

Свойства растворов ВМС: особенности растворения, реологические свойства, осмос. Устойчивость растворов ВМС.



Лекции №10

Лектор:

канд. хим. наук, доцент
Иванова Надежда Семёновна

Высокомолекулярные соединения...

... вещества, молекулярная масса которых, по данным одних авторов составляет от 10^4 до 10^6 Д, по данным других, от 10^3 до 10^{10} Д.

К числу природных ВМС, играющих важную роль в жизнедеятельности человека, следует отнести белки, НК, полисахариды.

Сходства и различия растворов ВМС и коллоидных растворов

Сходства	Различия
<p>По размерам частицы ВМС приближаются к коллоидным:</p> $d_{\text{кол. част}} = 10^{-7} - 10^{-9} \text{ м}$ $d_{\text{част. ВМС}} = 10^{-8} - 10^{-9} \text{ м}$	<p>В типичных коллоидных растворах взвешенными частицами являются мицеллы, в растворах ВМС – гигантские макромолекулы</p>
<p>И те, и другие не способны проходить через мембраны</p>	
<p>Имеют незначительную скорость диффузии</p>	<p>Концентрированные растворы ВМС отличаются самопроизвольностью образования</p>
<p>Обладают незначительным осмотическим давлением</p>	
<p>Обладают способностью коагулировать и пептизироваться</p>	<p>Растворы ВМС отличаются термодинамической устойчивостью и обратимостью</p>

Растворы ВМС ...

- ... лиофильные коллоидные системы, термодинамически устойчивые и обратимые;
- ... молекулярнодисперсные системы, в которых взвешенными частицами являются не мицеллы с их ядерным строением, а молекулы гигантских размеров.

