отталкивания. Расклинивающее давление является суммарным параметром, учитывающим действие как сил притяжения, так и сил отталкивания.

Скорость коагуляции. Ход коагуляции в зависимости от концентрации коагулирующего электролита можно подразделить на две стадии: медленную и быструю.

В области медленной коагуляции скорость сильно зависит от концентрации (отрезок АВ). В точке В скорость становится постоянной и не зависит от концентрации электролита – здесь значение ζ - потенциала равно нулю – начало быстрой коагуляции. Концентрацию электролита, начиная с которой скорость коагуляции остается постоянной, называют порогом быстрой коагуляции.

Теории кинетики коагуляции разработаны Смолуховским (1916г).

Рассматривают коагуляцию как реакцию второго порядка, в элементарном акте которой участвуют две частицы: $v = \frac{dn}{d\tau}$.

Уравнение Смолуховского для расчета числа частиц, слипшихся по m -штук за время τ :

$$n_m = n_0 \cdot \frac{\left(\frac{\tau}{\theta}\right)^{m-1}}{\left(1 + \frac{\tau}{\theta}\right)^{m+1}};$$

n_0 - первоначальное число частиц;

θ - время половинной коагуляции $\left(\frac{\tau_1}{2}\right)$.

При быстрой коагуляции все столкнувшиеся частицы реагируют ($\Delta U_6=0$).

Уравнение Смолуховского для константы скорости быстрой коагуляции:

$$K_6 = \frac{4kT}{3\eta};$$

где η - вязкость среды.

При медленной коагуляции не все столкновения приводят к слипанию.

Уравнение Смолуховского для медленной коагуляции:

$$K_m = \frac{4kT}{3\eta} \cdot P \cdot \exp\left[\frac{\Delta E}{kT}\right];$$

где P – стерический множитель, учитывающий благоприятные пространственные расположения частиц при столкновении, их физические размеры. При быстрой коагуляции все столкновения эффективны и $P=1$, при медленной $P<1$.

ΔE – потенциальный барьер, при быстрой коагуляции $\Delta E=0$, при медленной $\Delta E \neq 0$.

η - вязкость.

Порог коагуляции можно вычислить из соотношения, теоретически найденного Дерягиным и Ландау и названным **законом 6-й степени**:

энергетический барьер между коллоидными частицами исчезает при достижении критической концентрации (γ), которая обратно пропорциональна шестой степени заряда иона-коагулятора:

$$\gamma = \frac{const}{z^6};$$

z – зарядность коагулирующего иона.

В соответствии с этим уравнением значения γ для элементов с зарядами противоионов 1, 2 и 3 соотносятся как $1:1/2^6:1/3^6=1:1/64:1/729$.

Уравнение хорошо обосновывает эмпирическое правило Шульце-Гарди.

В тех случаях, когда велика роль адсорбционно-сольватного фактора устойчивости, проявляется приближенность теории ДЛФО, т.к. она не учитывает роли специфической адсорбции и сродства иона к растворителю.

Связь эффективности соударений с потенциальным барьером при коагуляции была показана Фуксом Н.А.

Если ΔE значительно больше kT , то скорость коагуляции может приблизиться к нулю и система окажется агрегативно неустойчивой.

В теории, развитой Фуксом, используется представление о коэффициенте замедления коагуляции W , который показывает, во сколько раз константа скорости медленной коагуляции меньше константы скорости быстрой коагуляции. Учитывая выражения для K_b и K_m , получим:

$$W = \frac{1}{P} \cdot \exp\left[\frac{\Delta E}{kT}\right]$$

Коэффициент W называют фактором устойчивости или коэффициентом стабильности.

Старение золей

Лиофобные коллоиды обладают слабым взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды и характеризуются склонностью к уменьшению дисперсности со временем.

Избыток свободной поверхностной энергии, полученной частицами при их образовании, является (согласно второму началу термодинамики) основной причиной перехода в более устойчивое состояние, которое определяется укрупнением частиц.

Самопроизвольный процесс укрупнения частиц (уменьшения степени дисперсности) в лиофобных золях, называется старением или автокоагуляцией.

Скорость старения гораздо медленнее, чем коагуляция под воздействием электролитов.

Защитное действие молекулярных адсорбирующих слоев

Некоторые системы обладают очень высокой устойчивостью, они даже приобретают способность к самопроизвольному образованию – коллоидную растворимость.

В большинстве же золей на границе раздела двух фаз существуют адсорбционные слои, образованные молекулами ПАВ. Адсорбционные слои предохраняют частицы от слипания, но они покрывают не всю поверхность, а приблизительно на 40-60%.

Максимальная устойчивость достигается при образовании полного адсорбционного слоя.

Повышение устойчивости дисперсных систем под влиянием ПАВ называют **коллоидной защитой** или **стабилизацией коллоидов**.

В качестве стабилизаторов используют: высокомолекулярные ПАВ, желатин, альбумин, казеин, крахмал, пектин, каучуки, гемоглобин и др.

Для количественной оценки стабилизирующего действия того или иного коллоида Р.Зигмонди предложил так называемое **золотое число**.

Золотое число – это минимальная масса (в мг) стабилизирующего вещества, которая способна защитить 10 мл красного золя золота (воспрепятствовать изменению цвета красный-голубой) от коагулирующего воздействия 1 мл 10%-ного раствора NaCl.

Чем меньше золотое число, тем больше защитное действие коллоида.

Определено также защитное действие в отношении золь серебра – серебряное число, конго рубинового – рубиновое число, серы – серное число и т.д.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Что изучает коллоидная химия и каковы признаки ее объектов?
2. По каким признакам классифицируют объекты коллоидной химии? Приведите примеры дисперсных систем.
3. Какими параметрами характеризует степень раздробленности и какова связь между ними?
4. Чем обусловлено броуновское движение частиц дисперсных систем? В каких системах возможно броуновское движение? Приведите примеры.
5. Напишите уравнение Стокса для скорости седиментации в гравитационном поле. Каков физический смысл входящих в него величин? Изменением каких параметров системы можно изменять скорость осаждения частиц?
6. Что такое константа седиментации и что она характеризует? Напишите выражение для константы седиментации сферических частиц, если осаждение их подчиняется уравнению Стокса.
7. Расскажите об основных положениях теории строения двойного электрического слоя. Какое соотношение лежит в основе этой теории?
8. Перечислите электрокинетические явления и объясните, чем они обусловлены.

9. Что называют электрокинетическим потенциалом? Какие факторы влияют на ξ -потенциал отрицательно заряженных частиц при введении в золь нитратов калия, бария и лантана?

10. При каких условиях применимо уравнение Гельмгольца-Смолуховского для скорости электрофореза? Какими свойствами должна обладать константная жидкость?

11. Что собой представляют релаксационный эффект, электрофоретическое торможение и поверхностная проводимость? В каких случаях их необходимо учитывать при расчете ξ -потенциала?

12. Какое явление называют солюбилизацией? Чем обусловлено это явление? Каково практическое значение этого явления?

13. Расскажите о практическом применении ПАВ. На чем основано использование ПАВ в качестве стабилизаторов дисперсных систем? В чем заключается механизм моющего действия растворов ПАВ?

14. Каковы особенности растворения полимеров? Какой процесс называется набуханием? В каких случаях происходит ограниченное и неограниченное набухание полимера?

15. Укажите характеристики набухания полимеров в низкомолекулярных жидкостях. Что такое степень набухания и как она определяется?

16. Как влияет рН раствора на формулу молекул полиамфолитов? Что такое изоэлектрическая точка полиэлектролитов?

17. Чем обусловлена агрегативная неустойчивость лиофобных дисперсных систем? Какие процессы самопроизвольно происходят в таких системах?

18. Какими методами получают лиофобные дисперсные системы? Приведите примеры.

19. Какой процесс называется коагуляцией? Чем завершается процесс коагуляции? Какими способами можно вызывать коагуляцию лиофобной коллоидной системы?

20. Что называют быстрой и медленной коагуляцией? Какова взаимосвязь между скоростью коагуляции и видом потенциальной кривой взаимодействия частиц?

21. Действием каких факторов обеспечивается агрегативная устойчивость лиофобных систем? Какие вещества используют в качестве стабилизаторов этих систем?

22. Что такое расклинивающее давление и каковы причины его возникновения? Назовите составляющие расклинивающего давления.

23. Какие составляющие расклинивающего давления рассматривает теория устойчивости ДЛФО? Приведите примеры потенциальных кривых взаимодействия между частицами для дисперсных систем с различной степенью устойчивости. Каковы особенности коагуляции в первом и втором энергетических минимумах в соответствии с теорией ДЛФО?

