

ПРИДНЕСТРОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Т. Г. ШЕВЧЕНКО
Естественно-географический факультет
Кафедра химии и МПХ

ФИЗКОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ-БИОЛОГОВ

Учебное пособие

Тирасполь
*Издательство
Приднестровского
Университета*

2024

УДК 541.1(075.8)
ББК Г5я73+Г6я73
Ф48

Составители:

Е. А. Яхова, канд. хим. наук, доц.

А. И. Шульман, ст. преп.

Рецензенты:

Е. Н. Филипенко, канд. биол. наук, доц.

Ю. Л. Малаештян, канд. хим. наук, доц.

Ф48 Физколлоидная химия для студентов-биологов: учебное пособие [Электронный ресурс] / ГОУ «Приднестровский государственный университет им. Т. Г. Шевченко»; Естественно-географический факультет; составители : Е. А. Яхова, А. И. Шульман. – Тирасполь : Изд-во Приднестр. ун-та, 2024 – 140 с.

Системные требования : CPU (Intel/AMD) 1,5 ГГц / ОЗУ 2 Гб / HDD 450 Мб / 1024*768 / Windows 7 и старше / Internet Explorer 11 / Adobe Acrobat Reader 6 и старше.

Учебное пособие содержит теоретический материал по основным темам физколлоидной химии, описание и методики лабораторных работ, а также список вопросов по каждой теме.

Издание предназначено для учащихся направления подготовки 06.03.01 «Биология».

**УДК 541.1(075.8)
ББК Г5я73+Г6я73**

Рекомендовано Научно-методическим советом ПГУ им. Т. Г. Шевченко

© Яхова Е. А., Шульман А. И., составление, 2024

ВВЕДЕНИЕ

Данное учебное пособие рекомендуется для студентов II курса естественно-географического факультета по направлению подготовки 06.03.01 «Биология», профиль «биология», очной и заочной форм обучения.

Учебно-методическое пособие включает теоретический материал (в объеме лекционного курса) по основным темам дисциплины «Физколлоидная химия»: Химическая термодинамика; Кинетика и катализ; Химическое равновесие; Коллигативные свойства разбавленных растворов нелетучих веществ; Равновесия в растворах электролитов; Основы электрохимии; Дисперсные системы. Изложены теоретические вопросы применительно к биологическим системам. Также предлагается провести ряд лабораторных работ, составленных с учетом необходимости самостоятельной работы студентов. Кроме того, для облегчения усвоения изучаемого материала и заострения внимания на отдельных важных и трудных проблемах студентам предлагается список вопросов по каждой теме.

Тема 1.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Химическая термодинамика изучает закономерности превращения различных видов энергии и определяет возможность протекания тех или иных химических процессов.

1.1. Основные понятия и определения

Термодинамическая система – это совокупность материальных объектов, ограниченная реальной или воображаемой оболочкой от окружающей среды и состоящей из большого количества частиц.

Система может обмениваться с окружающей средой веществом и энергией (в форме теплоты и работы). По способу взаимодействия системы с окружающей средой различают *изолированные, закрытые и открытые* системы.

Изолированные системы ничем не обмениваются с окружающей средой, ни веществом, ни энергией.

Закрытые системы обмениваются с окружающей средой только энергией.

Открытые системы обмениваются с окружающей средой и веществом и энергией.

Закрытые и открытые системы также называют *неизолированными*.

Живые организмы являются открытыми системами. Они постоянно обмениваются с окружающей средой веществом и энергией, что составляет материальную сущность жизнедеятельности – метаболизм.

Любая система обладает определенным запасом энергии, которую называют *внутренней энергией системы* U . Она складывается из энергии движения и взаимодействия всех частиц, входящих внутрь системы: молекул, атомов, ионов... Внутренняя энергия системы является функцией состояния системы.

Состояние термодинамической системы характеризуется *термодинамическими параметрами*: давление (P), температура (T), объем (V), внутренняя энергия (U), энтальпия (H) и др.

Часто вещества (системы) рассматривают при *стандартных условиях*:

$$P = 1 \text{ Бар (100 кПа) и } T = 25^\circ \text{ (298 К).}$$

Поскольку большая часть биохимических реакций протекает в живом организме с участием ионов H^+ , а физиологическое значение рН близко к 7, то применительно к биологическим системам стандартное состояние включает также:

$$[H^+] = 10^{-7} \text{ моль/л, т. е. рН} = 7.$$

Различают следующие *состояния* термодинамических систем:

- *равновесное*, когда все характеристики системы постоянны и в ней нет потоков вещества или энергии.
- *неравновесное (неустойчивое, лабильное)* состояние, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает конечное изменение состояния системы;
- *стационарное*, когда параметры состояния постоянны во времени, но в системе имеются потоки энергии и (или) вещества.

Живые клетки находятся в стационарном состоянии. Клетки, находящиеся в равновесном состоянии – это мертвые клетки.

Если термодинамические параметры системы меняются, то в ней протекает *термодинамический процесс*.

1.2. Первое начало термодинамики

Первый закон термодинамики является математическим выражением закона *сохранения и превращения энергии*, который был сформулирован М. В. Ломоносовым в 1744 году.

Рассмотрим первый закон термодинамики применительно к изолированным и неизолированным системам:

1) *Изолированная система* ничем не обменивается с окружающей средой, ни веществом, ни энергией. Поэтому ее внутренняя энергия не меняется:

$$U = \text{const} \quad \text{или} \quad \Delta U = 0 \quad (1.1)$$

Таким образом, формулировка I закона термодинамики для *изолированных систем*: ***внутренняя энергия изолированной системы постоянна.***

2) *Неизолированная система* (закрытая или открытая) обменивается энергией с окружающей средой в форме теплоты или работы. Поэтому U неизолированной системы может изменяться либо за счет теплообмена с окружающей средой, либо за счет совершения работы системой или над системой:

$$\Delta U = Q - A \quad \text{или} \quad Q = \Delta U + A \quad (1.2)$$

где Q – теплота, поглощаемая (+) или выделяемая (-) системой;

ΔU – изменение внутренней энергии системы;

A – работа, совершаемая системой (+) или над системой (-).

Первый закон термодинамики для *неизолированных систем* формулируется:

Внутренняя энергия системы меняется за счет теплообмена с окружающей средой и совершения работы.

или

Теплота, поглощаемая системой, расходуется ею на изменение своей внутренней энергии и на совершение работы.

Работу A , разделяют на *работу расширения* ($p\Delta V$) и *полезную работу* ($A_{\text{пол.}}$), совершаемую против сил трения, сил тяжести, электрических сил, магнитных сил и т. д.:

$$A = p\Delta V + A_{\text{пол.}} \quad (1.3)$$

При протекании химической реакции совершается, как правило, только работа расширения. Поэтому 1-й закон можно записать:

$$Q = \Delta U + p\Delta V \quad (1.4)$$

Необходимо отметить, что теплота Q и работа $p\Delta V$, в отличие от внутренней энергии U , не являются функциями состояния, они зависят от пути процесса.

1.3. Теплота изобарных и изохорных процессов. Термохимия

Химический процесс может протекать в закрытом сосуде при $V = \text{const}$ (*изохорный процесс*) и в открытом сосуде при $p = \text{const}$ (*изобарный процесс*).

1. В случае *изохорных процессов* (при $V = \text{const}$) объем системы не меняется ($\Delta V = 0$). Поэтому работа расширения не совершается ($p\Delta V = 0$) и в соответствии с I законом термодинамики ($Q = \Delta U + p\Delta V$) теплота изохорного процесса Q_V равна:

$$Q_V = \Delta U \quad (1.5)$$

2. В случае *изобарных процессов* (при $p = \text{const}$):

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (1.6)$$

где Q_p – теплота процесса при постоянном давлении.