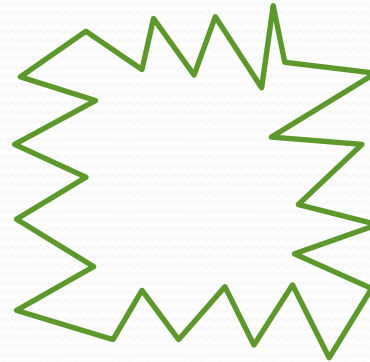
Строение (структура) ВМС



линейная



разветвлённая



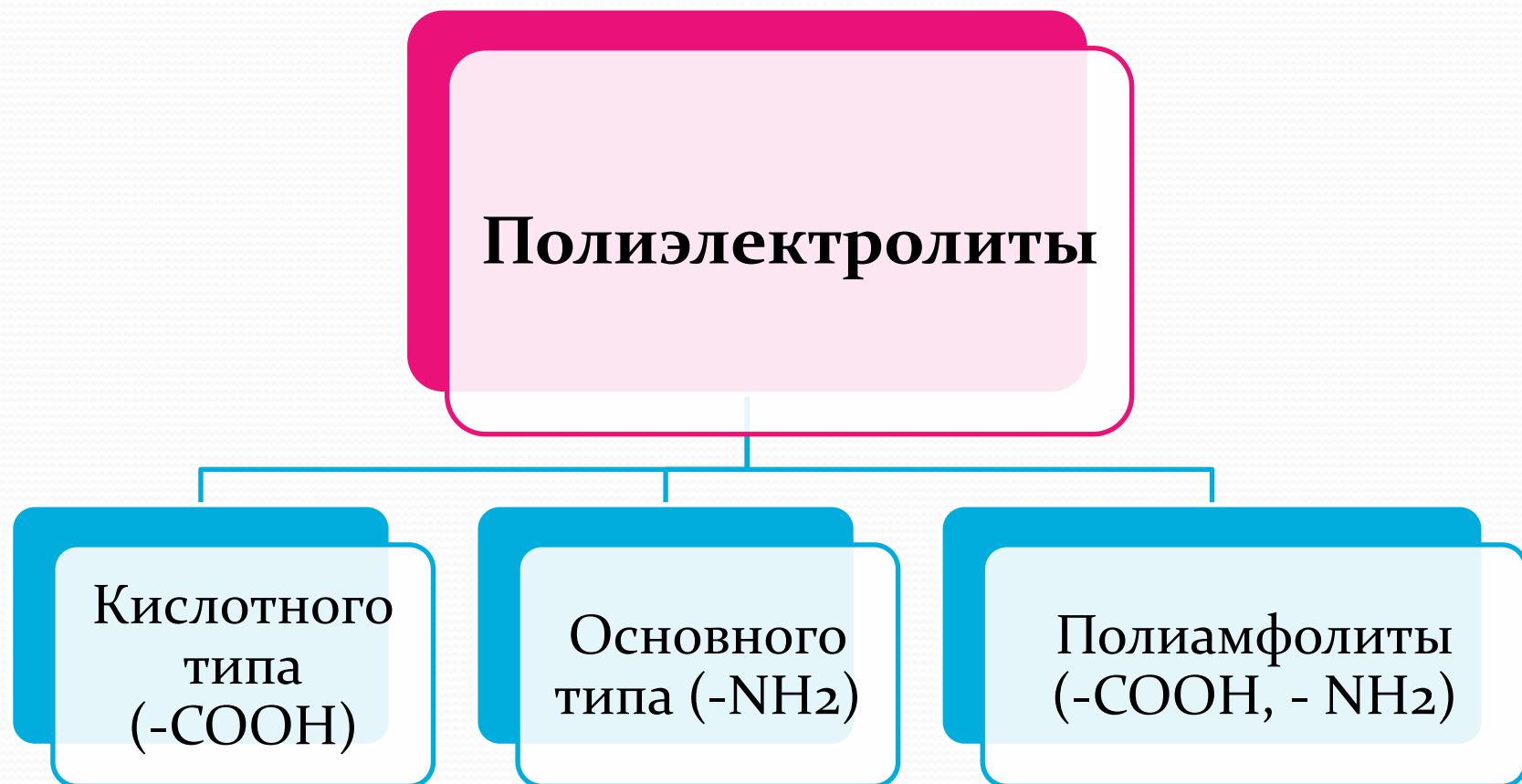
пространственная

Специфические свойства ВМС обусловлены их способностью принимать различные конформации (глобулы, клубки или растянутые формы).

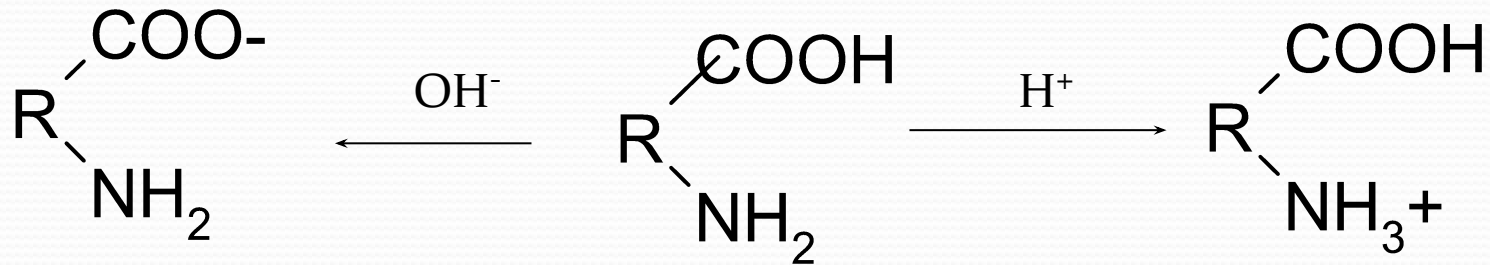
Конформации – энергетически неравноценные формы макромолекул, возникающие при простом повороте звеньев без разрыва химической связи.

Полиэлектролиты - ...

... ВМС с ионогенными группами.



В растворе полиамфолита устанавливается равновесие



Заряд белка зависит от:

- количества и способности к диссоциации его COOH и $-\text{NH}_2$ групп,
- pH среды.

ИЭТ – значение pH, при котором белок не заряжен за счёт равного числа кислотных и основных групп. В ИЭТ белок имеет вид: **$\text{NH}_3^+ - \text{R} - \text{COO}^-$**

Особенности растворения ВМС

Взаимодействие ВМС с водой начинается с процесса набухания.

Набухание – самопроизвольный процесс поглощения ВМС низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся увеличением массы и объёма.

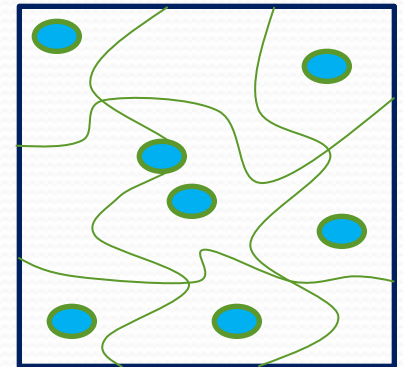
Причина набухания – различия в размерах и подвижности молекул: молекулы ВМС велики и малоподвижны, молекулы НМС малы и очень подвижны.

Различают 2 вида набухания: ограниченное и неограниченное.