24. Дисперсные системы. Классификация по различным признакам.

25. Методы получения дисперсных систем.

26. Молекулярно-кинетические и оптические свойства коллоидов (Броуновское движение, диффузия, осмос, рассеяние и поглощение света).

27. Седиментационное равновесие и седиментационная устойчивость.

28. Определение размеров и массы коллоидной частицы по молекулярно-кинетическим характеристикам.

29. Определение размеров и массы коллоидной частицы по оптическим свойствам (ультрамикроскопия, нефелометрия, электронная микроскопия).

30. Ультрацентрифуга и использование ее для исследования коллоидных систем.

31. Возникновение электрического заряда коллоидных частиц и строение двойного электрического слоя.

32. Строение коллоидной частицы (мицеллы).

33. Электротермодинамический и электрокинетический потенциалы. Влияние электролитов. Перезарядка частицы.
34. Электрокинетические явления. Электрофорез, электроосмос, потенциал протекания и оседания. Уравнение Гельмгольца-Смолуховского.
35. Электрокинетические методы исследования в фармации.
36. Кинетическая, агрегативная, конденсационная устойчивость.
37. Коагуляция, факторы ее вызывающие, виды коагуляции.
38. Правило Шульца и Гарди. Порог коагуляции.
39. Чередование зон коагуляции, коагуляция смесями электролитов.
40. Теория коагуляции (адсорбционная, Ландау-Дерягина).
41. Коллоидная защита, пептизация, взаимная коагуляция. Гелеобразование, желатинирование.
42. Мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования.
43. Солюбилизация и коллоидные ПАВ в фармации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ

Работа 1. Получение золь и их характеристика

Цель работы: Получить один из золь, написать уравнение реакции, формулу мицеллы, отметить окраску и степень опалесценции. 2. Исследовать некоторые свойства золь: способность к диализу, знак заряда частичек, светорассеяние.

1. Получение золь методом замены растворителя. К 1 мл 1% спиртового раствора канифоли (парафина, мастики) в колбе на 25 мл прибавить при встряхивании 10 мл воды.

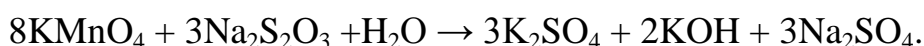
2. Получение золь гидроокиси Fe^{3+} методом гидролиза. Нагреть до кипения 50 мл дистиллированной воды. Прибавить 10 мл 2% раствора хлорида Fe^{3+} и кипятить еще несколько минут. Мицелла образуется за счет адсорбции ионов FeO^+ , которые образовались в результате гидролиза на поверхности частичек $Fe(OH)_3$. Противоионами служат ионы Cl^- .

3. Получения золя Fe(OH)₃ методом пептизации. К 5 мл 1 М FeCl₃ в колбе на 250 мл прибавить 100 мл воды. Осадить Fe³⁺ небольшим количеством раствора аммиака. Колбу заполнить водой до края. Дать осадку отстояться. Осадок многократно декантировать до исчезновения запаха аммиака. Объем раствора довести до 150 мл. Прибавить пептизатор – 15-20 капель насыщенного раствора FeCl₃. Нагреть раствор на водяной бане, взбалтывая. Если осадок остается, прибавить еще несколько капель пептизатора, продолжая нагревание.

4. Получение золь берлинской лазури с разными зарядами. Приготовить в 2-х пробирках коллоидные растворы берлинской лазури с 0,005н раствором FeCl₃ и 0,005 н раствором K₄Fe(CN)₆ в таких соотношениях: 1) 3 мл FeCl₃ и 1 мл K₄Fe(CN)₆; 2) 3мл K₄Fe(CN)₆ и 1 мл FeCl₃. Проверить заряды частичек на фильтровальной бумаге. Написать формулу мицеллы для обоих золь.

5. Получение золя берлинской лазури пептизацией на фильтре. Внести в пробирку пипеткой 1,5 мл насыщенного раствора K₄Fe(CN)₆ и 0,5 мл 50% раствора FeCl₃. Полученный осадок перенести на фильтр, промыть водой, залить на фильтре 2-3 мл 2% раствора щавелевой кислоты и размешать стеклянной палочкой. Осадок быстро пептизируется и с фильтра стекает интенсивно окрашенный золь берлинской лазури. Анион C₂O₄²⁻ сильно адсорбируется на частичках осадка, придавая им заряд и агрегатную стойкость.

6. Получение золя двуокиси марганца. Перманганат калия обновляется тиосульфатом натрия до двуокиси марганца.



Потенциалопределяющие ионы MnO₄⁻, противокатион K⁺. К 1 мл 1,5% раствора KMnO₄ в пробирке прибавить 10 мл воды. По каплям из пипетки ввести 0,5 мл 1% раствора Na₂S₂O₃.

Очистка золь диализом. В коллоидный мешочек налить горячий золь Fe(OH)₃. Подвесить мешочек на стеклянной палочке и опустить в стакан с

горячей дистиллированной водой. Повышенная температура способствует ускорению процесса. Через 10-15 минут определить присутствие ионов Cl^- и отсутствие окраски в воде, которая обмывает мешочек. Определить по цвету, прошли мицеллы золя через мембрану или нет.

Определение знака заряда частичек. В окрашенных золях знак заряда частичек можно определить методом капиллярного анализа. Он основан на том, что целлюлозные стенки капилляров фильтровальной бумаги заряжают отрицательное, а вода, которая просачивает бумагу, положительно. На листок бумаги нанести каплю исследуемого золя. После всасывания капли, золь с положительно заряженными частичками адсорбируется на бумаге и дает окрашенное в центре и бесцветное по краям пятно; золь с отрицательно заряженными частицами не адсорбируется бумагой и образует равномерно окрашенное пятно. Определить знак заряда частичек неокрашенного золя можно, сливая его в V-образную трубку и вводя в оба колена трубки медные электроды, соединенные с источником постоянного тока. Положительно заряженные частички накапливаются возле отрицательно электрода (усиление мути), а у положительного электрода золь осветляется (ослабление мути).

Наблюдение светорассеяния. Залить золь в кювету с плоскопараллельными стенками. Пропустить сквозь него световой луч от проекционного фонаря. Наблюдать сбоку светорассеяние (конус Тиндаля). Параллельно это же исследование сделать с водой. Отметить разницу светорассеяния обоими растворами.

Работа 2. Седиментационный анализ суспензий.

Цель работы. Определить дисперсионный состав системы распределения частичек дисперсионной фазы по размерам.

В основе седиментационного метода анализа дисперсных систем в гравитационном поле лежит зависимость скорости оседания частичек дисперсной фазы от их размеров под действием силы тяжести (уравнение

Стокса). Это уравнение справедливо только для частичек сферической формы. Метод используют для суспензий, эмульсий, порошков с размерами частичек 10^{-5} - 10^{-2} см.

Оборудование и реактивы: торсионные весы чашка для взвешивания осадка, прикрепленное к длинному стеклянному капилляру, стакан для суспензий, диаметр которого в 2-3 раза больше чашки; мешалка, секундомер; суспензия CaCO_3 в воде (концентрация 0,5%), с которых удалены больше мелких фракций, чтобы упростить определение максимальной массы; линейка с миллиметровым делением.

1. Устанавливают торсионные весы. Проверяют положение нулевого уровня. Перемещают вправо арретир, освобождают коромысло весов. С помощью рычага устанавливают стрелку в нулевом положении, определяют массу пустой чашки.

2. На коромысло подвешивают погруженную в стакан с водой чашку и переместив вправо арретир, рычагом перемещают стрелку до тех пор, пока стрелка не совпадет с нулевой отметкой. Массу чашки отсчитывают (в мг) по показаниям стрелки. Записывают массу чашки и глубину ее погружения в воду.

3. Готовят суспензию. Навеску порошка, например, талька (стеатит – $\text{Mg}_3\text{Si}_4(\text{OH})_2$, $\rho = 3,21 \text{ г/см}^3$) вносят в стакан с водой (0,5%). Для того, чтобы приблизить систему к монодисперсному состоянию, порошок предварительно слегка растирают с небольшим количеством воды в фарфоровой ступке. Дальше дают раствору отстояться и сливают мутный слой, для отделения наименьших частичек. Дисперсную фазу снова диспергируют в воде. Для воды $\eta = 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

4. Изучают изменение массы осадка во времени. Исследуемую суспензию наливают в стакан, перемешивают мешалкой, быстро погружают в чашку, подвешивают ее к коромыслу весов, открывают арретир весов, включают секундомер. С интервалом в 15 сек измеряют массу чашки с осадком. Так как осаждение со временем замедляется, постепенно

увеличиваются интервалы между взвешиваниями до 30 сек, 1 мин, 2 мин, 5 мин. Анализ считают законченным, два последних взвешивания, с интервалом не меньше 5 минут, совпадают.

