

Коллоидная химия

Пояснительная записка к программе:

Стремительное развитие биологии привело к широкому использованию совершенно новых практических подходов для решения проблем здравоохранения и сельского хозяйства, для разработки принципиально новых технологий и материалов в различных отраслях народного хозяйства. Однако слово "биоинженерия" в названии факультета предполагает не только вычисления, но и конструирование. Это творческий подход к живым существам, в широком плане - попытка "инженерить" живое своими руками.

Вопрос о состоянии ДНК в биологических объектах (вирусы, хромосомы простейших и т. д.) был поставлен сразу же после открытия структуры ДНК 50 лет назад. Согласно расчетам, объем, занимаемый молекулой ДНК в растворе, в несколько тысяч раз превышает объем головки простого бактериофага (вирус бактерии), в которой размещается эта ДНК. Следовательно, внутри бактериофага локальная концентрация ДНК может достигать сотен миллиграмм в одном миллилитре, то есть в тысячи раз отличается от концентрации, с которой обычно работают в лабораторных условиях. Аналогичные расчеты свидетельствуют о высокой плотности упаковки молекул ДНК и в хромосомах высших организмов, где молекулы ДНК связаны с различными белками. Характерно, что в биологических объектах молекулы ДНК не только сконцентрированы (конденсированы), но и высокоупорядочены, судя по рефлексам на рентгенограммах этих объектов. Таким образом, неотъемлемое свойство биологических объектов - плотная упаковка молекул ДНК, причем такая, которая легко и обратимо меняется в ходе биологических процессов.

Интерес к жидким кристаллам нуклеиновых кислот обусловлен не только их большой биологической значимостью, но и обнаруженной сравнительно недавно возможностью их применения в практических целях, например, в качестве чувствительных элементов сенсорных устройств или "носителей" генетического материала, а также в составе соединений, используемых в медицине либо биотехнологии.

Эти явления рассматриваются на основе самоорганизации коллоидных систем, а изменение структур - как эволюция коллоидных систем. Простейшие коллоидные системы, как пример носителей информации – это жидкокристаллические дисплеи или CD-диски.

Программа курса:

1. Введение. Содержание и задачи курса

Коллоидная химия — наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах. Связь коллоидной химии со смежными науками (биология, биоинженерия, геология, медицина). Поверхностные явления — результат межфазного взаимодействия. Самоорганизация коллоидных систем.

Основные поверхностные явления и свойства: адгезия и смачивание, капиллярность, адсорбция, электрокапиллярные и электрокинетические явления и т. д.

Основные особенности дисперсных систем — гетерогенность и большая удельная поверхность, количественные характеристики дисперсности. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Классификация свобододисперсных систем по размерам частиц. Лиофильные и лиофобные дисперсные системы. Роль поверхностных явлений и дисперсных систем в природе, народном хозяйстве и, в частности, химической технологии, биотехнологии и фармакологии. Коллоидная химия и защита окружающей среды.

II. Термодинамика поверхностных явлений

Общая характеристика поверхностной энергии. Поверхностная энергия в общем уравнении 1-го и 2-го начал термодинамики. Поверхностное натяжение как мера энергии Гиббса межфазной поверхности. Поверхностное натяжение — характеристика природы соприкасающихся фаз и их взаимодействия. Свойства поверхностей жидких и твердых тел. Внутренняя (полная) удельная поверхностная энергия. Зависимость энергетических параметров поверхности от температуры. Процессы самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии.

Адсорбция и поверхностное натяжение. Связь адсорбции с параметрами системы: изотерма, изопикна и изостера адсорбции. Метод избытков Гиббса. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса. Гиббсовская адсорбция. Частное выражение уравнения Гиббса. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества.