Ограниченное набухание

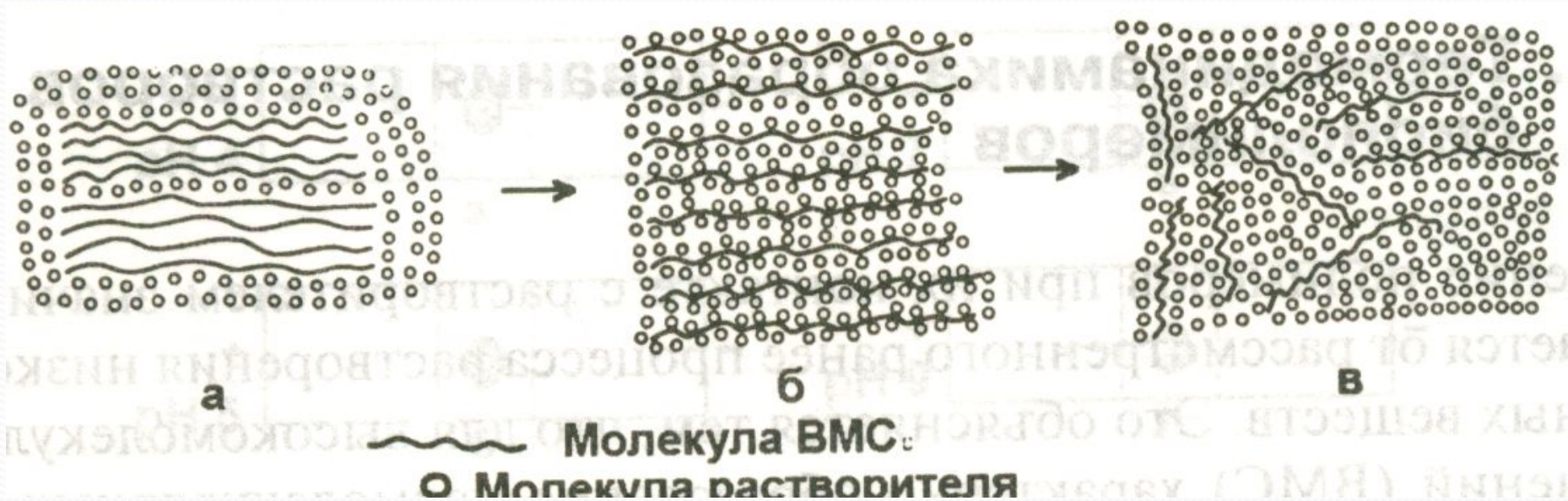
Сопровождается образованием студня.

Студень – пространственная сетка из цепей макромолекул, заполненная НМС. Оно характерно для ВМС, отдельные цепи которых связаны так называемыми «мостичными» связями (типа водородной, бисульфидной и др.).



Неограниченное набухание

Ведёт к растворению ВМС.



Количественная оценка набухания

Степень набухания

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0}$$

где m_0 , V_0 – масса и объём ВМС до набухания.
 m , V – масса и объём после набухания.

Факторы, влияющие на набухание:

Обращённый ряд Гофмейстера

● Температура

● Электролиты

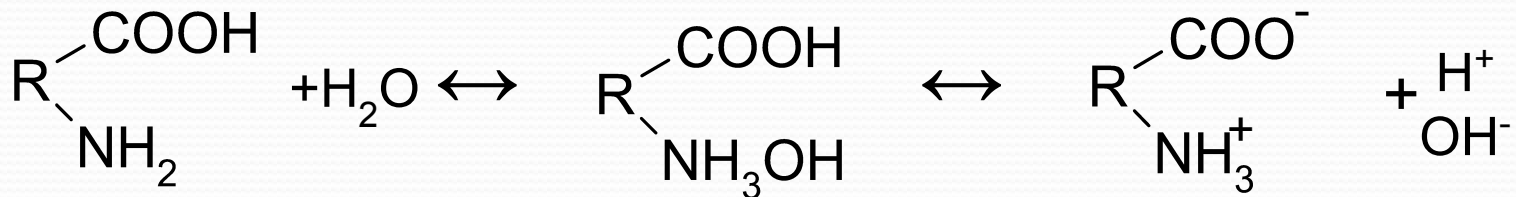
● рН

$SCN^- > I^- > NO_3^- > Cl^- > CH_3COO^- > SO_4^{2-} > C_2O_4^{2-}$

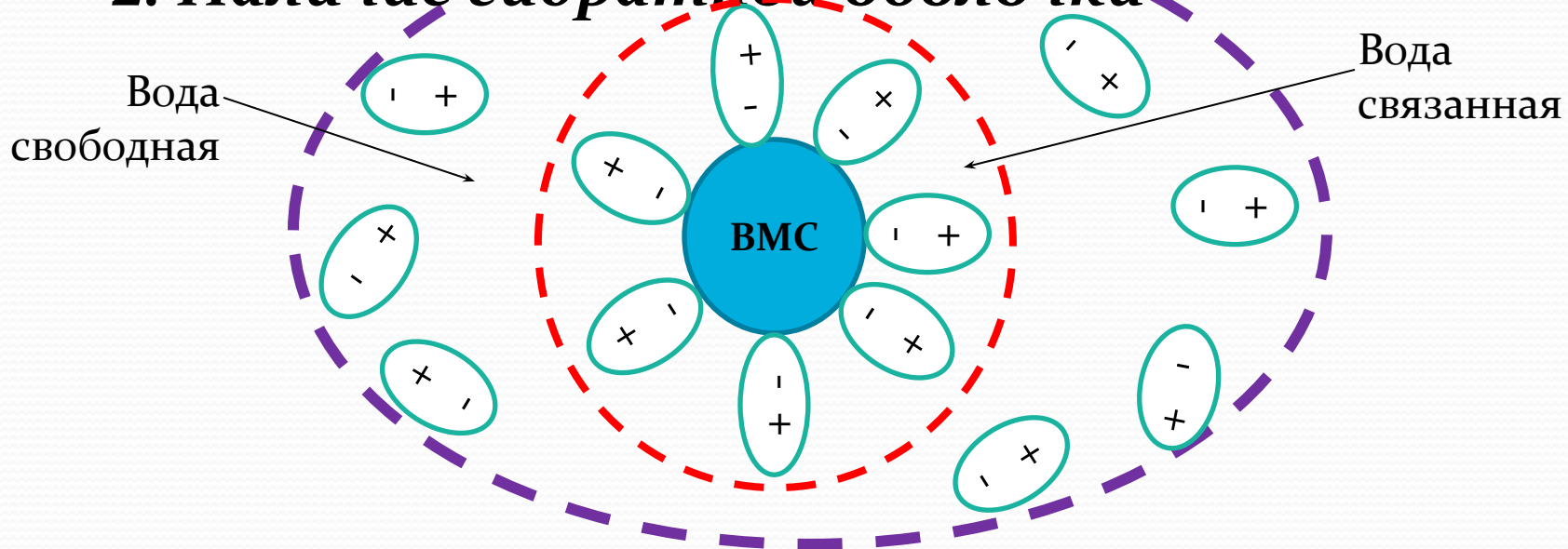
Свойства растворов ВМС

Факторы устойчивости ВМС на примере белка:

1. Наличие заряда у частиц белка



2. Наличие гидратной оболочки



Пути коагуляции растворов ВМС

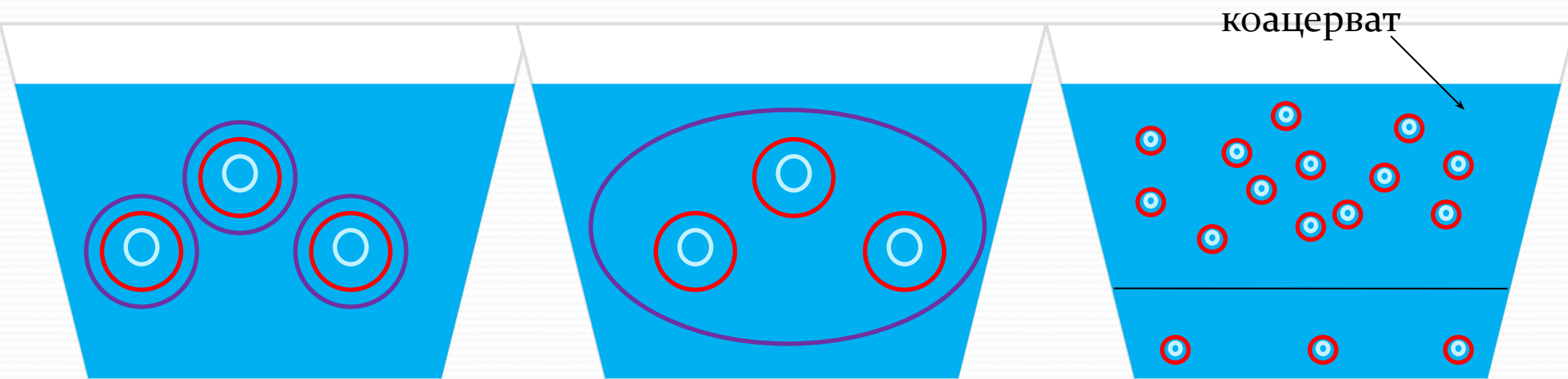
К коагуляции растворов приводит:

- одновременная нейтрализация заряда частицы ВМС и полное разрушение всей гидратной оболочки.
- 1. Электролитом нейтрализовать заряд и добавить дегидратирующее вещество (спирт, ацетон, танин и др.).
- 2. В начале провести дегидратацию, а затем нейтрализовать заряд частицы ВМС.

Данные схемы предложены учёным Кройтом.