При $p = \text{const}$ было введено понятие *энтальпии (H)*. *Энтальпия* – это все энергосодержание системы. Она равна сумме:

$$H = U + pV \quad (1.7)$$

Также как и внутренняя энергия, *энтальпия* является функцией состояния системы, а значит, не зависит от пути процесса.

Таким образом, из уравнения (1,6) следует, что теплота изобарных процессов равна:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.8)$$

Количество теплоты, которое выделяется при необратимом протекании химической реакции при $P = \text{const}$ или при $V = \text{const}$,

когда единственной работой является работа расширения, называется *тепловым эффектом химической реакции*.

Тепловой эффект реакции при $p = const$ обозначается: ΔH

Тепловой эффект реакции при $V = const$ обозначается: ΔU

Абсолютное большинство реакций, протекающих в природе и биологических системах, происходит при постоянном давлении ($p = const$), поэтому в термохимии обычно пользуются изобарными тепловыми эффектами, которые обозначают символом ΔH .

Если $\Delta H > 0$ – реакция эндотермическая (протекает с поглощением тепла);

Если $\Delta H < 0$ – реакция экзотермическая (протекает с выделением тепла).

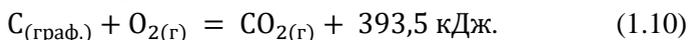
Тепловой эффект при стандартных условиях обозначается ΔH_{298}^0 .

При написании *термохимических* уравнений реакций указывают тепловой эффект реакции и агрегатное состояние реагентов.

Термодинамическая форма записи *термохимического* уравнения:



Термохимическая форма записи *термохимического* уравнения:



Тепловой эффект химической реакции, в отличие от теплоты процесса, относится к тому количеству молей вещества, которое указано в уравнении реакции.

Термохимические расчеты основаны на законах термохимии.

Закон Гесса: *тепловой эффект химической реакции зависит от начального и конечного состояния веществ и не зависит от пути перехода.*

Допустим процесс превращения исходных веществ в продукты реакции, может быть осуществлен различными путями в одну или несколько стадий:

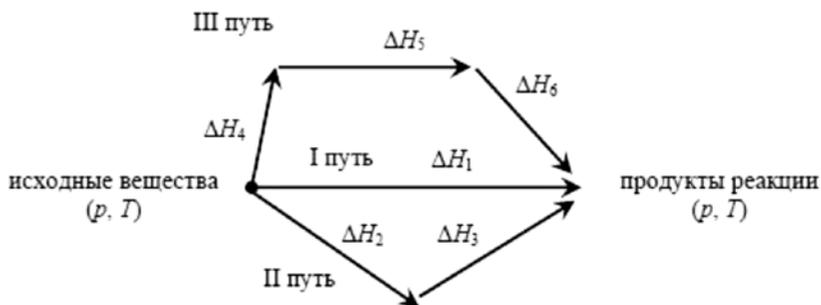


Рис. 1.1. Иллюстрация закона Гесса

Согласно закону Гесса, суммарные тепловые эффекты каждого пути будут одинаковыми:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6.$$

Основные следствия закона Гесса:

Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой энтальпий образования (теплот образования) продуктов реакции и суммой энтальпий образования (теплот образования) исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции:

$$\Delta H = \sum(n \cdot \Delta H_{\text{обр}})_{\text{прод.}} - \sum(n \cdot \Delta H_{\text{обр.}})_{\text{исх.}} \quad (1.11)$$

Энтальпией образования (теплотой образования) вещества ΔH_{298}^0 обр. называют тепловой эффект реакции образования 1 моль данного сложного вещества из простых веществ. Энтальпии образования простых веществ, при стандартных условиях, принимаются равными нулю.

Например, для реакции $aA + bB \rightarrow dD + cC$

тепловой эффект реакции рассчитывается:

$$\Delta H = (d\Delta H_{\text{обр}}(D) + c\Delta H_{\text{обр}}(C)) - (a\Delta H_{\text{обр}}(A) + b\Delta H_{\text{обр}}(B)).$$

Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой энтальпий сгорания (теплот сгорания) исходных веществ

и суммой энтальпий сгорания (теплот сгорания) продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H = \Sigma(n \cdot \Delta H_{\text{сгор.}})_{\text{исх.}} - \Sigma(n \cdot \Delta H_{\text{сгор.}})_{\text{прод.}} \quad (1.12)$$

Энтальпией сгорания (теплотой сгорания) вещества ΔH_{298}^0 сгор. называют тепловой эффект реакции окисления 1 моль данного вещества в избытке кислорода до высших устойчивых оксидов (в которых элемент находится в наибольшей устойчивой степени окисления) при стандартных условиях. Энтальпии сгорания высших оксидов, при стандартных условиях, принимаются равными нулю.

Например, для реакции $aA + bB \rightarrow dD$.

тепловой эффект реакции рассчитывается:

$$\Delta H = (a\Delta H_{\text{сгор.}}(A) + b\Delta H_{\text{сгор.}}(B)) - d\Delta H_{\text{сгор.}}(D);$$

Энтальпии образования (ΔH_{298}^0 обр.) и энтальпии сгорания (ΔH_{298}^0 сгор.) веществ при стандартных условиях ($P = 1 \text{ Бар}$ (100 кПа), $T = 298 \text{ К}$) приводятся в термодинамических таблицах.

1.4. Второе начало термодинамики

Второе начало термодинамики позволяет определить возможность, направление и пределы протекания самопроизвольных процессов.

Существует несколько формулировок II закона. Все они равноценны и могут быть выведены одна из другой. Некоторые из формулировок:

Постулат Р. Клаузиуса: *Невозможен самопроизвольный переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.*

Принцип качественной неэквивалентности теплоты и работы У. Томсона: *Любая форма энергии (электрическая, механическая, лучевая и т. п.) может полностью быть преобразована в теплоту, а вот теплота преобразуется в иные формы энергии лишь частично.*

Формулировка Сади-Карно (Оствальд дал подобную):
Невозможен вечный двигатель II-го рода, т.е. невозможно создать двигатель полностью преобразующий теплоту в работу.

Из приведенных формулировок следует, что при протекании самопроизвольных процессов в работу может быть преобразована только часть теплоты процесса, другая же часть является как бы связанной, «обесцененной». Она в виде теплоты передается от более горячих к более холодным частям системы. Это явление называют рассеиванием энергии.

Поэтому, в рамках II начала термодинамики, энергосодержание системы представляют в виде суммы *свободной* и *связанной* энергии:

$$E_{с-мы} = E_{своб.} + E_{связ.} \quad (1.13)$$

где $E_{своб.}$ – свободная энергия системы;

$E_{связ.}$ – связанная энергия системы.

Свободная энергия – это та часть энергии системы, которая способна к превращениям. Она может быть превращена в работу.

Связанная энергия – это та часть энергии системы, которая не способна к превращениям. Связанная энергия не может быть превращена в работу. Она бесполезно рассеивается в виде тепла.

1.5. Энтропия. Второй закон термодинамики

Для учета недоступной связанной энергии Клаузиус в 1865 году ввел понятие *энтропии* (S):

$$E_{связ.} = S \cdot T \quad (1.14)$$

Физический смысл S хорошо демонстрирует статистический подход к ее интерпретации, предложенный в 1877г. Больцманом. Он показал, что энтропия системы есть функция термодинамической вероятности системы:

$$S = k \cdot \ln W, \quad (1.15)$$

где W – Термодинамическая вероятность;

k – константа Больцмана,

$$k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К.}$$

Термодинамическая вероятность определяется как число микросостояний, с помощью которых можно реализовать данное макросостояние системы. Термодинамическая вероятность будет тем больше, чем более неупорядоченным или неопределенным является это состояние.