Адгезия, смачивание и растекание жидкостей. Адгезия и когезия. Природа сил межфазного взаимодействия. Уравнение Дюпре для работы адгезии. Смачивание и краевой угол. Закон Юнга. Связь работы адгезии с краевым углом (уравнение Дюпре-Юнга). Лиофильные и лиофобные поверхности. Методы определения краевых углов. Влияние ПАВ на смачивание. Растекание жидкостей. Коэффициент растекания по Гаркинсу. Значение адгезии, смачивания и растекания в химической технологии. Микрофлотация. Ликвидация нефтяных загрязнений водных поверхностей.

Дисперсность и термодинамические свойства тел. Правило фаз Гиббса и дисперсность. Влияние кривизны поверхности на внутреннее давление тел (уравнение Лапласа). Поверхностная энергия и равновесные формы тел. Принцип Гиббса-Кюри. Закон Вульфа. Капиллярные явления, их роль в природе и технологии. Методы определения поверхностного натяжения. Зависимость термодинамической реакционной способности от дисперсности. Уравнение капиллярной конденсации Кельвина. Влияние дисперсности на растворимость, константу равновесия химической реакции, температуру фазового перехода.

Получение дисперсных систем. Методы диспергирования. Уравнение Ребиндера для работы диспергирования. Гомогенная и гетерогенная конденсация. Метастабильное состояние. Энергия Гиббса образования зародыша новой фазы, критический радиус зародыша. Две стадии образования новой фазы. Связь кинетики образования новой фазы с пересыщением. Управление дисперсностью при гомогенной конденсации. Примеры получения дисперсных систем методами физической и химической конденсации.

III. Адсорбционные равновесия

Классификация механизмов адсорбции (физическая адсорбция, хемосорбция и ионообменная). Природа адсорбционных сил. Особенности составляющих сил Ван-дер-Ваальса (ориентационных, индукционных и дисперсионных) при адсорбции. Уравнение для потенциальной энергии взаимодействия атома (молекулы) с поверхностью тела.

Расчет энергетических параметров адсорбции. Теплота адсорбции и смачивания на энергетически однородной и неоднородной поверхности. Дифференциальная и интегральная теплоты адсорбции.

Адсорбция поверхностно-активных веществ. Влияние строения молекул ПАВ на поверхностную активность, правило Траубе. Зависимость поверхностного натяжения от состава раствора при соблюдении закона Генри и уравнения Ленгмюра. Уравнение Шишковского. Уравнения состояния газообразных поверхностных (адсорбционных) пленок. Типы поверхностных пленок и определение их характеристик. Весы Ленгмюра. Факторы, определяющие агрегатное состояние адсорбционных пленок. Определение строения адсорбционного слоя и размеров молекул ПАВ. Пленки Ленгмюра-Блоджетт.

Ионообменная адсорбция. Классификация ионитов и методы их получения. Основные физико-химические характеристики ионитов. Полная и динамическая обменные емкости, набухаемость и селективность. Уравнение и константа равновесия ионного обмена, уравнение Никольского.

IV. Электрические явления на поверхности

Механизм образования двойного электрического слоя (ДЭС). Соотношения между электрическим потенциалом и поверхностным натяжением (уравнения Липпмана). Электрокапиллярные кривые и определение параметров ДЭС по этим кривым.

Общие представления о теориях строения ДЭС. Уравнение Пуассона-Больцмана для диффузной части ДЭС и его решение. Уравнение Гуи-Чепмена. Толщина диффузного слоя и влияние на нее различных факторов. Емкость ДЭС. Двойной электрический слой по теории Штерна, перезарядка поверхности. Примеры образования ДЭС. Строение мицеллы.

Электрокинетические явления. Электрокинетический потенциал и влияние на него различных факторов. Уравнение Гельмгольца-Смолуховского для электроосмоса и электрофореза. Эффекты, не учитываемые этим уравнением (поверхностная проводимость, электрофоретическое торможение, релаксационный эффект). Практическое использование электрокинетических явлений.