Коацервация...

... расслаивание концентрированного раствора ВМС при действии дегидратирующих веществ на 2 фазы, одна из которых обогащена ВМС.



Причина: слияние свободной воды у частиц ВМС; связанная вода не затрагивается. Считать коагуляцией коацервацию нельзя, т.к. у частицы сохранилась часть гидратной оболочки.

Высаливание...

...нарушение устойчивости растворов ВМС при действии неорганических солей.

Высаливающее действие соли заключается в её собственной гидратации за счёт дегидратации коллоидных частичек ВМС и понижения их растворимости. Для фракционирования белков чаще используют раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Высаливающее действие анионов

Соль	C, моль/л
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,56
Na_2SO_4	0,80
CH_3COONa	1,69
NaCl	5,42
NaI, NaSCN	∞

Ряды Гофмейстера



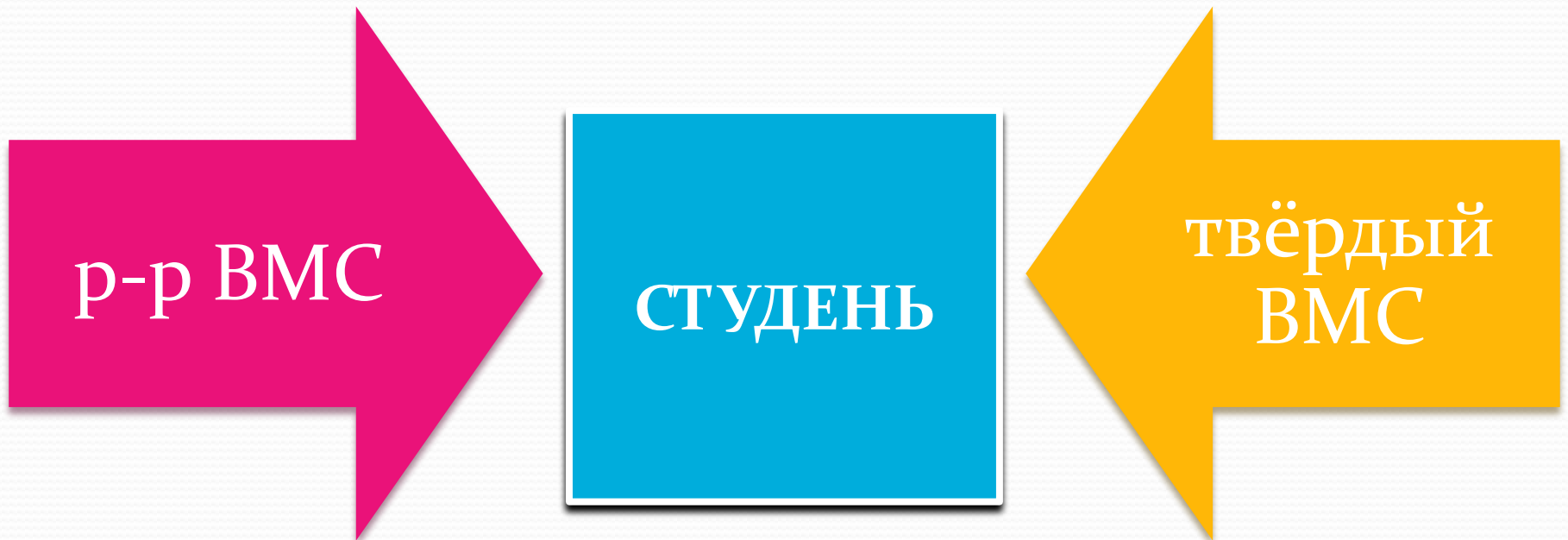
Большое влияние на процесс высаливания оказывает длина макромолекулы и молекулярная масса ВМС: чем они больше, тем легче идёт высаливание. На этом принципе основано **фракционное высаливание**, сущность которого заключается в том, что добавляя к растворам ВМС возрастающие концентрации соли можно выделить отдельные фракции белков.

Застудневание растворов ВМС -

...

... переход растворов к нетекучей, эластичной форме.

Образование студня может быть вызвано двумя способами:



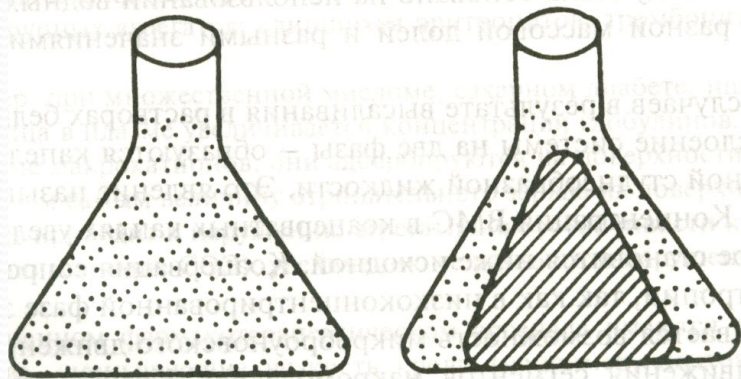
Основу студня составляет пространственная сетка из цепей полимера, заполненная молекулами НМС.