Таким образом, особенностью энтропии, отличающей ее от других функций состояния, является то, что она *характеризует меру беспорядка в микроструктуре системы*. С увеличением неупорядоченности в расположении частиц системы энтропия увеличивается. Поэтому энтропия увеличивается при повышении температуры, расширении (увеличении объема), фазовых переходах из кристаллического в жидкое и газообразное состояния, смешении и других подобных изменениях состояния отдельно взятых тел.

В естественных условиях микрочастицы системы стремятся рассредоточиться во всем объеме занимаемого ими пространства, т.е. существует тенденция к увеличению беспорядка в микроструктуре системы, поэтому энтропия системы стремится к возрастанию.

Второй закон термодинамики: *«В изолированной системе самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает, и процессы могут идти самопроизвольно до такого состояния, при котором энтропия достигает максимального значения для данных условий».*

Математическая запись II закона для изолированной системы:

$$\Delta S \geq 0 \quad (1.16)$$

где знак «>» относится к термодинамически необратимым процессам, а знак «=» – к термодинамически обратимым.

Термодинамически необратимые процессы, в отличие от обратимых, протекают только в одном направлении. После их протекания система не может вернуться в исходное состояние без

затраты энергии окружающей среды. Все процессы, протекающие в природе, по существу являются термодинамически необратимыми. Процессы, приближающиеся к термо-динамически обратимым, должны протекать *бесконечно медленно, через огромное число стадий, бесконечно близких к равновесным*. Поэтому часто обратимые процессы называют еще *равновесными*. В частности к термодинамически обратимым процессам можно отнести фазовые процессы, протекающие при температуре фазового перехода.

Энтропия реальных неизолированных систем может изменяться за счёт теплообмена с окружающей средой. Так если система получает какое-то количество теплоты Q при $T = \text{const}$, то эта теплота идет на увеличение беспорядочного хаотического движения частиц, т.е. на увеличение энтропии:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \quad (1.17)$$

где знак « \geq » относится к термодинамически необратимым процессам, а знак « $=$ » – к термодинамически обратимым.

Уравнение (1.17) является математическим выражением второго закона термодинамики для реальных неизолированных систем.

Фазовые процессы, протекающие при температуре фазового перехода ($T = \text{const}$), являются термодинамически обратимыми процессами. Поэтому изменение энтропии будет равно:

$$\Delta S = \frac{n \cdot \Delta \bar{H}_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} \quad (1.18)$$

где $\Delta \bar{H}_{\text{ф.п.}}$ – молярная теплота фазового перехода (при $P, T = \text{const}$); $T_{\text{ф.п.}}$ – температура фазового перехода; n – количество молей вещества.

При протекании химической реакции изменение энтропии рассчитывается:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum (n \cdot S_{298}^0)_{\text{прод.}} - \sum (n \cdot S_{298}^0)_{\text{исх.}} \quad (1.19)$$

Для практических расчетов используют абсолютные значения энтропии веществ, которые рассчитывают исходя из **постулата Планка**, лежащего в основе третьего начала термодинамики: *энтропия чистых твердых веществ, образующих идеальные кристаллы, при абсолютном нуле равна нулю.*

Так для идеального кристалла:

если $T = 0K$, то $W = 1$ (максимальный порядок), атомы находятся строго в узлах кристаллической решетки без движения.

Следовательно энтропия равна:

$$S = k \cdot \ln W = k \cdot \ln 1 = 0; S = 0$$

Воспользовавшись этим постулатом, можно определить абсолютное значение энтропии вещества в любом агрегатном состоянии при любой температуре. Стандартные энтропии веществ S_{298}^0 , вычисленные на основании постулата Планка, были сведены в таблицы. Размерность S – кДж/моль·К.

1.6. Термодинамические потенциалы

Свободная энергия – это та часть энергии системы, которую она может отдать, превратить ее в работу.

В изобарно-изотермических процессах (при $P, T = const$) свободная энергия выступает в форме *энергии Гиббса G (изобарно-изотермический потенциал)*, в изохорно-изотермических процессах (при $V, T = const$) – в форме *энергии Гельмгольца F (изохоро-изотермический потенциал)*.

Полезная работа ($A_{пол.}$) совершается системой за счет убыли ее свободной энергии:

1) При $p, T = const$ полезная работа, совершается системой, за счет убыли свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала):

$$A_{пол.} \leq -\Delta G, \quad (1.20)$$

где знак «>» относится к термодинамически необратимым процессам, а знак «=» – к термодинамически обратимым.

2) При $V, T = const$ полезная работа, совершаемая системой, за счет убыли свободной энергии Гельмгольца (изохорно-изотермического потенциал):

$$A_{\text{пол.}} \leq -\Delta F, \quad (1.21)$$

где знак «>» относится к термодинамически необратимым процессам, а знак «=» – к термодинамически обратимым.

Необходимо отметить, что работа будет максимальной при протекании термодинамически обратимого процесса.

Процессы, протекающие в природе и биологических системах, чаще всего совершаются при постоянных температуре и давлении ($p, T = const$). Поэтому обычно пользуются свободной энергией Гиббса (G).

При протекании самопроизвольных процессов свободная энергия уменьшается. Поэтому, ΔG (и ΔF) служит критерием самопроизвольности протекания процессов в реальных неизолированных системах.

Если $\Delta G < 0$ (или $\Delta F < 0$), то процесс может идти самопроизвольно, с превращением свободной энергии в полезную работу. Если $\Delta G > 0$ (или $\Delta F > 0$), то процесс может идти, только при использовании внешней работы. Если $\Delta G = 0$ (или $\Delta F = 0$), то система находится в равновесии.

Значение ΔG для химической реакции при стандартных условиях рассчитывается:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum(n \cdot \Delta G_{298}^0)_{\text{прод.}} - \sum(n \cdot \Delta G_{298}^0)_{\text{исх.}} \quad (1.22)$$

Для практических расчетов пользуются свободными энергиями образования веществ ΔG_{298}^0 , которые были найдены при стандартных условиях и сведены в таблицу.

В биохимии процессы для которых $\Delta G < 0$ называются экзергоническими, а процессы для которых $\Delta G > 0$ называются эндергоническими.

Учитывая, что энергосодержание системы равно сумме свободной и связанной энергии ($E_{с-мы} = E_{своб.} + E_{связ.}$), при $p, T = const$ можно записать:

$$H = G + TS \quad (1.23)$$

Тогда при протекании процесса полная энергия, переходящая от системы к окружающей среде (теплота процесса) равна:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S, \quad (1.24)$$

где ΔH – теплота процесса (полная энергия, переходящая от системы к окружающей среде);

ΔG – свободная энергия процесса, способная совершить работу;

$T\Delta S$ – связанная энергия процесса, не способная превращаться в работу. Она рассеивается в виде тепла.

Уравнению (1.24) можно записать иначе:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.25)$$

По уравнению (1.25) можно определить условия самопроизвольного протекания реакции и рассчитать ΔG_T^0 при $T \neq 298\text{K}$, зная ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 реакции.

1.7. Термодинамика биологических систем

При применении законов термодинамики к биологическим системам необходимо учитывать особенности организации живых организмов:

- живые организмы относятся к открытым системам;
- процессы в живых организмах в конечном итоге необратимы;
- живые организмы находятся в стационарном состоянии;
- все биологические системы гетерогенны и многофазны.