V. Кинетические и оптические свойства дисперсных систем

Основы седиментационного анализа. Связь размеров частиц со скоростью их осаждения. Условия соблюдения закона Стокса. Седиментационный анализ полидисперсных систем. Кривая седиментации. Кривые распределения частиц по радиусам. Экспериментальные методы в седиментационном анализе. Седиментация в центробежном поле. Седиментационная устойчивость дисперсных систем.

Особенности оптических свойств дисперсных систем. Уравнение Рэлея для светорассеяния, его анализ. Фиктивное поглощение света дисперсными системами и уравнение Бугера-Ламберта-Бера. Оптические методы исследования дисперсных систем (нефелометрия, турбидиметрия, фотон-корреляционная спектроскопия). Определение размеров частиц, не подчиняющихся уравнению Рэлея (уравнение Геллера). Уравнение Дебая для определения молекулярных мицеллярных масс.

VI. Агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Общие вопросы устойчивости дисперсных систем. Седиментационная и агрегативная устойчивости систем. Лиофильные и лиофобные системы:

самопроизвольное образование одних и необходимость стабилизации других. Критерий лиофильности систем по Ребиндеру-Щукину.

Леофильные дисперсные системы. Классификация и общая характеристика поверхностно-активных веществ. Термодинамика и механизм мицеллообразования. Строение мицелл ПАВ. Солубилизация. Основные факторы, влияющие на ККМ. Методы определения ККМ. Применение ПАВ. Микроэмульсии. Жидкие кристаллы.

Леофобные дисперсные системы. Факторы устойчивости леофобных систем. Быстрая и медленная коагуляция. Кинетика коагуляции по Смолуховскому. Определение скорости и времени половинной коагуляции. Зависимость числа частиц разного порядка от времени. Проблема аэрозолей в атмосфере.

Коагуляция в первичном и вторичном минимумах. Нейтрализационная и концентрационная коагуляция. Порог коагуляции. Правило Шульце-Гарди. Коагуляция в системах, стабилизированных ВМС и ПАВ. Методы очистки промышленных растворов, основанные на изменении агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсных систем. Молекулярные комплексы по типу «гость-хозяин». Модифицирование физико-химических свойств на молекулярном уровне.

Эволюция коллоидных систем.

VII. Жидкокристаллическое состояние вещества.

Классификация жидких кристаллов: лиотропные и термотропные. Идентификация жидких кристаллов. Фазы и фазовые переходы. Текстура жидких кристаллов. Анизотропия физических свойств жидких кристаллов. Определение параметра порядка в жидких кристаллах.

Энергия сцепления жидкого кристалла с подложкой. Анизотропия межфазной энергии. Деформации кручения. Переход Фредерикса. Потенциал сцепления. Экспериментальное определение потенциала сцепления с подложкой.

Поверхностный параметр порядка. Ориентационный параметр порядка и модель Ландау-де Жена. Феноменологическая теория параметра порядка. Молекулярно-статистическая теория в оценке поверхностного параметра порядка. Теория Майера-Заупе. Модель Парсонса. Феноменологическая модель поверхностного натяжения, зависящего от параметра порядка.

Ориентация молекул на свободной поверхности нематической жидкости. Определение угла наклона молекул на свободной поверхности нематической жидкости. Энергия сцепления. Экспериментальные методы исследования поверхностного параметра порядка.

Поверхностное натяжение жидкокристаллических соединений. Нематические мезофазы. Холестерические мезофазы. Сметические мезофазы. Молекулярно-статистическая теория поверхностного натяжения, основанная на анализе корреляционных функций. Модель Мураками. Теория Ландау-де Жена граничного слоя нематического жидкого кристалла.

Ориентация жидких кристаллов на подложках. Связь ориентации молекул с поверхностной энергией подложки. Модель ориентирующего действия ПАВ. Связь со структурой и плотностью поверхностного слоя ПАВ. Тонкие жидкокристаллические пленки. Смеси нематических, холестерических и сметических мезофаз.

Конденсированное состояние высокомолекулярных двухцепочечных ДНК.