Студни со слабыми связями (водородными или дипольными) между цепями полимера имеют малую прочность и подвергаются тиксотропии – обратимому разрушению при механическом воздействии.

Студни с сильными связями (химическими) достаточно прочные.

Старение студней...

Синерезис – уплотнение пространственной сетки студня за счёт выдавливания части НМС; гель при этом уменьшается в объёме, но сохраняет исходную форму.



Синерезис в живых тканях указывает на старение организма: потеря воды приводит к утоньшению костей, сухости кожи, уменьшению эластичности тканей.

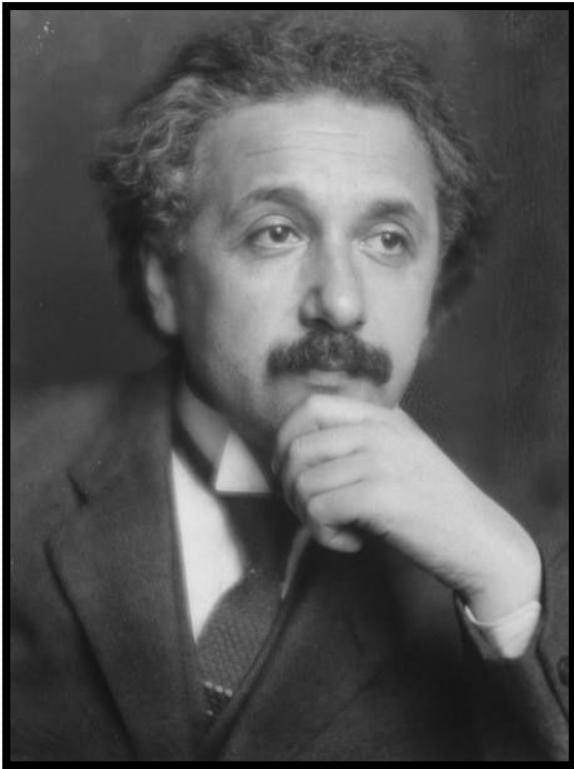
Вязкость растворов ВМС (η)

... внутреннее трение между слоями ВМС, движущимися относительно друг друга.

Величина вязкости определяется силами молекулярного притяжения, поэтому

1. \uparrow в растворах полярных веществ;
2. \uparrow в растворах с размерами частиц, превышающими размеры частиц растворителя;
3. на величину вязкости оказывает влияние форма частиц (\square , ε , ω , O и др);
4. \uparrow с увеличением молекулярной массы растворённого вещества;
5. \uparrow с увеличением концентрации частиц вещества.

Уравнение Эйнштейна



Эйнштейн Альберт
14.III 1879 — 18.IV 1955

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \phi)$$

η - вязкость раствора

η_0 – вязкость растворителя

α – коэффициент, зависящий от формы частиц

ϕ - объёмная доля частиц

Недостаток: не учитывает наличие различных слоёв у частиц (сольватных, адсорбционных, электрических), создающих дополнительные вязкостные эффекты.

Виды вязкости

- Относительная - $\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$

t- время истечения объёма жидкости через капиллярную трубку (t- раствора, t₀ -растворителя)

- Удельная - $\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} - 1$

Зависит от концентрации, характеризовать вещество не может.

Для разбавленных растворов ВМС Штаудингер получил уравнение: $\eta_{\text{уд}} = KMc$