Живые организмы находятся не в равновесном, а в стационарном состоянии. Если при химическом равновесии скорость прямой реакции равно скорости обратной реакции, то при стационарном состоянии скорость процесса в одном направлении

больше чем в другом. Однако разность скоростей в обоих направлениях постоянна во времени.

Второй закон термодинамики для живых организмов можно записать:

$$\frac{\Delta S}{\tau} = \frac{\Delta S_{\text{орг.}}}{\tau} + \frac{\Delta S_{\text{среды}}}{\tau}, \quad (1.26)$$

где $\frac{\Delta S_{\text{орг.}}}{\tau}$ – скорость изменения энтропии внутри организма;

$\frac{\Delta S_{\text{среды}}}{\tau}$ – скорость изменения энтропии вследствие обмена организма с окружающей средой.

В живом организме протекают необратимые процессы, поэтому:

$$\frac{\Delta S_{\text{орг.}}}{\tau} > 0 \quad (1.27)$$

Теорема И. Пригожина характеризует основное свойство стационарного состояния: в стационарном состоянии скорость возрастания энтропии, обусловленная протеканием необратимых процессов, имеет положительное и минимально возможное значение.

Поскольку энтропия служит мерой рассеивания энергии, то в стационарном состоянии рассеивание энергии минимально, т. е. организм работает в наиболее выгодном энергетическом режиме. Необходимо отметить, что для живого организма известны случаи и нестационарного состояния, например, стрессовое.

Живой организм совершает работу, затрачивая свою внутреннюю энергию. Максимальный коэффициент полезного действия (КПД), характеризующий эффективность затрат внутренней энергии системы равен отношению количества совершенной работы к количеству затраченной на нее внутренней энергии:

$$\text{КПД} = \frac{A_{\text{макс.}}}{\Delta U} (100\%) \quad (1.28)$$

Внутренняя энергия живого организма восполняется за счет энергии, выделяемой при окислении питательных веществ. При

биологических расчетах можно считать, что $\Delta U = \Delta H$, так как $\Delta V \approx 0$.

Энергетическая ценность (калорийность) пищевых продуктов определяется с помощью методов термохимии. Калорийность пищевых продуктов трех основных классов в среднем составляет: углеводов – 19,8 кДж/г, белков – 16,8 кДж/г, жиров – 37,8 кДж/г.

1.8. Калориметрические измерения

Для экспериментального измерения тепловых эффектов химических процессов служат калориметры. Калориметр представляет собой реактор помещенный в оболочку.

При калориметрических измерениях теплота процесса определяется по изменению температуры калориметра:

$$Q = C_{\text{кал.}}(t_2 - t_1), \quad (1.29)$$

где Q – количество выделившейся теплоты;

$C_{\text{кал.}}$ – теплоемкость калориметра;

t_1 – температура до реакции;

t_2 – температура после реакции.

Теплоемкостью калориметра называют количество теплоты, необходимое для нагревания ее на 1 градус.

Измерения температуры в ходе опыта (при протекании того или иного процесса) производят в калориметре с помощью термометра Бекмана (рис. 1.2). Он служит для измерения небольших (порядок 1–3 °С) измерений температуры.

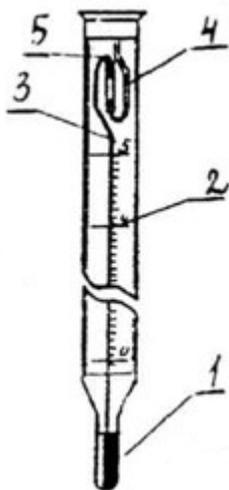


Рис. 1.2. Схема термометра Бекмана

Термометр Бекмана состоит из основного (1) и дополнительного (4) резервуара со ртутью, соединенных капилляром (3). Особенность термометра состоит в том, что при помощи резервуара (4) можно изменять количество ртути в резервуаре (1) и тем самым использовать термометр для измерений в широком интервале температур. Шкала термометра (2) разделена на 5 делений; каждое деление равно $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ отметками между ними десятых и сотых долей градуса. При помощи лупы можно делать отсчет с точностью $0,002\text{--}0,003^{\circ}$.

Перед проведением опыта термометр следует настроить. Для этого необходимо привести в прикосновение ртути обоих резервуаров. Для этого, подогрев рукой (если этого недостаточно, то опустив в теплую воду), вызывают прикосновение ртути в основном резервуаре с тем, чтобы заполнить ею весь капилляр доверху, затем быстро перевернув термометр головкой вниз и слегка постукивая по головке, добиваются того, чтобы ртуть в запасном резервуаре подошла вплотную к верхушке капилляра, наполненного ртутью из основного резервуара и слилась с ней.

После этого термометр осторожно (чтобы не разорвать ртуть) возвращают в прежнее вертикальное положение. Основной резервуар со ртутью тотчас погружают в заранее подготовленный стакан с водой (или водяную баню), температура которого на $2-3^{\circ}$ выше температуры калориметрической жидкости, если изучаемый процесс будет эндотермический и на $5-6^{\circ}$ выше, если изучаемый процесс будет экзотермическим. Через 2–3 мин термометр вынимают из стакана с водой и берут в правую руку, держа его в середине шкалы. Ударяют верхней частью термометра по большому пальцу левой руки. Столбик ртути должен разорваться в месте соединения капилляра с запасным резервуаром (4). После этого термометр Бекмана помещают в калориметр.

Термометр Бекмана настроен правильно, если в капилляре ртуть будет находиться между 4–5 делениями, если изучается эндотермический процесс и между 1–2 делениями, если изучается экзотермический процесс.

Лабораторная работа № 1

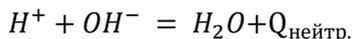
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Цель работы: определить тепловой эффект реакции нейтрализации сильной кислоты HCl (или HNO₃) щелочью.

Приборы и реактивы: калориметр, термометр Бекмана, мерные цилиндры, пробирка; 0,25н NaOH; 3н HCl (или 3н HNO₃); дистиллированная вода.

Теоретическая часть

Сильные электролиты в растворах полностью диссоциируют на ионы. Поэтому реакция нейтрализации сводится к взаимодействию H⁺ и OH⁻ с образованием молекулы воды. Например:



Следовательно, независимо от природы сильной кислоты и сильного основания, тепловой эффект реакции нейтрализации почти одинаков и по мере разбавления реагентов приближается к предельной величине, равной 57,1кДж (при 20 °С) или 13,7кКал (1 ккал составляет ≈ 4,2 кДж).

При добавлении раствора кислоты к раствору щелочи происходит:

- разбавление кислоты;
- разбавление щелочи;
- реакция нейтрализации.

Если добавлять небольшое количество концентрированной кислоты к большому объему щелочи, то, в этом случае, объем

щелочи мало изменяется и разбавлением щелочи можно пренебречь.

Поэтому теплота всего процесса равна:

$$Q = Q_{\text{нейтр.}} + Q_{\text{разб.}} \quad (1.30)$$

Теплоту разбавления $Q_{\text{разб}}$ определяют, вливая раствор кислоты (в таком же количестве как и при нейтрализации) в чистую воду, взятую в таком же объеме, как раствор щелочи.

Теплоту нейтрализации рассчитывают, основываясь на законе Гесса:

$$Q_{\text{нейтр.}} = Q - Q_{\text{разб.}} \quad (1.31)$$

Затем необходимо пересчитать найденную теплоту нейтрализации на один моль эквивалента вещества (кислоты или основания). Это и будет тепловой эффект реакции нейтрализации.

