



ГБОУ ВО

**«Красноярский государственный медицинский университет
им. проф. В.Ф. Войно-Ясенецкого» Министерства здравоохранения и
социального развития Российской Федерации**

**Кафедра биологической, медицинской, фармацевтической и
токсикологической химии**

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**К.х.н., доцент
Ендржеевская –Шурыгина
Виктория Юлиановна**

Высокомолекулярные вещества и их растворы

Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС)
принципиально отличны от коллоидных систем. Растворы ВМС, или *молекулярные коллоиды* - это гомогенные термодинамически устойчивые обратимые системы.

Растворы ВМС образуются самопроизвольно при растворении ВМС в хорошо взаимодействующим с ним растворителе. Это истинно молекулярные растворы. Однако при всех различиях их объединяет с коллоидными системами такой важный признак, как размер частиц. Молекулы ВМС — макромолекулы. Как и коллоидные частицы, состоят из многих тысяч атомов.

Размер частиц определяет схожесть:

- оптических свойств;**
 - малую скорость диффузии;**
 - низкое осмотическое давление**
- у тех и других систем.**

В определенных условиях
(например, при замене растворителя)
ВМС способны образовывать не
только истинные растворы, но и
типично коллоидные системы — золи.

Особые свойства, обусловленные природой и структурой макромолекул, наблюдаются у ВМС в растворах:

- высаливание;**
- коацервация;**
- анизотропия вязкости;**

в твердом состоянии:

- набухание;**
- эластичность.**

Получение и свойства ВМС

**Классификация ВМС.
Структура, форма и
гибкость макромолекул**

К ВМС относят вещества с молекулярной массой порядка 10^4 - 10^6 и выше.

ВМС могут быть:

- природного происхождения** - белки, высшие полисахариды, пектины, натуральный каучук;
- синтетические – получают** в процессах полимеризации и поликонденсации - пластмассы, синтетические волокна.

Молекулы ВМС называют
макромолекулами.

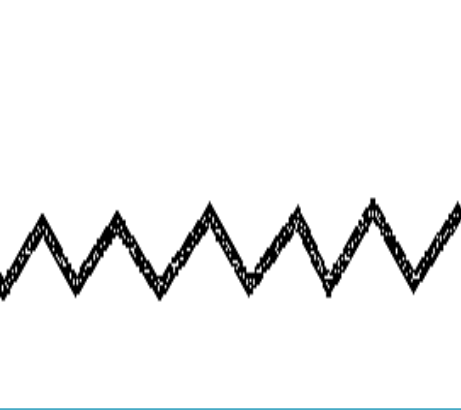
Природные ВМС (биополимеры)
характеризуются постоянным значением
молекулярной массы.

Синтетические полимеры состоят
из смеси макромолекул, различных по
длине и массе. Молекулярная масса таких
полимеров представляет собой среднее
значение M .

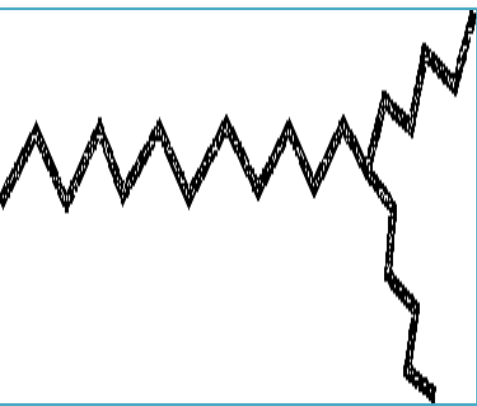
**Количественное изменение
молекулярной массы приводит
к качественному скачку —
появлению новых свойств
полимера, которых не было у
низкомолекулярного мономера:
высокой *пластичности* и
эластичности.**

Строение ВМС определяет их практически важные свойства. Различают три основных типа структуры цепей:

- линейная;**
- разветвленная;**
- пространственная.**



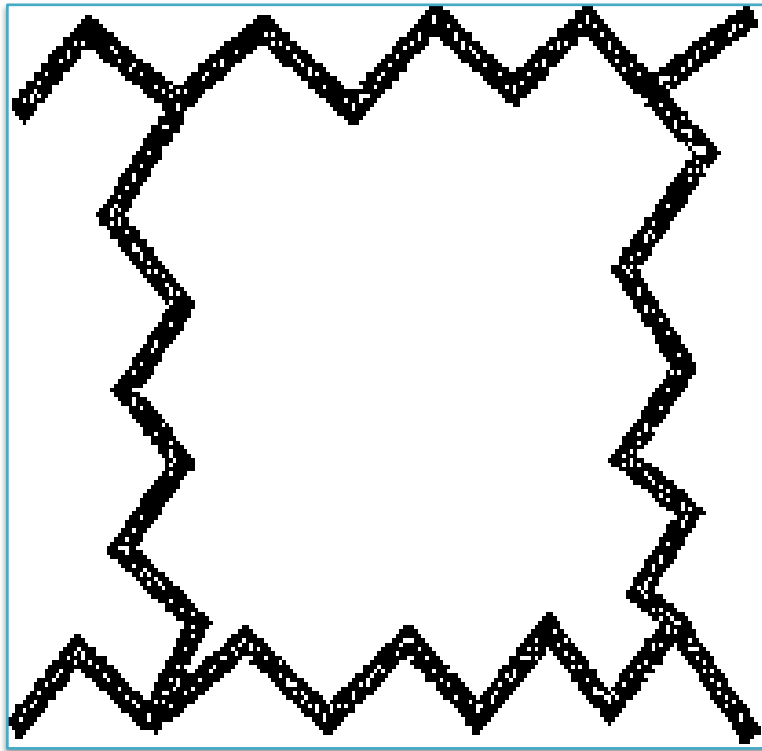
а)



б)

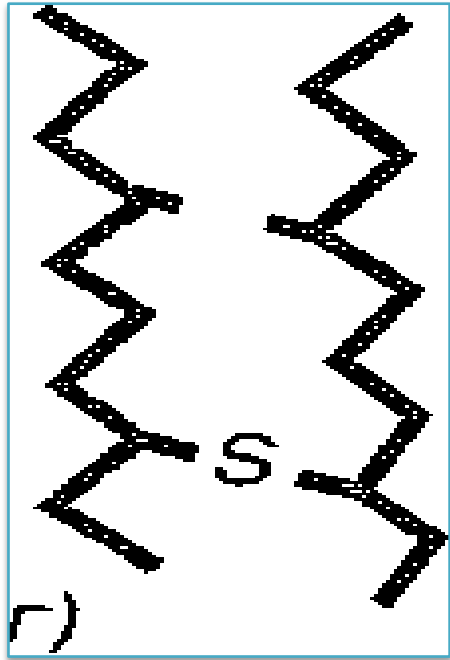
**Линейные полимеры
(натуральный каучук)
построены из длинных
цепей одномерных
элементов (а).**

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



В)

**Пространственные
полимеры
представляют собой
трехмерную сетку (в).
Сетка образуется при
соединении отрезков
цепей химическими
связями (например,
формальдегидные
смолы).**



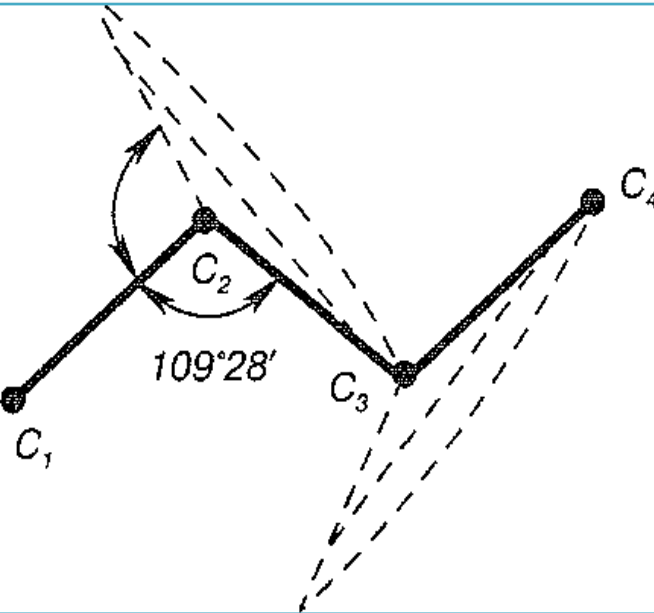
Из пространственных полимеров в особую группу выделяют полимеры со сшитой структурой. Цепи сшиты короткими мостиковыми химическими связями через атомы кислорода или серы (г). Такую структуру имеет, например, резина.

Специфические свойства полимеров обусловлены в основном двумя особенностями:

1. Существованием двух типов связей.

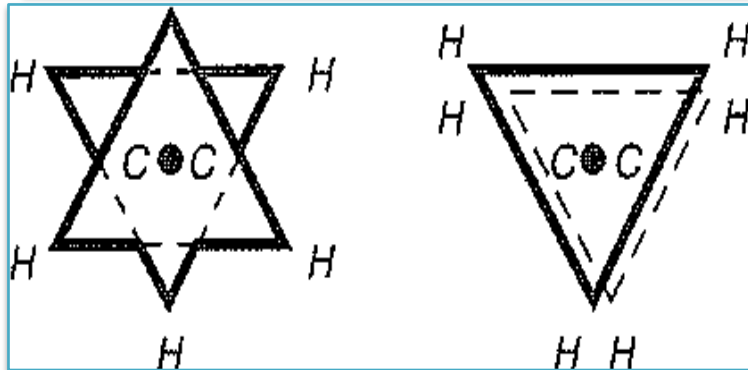
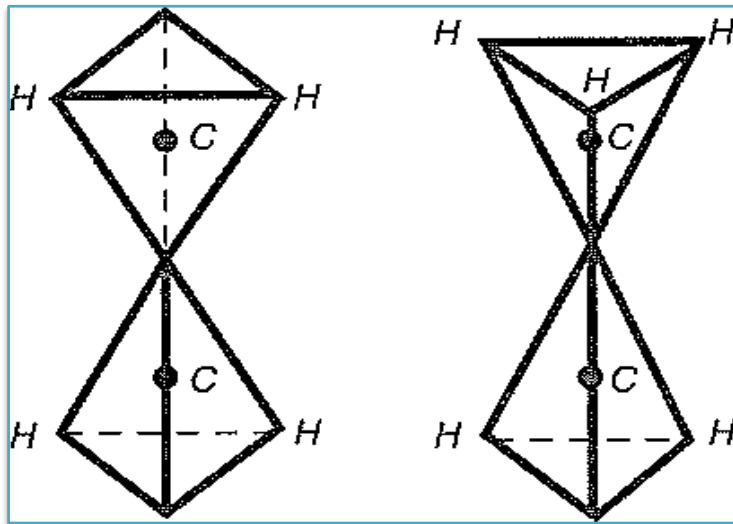
Химические связи, соединяющие атомы в цепи макромолекул (с энергией взаимодействия порядка сотен кДж/моль), и *межмолекулярное взаимодействие, обуславливающее «сцепление» отдельных макромолекул*. Межмолекулярное взаимодействие обусловлено наличием более слабых сил: **ван-дер-ваальсовых, водородных** и др.) с небольшой энергией — порядка единиц или десятков кДж/моль.