K- константа

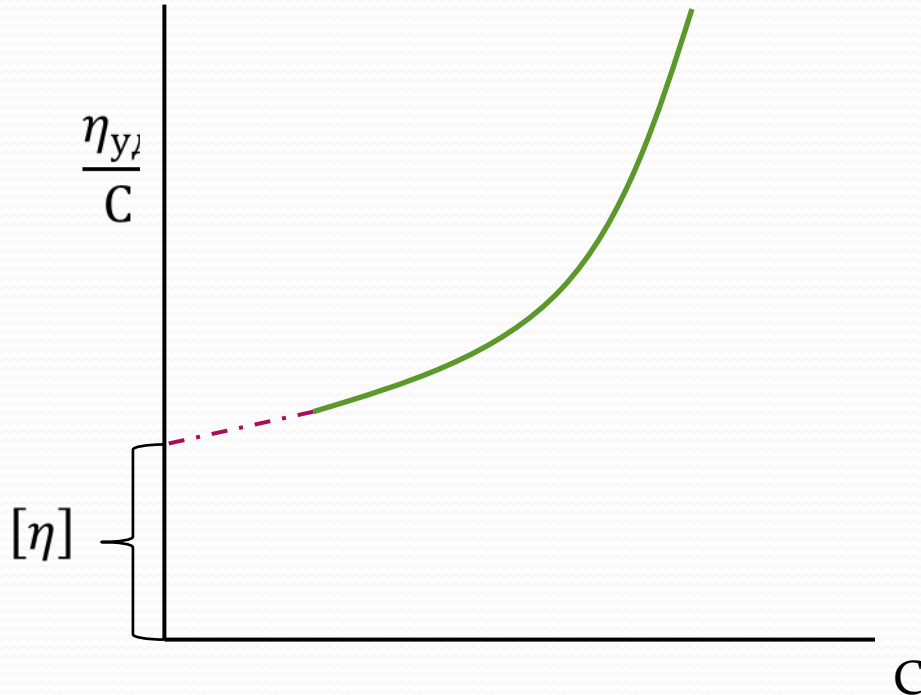
M- молекулярная масса

c- массовая концентрация.

Виды вязкости

- Приведённая - $\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{c}$

Устраняет влияние концентрации, но величина непостоянная.



- Характеристическая -
 $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{пр}$
Получают графически
экстраполяцией
приведённой вязкости к
нулевой концентрации.

Модифицированное уравнение Штаудингера

● Позволяет рассчитать $[\eta]$

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

K – константа

α – характеризует форму частиц $\frac{1}{2} \leq \alpha \leq 1$



Вязкость крови...

- ... очень важный показатель крови, определяющий максимальный срок службы сердца и сосудов. Чем выше вязкость крови, тем быстрее изнашивается сердце.
- Что дает Вам анализ крови на вязкость? Ответ очень прост. Проснетесь Вы завтра или нет. Вязкость крови изменяется в очень широких пределах. При этом на состояние крови влияет очень много факторов. Критическое увеличение вязкости крови ставит всю сердечно-сосудистую систему и ее хозяина на грань выживаемости. Т.е. увеличение вязкости крови повышает кардиологический риск либо риск внезапной сердечной смерти.

Вязкость крови

В норме для плазмы крови и лимфы $\eta=1,4 \cdot 10^{-3} \text{Па} \cdot \text{С}$ ($t=37^\circ\text{С}$).

- \uparrow концентрации форменных элементов и белков $\uparrow \eta$.
- На η влияет и состояние мембран эритроцитов (до 45% объёма крови): в норме высокая эластичность, потеря или снижение которой ведёт к $\uparrow \eta$ крови.



Осмотическое давление растворов ВМС (π)...

- ... существенно и может быть измерено с достаточной точностью по закону Вант-Гоффа.

$$\pi = \frac{cRT}{M}, \text{ где}$$

c – весовая концентрация полимера, г/л;

M – молекулярная масса полимера

Закон выполняется при двух условиях:

- низкая концентрация полимера;
- глобулярная форма молекул.

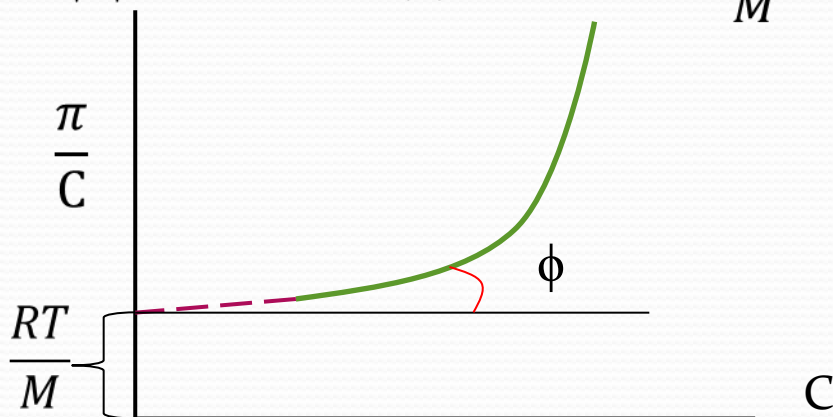
Осмотическое давление растворов ВМС (π)

- Для реальных растворов ВМС Галлер предложил более общее уравнение:

$$\pi = \frac{CRT}{M} + bc^2, \text{ где}$$

b – константа, учитывающая форму и конформации макромолекул, а также природу растворителя.

- Для нахождения b и $\frac{RT}{M}$ используют график:



$$b = \operatorname{tg} \phi$$

- По полученным данным из уравнения Вант-Гоффа находят M полимера.