Экспериментальная часть.

Порядок проведения работы:

1. Налить в калориметр 150 мл 0,25н NaOH.
2. С помощью термометра Бекмана измерить температуру (t_1) раствора щелочи NaOH в калориметре.
3. В пробирку налить 12,5 мл раствора 3н HCl (эквивалентное количество кислоты).
4. Пробирку с соляной кислотой поместить на 15–20 мин в калориметр, чтобы температура кислоты и основания были одинаковыми.
5. Постепенно влить раствор кислоты в раствор щелочи и произвести измерение температуры t_2 .
6. По уравнению (1.29) рассчитать количество теплоты процесса, учитывая, что теплоемкость калориметра равна: $C = 180 \text{ Кал/К}$.
7. Определить теплоту разбавления. Для этого надо повторить работу (согласно пунктам 1–5), но вместо раствора основания взять

150 мл воды. И по уравнению (1.29) рассчитать теплоту разбавления кислоты.

8. Найти теплоту нейтрализации. Она находится как разность между суммарной теплотой процесса и теплотой разбавления кислоты по уравнению (1.31).

9. Рассчитать тепловой эффект реакции нейтрализации. Так как мы брали кислоты и щелочи не по 1 молю эквивалента, а брали только по 0,0375 молей эквивалента вещества, то тепловой эффект реакции нейтрализации необходимо рассчитать по пропорции:

0,0375 моль экв. ————— выделяется Q Кал

1 моль экв. ————— выделяется x Кал

$$x = \frac{Q}{0.0375}$$

Лабораторная работа № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ

НЕЙТРАЛИЗАЦИИ И ТЕПЛОТЫ

ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ

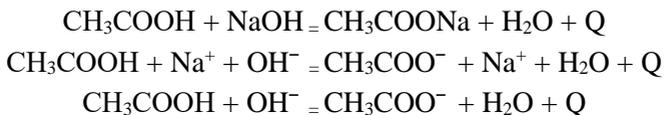
СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ

Цель: Определить тепловой эффект реакции нейтрализации CH_3COOH щелочью NaOH и рассчитать теплоту диссоциации CH_3COOH .

Приборы и реактивы: Калориметр, термометр Бекмана, мерные цилиндры, пробирка; 0,25н NaOH ; 1н CH_3COOH ; дистиллированная вода.

Теоретическая часть

В работе необходимо определить теплоту нейтрализации слабой кислоты (уксусной) раствором щелочи (гидроксида натрия), реакцию которой можно записать в виде:



Степень диссоциации слабых электролитов небольшая, поэтому процесс нейтрализации сопровождается диссоциацией слабой уксусной кислоты на ионы. Суммарная теплота процесса равна:

$$Q = Q_{\text{нейтр.}} + Q_{\text{дис.}} \quad (1.32)$$

Зная, что при нейтрализации сильной кислоты сильным основанием выделяется 57,1 кДж, теплоту диссоциации слабой кислоты можно рассчитать по закону Гесса:

$$Q_{\text{дис}} = Q - 57,1 \quad (1.33)$$

Экспериментальная часть

Порядок проведения работы:

1. Налить в калориметр 150 мл 0,25н раствора щелочи NaOH.
2. С помощью термометра Бекмана измерить температуру раствора щелочи NaOH (t_1).
3. В пробирку налить 12,5 мл р-ра 2н CH_3COOH (эквивалентное количество кислоты).
4. Пробирку с CH_3COOH поместить на 15-20 мин в калориметр, чтобы температура кислоты и основания были одинаковыми.
5. Постепенно влить раствор кислоты в раствор основания и произвести измерение температуры t_2 .
6. По уравнению (1.29) рассчитать количество теплоты процесса, учитывая, что теплоемкость калориметра равна $C = 180$ кал/град.
7. Рассчитать теплоту процесса в расчете на 1 моль эквивалента кислоты и 1 моль эквивалента основания по пропорции:
$$\begin{array}{l} 0,0375 \text{ моль экв.} \text{ ————— выделяется } Q \text{ Кал} \\ 1 \text{ моль экв.} \text{ ————— выделяется } x \text{ Кал} \end{array}$$
$$x = \frac{Q}{0.0375}$$
8. Рассчитать теплоту процесса диссоциации в расчете на 1 моль эквивалента кислоты по уравнению (1.33).

Вопросы по теме:

1. Какие термодинамические системы называют изолированными, закрытыми и открытыми? Приведите их примеры.
2. Какие термодинамические параметры, характеризуют состояние систем?

3. Какие термодинамические параметры, применяются для описания систем, в которых протекает химическая реакция (в том числе и биологических)?
4. Какое состояние термодинамической системы называется равновесным, а какое – стационарным?
5. Какие термодинамические процессы вам известны?
6. Какие процессы называются адиабатическими?
7. Что понимается под внутренней энергией термодинамической системы?
8. Каковы формы передачи энергии при протекании химической реакции?
9. Что такое энтальпия?
10. Какова связь между внутренней энергией и энтальпией?
11. Как рассчитывается работа расширения при протекании химической реакции, при протекании процессов нагревания и охлаждения?
12. Сформулируйте первое начало термодинамики. Приведите его математическое выражение.
13. На какую величину отличается теплота изобарного процесса от теплоты изохорного?
14. О чем говорит закон Гесса?
15. Как рассчитывают тепловые эффекты реакций, которые не могут быть найдены экспериментально? Какие данные для этого необходимы?
16. Каковы основные следствия из закона Гесса?
17. Как определяют теплоты образования и теплоты сгорания веществ?
18. Что такое энтропия? Каково статистическое толкование понятия энтропия?
19. О чем говорит постулат Планка?
20. Какие процессы называют термодинамически обратимыми и какие – термодинамически необратимыми?

21. Как может изменяться энтропия при протекании самопроизвольных процессов в изолированной, закрытой и открытой системах?

22. В каком направлении протекают реальные природные процессы?

23. Что такое свободная энергия системы?

24. За счет чего совершается полезная работа системой?

25. Как изменяется свободная энергия системы при протекании самопроизвольного процесса?

Тема 2

КИНЕТИКА, КАТАЛИЗ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

2.1. Кинетика. Скорость химической реакции

Кинетикой называется учение о скоростях и механизмах химических реакций. Химические реакции бывают гомогенные (протекающие во всем объеме фазы) и гетерогенные (протекающие на поверхности раздела фаз).

Различают простые и сложные реакции. Простая реакция (или элементарная реакция) протекает в одну стадию. Сложная реакция протекает в несколько стадий.

Для простых (элементарных) реакций было введено понятие молекулярности. *Молекулярность* реакции равна числу частиц, одновременно вступающих во взаимодействие в элементарном акте химического превращения. Известны моно-, би- и тримолекулярные реакции.

Примеры: $C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$ (мономолекулярная)

$CH_3Br + KOH \rightarrow CH_3OH + KBr$ (бимолекулярная)

$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ (тримолекулярная)

Тримолекулярных реакций известно очень немного. Реакций же более высокой молекулярности не бывает, так как вероятность одновременного столкновения четырех и более частиц близка к нулю.

Скорость химической реакции – это число молей вещества вступающего в реакцию (или образующегося при протекании реакции) в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности (для гетерогенных реакций).

Для гомогенных реакций можно дать еще одно определение скорости химической реакции:

Скорость химической реакции – это изменение концентрации участвующих в реакции веществ в единицу времени.