2. Гибкостью цепей, связанной с внутренним вращением звеньев.



**Вращение
звеньев
макромолекулы с
фиксированным
валентным углом**

Простейшей моделью углеродной цепочки является молекула насыщенного углеводорода. В такой цепочке атомы углерода соединены одинарной валентной связью С-С, около которой происходит вращательное движение звеньев. Величина валентного угла $109^{\circ}28'$ между тремя соседними атомами углерода, соединенными σ -связью, остается постоянной. Вся цепочка располагается не в плоскости, а в пространстве, и имеет зигзагообразную форму. За счет поворота звеньев макромолекула принимает различные *конформации* (клубки, глобулы или растянутые формы).



**Конформации — энергетически
неравноценные формы
молекул, возникающие при
простом повороте звеньев без
разрыва химической связи.**

**Поскольку конформации
энергетически не равноценны,
а вращение звеньев из-за
взаимодействия атомных
группировок может быть
ограниченным, для перехода из
одной конформации в другую
следует преодолеть
*энергетический барьер
вращения.***

**Схема
пространственного
расположения
атомов в молекуле
этана**

Полимеры с гибкими макромолекулами легко деформируются, обладают свойством *эластичности* — способностью постепенно возвращаться в исходное состояние после снятия нагрузки.

Повышение энергетического барьера приводит к увеличению жесткости макромолекул. *Наименьшим барьером вращения и наибольшей гибкостью* характеризуются цепи *неполярных незамещенных углеводов*

Вывод: гибкость цепей полимеров зависит от:

- химического строения цепи;**
 - природы заместителей и их числа;**
 - распределения по длине цепи,**
 - числа звеньев в цепи;**
 - температуры;**
 - природы растворителя;**
 - межмолекулярных**
- взаимодействий макромолекул.**

Влияние температуры: неполярные и слабополярные макромолекулы имеют достаточно высокую эластичность уже при низких температурах, в то время как в сильнополярных или имеющих крупные заместители в полимерах (полистирол) эластичность наблюдается только при достаточно высоких температурах.

Таким образом, температура существенным образом влияя на энергетические параметры ВМС, изменяет их свойства и *фазовые состояния*.

Фазовые состояния ВМС

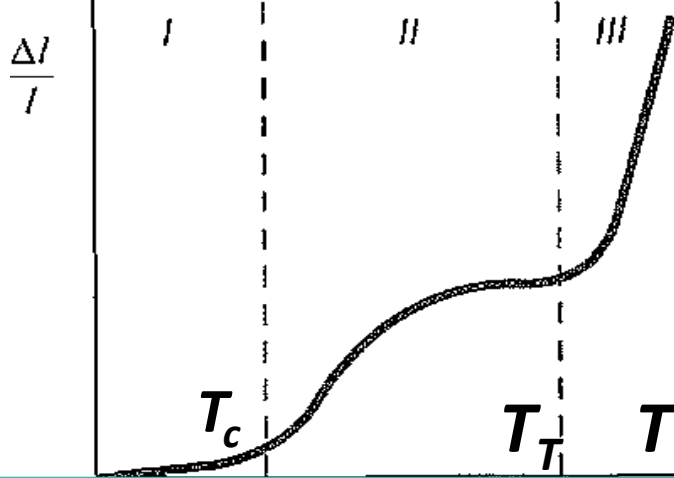
Фазовое состояние для полимера
означает определенную его структуру
и характер взаимного расположения
молекул. У полимеров отсутствует
газообразное состояние по причине
слишком больших размеров молекул,
которые не могут испаряться. **Твердые**
полимеры существуют в
кристаллическом или аморфном
состояниях.

Кристаллическое состояние
характеризуется дальним порядком в
расположении частиц, т.е. порядком, в
сотни и тысячи раз превышающим
размеры самих частиц. В
кристаллическом состоянии все
молекулы ВМС находятся в одинаковой
конформации, образуют однообразные
надмолекулярные структуры —
стержни, пластинки и т.д.

Типичным для полимеров является аморфное фазовое состояние, которое для линейного полимера в зависимости от температуры имеет три физических состояния:

- *упруго-твердое* (стеклообразное),
- *высокоэластичное* (каучукообразное),
- *пластическое* (вязкотекучее).

Взаимные переходы этих состояний сопровождаются изменением механических свойств полимера и изображаются в виде *термомеханических кривых*.



Термомеханическая кривая

Область II-цепи становятся гибкими, в них начинает проявляться микроброуновское движение, и полимер переходит в *высокоэластичное* (каучукообразное) состояние.

Температуры текучести T_t . Это переход в вязкотекучее состояние, область III. Он обусловлен *ослаблением* межмолекулярного взаимодействия цепей в результате повышения их кинетической энергии.

На рис. приведена зависимость относительной деформации $\Delta l/l$ от температуры для линейного полимера. Деформация выражена отношением приращения длины Δl образца полимера при наложении нагрузки к исходной длине l того же образца. На кривой четко различаются три области I, II, III, границами между которыми служат два характерных значения температуры: T_c — температура стеклования и T_t — температура текучести. **Область низких температур I, соответствует стеклообразному или упруготвердому состоянию полимера, который является жестким и почти не деформируется.**

Пластичность – это способность полимера к необратимой деформации.
Под действием приложенного усилия макромолекулы взаимно смещаются и после снятия нагрузки ***не возвращаются*** в исходное состояние. Полимер деформируется необратимо.

Пластическое течение – это необратимая деформацию, заключающаяся в постепенном перемещении цепей отдельными участками относительно друг друга. При **пластическим** течении нарушаются межмолекулярные связи между цепями.

Взаимодействие ВМС с растворителем. Набухание

Взаимодействие ВМС с растворителем начинается с процесса *набухания*, который либо *останавливается* на определенной стадии, либо *заканчивается растворением* полимера.

Набухание.

Набухание — самопроизвольный процесс поглощения полимером растворителя, сопровождаемый увеличением его объема и массы.

При контакте полимера с растворителем начинается взаимная диффузия молекул растворителя в полимер, а макромолекул полимера—в растворитель. Скорость диффузии в одном и другом направлениях будет различаться в той же пропорции, что и *размеры*, а также *подвижности* диффундирующих частиц.

Причина набухания - резкое различие в подвижностях молекул растворителя и макромолекул ВМС

Количественной мерой набухания является степень набухания **a**, которая может иметь объемное и массовое выражение. Последнее дает более точный результат:

$$a = (V - V_0)/V_0$$

$$a = (m - m_0)/m_0$$

где V_0 и V , m_0 и m - соответственно объемы и массы исходного и набухшего образца полимера.

Более точно *a* определяется по ее массовому выражению, так как при этом результаты измерений не зависят от явления *контракции*.

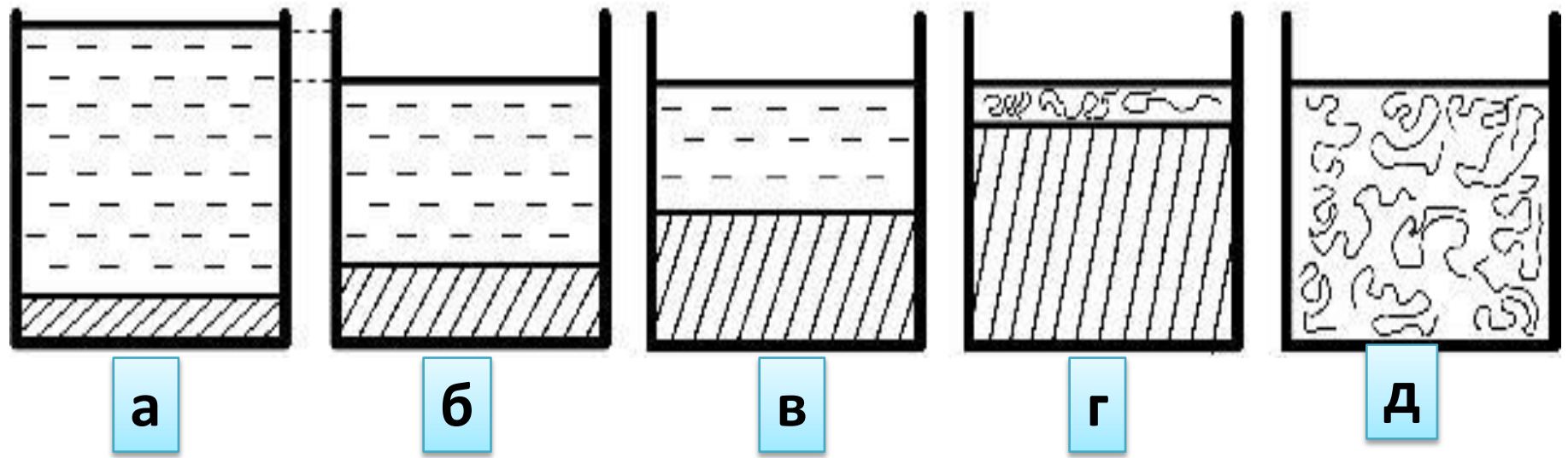
Явление *контракции* — объем системы меньше, чем сумма объемов отдельно взятых компонентов (в данном случае — ВМС и растворителя).

В основе явления контракции лежит образование ориентированных слоев растворителя (сольватных слоев) на поверхности молекул ВМС. Плотность вещества в сольватных слоях в связи с упорядоченностью выше, чем в объемной жидкости, то и занимаемый ею объем в сольватных слоях значительно меньше, чем в свободном виде. Явление контракции заметно проявляется при набухании полярных ВМС в полярных растворителях, где сольватные слои достигают размеров в несколько десятков нанометров.

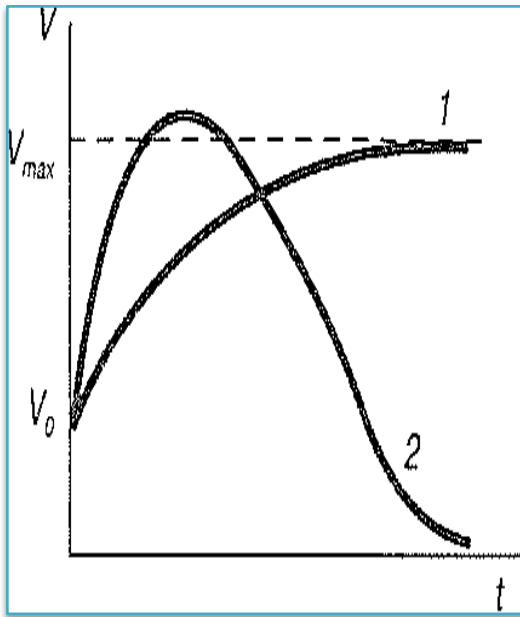
Степень набухания зависит от **природы полимера**, т. е. от **жесткости его цепей**, обусловленной:

- 1) межмолекулярными взаимодействиями между элементами цепи;
- 2) лиофильности его макромолекул (сродства к растворителю).

В зависимости от **жесткости его цепей** и **температуры** набухание может быть **ограниченным или неограниченным**



Стадии набухания: а — система белок + вода до набухания; б — первая стадия набухания, наблюдается КОНТРАКЦИЯ; в — вторая стадия набухания, наблюдается увеличение объема белка; г — вторая стадия набухания с частичным растворением белка; д — образовался раствор белка



Набухание может быть ограниченным или неограниченным. При ограниченном набухании (кривая 1), объем набухшего полимера (V) достигает предельного значения, после чего набухание не зависит от времени. В результате ограниченного набухания полимер переходит в состояние студня — структурированной дисперсной системы.