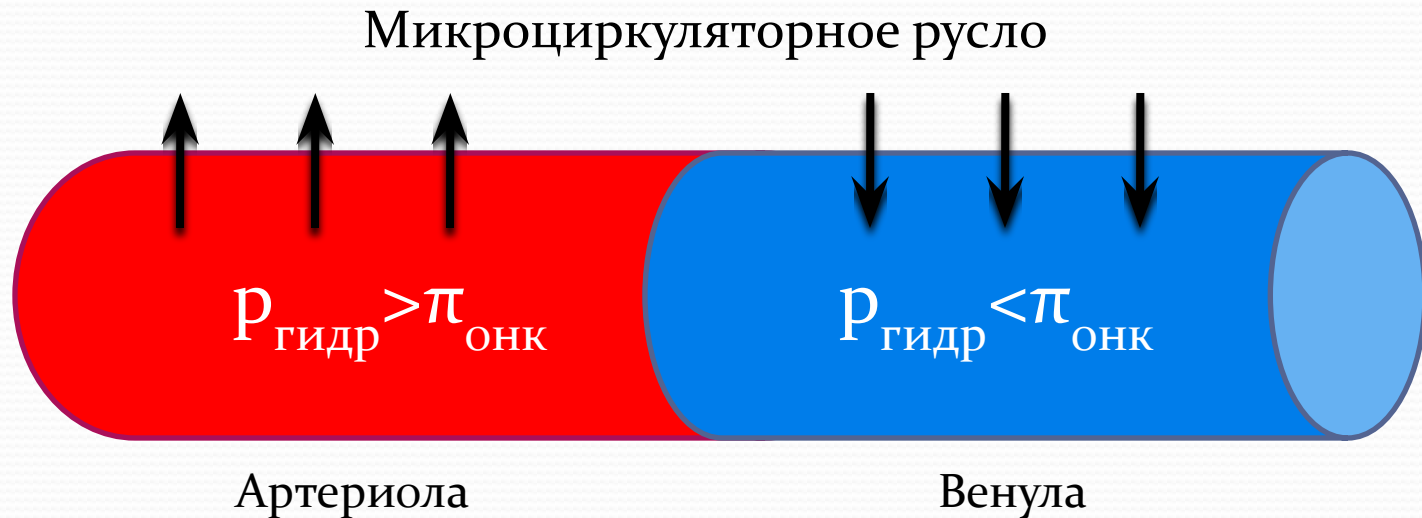
Онкотическое давление ($\pi_{\text{онк}}$)

...часть осмотического давления крови, обусловленная наличием белков и их отдельных сегментов коллоидного размера.

В норме $\sim 3,1$ кПа. Отклонение этой величины от нормы приводит к серьёзным нарушениям функционирования организма.

Причина: на кровь в капилляре действуют гидростатическое давление ($p_{\text{гидр}}$) $\sim 4,5$ кПа и онкотическое давление. Стенка капилляра представляет собой мембрану, непроницаемую для белка, но проницаемую для воды и безбелковой части плазмы.

$p_{\text{гидр}}$ способствуют выдавливанию воды и безбелковой части плазмы в межклеточную жидкость. $\pi_{\text{онк}}$ способствует всасыванию воды из ткани в капилляр.



Понижение $\pi_{\text{онк}}$, вызванное гипопротеинемией, ведёт к развитию отёков. Гипопротеинемия может развиваться при голодании, нарушении пищеварения, заболеваниях почек и т.д.

Мембранное равновесие Доннана

Описывает распределение электролитов по обе стороны клеточной мембраны.

$$X = \frac{c_{\text{out}}^2}{c_{\text{in}} + 2c_{\text{out}}}$$

c_{out} – концентрация ионов в межклеточной жидкости;

c_{in} – концентрация ионов внутри клетки;

X – количество ионов, перешедших в клетку из межклеточной жидкости.

Анализ уравнения Доннана

- Возможны 3 варианта распределения ионов:

$$1) c_{\text{out}} > c_{\text{in}} \Rightarrow x = \frac{c_{\text{out}}}{2}$$

2) $c_{\text{in}} > c_{\text{out}} \Rightarrow$ в клетку перейдёт малое число ионов

$$3) c_{\text{in}} = c_{\text{out}} \Rightarrow x = \frac{c_{\text{out}}}{3}$$

Вывод: концентрация ионов в клетке будет всегда

выше, чем в межклеточной жидкости.

Причина мембранного равновесия

- избирательная проницаемость клеточных мембран, из-за которой соли белка всегда остаются в клетке и способствуют переходу ионов в клетку.

Значение равновесия Доннана в жизнедеятельности:

$\pi_{in} > \pi_{out} \Rightarrow$ поддержание тургора клеток даже в изотонических растворах.



Спасибо за внимание!