Средняя скорость реакции в интервале времени Δt рассчитывается по формуле:

$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (2.1)$$

где Δt – интервал времени протекания реакции;

ΔC – изменение концентрации вещества при протекании реакции за интервал времени Δt ;

знак «+» относится к продуктам реакции;

знак «-» относится к реагирующим веществам.

В различных интервалах времени средняя скорость химической реакции имеет разные значения. Истинная (мгновенная) скорость реакции определяется как производная концентрации по времени:

$$v_{\text{ист}} = \pm \frac{dC}{dt} \quad (2.2)$$

Скорость химической реакции зависит от следующих факторов: природы реагирующих веществ и механизма реакции, от концентрации реагирующих веществ, температуры, природы растворителя, катализатора, от давления (если участвуют газы), степени измельчения твердого вещества (если реакция гетерогенная).

2.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

В общем случае, чем больше концентрации реагирующих веществ, тем больше скорость химической реакции. В основе химической кинетики лежит **закон действующих масс**:

Скорость «элементарной» химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих

веществ, взятых в степенях, равных коэффициентам в уравнении реакции.

Например, для реакции



можно записать: $v = kC_A^a \cdot C_B^b$

или $v = k \cdot [A]^a [B]^b$ (2.4)

где k – это константа скорости химической реакции; $[A]$ и $[B]$ – концентрации реагирующих веществ A и B .

Константа скорости k – это удельная скорость реакции, т. е. она численно равна скорости реакции при концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ (2.4) называется **кинетическим уравнением** химической реакции.

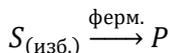
Концентрации веществ, находящихся в большом избытке или в конденсированном состоянии (твердом или жидком) не записываются в кинетическом уравнении (их концентрации постоянны и входят в саму константу скорости).

Показатель степени при концентрации каждого из реагирующих веществ в кинетическом уравнении есть **частный порядок реакции** по данному компоненту. Сумма показателей степени в кинетическом уравнении представляет собой **общий порядок реакции**:

$$n = a + b$$

В кинетике принято классифицировать реакции по величине общего порядка: реакции нулевого, первого, второго и третьего порядков. Биохимические реакции выше второго порядка не встречаются.

К реакциям нулевого порядка относятся многие ферментативные процессы, когда субстрат (вещество) находится в избытке, а количество фермента (катализатора) ограничено:



Кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$v = k$$

К реакциям первого порядка относятся реакции радиоактивного распада, реакции разложения, изомеризации и многие бимолекулярные реакции при условии, что концентрация одного из реагирующих веществ поддерживается постоянной (когда одно из веществ является твердым или находится в большом избытке), реакции гидролиза (вода в избытке).

В общем виде реакцию первого порядка можно представить в виде:



Кинетическое уравнение записывается: $v = k \cdot C$

Для реакций второго порядка $A + B \rightarrow C$ кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$v = kC_A C_B$$

В зависимости от порядка реакции размерность константы скорости разная и выражение для теоретического расчета константы скорости также разное. Разным будет и выражение для расчета времени (периода) полупревращения (табл. 2.1).

Период полупревращения $\tau_{1/2}$ – время, за которое реагирует половина исходного вещества (концентрация (C) реагирующего вещества уменьшается вдвое по сравнению с исходной (C_0), $C = 1/2 C_0$).

Таблица 2.1

| Порядок реакции | Кинетическое уравнение для k | Размерность k | Выражение для $\tau_{1/2}$ |
|-----------------|---|-----------------|--------------------------------|
| 1 | $k = \frac{1}{\tau} (C_0 - C)$ | моль/л·с | $\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$ |
| 2 | $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$ | с ⁻¹ | $\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k}$ |
| 3 | $k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$ | л/моль·с | $\tau_{1/2} = \frac{1}{k C_0}$ |

Большинство реакций являются сложными. Сложная реакция протекает в несколько стадий, каждая из которых является элементарной реакцией. Порядок сложной реакции определяется экспериментально.

2.3. Влияние температуры на скорость реакции

Первая попытка учесть влияние температуры была сделана Вант-Гоффом, сформулировавшим следующее эмпирическое правило:

При повышении температуры на каждые 10 градусов скорость элементарной химической реакции увеличивается в 2–4 раза (ферментативной реакции – в 7–10 раз).

Величина, показывающая, во сколько раз увеличивается скорость при повышении температуры на 10 градусов, называется *температурным коэффициентом реакции* γ . Математически правило Вант-Гоффа можно записать следующим образом:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{10}, \quad (2.5)$$

где v_1 – начальная скорость реакции (при температуре T_1),

v_2 – скорость реакции после повышения температуры (при температуре T_2),

$\Delta T = T_2 - T_1$ – разность температур,

γ – температурный коэффициент скорости.

Необходимо отметить, что:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} \quad (2.6)$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2} \quad \text{или} \quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2}, \quad (2.7)$$

где τ_1 и τ_2 – время протекания реакции при T_1 и T_2 соответственно, k_2 и k_1 – константы скорости реакции при T_1 и T_2 соответственно.

Однако правило Вант-Гоффа можно использовать лишь для ориентировочных расчетов, так как их точность не очень высока.

В 1889 г. шведский ученый С. Аррениус на основании экспериментальных данных вывел уравнение:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.8)$$

где k – константа скорости реакции;

e – основание натурального логарифма;

A – предэкспоненциальный множитель;

E_a – энергия активации, определяемая природой реакции.

Энергия активации – это минимальная энергия, которой должны обладать молекулы в момент столкновения, чтобы быть способными к химическому превращению.

Предэкспоненциальный множитель равен:

$$A = p \cdot z, \quad (2.9)$$

где z – число соударений молекул реагирующих веществ в единице объема за единицу времени;

p – стерический (вероятностный) фактор, учитывает влияние пространственной ориентации молекул на скорость реакции (или константу скорости).

Уравнение Аррениуса позволяет проводить более точные расчеты скорости реакции. При проведении расчетов чаще используют интегральное уравнение Аррениуса:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.10)$$

Для живых организмов важно знать температурное влияние на скорость биохимических процессов в области нормальной температуры жизнедеятельности организма $\Delta T = T_1 \pm 5$. Тогда из уравнения (2.10) следует:

$$\gamma^{10} = 1 + \frac{\Delta T}{RT_1^2} \cdot E_a \quad (\text{учитывая что } e^x = 1 + x) \quad (2.11)$$

Из полученной формулы видно, что температурный коэффициент при данной температуре практически линейно возрастает с возрастанием энергии активации.

С позиции теории активированного комплекса всякая элементарная реакция проходит через образование некоторого неустойчивого промежуточного соединения, называемого активированным комплексом. Старые связи в активированном комплексе расшатались, а новые полуобразовались. Активированный комплекс существует весьма непродолжительное время порядка $10^{-12} - 10^{-13}$ с., которое короче времени соударения и затем быстро распадается, образуя частицы продуктов.

Образование активированного комплекса всегда требует затраты некоторого количества энергии, что вызвано, во-первых, отталкиванием электронных оболочек и атомных ядер при сближении частиц и, во-вторых, необходимостью построения определенной пространственной конфигурации атомов в активированном комплексе и перераспределения электронной плотности. Это означает, что по пути из начального состояния в конечное система должна преодолеть своего рода энергетический барьер (рис. 2.1).