Кинетическая кривая при неограниченном набухании содержит максимум (кривая 2), после которого объем набухшего полимера падает до нуля в результате постепенного *растворения* полимера

Кинетические кривые набухания:
1 — ограниченное набухание,
2 — неограниченное набухание

Набухание нельзя считать чисто физическим явлением, при котором молекулы растворителя механически проникают между гибкими цепями полимера. Процесс набухания зависит от многих факторов: 1) природы ВМС и растворителя;
2) температуры; 3) давления паров растворителя;
3) добавок электролитов; 4) значение pH среды.
При *набухании* значительную роль играет *процесс сольватации* макромолекулярных цепей. Наличие сольватационного механизма подтверждается выделением *теплоты набухания и явлением* *контракции*. Набухание, как и сольватация, специфичны, так как полимер набухает в растворителе, соответствующем его природе.

Процесс набухания в большинстве случаев включает две стадии.

Поскольку он протекает самопроизвольно, то на обеих стадиях должен сопровождаться уменьшением свободной энергии Гиббса системы

$$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$$

1. На первой стадии происходит выделение
теплоты набухания ($\Delta H < 0$), наблюдается
контракция системы, однако **а**
увеличивается незначительно. Это
свидетельствует о преимущественном
процессе сольватации при практически
неизменной энтропии системы ($\Delta S \approx 0$).
Величина теплоты набухания может
характеризовать степень взаимодействия
растворителя и полимера, она тем выше,
чем больше полярность ВМС и
растворителя.

Примечание: Вода, образующая гидратные оболочки, называется **"связанной"**. Она обладает ***такими же химическими свойствами***, как и обычная, но вследствие своей **структурированности** ***отличается физическими свойствами***: меньшей упругостью пара, худшей растворяющей способностью, **повышенной плотностью (до 1.2–1.4г/мл)**, **пониженной температурой замерзания (до –20 °C)** и т. д. Чем больше гидрофильность макромолекулы белка, тем большее количество воды он связывает. Например, в студне желатина масса связанной воды в 2 раза больше массы сухого белка.

В жизни животных и растительных организмов связанная вода играет важную роль, так как ее присутствие обеспечивает морозоустойчивость, поддерживает запасы воды, определяет морфологические структуры тканей и клеток. В человеческом организме доля связанной воды составляет 70% у младенцев, снижаясь к старости до 40%. Высокое содержание связанной воды в тканях и протоплазме, представляющих собой сложнейшие системы, образованные биополимерами, обуславливает высокую эластичность и проницаемость этих систем — свойств, необходимых для активного процесса обмена веществ, роста и развития организмов. Уменьшение количества связанной воды вызывает снижение этих свойств, а как следствие — дряблость мышц и кожи, появление морщин, уменьшение сопротивляемости к низким температурам и, что самое главное, замедление и ухудшение качества обменных процессов.

**2. Вторая стадия идет практически без
выделения теплоты ($\Delta H \approx 0$), но с
существенным увеличением
энтропии ($\Delta S > 0$). Наблюдается
значительное разрыхление сетки за счет
возрастания подвижности цепей
полимера, *a* достигает больших значений.
На второй стадии начинается также
частичное освобождение отдельных
молекул, что в еще большей мере
увеличивает энтропию системы.**

Набухание играет большую роль в жизнедеятельности организмов. При набухании соединительных тканей почки из растворов шлаков выделяется излишек воды, который затем возвращается в кровь.

Определение типа набухания является одним из важных факторов при выборе сферы медицинского применения ВМС. Например, синтетические полимеры, составляющие контактные линзы, должны ограничено (с определенной величиной *a*) набухать во влажной среде глаз для придания материалу определенных оптических свойств.

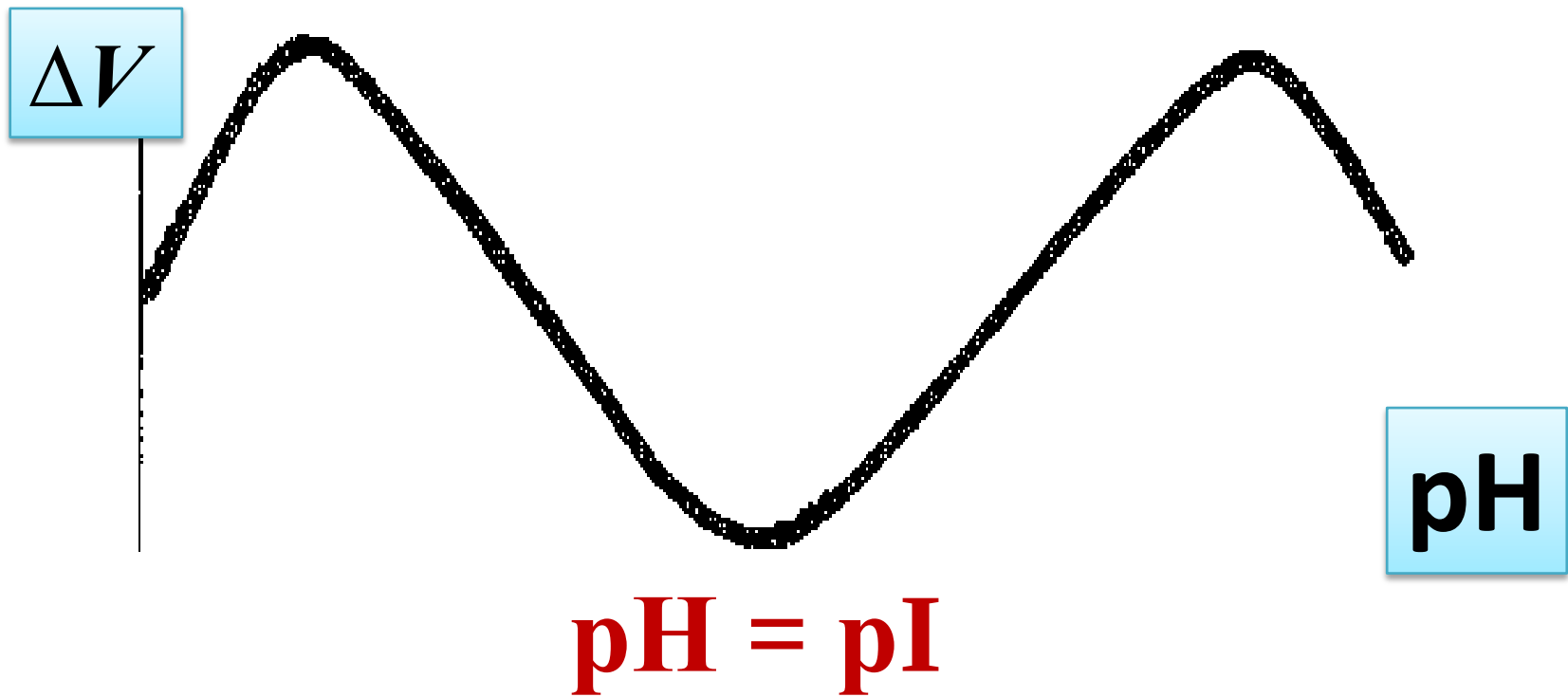
ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ НАБУХАНИЕ

Степень и скорость набухания полимеров зависит от ряда факторов:

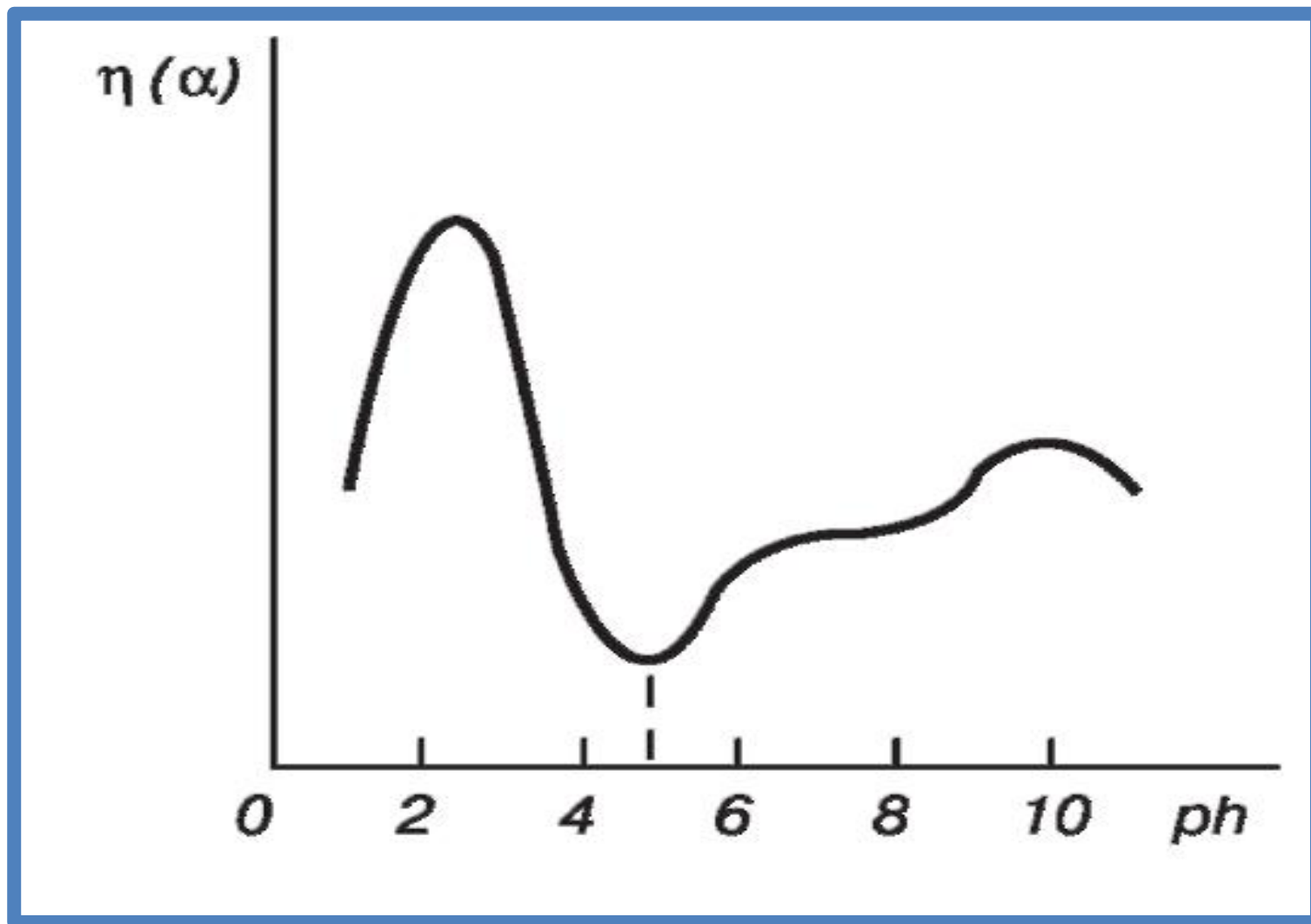
- температуры,**
- давления,**
- присутствия веществ, в особенности электролитов,**
- величины pH среды,**
- степени измельчённости полимера,**
- «возраста» полимера.**

Влияние pH среды на набухание хорошо изучено для белков и целлюлозы: **минимум набухания лежит в области изоэлектрической точки** (например для желатина при $\text{pH}=4,7$), по ту и другую сторону от которой степень набухания возрастает и, достигнув максимумов, вновь начинает уменьшаться.