Обработка результатов эксперимента

1. По уравнениям 1-3 находят r_1 (радиус) частичек для каждой фракции:

$$r_{\max} = C\sqrt{H/t_{\min}}, r_{\min} = C\sqrt{H/t_{\max}}$$

2. Строим седиментационную кривую – зависимость суммарной массы осадка (m_1) от времени оседания (t_1).

Путем графической обработки седиментационной кривой находят массы отдельных фракций P_1 . Масса первой фракции P_1 , которая осела на момент времени t_1 , определяется отрезком, который отсекается на оси ординат касательная кривой седиментации в точке t_1 (первая касательная). Касательная кривой в точке t_2 (вторая касательная) отсекает на оси ординат отрезок, который отвечает суммарной массе двух фракций – первой (осела за время t_1) и вторая (осела за время t_2). Отрезок между первой и второй касательной соответствует массе второй фракции. То есть отрезки между касательными на оси ординат соответствуют массам отдельных фракций. Разбить систему на фракции можно и другими способами: в местах наибольшего изменения кривизны седиментационной кривой.

По уравнению 4 высчитывают процентное содержание фракции Q_1 ; и суммарный процент содержания фракции от наибольшего к данному или наименьшего к данному. Результаты вычислений заносят в таблицу:

Время оседания t_1 (сек)	Суммарная масса осадка $m_i, \text{мг}$	скорость оседания (1)	радиус частичек	фракции		масса фракции $P_i \text{мг}$	проц. содерж. $Q\%$ (4)	Возраст суммарной фракции	
				№	Диаметр r			От наибольшего	От наименьшего
t_1	m_1	u_1	r_1	1	r_{\max}	P_1	Q_1	Q_1	100

					$-r_1$				
t_2	m_2	u_2	r_2	2	r_1-r_2	P_2	Q_2	Q_1+Q_2	Q_n+Q_{n-1} $+...+Q_3+$ Q_2
t_3	m_3	u_3	r_3	3	r_2-r_3	P_3	Q_3	Q_1+Q_2+ Q_3	$Q_n+Q_{n-1}+$ $...+Q_3$
t_{n-1}	m_{n-1}	u_{n-1}	r_{n-1}	$n-1$	r_n $2-$ r_{n-1}	P_{n-1}	Q_{n-1}	Q_1+Q_2+ $...+Q_{n-1}$	Q_n+Q_{n-1}
t_n	m_n	u_n	r_n	N	$r_{n-1}-$ r_n	P_n	Q_n	100	Q_n

3. Интегральная кривая показывает суммарное процентное содержание всех фракций от наибольшего радиуса к данному (или от наименьшего к данному) в зависимости от радиуса.

Первая точка соответствует $r_n = r_{\min}$ и лежит на оси ординат ($r_{\min}; 100\%$), так как суммарный процентный состав всех фракций от максимального до минимального радиуса составляет 100%. Вторая точка: радиусу r_{n-1} соответствует суммарное процентное содержание фракций от максимального до r_{n-1} , то есть, исключая фракцию r_n-r_{n-1} , процентное содержание которой составляет Q_n . Итак, координаты второй точки ($r_{n-1}; 100-Q_n = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_{n-1}$). Третья точка: ($r_{n-2}; 100-Q_n-Q_{n-1} = Q_1+Q_2+\dots+Q_{n-1}$). Так, например, радиусу r_2 соответствует суммарное процентное содержание первых двух фракций $Q_1 + Q_2$. Предпоследняя точка: (r_1, Q_1), так как суммарно-процентное содержание фракций от максимального к данному радиусу соответствует массе первой фракции Q_1 . Суммарно-процентное содержание фракций от наибольшего до r_{\max} равняется 0, так как частичек больших по размеру чем r_{\max} нет. Итак, последняя точка ($r_{\max}; 0$) лежит на оси абсцисс. Так как максимальный радиус неизвестный, кривую продолжают до оси абсцисс пунктиром.

Можно построить интегральную кривую как зависимость суммарного процентного содержания; $\sum Q_i$ всех фракций от наименьшего радиуса к данному от радиуса. Радиусу $r_{\min} = r_n$ соответствует $\sum Q_i = 0\%$, так как частичек меньше чем r_{\min} нет, и это первая точка интегральной кривой. Радиусу r_{n-1} отвечает суммарное процентное содержание всех частичек радиусом от наименьшего к данному, то есть от r_n до r_{n-1} , что отвечает процентному содержанию последней фракции Q_n . Радиусу r_{n-2} отвечает суммарное процентное содержание всех частичек с радиусом от r до r_{n-2} , а именно $Q_n + Q_{n-1}$. Последняя точка: так как r_{\max} мы не знаем, от точки $(r_1, \sum Q_i = Q_n + Q_{n-1} + \dots + Q_2)$ проводим кривую пунктиром до уровня 100%. Разница этих двух последних ординат равна Q_1 . В таких координатах интегральная кривая будет зеркальным отображением первой.

Интегральная кривая дает возможность определить интервал радиусов, которому отвечает наиболее вероятный размер частичек. Этому интервалу радиусов отвечает наибольший прирост процентного содержания дисперсной фазы вблизи точки перегиба кривой.

На основании интегральной кривой строят дифференциальную кривую.

Дифференциальная кривая описывает зависимость $\Delta Q/\Delta r$ от r , и дает более наглядное представление о распределении частичек по размерам.

$$u_1 = \frac{H}{t(1)} \quad (1); \quad C = \sqrt{\frac{9\eta}{2 \cdot (p-p(0)) \cdot g}} \quad (2); \quad r_1 = C\sqrt{u_1} \quad (3); \quad Q_1 = \frac{P(1)}{p(max)} \cdot 100\% \quad (4).$$

Вывод. 1. Дать характеристику дисперсной системы согласно классификации по дисперсности и агрегатному состоянию и назвать систему. 2. Определить наиболее вероятный размер частичек. 3. Оценить степень полидисперсности системы:

$$P = \frac{r(max)}{r(min)}$$

Работа 3. Определение электрокинетического потенциала коллоидных частичек методом электрофореза.

Цель работы: Экспериментально изучить явление электрофореза и определить электрокинетический потенциал частичек суспензии высокодисперсного кремнезема в зависимости от pH среды.

Водные суспензии кремнезема получают из «Аэросила» марки А-300 (торговые марки препаратов «Полисорб», «Силлард», «Силикс»). Удельная поверхность аэросила составляет 300 м²/г. Аэросил – белый, очень легкий порошок (насыпная пыльность 40-60 г/л), которая представляет собой смесь частичек непористого аморфного кремнезема SiO₂ с размером от 5 до 20 нм, которые в процессе хранения порошка образуют агрегаты и агломераты размером до 10 мкм. Эти агрегаты и агломераты в водной среде частично разрушаются за счет гидратации поверхности частичек. При pH > 2 происходит постепенное увеличение отрицательного заряда поверхности за счет поверхностной диссоциации кремнезема с образованием ионизированных силанольных групп [SiO⁻]. pH 2 отвечает изоэлектрической точке кремнезема: концентрация диссоциированных силанольных групп равна нулю.

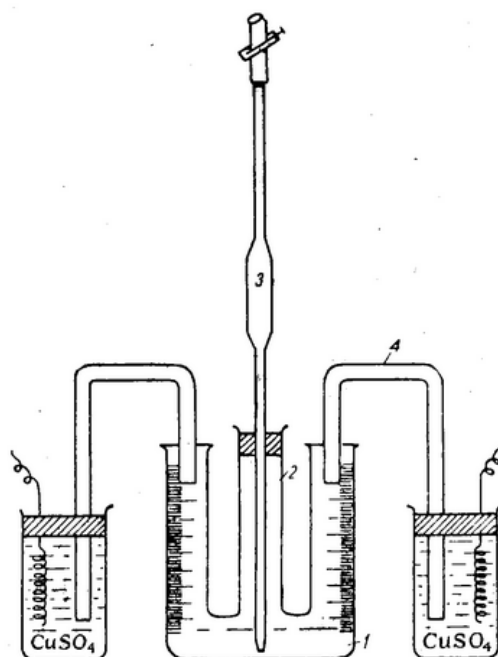
В фармации и медицине высокодисперсный кремнезем (аэросил) применяют и как самостоятельный лекарственный препарат сорбционного действия (энтеросорбент), и как вспомогательное вещество или матрично-носитель в комбинированных лекарственных препаратах. От других сорбентов его отличает высокая химическая чистота (более 99,8%) и однородность, химическая, термическая, радиационная и микробиологическая стойкость, высокие адсорбционные свойства и физиологическая безвредность.