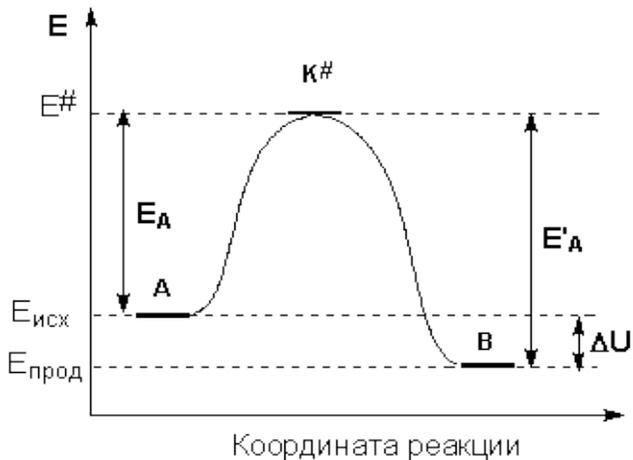


Рис. 2.1 Энергетическая диаграмма химической реакции.
 $E_{исх}$ – средняя энергия частиц исходных веществ,
 $E_{прод}$ – средняя энергия частиц продуктов реакции,
 E^\ddagger – энергия активированного комплекса.

Таким образом, с позиции теории активированного комплекса: *энергия активации* – это энергия, которая необходима реагирующим молекулам для перехода в состояние активированного комплекса.

Чем меньше энергия активации E_a тем больше скорость реакции.

2.4. Влияние катализатора на скорость реакции

Изменение скорости химической реакции в присутствии вещества (катализатора), состояние и количество которого после реакции остается неизменным называется катализом.

Катализ называют положительным, если скорость реакции увеличивается, и отрицательным, если скорость реакции уменьшается. Часто под термином "катализ" подразумевают только положительный катализ; отрицательный катализ называют ингибированием, и сам катализатор называют *ингибитором*. Биологические катализаторы белковой природы называют *ферментами*.

Механизм действия катализатора связан с тем, что он образует активированный комплекс с исходными реагирующими веществами и тем самым изменяет путь реакции, причем новый путь характеризуется меньшей энергией активации (меньшей высотой энергетического барьера) по сравнению с некаталитической реакцией.

Например, рассмотрим энергетическую диаграмму химической реакции:



Без катализатора данная элементарная химическая реакция протекает через активированный комплекс (рис. 2.2 (1)), а в присутствии катализатора химическая реакция идет через активированный комплекс АВК[#] (рис. 2.2 (2)). При этом энергия активации уменьшается.

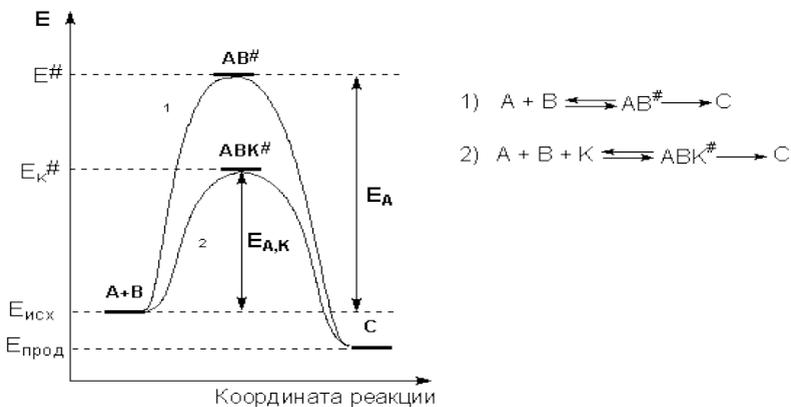


Рис. 2.2. Энергетическая диаграмма химической реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2).

Таким образом, причиной увеличения скорости реакции при положительном катализе является уменьшение энергии активации. Рассчитать же во сколько раз увеличивается скорость реакции при использовании катализатора можно формуле:

$$\frac{k_k}{k} \approx e^{\frac{(E_a - E_{a,k})}{RT}} = e^{\frac{\Delta E_a}{RT}}, \quad (2.12)$$

где k_k – константа скорости каталитической реакции;

k – константа скорости некаталитической реакции;

E_a – энергия активации некаталитической реакции,

$E_{a,k}$ – энергия активации каталитической реакции.

2.5. Химическое равновесие

Под химическим равновесием понимают такое состояние системы, когда скорость прямого процесса равна скорости обратного процесса.

Необходимо отметить, что достижение системой состояния равновесия не означает прекращения процесса. Химическое равновесие является динамическим, т.е. соответствует одновременному протеканию процесса в прямом и обратном направлениях с одинаковой скоростью.

Состояние химического равновесия обратимой химической реакции



характеризуется константой равновесия:

$$K_c = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}, \quad (2.13)$$

где C_A, C_B, C_C, C_D – концентрации веществ в состоянии равновесия.

Если в реакции участвуют газы, то в этом случае в расчетах вместо концентраций можно использовать парциальные давления веществ:

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}, \quad (2.14)$$

где p_A, p_B, p_C, p_D – парциальные давления газообразных веществ в состоянии равновесия.

Стандартная константа равновесия равна:

$$K = \frac{\tilde{p}_C^c \tilde{p}_D^d}{\tilde{p}_A^a \tilde{p}_B^b}, \quad (2.15)$$

где $\tilde{p}_A, \tilde{p}_B, \tilde{p}_C, \tilde{p}_D$ – относительные парциальные давления газообразных веществ в состоянии равновесия.

Относительное парциальное давление i -го вещества (\tilde{p}_i) равно:

$$\tilde{p}_i = \frac{p_i}{p_0},$$

где p_0 – стандартное (нормальное) давление.

От одной константы равновесия можно перейти к другой по формулам:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (2.16)$$

$$K_p = K(p_0)^{\Delta n}, \quad (2.17)$$

где $\Delta n = (c + d) - (a + b)$

Константу равновесия K можно также рассчитать по **уравнению изотермы**:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K \quad (2.18)$$

Исходя из уравнения изотермы (2.18) можно записать следующее:

1) Если $\Delta G^0 = 0$, то $K = 1$.

2) Если $\Delta G^0 < 0$, то $K > 1$. Это означает, что в состоянии равновесия (когда реакция закончится) продукты реакции преобладают над исходными реагентами.

3) Если $\Delta G^0 > 0$, то $K < 1$. Это означает, что в состоянии равновесия (когда реакция закончится) исходные реагирующие вещества преобладают над продуктами реакции.

Константа равновесия K (также как и K_p , K_c) – является постоянной величиной при данной температуре. С изменением температуры численное значение константы равновесия меняется.

Влияние температуры на константу равновесия выражает уравнение *изобары Вант-Гоффа* (при $p = const$):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (2.19)$$

В интегральной форме уравнение изобары химической реакции имеет следующий вид:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.20)$$

Это уравнение позволяет рассчитать константу равновесия при другой температуре.

Необходимо отметить, что в случае реальных газов и растворов при расчёте констант равновесия используют активности (a) и летучести (f), и получают соответственно константы равновесия K_a и K_f .

2.6. Смещение равновесия.

Принцип Ле Шателье – Брауна

Химическое равновесие при неизменных условиях может сохраняться сколь угодно долго до тех пор, пока неизменными сохраняются условия его существования (концентрации веществ, давление, температура).

Для того чтобы сместить равновесие, нужно изменить одно из условий, при которых система находится в равновесии, например температуру, давление или концентрацию.

Смещение химического равновесия подчиняется правилу, известному под названием *принципа Ле Шателье – Брауна* (1884 г.), или *принципа подвижного равновесия*. Согласно этому принципу ***если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие (изменить концентрацию веществ, температуру или давление), то равновесие в системе сдвинется в направлении той из двух противоположно направленных реакций, которая будет ослаблять это воздействие.***

1) *Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, а понижение – в сторону экзотермической реакции.*

Степень смещения равновесия зависит от величины теплового эффекта: чем больше ΔH реакции, тем значительнее влияние температуры, наоборот, если ΔH близка к нулю, то температура практически не влияет на равновесие.