Такое влияние pH на набухание связано с тем, что в изоэлектрической точке заряд макромолекул белков минимален, а вместе с этим минимальна и степень гидратации белковых ионов.



**Влияние pH раствора на
набухание белков**



Зависимость вязкости раствора и набухания желатина от pH среды

Влияние электролитов также хорошо изучено для белков и целлюлозы. На процесс набухания оказывают влияние, главным образом, анионы, причем влияние последних своеобразно. **Одни из них усиливают набухание, другие ослабляют.** Это дало возможность все анионы расположить в закономерный ряд, получивший название **лиотропного ряда набухания**, или ряда Гофмейстера (по имени ученого, впервые открывшего это явление в 1891 г.):

Роданид > иодид > бромид > **нитрат** > хлорат

(← усиливает набухание)

Хлорид > ацетат > цитрат > тартрат > сульфат

(подавляет набухание →)

Ионы, начиная с NO_3^-
адсорбируются на
молекулы ВМС, привнося
собственную гидратную
оболочку, что способствует
процессу набухания

Роданид > иодид > бромид > **нитрат** > хлорат

(← усиливает набухание)

В первом ряду все анионы *усиливают набухание* в нисходящем порядке, т. е. *максимальное усиление* дают роданид CNS^- и иодид I^- , а *наименьшее* - хлорат ClO_3 .

(для желатина вплоть до перехода набухания в полное растворение даже при комнатной температуре)

Во втором ряду первый анион - хлорид Cl^- занимает переходное положение, а последующие анионы не только не усиливают набухания, а наоборот, все более тормозят этот процесс, причем **максимальное в этом смысле влияние оказывает сульфат - ион SO_4^{2-} .**

Хлорид > ацетат > цитрат > тартрат > сульфат
(подавляет набухание →)

Такое действие анионов на набухание в полной мере проявляется только тогда, когда растворы электролитов достаточно концентрированы, а среда является нейтральной или слабощелочной. В кислой среде все анионы уменьшают набухание.

Набухание играет большую роль в жизнедеятельности организмов. При набухании соединительных тканей почки из растворов шлаков выделяется излишек воды, который затем возвращается в кровь.

Болевой синдром

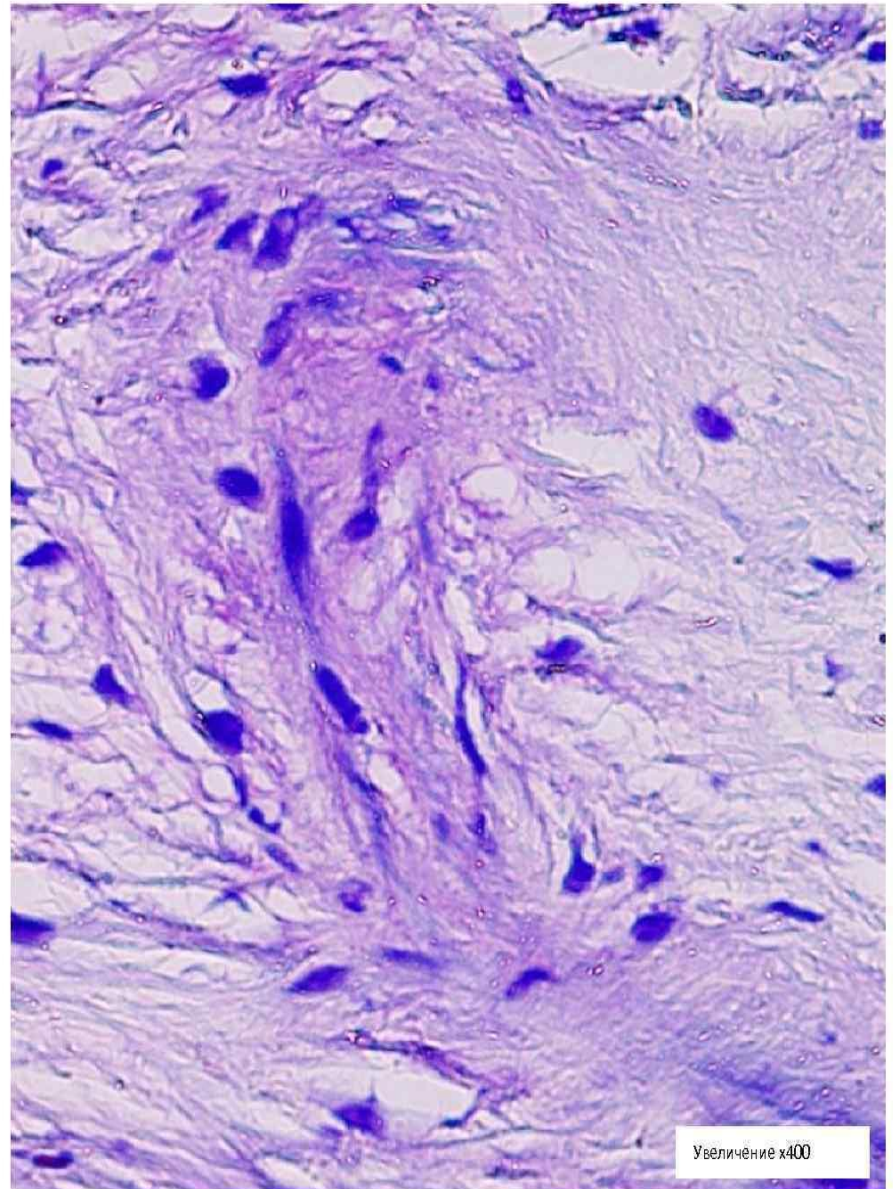
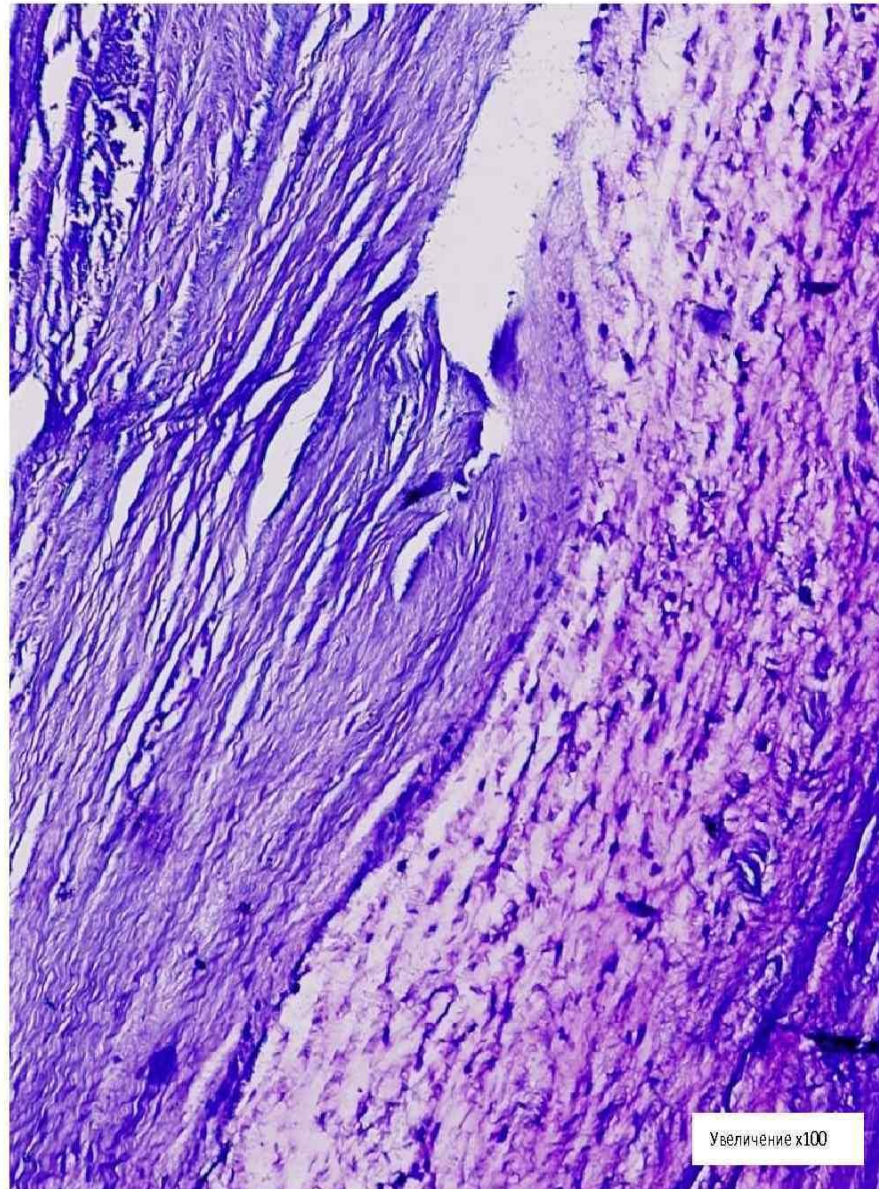
- **Гломерулонефрит**

(паренхиматозное заболевание почек – воспалительное набухание ткани почек, постепенное растяжение почечной капсулы)

- боль неинтенсивная, тупая, ноющая
- постоянная, продолжительная



Микропрепарат №195. Мукоидное набухание клапана сердца при ревматизме. Окраска толуидиновым синим. Препарат описать



Определение типа набухания является одним из важных факторов при выборе сферы медицинского применения ВМС. Например, синтетические полимеры, составляющие контактные линзы, должны ограничено (с определенной величиной *a*) набухать во влажной среде глаз для придания материалу определенных оптических свойств.

Контактные линзы с рисунком



Давление набухания

Существенное увеличение объема полимера за счет проникновения растворителя приводит к возникновению в нем **осмотического давления, практически равного давлению набухания**, достигающего иногда сотен мегапаскалей. Это давление легко обнаруживается, когда какое-либо препятствие мешает увеличению объема образца. Так, известны случаи, когда стальные корпуса судов разрывались при набухании заполняющих трюмы продуктов (зерно, мука, бобовые).

**Давление набухания можно
вычислить по эмпирическому
уравнению Позняка:**

$$\pi = Kc^n$$

**где K и n — константы, зависящие от
природы высокомолекулярного
вещества и растворителя; c —
концентрация сухого ВМС в
набухающем студне.**

$$\ln \pi = \ln k + n \ln c$$

Логарифмическая форма уравнения Позняка позволяет найти константы k и n графическим путем.

В координатах $\ln \pi = f(\ln c)$ зависимость имеет вид прямой. При известных константах и заданной концентрации c рассчитывается π .