Водные суспензии кремнезема с концентрацией дисперсной фазы 5% готовят путем диспергирования порошка в шаровой мельнице. Полученные таким способом суспензии целодисперсные и содержат достаточно большие агрегаты, что обуславливает седиментационную неустойчивость суспензий. Для отделения агрегатов частичек большого размера суспензии отстаивают. Надосадочный слой, который представляют собой кинетически устойчивую

фракцию, используют для исследований. Содержание дисперсной фазы в полученных таким способом суспензиях составляет в среднем 3,6%, а величина радиуса в среднем составляет ≈ 100 нм, что в общем случае не превышает радиус частичек кинетически стойких систем.

Зависимость электрокинетического потенциала частичек кремнезема от рН среды изучают в интервале рН 4-8, что отвечает допустимым значениям рН в лекарственных суспензиях высокодисперсного кремнезема.

Измерение ξ -потенциала частичек дисперсной фазы проводят методом движущейся границы по смещению границы раздела дисперсная система - дисперсионная среда к одному из электродов.



Этим методом электрофорез проводят в V-образной градуированной трубке 1 (прибор Чайковского, или одна из его модификаций), у которой внизу кран 2, соединенный со шлангом 3 со стеклянной лейкой 4. В V-образную трубку наливают необходимое количество (1/3 трубки) побочной жидкости (ультрафильтрат золя, или раствор электролита с электрической проводимостью, которая равна проводимости золя), погружают электроды и, осторожно открывая кран, добиваются четкой границы золь – побочная жидкость. После погружения электродов в жидкость, кран закрывают и

измеряют время t , за которое граница под действием электрического поля поднимется на определенное расстояние h к одному из электродов.

Электрокинетический потенциал рассчитывают по уравнению Гельмгольца – Смолуховского: $\xi = \frac{\eta h L}{\epsilon \epsilon_0 t V}$.

Строят график зависимости электрокинетического потенциала от pH среды.

Работа 4. Изучение порога коагуляции золя гидроксида железа.

Цель работы: изучить порог коагуляции золя при действии разных электролитов, сравнить коагулирующую способность ионов электролитов и проверить правило Шульце-Гарди.

В работе используют золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ полученный методом гидролиза, нагревают до кипения 150 мл дистиллированной воды, добавляют 30 мл 2% раствора хлорида Fe^{3+} и кипятят еще несколько минут. Готовят раствор электролитов- коагулянтов: 2М KCl , 0,05 М K_2SO_4 , 0,005 М $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Готовят три серии пробирок по 8-10 штук (для каждого из 3 электролитов) и разливают золь по 5 мл в каждую пробирку. Добавлением определенных объемов растворов электролитов и воды в разных соотношениях задают разные концентрации электролитов в каждой серии, так чтобы общий объем раствора оставался постоянным. Пробирки с одним и тем же электролитом помещают в штативах в ряд от самой низкой до самой высокой концентрации. Через 30 минут наблюдают, в каких пробирках произошла явная коагуляция (помутнение). При минимальной концентрации, которая необходима для коагуляции, вычисляют приблизительное значение порогов коагуляции.

Чтобы определить порог коагуляции более точно, готовят для каждого электролита другую серию растворов, в которых концентрация электролита лежит в интервале между концентрацией в пробирке, где наблюдалась коагуляция, и где в ближайшей к ней, где нет помутнения.

Результаты наблюдений заносят в таблицу.

№	Золь, мл	Вода, мл	Электролит, мл	c, моль/л	Помутнение
1	5	4,5	0,5		
2	5	4	1		
3	5	3	2		
4	5	1	4		

Работа 5. Изучение явления Коллоидной защиты.

Цель работы: исследовать защитное действие желатина на золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$

В работе используют золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ полученный методом гидролиза. Отфильтровывают 10 мл золя раствором одного из электролитов 2М KCl , 0,05 М K_2SO_4 , 0,005 М $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ до помутнения, или сразу добавляют количество электролита, которое производит к коагуляции (на основе результатов предыдущей работы). В другой пробирке, до 10 мл золя добавляют 1 мл 0,5%-ного раствора желатина, перемешивают и добавляют столько электролита, сколько нужно для коагуляции без желатина. Наблюдают, произошла ли защита. В третьей пробирке, до 10 мл золя, защищенного 1 мл желатина, добавляют небольшое количество сухого порошка электролита, нарушает стойкость раствора желатина. Описать явление. Рассчитать защитное число желатина.

ТЕСТОВЫЙ САМОКОНТРОЛЬ

1. Как правильно записать строение мицеллы, если золь получен методом восстановления: $2 \text{KAuO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + 3 \text{HCHO} = 2\text{Au}(\text{осадок}) + 3 \text{HCOOK} +$

$\text{KHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Стабилизатор: $\text{KAuO}_2 = \text{K}^+ + \text{AuO}_2^-$

а) $\{[\text{mAu} \cdot \text{nAuO}_2^-]^{n-} \cdot (\text{n-x}) \text{K}^+\}^{x-} \cdot \text{xK}^+$

б) $\{[\text{mAu} \cdot \text{nK}^+]^{n+} \cdot (\text{n-x}) \text{AuO}_2^-\}^{x+} \cdot \text{xAuO}_2^-$

в) $\{[\text{mAuO}_2^- \cdot (\text{n-x})\text{K}^+]^{n+} \cdot (\text{m-x}) \cdot \text{AuO}_2^-\}^{x+} \cdot \text{xAuO}_2^-$

2. Как называется электрокинетическое явление, противоположное электрофорезу?

- а) Эффект Дорна, или потенциал оседания;
- б) Эффект Квинке, или потенциал течения;
- в) Электроосмос;
- г) Катафорез.

3. Даны одномолярные золи гидроокиси железа и берлинской лазури при $T=273K^{\circ}$ будут ли равны их осмотические давления?

- а) Да;
- б) Нет;
- в) Их нельзя сравнивать.

4. Степень дисперсности коллоидных растворов составляет:

- а) $D \sim 10^{-9} - 10^{-7} \text{ м}^{-1}$;
- б) $D \sim 10^{-10} \text{ м}^{-1}$;
- в) $D \sim 10^{-6} \text{ м}^{-1} - 10^{-4} \text{ м}^{-1}$.

5. Аппарат «искусственная почка» (АИП) работает по принципу:

- а) Компенсационного диализа;
- б) Электродиализа;
- в) Ультрафильтрации.

6. Как будет заряжен золь, если он получен по реакции двойного обмена:
 $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \Rightarrow \text{AgI} + \text{KNO}_3$, если стабилизатором взято вещество NaI?

- а) отрицательно;
- б) положительно;
- в) нейтрально.

ЭТАЛОНЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. Частички порошка BaSO_4 сферической формы оседают в в одной среде на высоту 0,226 м за 1350 с. Плотность BaSO_4 и воды соответственно 4,5 и 1 г/см³, вязкость воды 10^3 Па·с. Определить диаметр частичек порошка.

Решение. По закону Стокса скорость оседания частичек равняется:

$$u = \frac{2g(p-p_0)r^2}{9\eta}, \text{ откуда}$$

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot u}{2 \cdot (p-p_0) \cdot g}} = \sqrt{\frac{9 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0,0226}{1350}}{2 \cdot (4,5-1) \cdot 10^6 \cdot 9,8}} = \sqrt{0,22 \cdot 10^{-10}} = 0,47 \cdot 10^{-5} = 4,7 \text{ мкм.}$$

2. Определите среднеквадратический сдвиг Δ частички гидрозоля серы за 5 с при 295К, если коэффициент диффузии частичек золя при этой температуре равен $2,7 \cdot 10^{-7}$ см²/с. Чему равен радиус частичек, если вязкость среды 10^{-3} Па·с?

3. Золь ртути сложено из частичек шарообразной формы диаметром $6 \cdot 10^{-6}$ см. Чему равна поверхность частичек, которые образовались из 0,500 см³ ртути?

Решение

$$r = d/2 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ см}$$

Найдем объем и площадь поверхности одной шарообразной частички:

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 = 1,13 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3;$$

$$S_1 = 4\pi r^2 = 4,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2.$$

Количество частичек n равняется:

$$0,5 \div 1,13\pi \cdot 10^{-16} = 4,4 \cdot 10^{15}.$$

Итак, сумма площади поверхности всех частичек:

$$4,4 \cdot 10^{15} \cdot 4,5 \cdot 10^{-10} = 1,98 \cdot 10^6 \text{ см}^2.$$

4. Активная поверхность аэросила составляет 300 м^2 на 1 г. Рассчитать сколько молекул озона адсорбируется на 1 м^2 аэросила, если 1 г сорбента адсорбирует 4 мг красителя. М.м. озона 677.