Жидкокристаллическое состояние низкомолекулярных двухцепочечных ДНК.

Жидкокристаллическое состояние ДНК в биологических системах. Холестерическая упаковка молекул ДНК в спермиях скорпиона, осьминога (*Eledone cirrhosa*), древесной лягушки (*Rhacophoris*) и рыб (*Scyliorhinus caniculis*).

Практическое применение частиц жидкокристаллических дисперсий ДНК: в качестве чувствительных элементов (биодатчиков) биосенсорных устройств и как "депо"

генетического материала или биологически значимых соединений, способных к образованию комплексов с ДНК. Создание биосенсоров - задача биоинженерии, решаемая на основе достижений современной молекулярной биологии, коллоидной химии, физической химии биополимеров и микроэлектроники.

Новейшее направление биоинженерии - создание сложных трехмерных молекулярных конструкций на основе жидкокристаллических ДНК с регулируемыми свойствами, "строительными блоками" которых являются молекулы ДНК.

VIII. Структурно-механические свойства и реологический метод исследования дисперсных систем

Возникновение объемных структур в различных дисперсных системах. Коагуляционно-тиксотропные и конденсационно-кристаллизационные структуры. Переход одних структур в другие. Теория структурообразования (физико-химическая механика) — основа получения новых материалов.

Реологический метод исследования дисперсных систем. Основные понятия и идеальные законы реологии. Моделирование реологических свойств тел. Модель Максвелла, модель Кельвина-Фойгта, модель Бингама.

Классификация дисперсных систем по структурно-механическим свойствам. Ньютоновские и неньютоновские жидкости. Псевдопластические и дилатантные жидкости и твердообразные тела. Вязкость жидких агрегативно устойчивых дисперсных систем. Уравнения Эйнштейна, Штаудингера, Марка-Куна-Хаувинка. Реологические свойства структурированных жидкообразных и твердообразных систем. Реология жидкокристаллических систем. Гели – «память гелей». Реология крови, слизи(жидкокристаллической структуры) в ЖКТ живых биологических системах, как важнейший параметр оценки состояния.

Литература:

Основная литература.

1. Е.Д.Щукин, А.В.Перцов, Е.А.Амелина. Коллоидная химия. М.: Высшая школа. 2004г.
2. Д.А.Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. 1995.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989. 464с.
4. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1979. 568с.
5. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. Поверхностные явления в жидких кристаллах. М.:МГУ, 1992г.
6. Сонин А.С. Введение в физику жидких кристаллов. М.:Наука, 1983г.
7. Методические разработки к практикуму по коллоидной химии. Москва, 1999г.
8. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. / Под ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского. — М.: Химия, 1986. 216с.

Дополнительная литература.

1. Б.Д.Сумм, Ю.В.Горюнов. Физико-химические основы смачивания и растекания. М. Наука. 1976.
2. К.Миттел (ред.) Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. М. Мир. 1980.
3. В.Н.Измайлова, П.А.Ребиндер. Структурообразование в белковых системах. М. Наука. 1974.
4. Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев, В.М.Муллер. Поверхностные силы. 1985.
5. В.В.Яминский, В.А.Пчелин, Е.А.Амелина, Е.Д.Щукин. Коагуляционные контакты в дисперсных системах. М.Химия.1982.
6. В.Н.Измайлова, Г.П.Ямпольская, Б.Д.Сумм. Поверхностные явления в белковых системах. М. Химия. 1988.
7. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. Под ред. Г. Парфита и К. Рочестера. М.: Мир, 1986.
8. Шерман А. Эмульсии. М.: Мир, 1973.
9. Тихомиров В. Пены. М.: Химия, 1983.
10. Варфоломеев С.Д., Евдокимов Ю.М., Островский М.А. Сенсорная биология, сенсорные технологии и создание новых органов чувств человека // Вестник РАН. 2000. № 2.

Составитель программы:

профессор кафедры коллоидной химии МГУ В.Н.Матвеев