**С ростом внешнего давления
степень набухания всегда
повышается, что вытекает из
принципа Ле-Шателье, если
учитывать, что суммарный объем
системы из растворителя и
растворяемого вещества при
набухании уменьшается.**

Свойства растворов ВМС

Высокомолекулярные вещества могут образовывать как истинные, так и коллоидные растворы (дисперсии). Характер раствора зависит от *сродства ВМС к растворителю*. В растворителях, *полярность которых соответствует полярности ВМС, происходит истинное растворение с образованием молекулярных растворов* (например, агар-агар и желатин в воде или каучук в неполярном растворителе). При несоответствии полярности растворителя и ВМС образуются золи или дисперсии.

Высаливание - это осаждение белков при введении в раствор больших количеств *нейтральных* электролитов — солей.

Высаливающее действие солей заключается в **связывании** молекул воды в гидратные оболочки ионов, образующихся при диссоциации солей.

При высаливании как бы "удаляются" молекул воды, необходимой для растворения белка, его эффективная концентрация становится больше растворимости и белок осаждается из раствора в виде хлопьев, волокон или рыхлых осадков. Этот процесс, хотя он и называется часто в медицинской литературе коагуляцией белков, только внешне напоминает коагуляцию коллоидных систем

Различия между высаливанием белков и коагуляцией золей

Высаливание белков

- большое количество электролита
- не подчиняется правилу Шульце—Гарди
- причина — конкуренция за "свободную воду" между ионами добавляемого электролита и макромолекулами
- обратимо

Коагуляция золей

- небольшое количество электролита
- подчиняется правилу Шульце—Гарди
- причина — сжатие ДЭС, адсорбция ионов, уменьшение ζ -потенциала
- чаще всего необратима

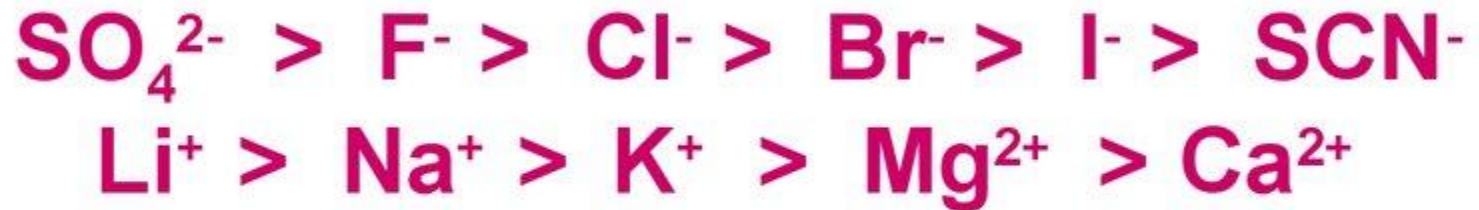
5. Добавление электролитов
(действует прямой лиотропный ряд)



Ионы, стоящие в начале ряда, ускоряют застуднение;
Ионы, стоящие в конце ряда, замедляют его.

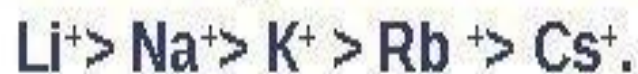
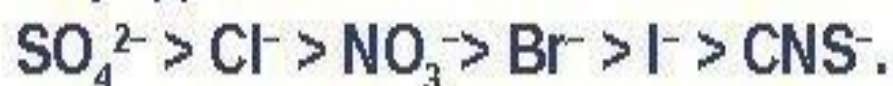
Высаливание

По влиянию на процесс высаливания анионы и катионы располагаются в лиотропные ряды:



Высаливание белков проводят в мягких условиях при пониженных температурах, без нарушения нативной природы белка, чтобы не вызвать его денатурацию.

Максимальный высаливающий эффект вызывают первые члены лиотропных рядов:



Последние члены лиотропного ряда анионов препятствуют высаливанию, поскольку адсорбируются на молекулы ВМС, принося собственную гидратную оболочку!

***Порогом высаливания* ВМС**
называют концентрацию
электролита, при которой
наступает быстрое осаждение
полимера. Величина порога
высаливания измеряется в молях
на литр, а не в миллимолях (как
при коагуляции)

Старение

Одним из характерных свойств растворов ВМС является их *старение*, которое проявляется в постепенном самопроизвольном изменении **вязкости** растворов при стоянии. Старение вызывается **действием** на цепи полимеров **кислорода и примесей**. В результате макромолекулы или их агрегации разрушаются

Коацервация

В концентрированных растворах ВМС, особенно в растворах белков, могут возникать ассоциаты из молекул, которые затем становятся зародышами новой фазы.

Коацервацией называется выделение новообразовавшейся фазы в виде мельчайших капель. В результате слияния отдельных мелких капелек может произойти расслоение на *коацерват* — концентрированный раствор полимера и разбавленный истинный раствор.

*Интересно, что
представления о коацерватах,
как о зародышах простейших
форм жизни в мировом океане,
легло в основу теории А.И.
Опарина (1922) о
происхождении жизни на
Земле.*

Практическая важность коацервации возросла в связи с развитием технологии **микрокапсулирования. В ряде методов микрокапсулирования оболочка микрокапсул образуется из адсорбированных капелек коацервата полимера, которые сливаются в сплошную пленку и специальной обработкой переводятся в твердое состояние.**

Вязкость растворов ВМС

Вязкость (внутреннее трение) — одно из явлений переноса, свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой.

В результате работа, затрачиваемая на это перемещение, рассеивается в виде тепла.



Рис. 13.5. Определение коэффициента вязкости η . Сила сдвига между двумя элементами равна $\eta(dv/dx) \cdot S$, что определяет, таким образом, величину η

Единицей вязкости служит ньютон-секунда на квадратный метр ($\text{Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$) или паскаль-секунда ($\text{Па} \cdot \text{с}$); раньше за единицу вязкости принимали пуаз: $1 \text{ пуаз} = 0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Растворы ВМС отличаются от истинных и коллоидных растворов очень **высокой вязкостью.**

Большая вязкость растворов ВМС обусловлена высокой

гидрофильностью, сильной

взаимосвязью макромолекул с

молекулами растворителя

Причины высокой вязкости ВМС:

1) Силы сцепления гидрофильных макромолекул ВМВ (белков или полисахаридов) с молекулами растворителя.

Чем лучше полимер растворяется в растворителе, тем более сольватированы его молекулы, что приводит к увеличению сил сцепления и повышению вязкости.

2) Образование ассоциатов при взаимодействии макромолекул между собой.

Чем выше концентрация раствора, тем больше макромолекул взаимодействуют между собой, образуя различные структуры, что приводит к увеличению вязкости.

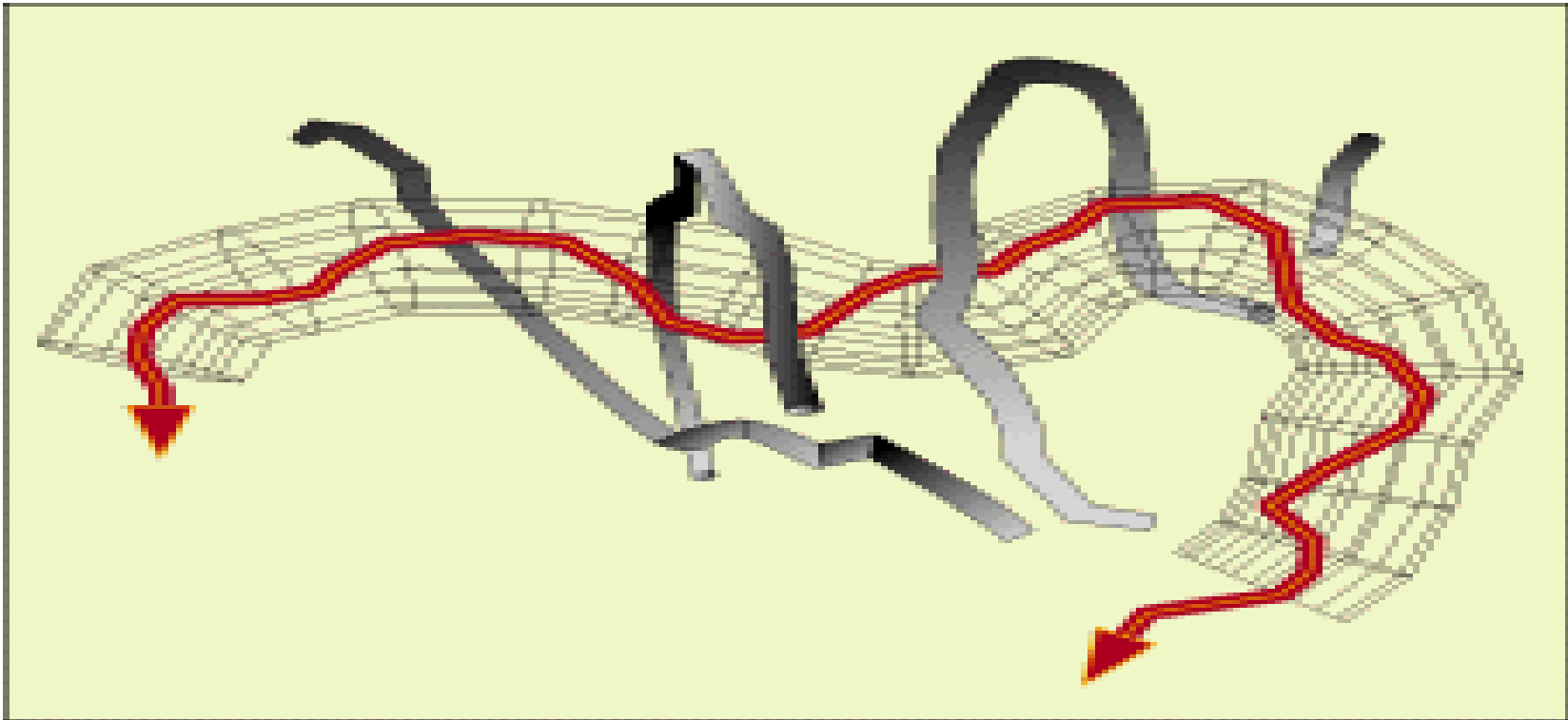
Увеличение внешнего давления влияет на разрушение структур с высвобождением растворителя с последующем уменьшением вязкости.

3) На аномально-высокую вязкость оказывает влияние форма и гибкость макромолекул полимера.

Линейные частицы, расположенные поперек потока, оказывают большее сопротивление течению жидкости, чем сферические, поэтому вязкость раствора ВМС с линейными частицами выше.

**4) Различная скорость перемещения
жидкости.**

**Это создает *дополнительную*
*вязкость –гидродинамическую.***



Влияние на вязкость формы молекул:

Линейные частицы расположенные **поперек потока**, оказывают наибольшее сопротивление течению жидкости.

При **увеличение** внешнего P эти частички **ориентируются вдоль потока**, и вязкость уменьшается.