Решение

Активная поверхность – максимальная площадь поверхности частичек адсорбента, которая может быть заполнена адсорбированным веществом.

С условия задачи видно, что 1 м площади поверхности адсорбента адсорбирует $4:300 = 0,0133$ мг озона, что составляет:

$$N = \frac{m(z)}{M(z/\text{моль})} \cdot N_{A(1/\text{моль})} = \frac{1,33 \cdot 10^{-5}}{677} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 1,179 \cdot 10^{16} \text{ молекул} = 1,179 \cdot 10^{16} \text{ молекул.}$$

5. Какой объем 0,01 н раствора BaCl_2 необходимо прибавить к 40 мл 0,003 н $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, что бы получить золь сульфата бария с положительно заряженными частичками? Написать формулу мицеллы полученного золя.

Решение.

Рассчитываем объем 0,01 н раствора BaCl_2 , необходимого для получения осадка BaSO_4 согласно уравнению реакции $3\text{BaCl}_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 3\text{BaSO}_4 + 2\text{AlCl}_3$:

$$V_{\text{BaCl}_2} = V_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} / N_{\text{BaCl}_2} = 40 \cdot 3 \cdot 10^{-3} / 10^{-2} = 1,2 \text{ мл}$$

Роль потенциалопределяющих ионов – стабилизаторов – могут выполнять ионы, которые в избытке и имеют общие атомы или ионы с веществом осадка (правило Панета-Фаянса), а именно, ионы Ba^{2+} или SO_4^{2-} . Для получения золя с положительно заряженными частицами необходимо взять избыток хлорида бария по сравнению с сульфатом алюминия, то есть, объем раствора BaCl_2 должен быть больше на 1,2 мл.

6. Рассчитать электрокинетический потенциал частиц золя колларгола, если за 5 мин при напряжении 300В его частицы переместились на 10 мм при расстоянии между электродами 20 см ($\eta = 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$; $\epsilon = 81$; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{12} \text{ Ф/м}$).

Решение.

Используем формулу Гельмгольца-Смолуховского, где подставляем значения известных величин в системе СИ:

$$\xi = \frac{\eta h L}{\varepsilon \varepsilon_0 t V} = \frac{10^{-3} \text{Па} \cdot \text{с} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{м} \cdot 20 \cdot 10^{-2} \text{м}}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}} \cdot 5 \cdot 60 \text{с} \cdot 300 \text{В}} = 0,031 \text{В} = 31 \text{мВ}$$

7. Для коагуляции 100 мл золя гидроксида железа понадобилось добавить 10, 5 мл 1н раствора КСl. Определить порог коагуляции золя хлоридом калия.

Решение.

$$C_{\text{кр}} = \frac{C_{\text{ел}} \cdot V_{\text{ел}}}{V_{\text{золя}}} = \frac{1 \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right) \cdot 10,5 (\text{мл})}{110,5 (\text{мл})} = 0,095 \text{ моль/л} = 95 \text{ моль/м}^3$$

8. Пороги коагуляции золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ для электролитов 2М КСl, 0,05 М K_2SO_4 , 0,005 М $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Соответственно равны 13,0 и 0,25 ммоль/л золя. Сравните коагулирующую способность электролитов.

Решение.

Коагулирующая способность электролитов определяется как величина, обратна их порогам коагуляции.

$$V_{\text{кр,КСl}} = \frac{1}{C_{\text{кр}}} = \frac{1}{13 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}} = 0,077 \text{ л/ммоль}$$

$$V_{\text{кр,К}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{1}{C_{\text{кр}}} = \frac{1}{0,25 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}} = 4 \text{ л/ммоль}$$

Откуда $V_{\text{кр,КСl}} : V_{\text{кр,К}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,077 : 4 = 1:52$.

Значит для золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ коагулирующая способность бихромата калия в 52 раза выше.

9. Золь хлорида серебра получили в избытке хлорида натрия. Для изучения процесса коагуляции до полученного золя прибавили такие

электролиты: KBr , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MgSO_4 , K_3PO_4 , AlCl_3 . Какой из прибавленных электролитов

имеет наименьший порог коагуляции, наименьшую коагулирующую способность.

Решение.

Поскольку в избытке была соль хлорида натрия, согласно правилу Панета-Фаянса в роли стабилизатора выступают ионы Cl^- , и частицы золя будут иметь отрицательный заряд. Согласно правилу Шульце-Гарди, коагуляция такого золя, причем порог коагуляции тем ниже, чем выше заряд катиона. Значит минимальным будет порог коагуляции в случае AlCl_3 . Коагулирующая способность растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_3PO_4 , KBr При одинаковой нормальности будет наименьшей.

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ВМС

Цель занятия (общая): изучить особенности растворения полимеров, классификацию растворов ВМС, молекулярно-кинетические, оптические, реологические свойства, способы получения студней, кинетику набухания, факторы устойчивости, полиэлектролиты, особенности концентрированных растворов ВМС.

Целевые задачи:

- ознакомиться с различными способами получения растворов ВМС, студней;
- изучить процесс набухания желатины и влияния различных факторов на степень набухания;
- изучить влияние кислотности среды (изоэлектрическая точка);
- полиэлектролиты, мембранное равновесие Доннана.

Студент должен знать:

- основные химические свойства высокомолекулярных соединений;
- особенности строения, которые определяют их свойства;
- явления набухания и условия растворения ВМС;
- влияние природы полимера, концентрации, рН среды на степень набухания полимера;
- действие электролитов;
- лиотропные ряды Гофмейстера;
- изоэлектрическое состояние белковой молекулы;

Студент должен уметь:

- готовить растворы ВМС, студней;
- готовить буферные растворы и определять их рН;
- рассчитывать степень набухания желатины по лабораторным результатам;
- интерпретировать влияние ряда катионов и анионов на процесс

- набухания;
- определять изоэлектрическую точку желатина;
- определять молекулярную массу полимера вискозиметрическим методом;

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ

Растворы ВМС -это гомогенные термодинамические устойчивые обратимые системы, образующиеся самопроизвольно и по природе являются истинными молекулярными растворами.

Гигантские размеры макромолекул вносят специфику в их свойства, которые обусловлены двумя особенностями: 1- наличием двух типов связей: химической и межмолекулярной; 2 - гибкостью цепей.

При растворении ВМС могут образовывать не только истинные, но и коллоидные растворы. Это зависит от концентрации и природы растворителя. Молекулярные или истинные растворы получают в растворителях, полярность которых соответствует полярности ВМС. Пример - раствор желатина в воде или каучука в бензине.

Коллоидные растворы ВМС образуются при несоответствии полярности растворителя, либо при концентрации большей, чем критическая концентрация мицеллообразования (ККМ).

Особенность растворения ВМС в том, что процесс протекает в несколько стадий. Истинному растворению предшествует процесс набухания. Суть набухания в увеличении объема или массы полимера за счет поглощения им определенного количества растворителя. Молекулы растворителя проникают в свободные места между звеньями цепей макромолекул. Это односторонний процесс. Звенья цепей раздвигаются, объем полимера увеличивается. Причиной набухания является резкое различие в подвижностях молекул растворителя и макромолекул ВМС.

Количественной мерой набухания является степень набухания B :

$$B = \frac{m - m_0}{m_0}$$

$$B = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где V_0 и V ; m_0 и m - объемы и массы соответственно исходного и набухающего полимера.

Существенное значение имеет форма макромолекул.

Полимеры глобулярной формы не набухают, например - гликоген. Только линейные молекулы ВМС набухают в две стадии:

первая стадия - сольватация макромолекул растворителем; вторая стадия - собственно набухание, а затем растворение. Набухание может быть ограниченным или неограниченным. Это зависит от структуры полимера, температуры, соотношения энергий связи в полимере с энергией сольватации и энтропийным фактором.

Набухание - это не просто физическое, механическое проникновение растворителя в структуры полимера. Здесь выделяется теплота и наблюдается контракция - это уменьшение общего объема системы. Причины контракции: 1- молекулы растворителя как бы адсорбируются макромолекулами ВМС. При этом увеличивается плотность вещества. 2- действие стерического фактора. Контракция зависит от степени оводнения - это количество жидкости, поглощенное при набухании 1 грамма ВМС. Степень оводнения определяется строением и природой полимера. На первой стадии набухания происходит выделение теплоты набухания. Вторая стадия - растет степень набухания B и объем полимера. Нет контракции и выделения тепла.