**Вязкость связана с молекулярной
массой растворенного полимера.**

**Поэтому измерение вязкости
часто используют для
определения средней
молекулярной массы ВМС.**

**Приборы для измерения
вязкости называются
вискозиметрами.**

Относитель-
ная вязкость

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0}$$

Отношение вязкости раствора
ВМС к вязкости растворителя

Удельная
вязкость

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}$$

Показывает, насколько увеличилась вязкость раствора ВМС по сравнению с вязкостью растворителя

Приведенная
вязкость

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c}$$

Отношение удельной вязкости
к концентрации раствора ВМС

Характерис-
тическая
вязкость

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{c}$$

Определяется по графику зави-
симости $\eta_{\text{пр}}-c$ экстраполяцией
на $c = 0$

Уравнение
Марка–
Хаувинка

$$[\eta] = k\bar{M}^\alpha$$
$$\lg[\eta] = \lg k + \alpha \lg \bar{M},$$
$$\lg \bar{M} = (\lg[\eta] - \lg k)/\alpha,$$

где $\bar{M}$ — средняя молекулярная масса ВМС;
 k — коэффициент постоянный для растворов ВМС одного гомологического ряда в данном растворителе; α — коэффициент, характеризующий гибкость цепей макромолекул в растворе и их форму в зависимости от конформации

Устанавливает связь между характеристической вязкостью и молекулярной массой ВМС

для расчета вязкости систем разбавленных растворов ВМС, в которых макромолекулы не взаимодействуют друг с другом применяют **уравнение Штаудингера**

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = K \cdot M \cdot C$$

$\eta_{уд}$ - удельная вязкость р-ра
 η , η_0 - вязкость р-ра и р-ля.
 K - const, зависящая от природы полимера;
 M - молекулярная масса полимера;
 C - концентрация р-ра.

Уравнение применимо для жестких палочкообразных макромолекул. Для гибких глобулярных молекул применяется **уравнение Марка-Хувинка**:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}$$

α - степень свертывания и гибкость цепи

Определение молекулярной массы биомолекул:

На основании характеристической вязкости $[\eta]$ определяется молекулярная масса полимера:

$$M = [\eta] / K.$$

Уравнение Штаудингера применимо для **жестких палочкообразных** макромолекул.

Для **гибких глобулярных** молекул применяется уравнение Марка - Куна - Хаувинка:

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

Где α выражает степень свертывания и гибкость цепи.

Малые значения $[\eta]$ свидетельствуют о **глобулярной структуре** группы белков, форма молекул которых незначительно отличается от сферической.

Поэтому определение молекулярной массы таких белков по непосредственному измерению вязкости в чистом растворителе **невозможно**.

Вязкость белков различной структуры измеряется в растворах **денатурирующих агентов** (гуанидингидрохлорида, мочевины).

Денатурацией называется
разрушение природной (нативной)
конформации макромолекулы белка
под внешним воздействием

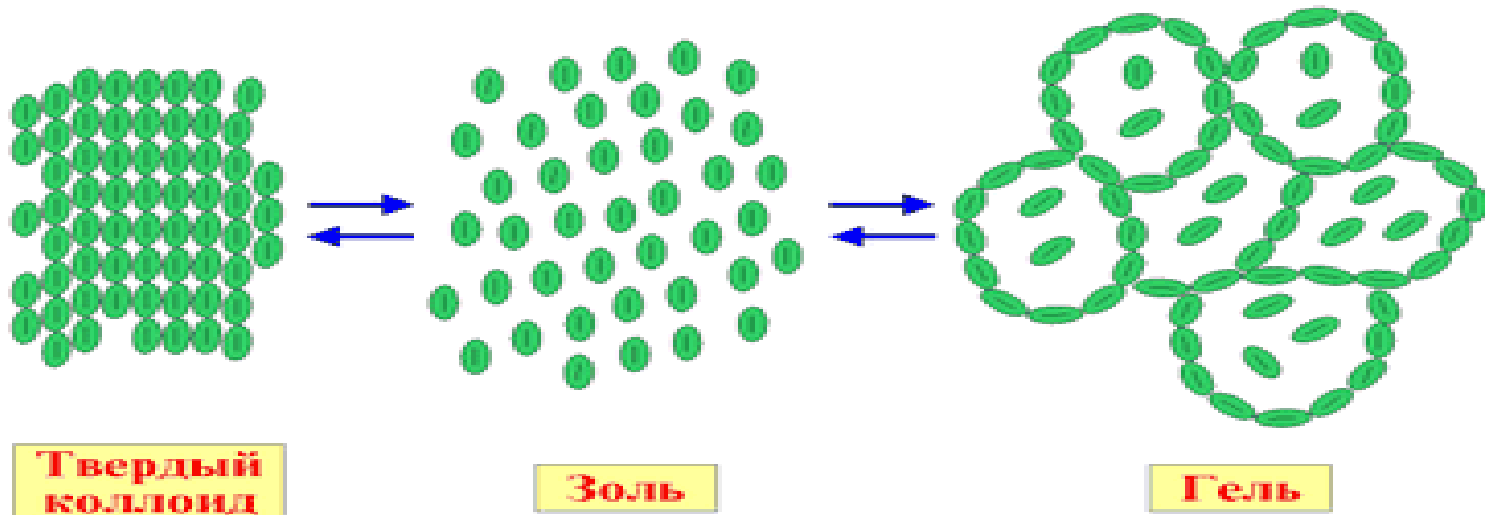
Влияние pH на вязкость

- **Наименьшей вязкостью** растворы белков обладают в области ИЭТ, поскольку в этой точке макромолекулы свернуты в наиболее плотные клубки, оказывающие наименьшее сопротивление течению жидкости.
- С увеличением или уменьшением pH вязкость растворов белков возрастает в связи с изменением структуры макромолекул.

Свойства гелей и студней

- Гели , студни - нетекучие структурированные системы, образующиеся в результате межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами полимеров или коллоидными частицами. Ячейки пространственных сеток гелей и студней заполнены растворителем.

СТРОЕНИЕ ГЕЛЯ И ЗОЛЯ



Гели: естественного и искусственного
происхождения, органические и
неорганические.

Естественные - цитоплазма живых
клеток, *кожа, хрусталик глаза и т.д.*

Искусственные гели, студни - желатин,
агар-агар, каучук.

Гели кремневой кислоты в природных
условиях образуют минералы: **агаты,**
халцедон, опал.

- Студни и студнеобразование играют важную роль в развитии животных и растительных организмов.

- Живые организмы состоят из студней различной степени оводнения.
- Тело медузы представляет собой *живой студень* с огромным количеством воды (до 98%).
- **Роговая ткань** содержит очень мало воды (до десятых долей процента).

Кости имеют некоторую упругость и эластичность, так как содержат студнеобразное соединение — оссеин
(Органическое вещество костей и хрящей. Главная органическая составная часть костной ткани. [От лат. os, ossis — кость]).

В детском возрасте кости и соединительные ткани очень эластичны, поскольку состоят из большого количества гелеобразных композиций.

- С возрастом кости становятся **более хрупкими** в результате накопления в них минеральных веществ.
- В хлебопечении, сыроварении, кондитерском производстве студнеобразование является одной из стадий **технологического** процесса, так как многие продукты представляют **собой студни** (**хлеб, сыр, творог, джемы, кисели и т.д.**)

Причина застудневания:

- **Возникновение связей между молекулами ВМС - образуются ассоциаты.**

Если они существуют длительное время, то они приобретают некоторые свойства, характерные для твердых тел.

Причина застудневания:

- Связи между макромолекулами в растворе возникают в результате различных взаимодействий (гидрофобные, водородные, ионные и ковалентные связи).
- Это зависит от природы вещества и условий, в которых протекает *застудневание*.

Факторы, влияющие на застуднение:

- **1. размер макромолекул**
- **2. форма макромолекул**
- **3. природа макромолекул**
- **4. концентрация дисперсной фазы,**
- **5. температура**
- **6. время**
- **7. наличие электролитов**
- **8. pH раствора.**

Зависимость застудневания от формы макромолекулы:

Гели образуются из зольей, частицы которых обладают резко выраженной анизодиаметричной формой- **удлиненной палочкообразной, игольчатой или листочкообразной.**

Влияние концентрации на гелеобразование:

- Чем концентрированнее растворы, тем более вероятны взаимодействия между активными центрами частичек. Однако сама **концентрация гелеобразования** зависит от *природы вещества*.
- Например, раствор **агара** застудневает при комнатной температуре уже при **0,2 %-ной** концентрации, а для **желатина** при этой температуре нужна концентрация **2%**.

Действие низкомолекулярных электролитов

Ионы, увеличивающие набухание, замедляют **застудневание** или делают его вообще **невозможным**.

Наоборот, ионы, уменьшающие объем **набухшего студня**, способствуют застудневанию.

На набухание и **застудневание** большее влияние **оказывают анионы**.

Температура:

- *Повышение температуры* обычно затрудняет застуднение растворов полимеров
- Например, **глютин** при комнатной температуре образует **студень** в **5%-м растворе**, а при 0°C застудневает с концентрацией 0,25%.

**Нагревание усиливает
тепловое движение
макромолекул или
коллоидных частичек и
ослабляет связи между
ними.**

- Образование **сетчатых структур из частичек дисперсной фазы** происходит тем легче, чем меньше скорость их движения, **чем ниже температура.**

**Для каждой дисперсной
среды существует
определенная температура,
выше которой геле- и
студнеобразование
невозможно.**

- **Студнеобразование** растворов полимеров происходит ***не мгновенно***, а в течение определенного времени.

Многие студни и гели под влиянием механических воздействий способны **разжижаться**, переходить в золи или растворы полимеров, а затем при **хранении** снова застудневать.

Тиксотропия – способность
структурированных систем разжижаться
при механическом воздействии и
самопроизвольно восстанавливать свои
свойства в состоянии покоя

**В живых системах
тиксотропия
наблюдается,
например, при сотрясении
мозга и последующем
восстановлении его
исходных структур.**



- При хранении гелей и студней в системах происходят изменения, связанные с агрегацией частичек, повышением твердости, потерей **эластичности** и т.д. Эти изменения свойств гелей и студней связывают **со старением систем**. При старении гелей и студней некоторые процессы протекают необратимо.

В структурированных системах *старение* проявляется в том, что после образования коагуляционных структурированных систем с течением времени наблюдается уменьшение их объема с сохранением формы, а *растворитель или дисперсионная среда выдавливаются из уплотнившегося студня или геля, сначала в виде отдельных капель на их поверхности, которые затем сливаются вместе, образуя сплошную жидкую фазу.* Это явление называется *синерезисом*

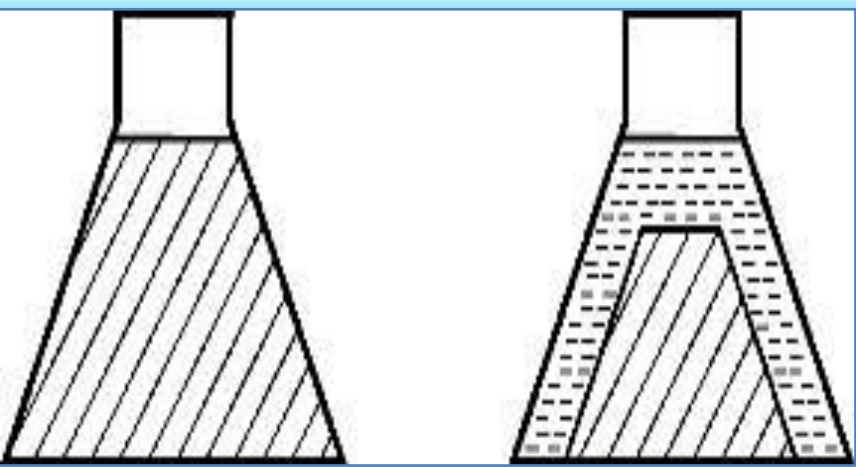
Синерезис наступает вследствие усовершенствования, постепенного упрочнения и сжатия внутренних структур. В студнях этот процесс сводится к **установлению большего числа связей между макромолекулами, а в гелях — за счет увеличения числа контактов между частицами при перегруппировке их.** В гелях процесс синерезиса необратим, так как приводит к образованию конденсационно-кристаллизационных структур, у студней, наоборот, синерезис обратим. Иногда достаточно простого нагревания, чтобы студень после синерезиса вернулся в исходное состояние.

Скорость синерезиса **увеличивается** при **незначительном повышении температуры и концентрации**. У белковых студней синерезис **ускоряется при $pH = pI$** и при добавлении **электролитов**, способствующих **застудневанию**.

Явление синерезиса в быту и в технологии многих материалов чаще всего нежелательны.

Примером этого могут быть очерствение хлеба, сыра, отмокание кондитерских изделий и т. д.

Для растительных и животных организмов синерезис также является отрицательным фактором



Синерезис СТУДНЯ

Синерезис - необратимый процесс старения геля, сопровождаемый упорядочением структуры с сохранением первоначальной формы, сжатием сетки и выделением из нее растворителя.

Синерезис



Самопроизвольное уменьшение объема геля, сопровождающееся отделением жидкости.

Биологический синерезис сопровождается свертываемостью крови.

Синерезис определяет сроки годности пищевых, медицинских и косметических гелей.

Гемофилия – заболевание несвертываемости крови.



Синерезис

- Самопроизвольное уменьшение объема геля, сопровождающееся отделением жидкости
- Биологический синерезис сопровождается свертываемостью крови
- Синерезис определяет сроки годности пищевых, медицинских и косметических гелей



Примеры синерезиса



скисание молока



дозревание сыра



отмокание
мармелада



черствение хлеба

Тиксотропия. Синерезис

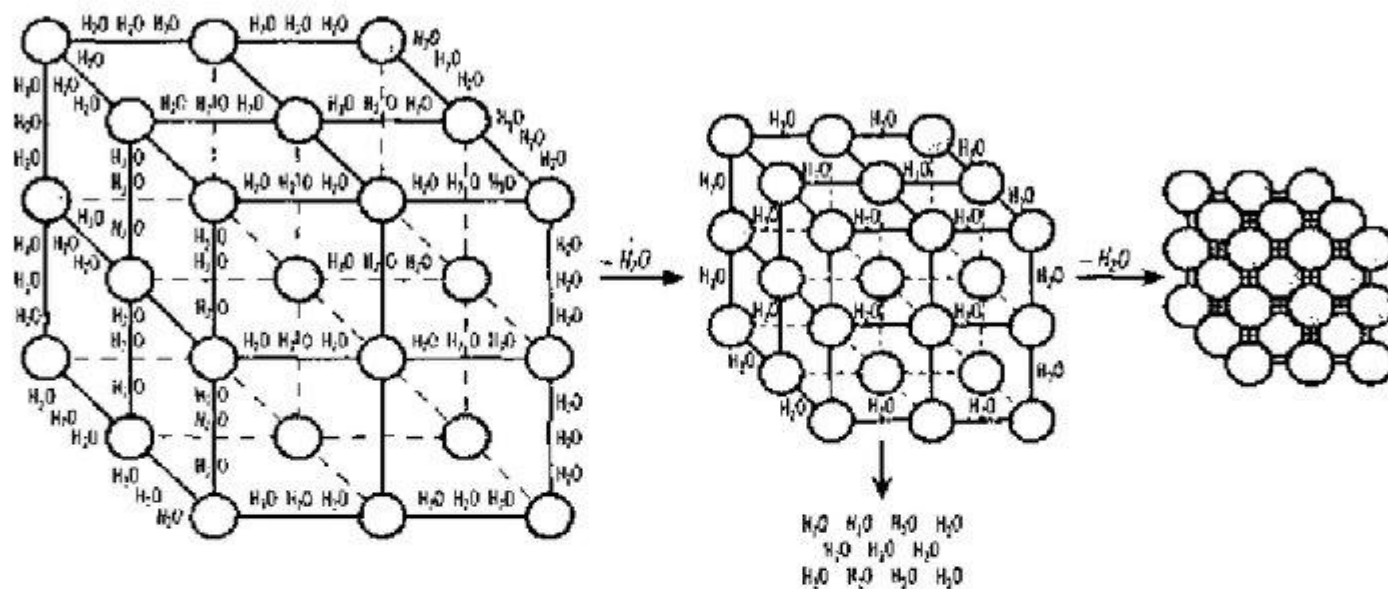
Тиксотропия – обратимое превращение студня в раствор и наоборот

Синерезис – процесс самопроизвольного расслаивания студней

- Секреция желез
- Образование патологических опухолей
- Старение организма

Скорость синерезиса возрастает с повышением температуры и увеличением концентрации

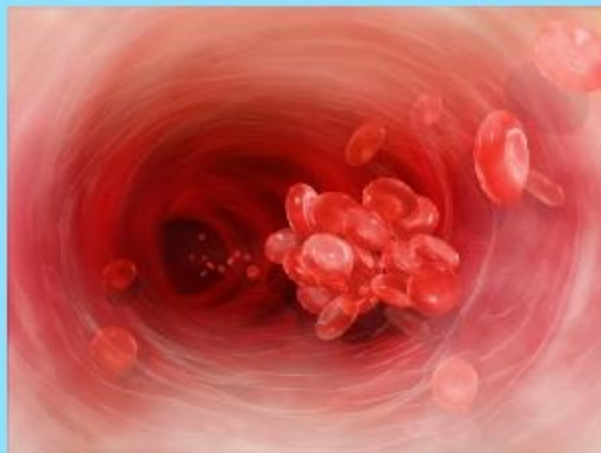
Схема синерезиса сгустка (по Тепелю)



- ▶ Для кисломолочных напитков и сметаны синерезис — явление нежелательное
- ▶ При производстве творога, наоборот, требуется удалить избыток сыворотки из сгустка.
- ▶ Для усиления синерезиса применяют также измельчение, нагревание сгустка и т. д.

Гели и твердые коллоиды

В некоторых случаях синерезис – великое благо. Благодаря биологическому синерезису мы наблюдаем такое явление, как свертывание крови, суть которого состоит в превращении растворимого белка фибриногена в нерастворимый – фибрин.

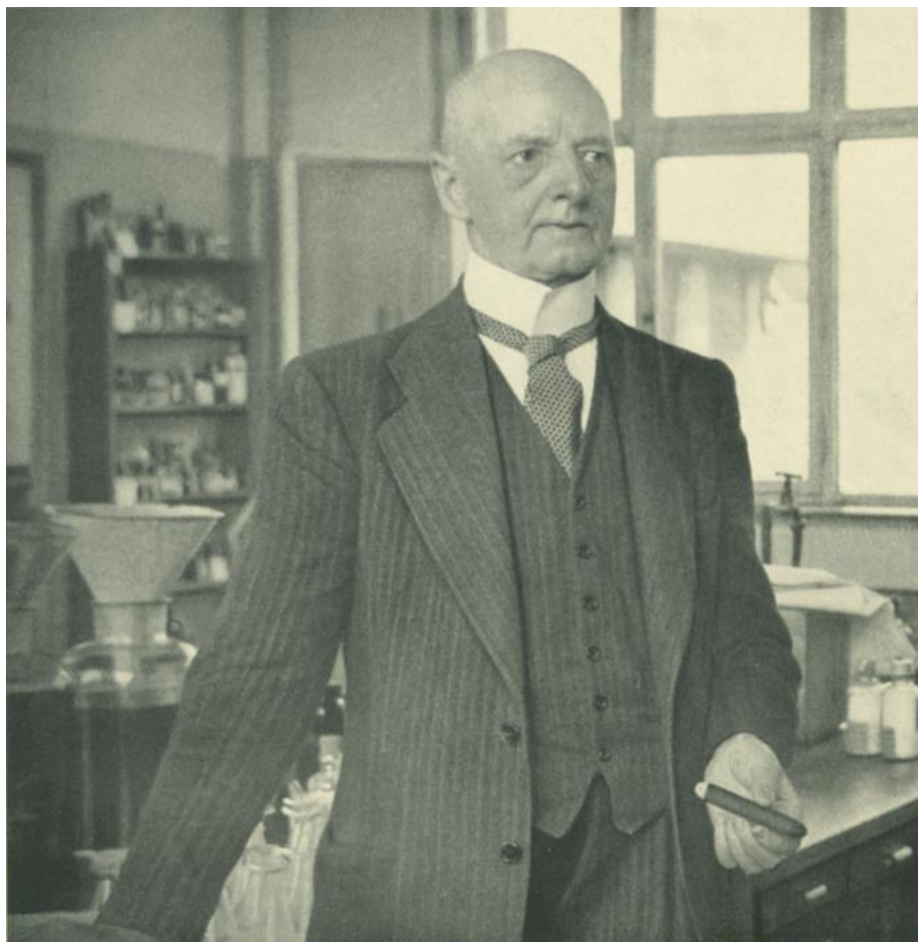




**Характерные черты агатов —
концентрические кольца**



Кольца Лизеганга на скалах Бретани



**Рафаэль
Эдуард
Лизеганг**



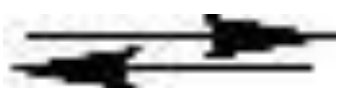
Кольца Лизеганга в песчанике

Синерезис белковых студней приводит к уплотнению тканей, что отрицательно сказывается на проницаемости, например, клеточных мембран и цитоплазмы и ведет к нарушению обмена веществ между клеткой и окружающей средой, в результате чего изменяется химический состав среды и усиливается медленная денатурация белковых систем организма.

**Медико-биологическое
значение студней,
тиксотропии и
синерезиса**

На экзамене по химии студент дал следующее определение синерезиса: "Это, когда при старении гель плачет". Как Вы считаете, принял экзаменатор этот ответ?

Студни очень широко представлены в растительных и животных организмах, они определяют структуру клеток, водообмен и другие свойства организма. Так, в организме человека студнями являются цитоплазма клеток, водянистое содержимое глазного яблока, вещество мозга.