Самопроизвольность набухания и растворения возможна либо при уменьшении энтропии, либо при увеличении энтропии. При повышении температуры растет влияние энтропийного фактора.

Для каждого полимера и растворителя существует критическая температура - это температура, выше которой наблюдается смешение во всех отношениях. Это теоретически. Практически не любой полимер растворим в

любом растворителе. При набухании в результате увеличения объема ВМС в пространственной сетке появляются напряжения, что ведет к прекращению набухания.

Степень набухания характеризует ограниченное набухание. При неограниченном набухании образец растворяется, масса уменьшается, степень набухания теряет смысл. Вторая количественная характеристика процесса набухания – скорость набухания – это изменение массы образца полимера во времени.

Если сохранять постоянный объем, то возникает давление набухания. Давление набухания эквивалентно внешнему давлению, действие которого могло бы остановить увеличение объема набухающего полимера.

Рассчитать давление набухания P можно по уравнению Поздняка:

$$P = P_0 \cdot C^n$$

Где P_0 - давление при $C=1$; n – постоянная величина, которую определяют из графической зависимости давления от концентрации в логарифмических координатах, как тангенс угла наклона; C – количество сухого вещества, в единице объема набухающего полимера.

На набухание влияет рН среды, т.к. изменяется степень гидратации. Влияют анионы и катионы в соответствии с расположением в ряду Гофмейстера: $\text{CNS}^- > \text{J}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- \dots \dots > \text{SO}_4^{2-}$

Реологические свойства растворов ВМС

Вязкость растворов ВМС значительно выше, чем истинных растворов и золей той же концентрации.

Аномальная вязкость – это характерная особенность растворов ВМС, обусловленная силами сцепления структурированных систем. Вязкость возрастает пропорционально асимметрии молекул, росту молекулярного веса ВМС, если одинакова химическая структура (в гомологическом ряду), зависит от концентрации и текучести. В 1922 году Бингам ввел термин «пластическое течение», т.к. при течении структурные сетки разрушаются в

результате разной скорости слоев в потоке. Чем больше структурирована система, тем больше вязкость.

Типы вязкости растворов ВМС

Для растворов ВМС различают:

1. Относительную вязкость:

$$\eta_{\text{отн}} = \eta / \eta_0 = 1 + \beta v$$

где η – вязкость раствора; η_0 – вязкость растворителя; v – объемная доля полимера; β – коэффициент, зависящий от формы частиц.

2. Удельную вязкость

$$\eta_{\text{лит}} = (\eta - \eta_0) / \eta_0$$

Штаудингер вывел формулу для удельной вязкости разбавленных растворов жестких палочкообразных ВМС:

$$\eta_{\text{уд}} = KM$$

где: M – молекулярная масса полимера; C – массовая концентрация полимера; K – константа полимергомологического ряда

3. Приведенная вязкость

$$\eta_{\text{уд}} / C = KM$$

Приведенная вязкость не зависит от формы молекул.

4. Характеристическая вязкость

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} [\eta_{\text{уд}} / C]$$

Это приведенная вязкость при концентрации стремящейся к нулю. Определяют графически экстраполяцией к нулевой концентрации или можно рассчитать по уравнению Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = KM^v$$

где v – коэффициент, зависящий от формы молекулы. Этот коэффициент для гибких молекул имеет незначительную величину, а для жестких молекул – стремится к единице.

По вязкости можно находить молекулярную массу полимера вискозиметрическим методом.

Оптические свойства растворов ВМС

Растворы ВМС рассеивают свет, наблюдается эффект Тиндаля, хотя в меньшей степени, чем у золей.

Помимо светорассеивания, растворы ВМС могут и избирательно поглощать свет, как истинные растворы.

Для некоторых растворов характерна оптическая анизотропия. Это явление наблюдается в растворах с удлинёнными, способными к деформации молекулами. Двойное лучепреломление дают растворы полимеров за счет того, что оптические оси отдельных звеньев макромолекул расположены в пространстве под различными углами и в следствие разности коэффициентов преломления растворителя и ВМС. Для растворов ВМС наиболее характерна фотоэластическая анизотропия, возникающая в результате деформации частиц полимера.

Дебай предложил метод определения молекулярного веса полимера по измерению мутности:

$$\tau = HMC$$

где H – коэффициент, зависящий от показателей преломления растворителя и раствора, длины волны падающего света, осмотического давления. Молекулярную массу полимеров можно определить графически.

Молекулярно – кинетические свойства растворов ВМС

В растворах ВМС скорость диффузии мала. Седиментируют полимерные растворы только при ультрацентрифугировании. Равновесие устанавливается долго.

В отличие от золей осмотическое давление растворов ВМС велико, т.к. гибкие молекулы ведут себя как несколько коротких. Для разбавленных

растворов ВМС справедливо уравнение Вант-Гоффа. С повышением концентрации раствора наблюдаются отклонения от уравнения Вант-Гоффа и необходимо использовать уравнение Галлера:

$$\pi = CRT/M + BC^2,$$

где В – константа, зависящая от природы растворителя и полимера. Это точный метод. Его можно использовать для определения молекулярной массы ВМС.

Полиэлектролиты

Полиэлектролитами называют ВМС, имеющие ионогенные группы. Все полиэлектролиты делятся на:

- а) полиэлектролиты кислотного типа – это вещества, содержащие –COO- группы;
- б) полиэлектролиты основного типа, имеющие основную группу –NH₃⁺;
- в) полиамфолиты, содержащие и кислотную и основную группы (белки).

На полиэлектролиты влияет рН среды. В кислой среде белок заряжается положительно, а в щелочной – отрицательно.

Состояние, при котором число разноименных зарядов в белковой молекуле одинаково и ее общий заряд равен нулю, называется изоэлектрическим состоянием, а величина рН, отвечающая этому состоянию, называется изоэлектрической точкой (ИЭТ).

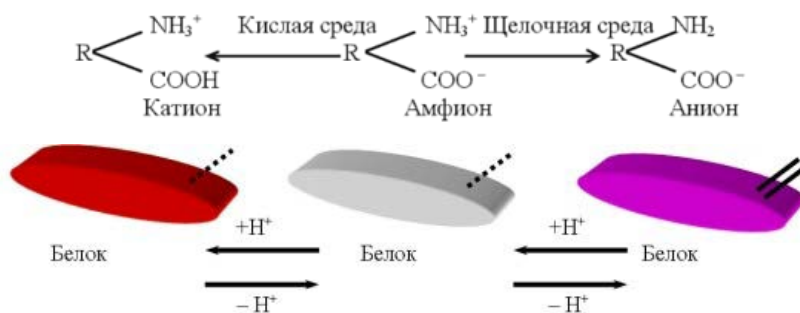


Рис.3. Изоэлектрическое состояние белка

В ИЭТ уменьшается вязкость растворов, набухание минимально, падает до нуля электрическая подвижность, уменьшается растворимость. При рН

меньше рН изоэлектрического состояния белок находится в катионной форме; при рН больше, чем рН изоэлектрического состояния – в анионной форме.

Изоэлектрическую точку можно определять:

- 1- по степени набухания (оно минимально в ИЭТ);
- 2- по электрофоретической подвижности (она падает до нуля в ИЭТ);
- 3- по степени коагуляции (она максимальна в ИЭТ);
- 4- по желатинированию(максимально в ИЭТ).

В ИЭТ величина рН равна среднему арифметическому показателей констант кислотности и основности белковой молекулы.

В растворах полиэлектролитов необходимо учитывать мембранное равновесие Доннана.

Мембранным равновесием Доннана называют равновесие, устанавливающееся в системе растворов, разделенных мембраной, непроницаемой хотя бы для одного вида ионов.

Присутствие ВМС и растворов низкомолекулярных электролитов, разделенных мембраной, влияет на осмотическое давление по обе стороны мембраны. Доннан рассматривал ионные равновесия по обе стороны клеточных мембран. Через клеточные мембраны могут проникать ионы истинных электролитов, но задерживаются большие ионы полиэлектролитов, например катионы или анионы белков.

Задерживаемый мембраной ион, называют недиффузующим.