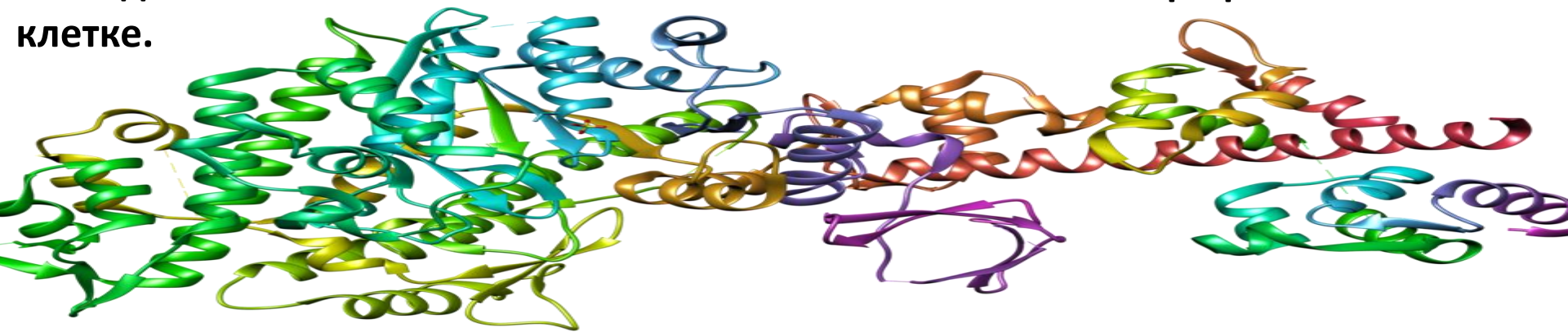
Мышцы включают студни, содержащие **фибрилярный белок миозин**. Студни миозина обладают сильно выраженными **тиксотропными** свойствами. Под влиянием нервных импульсов и вследствие эластичности эти своеобразные студни способны сокращаться, совершать работу и обеспечивать двигательные процессы организма. **Протоплазма клеток также тиксотропна. Легкий переход цитоплазмы из студня в раствор и обратно** (переход цитоскелет  раствор) лежит в основе функционального состояния клеток.

Синерезис белковых студней приводит к уплотнению тканей, что отрицательно сказывается на проницаемости, например, клеточных мембран и цитоплазмы и ведет к нарушению обмена веществ между клеткой и окружающей средой, в результате чего изменяется химический состав среды и усиливается медленная денатурация белковых систем организма.

Миозин — фибрилярный белок, один из главных компонентов сократительных волокон мышц — миофибрилл. Составляет 40—60 % общего количества мышечных белков. При соединении миозина с другим белком миофибрилл (актином) образуется актомиозин — **основной структурный элемент сократительной системы мышц**.

Другое важное свойство миозина — **способность расщеплять аденозинтрифосфорную кислоту (АТФ)^[1]**. Благодаря АТФ-азной активности миозина, химическая энергия макроэргических связей АТФ превращается в механическую энергию мышечного сокращения.

Молекулярная масса миозина около 500 000. При действии протеолитических ферментов миозин распадается на фрагменты — тяжёлый меромиозин и лёгкий меромиозин (молекулярная масса около 350 000 и около 150 000). С помощью меченного тяжёлого меромиозина при цитологических исследованиях выявляется местоположение актиновых микрофиламентов в клетке.



С явлением застудневания связан процесс свертывания крови.

Студни в виде тонких мембран способствуют избирательному поглощению и переносу различных веществ, обмену веществ, использованию и превращению различных форм энергии.

Большое значение имеют в живых организмах процессы старения студней.

В результате старения студнеобразных мембранных клеток и соединительных тканей происходит их уплотнение, понижение проницаемости, что, в свою очередь, ведет к нарушению обмена вещества между клеткой и окружающей средой. Старение приводит к снижению способностей студней тканей и органов связывать воду (онтогенетическое высыхание), так как при старении уменьшаются величина электрического заряда частиц и степень гидратации.

- ▶ Патологические опухоли в организме, а также секреция желез рассматриваются как проявление **синерезиса**.
- ▶ Наличие у студней пространственной молекулярной сетки подтверждается результатами исследования скорости диффузии.
- ▶ В студнях *невысоких* концентраций диффузия низкомолекулярных веществ происходит практически с такой же скоростью, как и в чистом растворителе.

- С увеличением концентрации студня или размера диффундирующих частичек **скорость диффузии уменьшается.**
- Если размеры диффундирующих частичек настолько велики, что не могут пройти через *петли сетки геля*, то диффузии вообще не будет.
- Диффузия в геля и студнях лежит в основе **метода разделения молекул по их размеру-гель-фильтрации.**

- **Этот метод** позволяет отделять от макромолекул не только ионы солей, но и другие молекулы с низкой молекулярной массой.
- С помощью гель-фильтрации можно отделить полисахаридов, белки от аминокислот и других низкомолекулярных соединений.
- **Химические реакции**, протекающие в студнях, характеризуются *незначительными скоростями*.
- *При* реакциях, идущих с образованием **осадков**, равномерного выделения осадка по всему **студню** не наблюдается.

- ▶ **Осадок** выделяется ***слоями или кольцами***, отделенными друг от друга совершенно прозрачными промежутками.
- ▶ Ритмичное образование **слоев или колец** в реакции осаждения называется **кольцами Лизеганга** (по имени исследователя, описавшего эти явления).
- ▶ **Периодические структуры встречаются в горных породах и минералах земной коры. Часто периодические структуры образуются в растительных и животных организмах.**

- Изучение свойств периодических структур дает возможность найти способы удаления подобного рода образований из организма. Исследования показали, что периодические осадки **фосфатов кальция** в гелях могут быть разрушены путем введения **цитрата натрия**. Эти работы помогают искать новые методы лечения и еще раз указывают на необходимость **тесного союза химии и медицины**.

Осмотическое давление растворов ВМС (молекулярных коллоидов). Мембранное равновесие Доннана

Осмотическое давление растворов ВМС может указывать на протекание процессов агрегации, дезагрегации или изменения конформации. На практике с повышением концентрации ВМС, ростом температуры, их осмотическое давление **перестает подчиняться закону Вант-Гоффа**, превышая расчетные значения.

Причиной отклонений от закона Вант-Гоффа является гибкость цепей ВМС, которые ведут себя как несколько коротких молекул, а также дезагрегация в белках на микроглобулы.

**В связи с этим Галлер предложил
более общее уравнение для
осмотического давления реальных
растворов:**

$$\pi = \frac{c}{M} RT + bc^2$$

***Уравнение Галлера, где b - коэффициент,
учитывающий гибкость и форму
макромолекулы в растворе,
 c — весовая концентрация полимера, г/л.***

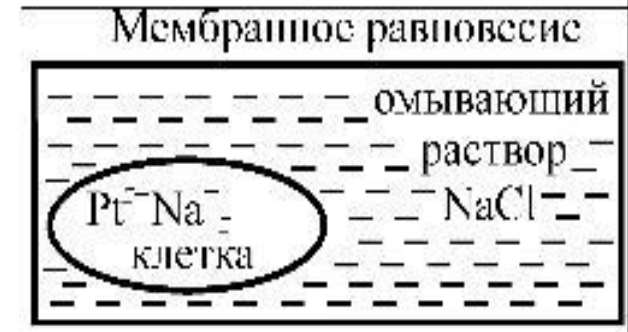
Факторы, влияющие на осмотическое давление ВМС:

- ▶ **Концентрация** - с повышением концентрации ВМС осмотическое давление возрастает.
- ▶ **Температура** - при повышении температуры осмотическое давление возрастает.
- ▶ **pH** - в **изоэлектрической точке** осмотическое давление будет **минимальным**, при смещении pH от изоэлектрической точки в кислую или щелочную области оно увеличивается.

Онкотическим давлением называется часть осмотического давления крови, обусловленная ВМС, в основном белками.

Оно невелико: около 0,04 атм, но играет важную роль в биологических процессах.

Уравнение мембранного равновесия Доннана:



Характеризует равновесие,
устанавливающееся в системе растворов,
разделенных *мембраной, непроницаемой
хотя бы для одного вида ионов,*
присутствующих в системе (в *клетках*
роль таких непроницающих ионов
выполняют *ионы белков*)

Мембранное равновесие Доннана

Мембранным равновесием Доннана называют равновесие, устанавливающееся в системе растворов, разделенных мембраной, непроницаемой хотя бы для одного вида присутствующих в системе ионов. Задерживаемый мембраной ион называют *недиализуемым* ионом.

Уравнение мембранного равновесия Доннана

$$[K^{t+}]_{\text{внутр}}[A^{n-}]_{\text{внутр}} = [K^{t+}]_{\text{внеш}}[A^{n-}]_{\text{внеш}}$$

**Если объемы растворов снаружи и внутри
клетки одинаковы, то количество
низкомолекулярного электролита, перешедшего
в клетку извне, рассчитывается по уравнению**

$$\mathbf{x(Kt^+) = c^2(Kt^+)_{нар} /$$
$$\mathbf{/(c(Kt^+)_{внутр} + 2c(Kt^+)_{нар})}$$

**где $c(Kt^+)$ — исходная
концентрация**

низкомолекулярного катион

Великий смог (1952 г.) окутал Лондон 5 декабря 1952 года и рассеялся только к 9 декабря того же года.

Поначалу реакция горожан была спокойной, поскольку в Лондоне туманы не редкость. В последующие недели, однако, статистические данные, собранные медицинскими службами города, выявили смертоносный характер бедствия — количество смертей среди младенцев, престарелых и страдающих респираторными заболеваниями достигло четырёх тысяч человек. Ещё около восьми тысяч человек умерло в последующие недели и месяцы.





Страна	• Великобритания
Местоположение	Вестминстер
Архитектор	William Railton ^[d]
Высота	51,59 м ^[1]



**[Колонна Нельсона](#) во время
великого смога [1952 года](#)**



Вопросы для самоконтроля

1. Что называется изоэлектрической точкой белка?
2. В чем заключается особенность осмотического давления ВМВ?
3. Охарактеризуйте агрегативную устойчивость белков. Что Вы понимаете под высаливанием белков, денатурацией, коацервацией?
4. Перечислите факторы, влияющие на процесс студнеобразования.



Основная литература

1. **Физическая и коллоидная химия: учебник/ Под ред.проф.А.П.Беляева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. – 704 с.: (2изд., 2014. - 752 с.)**
2. **Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого: Учебник для вузов. – СПб, 2007. – 784 с.**
3. **Физическая и коллоидная химия. Задачник: учеб.пособие для вузов / А.П.Беляев,А.С.Чухно, Л.А.Бахолдина, В.В.Гришин; под ред. А.П. Беляева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. – 288с.**
4. **Электронные ресурсы**

Дополнительная литература

1. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии [Электронный ресурс] : учеб. пособие. - Режим доступа: <http://e.lanbook.com/view/book/45679/> А. Н. Васюкова, О. П. Задачаина, Н. В. Насонова [и др.] СПб. : Лань, 2014. ЭБС Лань
2. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии : учеб. пособие А. Н. Васюкова, О. П. Задачаина, Н. В. Насонова [и др.] СПб. : Лань, 2014.
3. Физическая и коллоидная химия [Электронный ресурс] : учеб. для мед. вузов (с задачами и решениями). - Режим доступа: <http://ibooks.ru/reading.php?productid=351894> Н. Н. Муш камбаров М.: Флинта , 2015. ЭБС iBooks

Дополнительная литература

4. Физическая и коллоидная химия. Задачник : учеб. пособие . А. П. Беляев, А. С. Чухно, Л. А. Бахолдина [и др.] ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014.

5. Физическая и коллоидная химия. Задачник [Электронный ресурс] : учеб. пособие. - Режим доступа:

<http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970428443.html> А. П. Беляев, А. С. Чухно, Л. А. Бахолдина [и др.] ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014. ЭБС
Консультант студента (ВУЗ)

6. Физическая и коллоидная химия. Практикум обработки экспериментальных результатов : учеб. пособие А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2015.