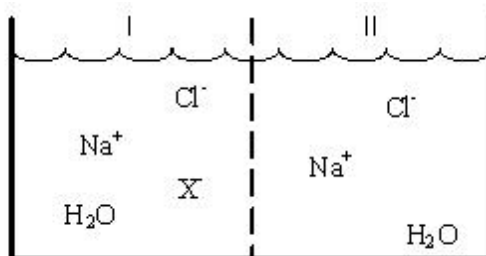
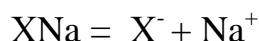


Рис. 4. Мембранное равновесие Доннана (X-недиффузующий ион)

Рассмотрим ионные равновесия между клеткой и внешней средой. Предположим, что внутри находится натриевая соль белка, диссоциирующая:



Снаружи находится хлорид натрия, диссоциирующий:



Ионы натрия и хлора могут переходить через мембрану, а ион X^- - недиаализируемый ион. Пусть из внешней среды в клетку переходит «Д» ионов хлора, тогда вместе с ним перейдет в клетку такое же количество ионов натрия, т.е. система должна оставаться электронейтральной. Обозначим концентрацию ионов в клетке $C_{в}$, а внеклеточный электролит - $C_{н}$. Тогда в общем виде уравнение Доннана:

$$D = C_{н}^2 / C_{в} + 2C_{н}$$

Рассмотрим основные три возможных случая:

1-наружная концентрация много больше концентрации внутри клетки, тогда $C_{в}$, как малой величиной, можно пренебречь. Электролит поровну распределится по обе стороны мембраны 2-наружная концентрация много меньше внутренней.

Распределение ионов будет зависеть от соотношения $C_{н}$ и $C_{в}$

3-концентрации внутри и снаружи клетки одинаковы – тогда через мембрану перейдет 1/3 всех ионов.

Факторы устойчивости растворов ВМС

Растворы ВМС, как и истинные растворы, агрегативно и термодинамически абсолютно устойчивы. При изменении условий, вследствие больших размеров макромолекул ВМС устойчивость нарушается.

Это возникает при: центрифугировании, дегидратации, изменении рН среды (меньше рН=3 и больше рН=10), т.е. в кислой и щелочной средах.

Устойчивы растворы полимеров в интервале рН от 4 до 9.

К физическим факторам отрицательно влияющим на устойчивость растворов ВМС относятся: температура выше 50⁰С; многократное замораживание и оттаивание; повышение давления; действие ультразвука; ультрафиолетовые лучи; радиация; введение электролитов.

Процесс выделения ВМС из раствора за счет десольватации макромолекул электролитами, называется высаливанием.

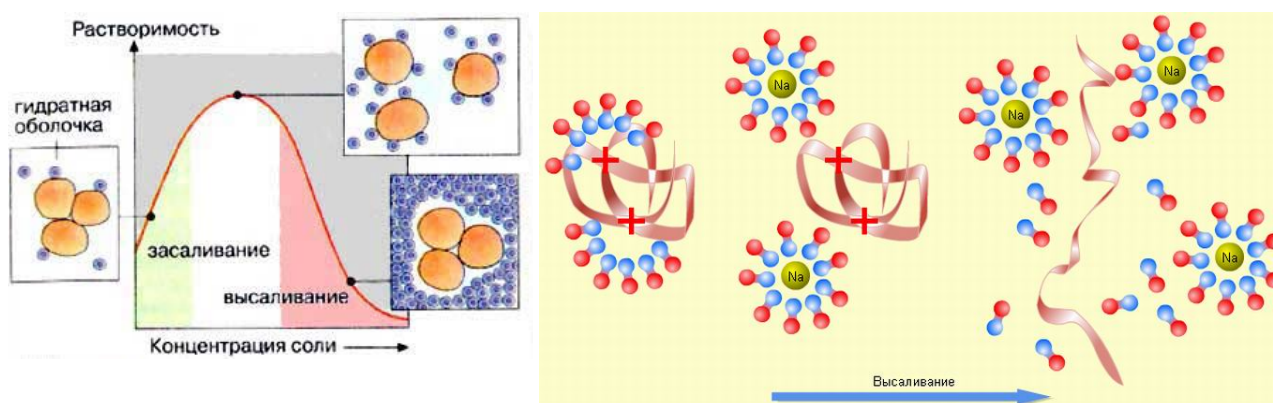


Рис. 5. Механизм высаливающего действия электролита

Высаливание обратимо и требует больших концентраций (в отличие от коагуляции) Высаливающее действие электролитов зависит от способности к гидратации. В 1889 году В. Гофмейстер показал, что высаливают в основном анионы. По силе действия он расположил их в ряд:



Ионы, стоящие в ряду левее иона хлора понижают устойчивость, правее – повышают.

Концентрация электролита, при которой наступает быстрое осаждение полимера, называется порогом высаливания ВМС.

Практически высаливание применимо для фракционного разделения смесей белков, полисахаридов, аминокислот.

Кройт предложил общую схему осаждения ВМС. Суть процесса заключается в том, что для потери устойчивости полимера, необходимо удалить водную оболочку и снять заряд с молекулы полиэлектролита. Для этого на частицу действуют спиртом (удаляется водная оболочка), а затем электролитнейтрализует заряд. Последовательность не имеет значения. Можно первоначально снять заряд частицы, а потом – дегидратировать. Эти два процесса может заменить большая концентрация электролита, обеспечивающая и снятие заряда и дегидратацию частиц. Вместо спирта можно использовать ацетон, а вместо солей – раствор кислоты

или щелочи с соответствующим значением величины рН.

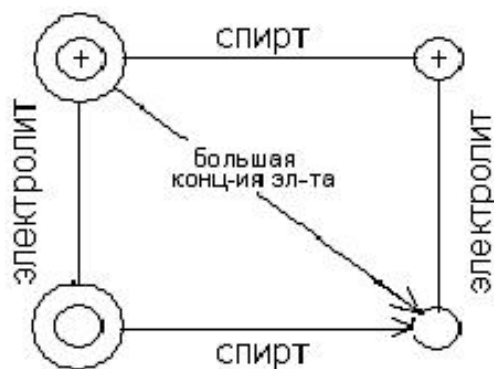


Рис. 6. Схема высаливания по Кройту

Влияние концентрации на свойства растворов ВМС

Концентрированные растворы обладают специфическими свойствами: 1 - значительной вязкостью, 2 - образованием сетчатых структур, 3 - характерна гистерезисность - это обратимое изотермическое разрушение структуры и восстановление ее после прекращения механического воздействия. Это обратимый переход золя в гель и наоборот; 4 - коацервация - это выделение новой фазы в виде мелких капелек. Возникает при повышении концентрации, понижении температуры, изменении рН, введении низкомолекулярных электролитов, 5- застудневание - процесс глубокого структурирования с захватыванием всей дисперсной среды в единую систему, т.е. макромолекулы образуют сетки, каркас, внутри которого удерживается 99% массы растворителя. На процесс застудневания влияют: концентрация, температура, форма частиц, ПАВ, действие электролитов.

Переход растворов полимеров к нетекучей эластичной форме называется студнеобразованием. Полимерные студни могут быть гомогенными (1 тип) и гетерогенными (2 тип). Реакции в студнях протекают медленно, т.к. пространственная сетка препятствует диффузии. Если продукты реакции нерастворимы, то они отлагаются слоями в виде концентрических окрашенных осадков, которые называются кольцами Лизеганга. Такие реакции называются периодическими (обуславливают камни в почках, печени).

Гетерогенные полимерные студни образуются в результате коацервации при распаде раствора несшитого полимера. Возникает двухфазная неравновесная система.

Методы получения студней

Все методы получения студней делят на две большие группы:

- 1- застудневание;
- 2- набухание сухих веществ в соответствующих жидких средах;

Механизм процесса застудневания можно представить так: удлиненные макромолекулы, сталкиваясь между собой при движении, соединяются лиофобными участками. В результате образуется рыхлая сетка, каркас. Между молекулами растворителя и ионизированными группами макромолекул образуются связи. Наблюдается возникновение внутренних структур. Такие связи непрочны. Достаточно встряхивания, чтобы разрушить структуру студня и опять получить раствор, который при стоянии опять может застыть, т.е. наблюдается тиксотропия. Процесс застудневания не совершается мгновенно, а требует времени, необходимого для перегруппировки составных частей в вязкой системе. Этот процесс называется созреванием, которое продолжается и после образования студня и выражается в приобретении им большей механической прочности.

Электролиты по разному влияют на застудневание. Действие катионов мало отличается друг от друга. Анионы так располагаются:



т.е. максимально влияет сульфат-ион, а роданид - ион уже тормозит.

Большое значение имеет рН среды. Скорость застудневания увеличивается при приближении рН к изоэлектрической точке.

Действие неэлектролитов специфично: неэлектролиты, уменьшающие растворимость, способствуют застудневанию. Форма частиц так сказывается на процессе: хорошо застудневают растворы, образованные нитевидными или лентообразными ВМС.

Общие свойства студней

1- обратимая деформация – способность обратимо изменять форму под действием приложенных напряжений;

2- текучесть – необратимая деформация – после приложения больших нагрузок, т. е. больше критического напряжения сдвига;

3 – замедленная диффузия (периодические реакции, образование колец Лизеганга);

4- синерезис – выделение жидкости из студня, старение его, разделение на две фазы. Причины синерезиса – изменение параметров системы: температуры, внешнего силового поля за счет образования дополнительных связей, изменения рН среды, действия кислорода или примесей, при механическом воздействии. Объем уменьшается, но форма сохраняется. Синерезис регулирует жизнедеятельность клеток живых организмов, объясняет старение. Его можно усилить, ускорить или замедлить. Это самопроизвольный процесс, поэтому полностью устранить нельзя.

5- термическая обратимость – характерна для гетерогенных студней. Не бывает у гомогенных студней, т.к. они термически необратимы.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

- 1.Классификация растворов полимеров.
- 2.В чем особенности растворения полимеров ?
- 3.Какие особенности строения молекул ВМС определяют? аномальные свойства растворов полимеров?
- 4.Набухание. Чем характеризуется степень и скорость набухания?
- 5.Каково влияние различных электролитов на степень набухания?
- 6.Что понимают под ограниченным и неограниченным набуханием?
- 7.По какому принципу расположены ионы в лиотропных рядах?
- 8.Как изменяются термодинамические функции при самопроизвольном растворении ВМС?

9. Охарактеризуйте типы вязкости растворов ВМС?
10. Что такое давление набухания? Уравнение Поздняка?
11. Изoeлектрическая точка желатина. Изoeлектрическое состояние белковой молекулы.
12. Что такое синерезис? Его биологическое значение.
13. Какие методы определения ИЭТ белка Вам известны?
14. Какими методами можно определять молекулярную массу полимера?

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ

Работа 1. Определение изoeлектрической точки желатина методом набухания.

Цель работы. На основе экспериментальной зависимости степени набухания от pH определить изoeлектрической точки желатина.

В изoeлектрической точке растворы полиэлектролитов показывают минимальные значения вязкости, степени набухания, растворимости и заряда.

Готовят серию буферных растворов в указанном интервале pH. В пробирки с буферным раствором объемом по 10 мл погружают прикрепленные к тонкой нитке образцы желатина, предварительно взвешенные на торсионных весах. Через час желатин высушивают фильтровальной бумагой от остатков раствора и опять взвешивают. Вычисляют степень набухания. Результаты вносят в таблицу:

объем 0,2М раствора CH_3COONa , мл	1,8	2,65	2,7	4,9	6,0	7,05	7,9
объем 0,2М раствора CH_3COOH , мл	8,2	7,35	6,3	5,1	4,0	2,95	2,1
pH смеси	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2
масса желатина до набухания, г							

масса желатина после набухания, г							
степени набухания, %							

Строят график в координатах степень набухания растворов – рН раствором. По минимуму набухания определяют ИЕТ белка.

Работа 2. Определение молекулярной массы поливинилового спирта вискозиметрическим методом.

Цель работы. На основе экспериментальной зависимости приведенной вязкости раствора от концентрации графическим методом определить среднюю молярную массу ВМВ.

Разведением исходного 0,2% раствора ПВС готовят серию растворов по 30 мл(включая исходный):0,02; 0,05; 0,1; 0,15%. С помощью вискозиметра (см. Тема 6. Структурно- механические свойства дисперсных систем) измеряют время вытекания воды и указанных растворов. Предварительно вискозиметр промывают, высушивают и термостатируют.

Рассчитывают относительную вязкость по уравнению:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau \cdot \rho}{\tau_0 \cdot \rho_0} \approx \frac{\tau}{\tau_0}$$

где τ , τ_0 - время вытекания раствора и растворителя; ρ
 раствора и растворителя; в условиях опыта разницей ρ
 пренебречь.

Рассчитывают удельную и приведенную вязкость растворов. Строят график $\eta=f(c)$. По отрезку который отсекается прямой на осе ординат, определяют $[\eta]$.

Молярную массу ВМВ рассчитывают по уравнению Штаудингера. Для растворов ПВС в воде $K=6,04 \cdot 10^{-7}$ моль/м³, $\alpha=0,67$.

ТЕСТОВЫЙ САМОКОНТРОЛЬ

1. При прохождении направленного пучка сквозь коллоидный раствор золя двуокисимарганца происходит явление:

- а) светорассеивание
- б) поглощение света
- в) интерференция света
- г) отпечаток света
- д) оптическая анизотропия

2. В лаборатории получен коллоидный раствор лекарственного вещества. С какой целью к нему прибавляют высокомолекулярное вещество?

- а) Для повышения его устойчивости
- б) Для понижения его устойчивости
- в) Для коагуляции
- г) Для усиления действия электролита-стабилизатора
- д) Для седиментации

3. Защитные числа (в мг) некоторых высокомолекулярных веществ равны: желатина – 0,1; казеината натрия – 0,5; крахмала – 35; декстрина – 20; сапонина – 40. Какое из предложенных высокомолекулярных веществ имеет наибольшее защитное действие?

- а) Желатин
- б) Казеинат натрия
- в) Крахмал
- г) Декстрин
- д) Сапонин

4. Кровь содержит как одну из составных частей эритроциты, размер частиц которых имеет порядок 10^{-6} м. К какому типу дисперсных систем (классификация по степени дисперсности) следует отнести кровь?

- а) микрогетерогенная система
- б) гомогенная система
- в) грубодисперсная система

г) коллоиднодисперсная система

д) гетерогенная система

5. Как влияет величина рН на вязкость растворов белков? (η-вязкость)

а) наименьшая вязкость растворов белков при рН(изт)

б) с увеличением рН растет вязкость до величины η(уд)

в) с увеличением рН уменьшается вязкость до величины η(относит.)

6. Как влияют лиотропные ряды анионов на процессы набухания и высаливания

а) действие противоположно

б) одинаково

в) не влияют вообще

ЭТАЛОНЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1. определить константу скорости набухания полимера, если начальная масса образца полимера равна 100г, а на момент времени 8 часов – 102г. Максимальная степень набухания составляет 0,3.

Решение.

$$\alpha = (m - m_0) / m_0 = (102 - 100) / 100 = 0,02$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_1} = \frac{1}{8} \ln \frac{0,3}{0,3 - 0,02} = 0,008 \text{ час}^{-1}$$

Задача 2. Белок плазмы крови человека (альбумин) имеет молекулярную массу 69000. Рассчитайте осмотическое давление раствора, который содержит 2 мг этого белка в 100 мл, при 25 °С. Константа равна 0,51.

Решение.

$$c = 2 \text{ мг/мл} = 2 \text{ кг/м}^3; M = 69000 \text{ г/моль} = 69 \text{ кг/моль};$$

$$\pi = \frac{cRT}{M} + b c^2 = \frac{2 \cdot 8,31 \cdot 298}{69} + 0,51 \cdot 2^2 = 73,82 \text{ Па}$$

Задача 3. Константы уравнения Штаудингера для синтетического каучука в хлороформе такие: $\alpha = 0,56$; $K = 1,85 \cdot 10^{-5}$ моль/ м³. Определить, чему равна характеристическая вязкость образца, молекулярная масса которого 300000.

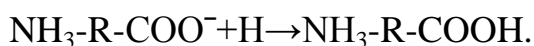
Решение.

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha = 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 3 \cdot 10^5 = 5,55 \text{ м}^3/\text{моль}$$

Задача 4. Определить знак заряда частиц глобулина ($pH_{ИЕТ} = 5,4$), который, находится в буферном растворе с $pH = 3,2$.

Решение.

Так как pH буферного раствора меньше чем $pH_{ИЕТ}$ частицы глобулина имеют позитивный заряд



ЛИТЕРАТУРА

1. Полимеры в фармации. /Под ред. А.И. Тенцовой и М.Т. Алюшина. М.: Медицина, 1985.-254 с.
2. А.М. Шур. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1981-656 с.
3. Башура Г.С., Оридорога В.А. Вспомогательные вещества и их роль в создании лекарственных форм.// Технология и стандартизация лекарств: Сб. науч. трудов. – Харьков, 1996 – С 317–411.
4. Лишвиц В.С., Зайков Г.Е. Лекарственные формы на основе биодеструктурирующихся полимеров (обзор). // Хим.- фармац. журнал. – 1991 - №1, С. 15-25.
5. Высокомолекулярные соединения в фармацевтической технологии // Метод. Разработка для студентов. Пермь 1991 – 27 с.
6. Свойства ВМС и их растворов использование в фармацевтической технологии //Учебно-методическая разработка для студентов, Пермь – 2000.