2) *Повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с образованием меньшего количества молей газообразных веществ. Понижение давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с образованием большего числа молей газообразных веществ.*

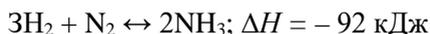
Необходимо отметить, что изменение давления влияет на смещение равновесия только в том случае, если в реакции принимают участие газообразные вещества и реакция сопровождается изменением числа молей газообразных веществ.

3) *Увеличение концентрации одного из исходных веществ или уменьшение концентрации одного из продуктов реакции смещает равновесие в сторону прямой реакции. Увеличение концентрации одного из продуктов реакции или уменьшение концентрации одного*

из исходных веществ смещает равновесие в сторону обратной реакции.

Катализаторы не влияют на изменение численного значения константы равновесия. Они одинаково ускоряют, как прямую, так и обратную реакции и поэтому на смещение равновесия они не оказывают влияния. Однако они способствуют более быстрому достижению состояния равновесия, что также имеет немаловажное значение.

Пример: Как можно сместить равновесие обратимой реакции



в сторону прямой реакции?

Ответ: Чтобы сместить равновесие обратимой реакции в сторону прямой реакции нужно понизить температуру, увеличить давление или увеличить концентрации водорода и азота.

2.7. Сложные реакции

Сложными называют химические реакции, протекающие более чем в одну стадию. По своему механизму различают следующие сложные реакции: последовательные, обратимые, параллельные, сопряженные.

1. **Последовательные** реакции протекают через ряд последовательных стадий:

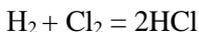


Скорость всего процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии, которая называется *лимитирующей*.

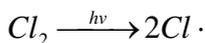
Частным случаем последовательных реакций являются также *цепные* реакции. **Ценными** называются химические реакции, в которых появление активной частицы вызывает большое число превращений неактивных молекул вследствие регенерации активной частицы в каждом элементарном акте реакции.

Активные частицы: свободные радикалы, атомы, ионы и возбужденные молекулы. Свободные радикалы представляют собой осколки молекул, имеющие не спаренные электроны.

Цепные реакции идут через стадии: зарождение (инициирование), рост и обрыв цепи. Например, рассмотрим цепную реакцию:

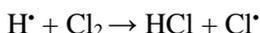
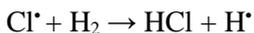


Она может начаться в результате воздействия света на молекулы хлора с образованием свободных радикалов (атомов хлора):



Потребление энергии на инициирование невелико, т.к. активируются не все молекулы, а только небольшая их доля.

В следующей стадии (стадии *роста цепи*) в результате взаимодействия радикалов с молекулами образуются продукты реакции и новые радикалы, т.е. реакция протекает через цепь последовательных стадий, в которых зарождаются и реагируют свободные радикалы:



Третьей стадией цепной реакции является *обрыв цепи*. В результате взаимодействия радикалов на стенках сосудов или на инертных молекулах (молекулах примесей) образуются нейтральные молекулы, например:



Вещества по тем или иным причинам понижающие скорость цепных реакций, называются **ингибиторами**.

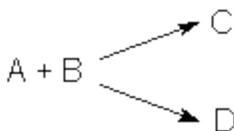
2. **Двусторонние реакции** протекают в прямом и обратном направлениях:



Согласно закону действующих масс скорость двусторонней реакции можно выразить как разность скоростей в прямом и обратном направлениях:

$$v = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[B] \quad (2.21)$$

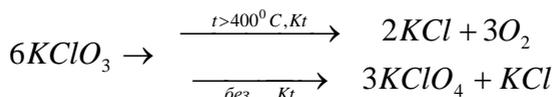
3. **Параллельными** называют химические реакции, в которых одни и те же исходные вещества одновременно могут образовывать различные продукты реакции, например, два или более изомера:



$$v = v_1 + v_2 = k_1[A] + k_2[A] = (k_1 + k_2)[A] \quad (2.22)$$

Если $v_1 \gg v_2$, то первая реакция является основной, а вторая побочной.

Пример:



При взаимодействии CO с H₂ при определенных условиях может протекать ряд реакций с образованием углеводов, спиртов, альдегидов и других органических соединений.

4. **Сопряженными** называются такие две реакции, из которых одна протекает самопроизвольно, а вторая возможна только при наличии первой. Т.е. одна реакция вызывает протекание в системе другой реакции, не осуществимой в отсутствие первой:



Вещество А, общее для обеих реакций, носит название *актор*, вещество В – *индуктор*, вещество D, взаимодействующее с А только при наличии первой реакции – *акцептор*.

Вторая реакция термодинамически сопряжена с первой. Возрастание энергии Гиббса во второй реакции компенсируется соответствующим уменьшением в первой. В результате энергия Гиббса системы в целом не меняется или уменьшается в соответствии со 2-м началом термодинамики.

В живом организме сопряженному механизму подчиняются все эндергонические реакции, которые идут благодаря тому, что их обеспечивают энергией самопроизвольно протекающие экзергонические реакции.

Большинство биохимических реакций в организме осуществляется в результате сопряжения с процессом метаболического окисления глюкозы. Именно это имеют в виду, когда говорят, что глюкоза является источником энергии, обеспечивающим жизнедеятельность организма.

Большое значение в процессе обмена веществ играют **циклические** процессы, например цикл Кребса, цикл образования мочевины, цикл окисления жирных кислот. В результате циклических процессов одни вещества, вступающие в цикл, полностью превращаются в конечные продукты и исключаются из цикла, другие же постоянно вращаются в цикле.

Простейшим примером циклической реакции может служить ферментативная реакция, в которой фермент многократно проходит через свободную и связанную формы. В таком цикле одна молекула фермента обеспечивает превращение большого числа молекул субстрата. Благодаря циклическому механизму живой организм экономно использует вещества, доступные ему в малых количествах, например витамины. Как правило циклической реакции протекают в одном направлении, что обеспечивается

наличием в цикле хотя бы одной необратимой стадии. В цикле Кребса такой стадией является образование углекислого газа.

2.8. Фотохимические реакции. Фотосинтез

К *фотохимическим* относятся реакции, получающие энергию, необходимую для их протекания в форме электромагнитных колебаний различной частоты.

Под воздействием световой энергии могут протекать реакции, которые при обычных условиях не идут, т. к. эти реакции сопровождаются увеличением энергии Гиббса ($\Delta G > 0$). Например, процесс фотосинтеза:



Протекание этих реакций не противоречит 2-му началу термодинамики, т.к. они сопряжены с процессом поглощения света.

В соответствии с *первым законом фотохимии* Т. Гротгуса, *только поглощаемое средой излучение может произвести ее химическое превращение*. Поэтому видимый свет вызывает фотохимические реакции лишь в окрашенных веществах, т.е. в веществах, способных поглощать излучение в видимой области спектра. Например, фотосинтез происходит вследствие поглощения солнечного света зеленым красителем хлорофиллом, содержащимся в листьях растения.

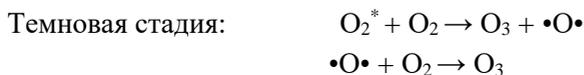
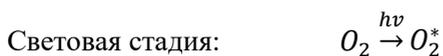
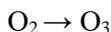
Каждая фотохимическая реакция делится на две стадии: *первичную*, вызванную действием света и *вторичную* «темновую» стадию, в которой свет участия не принимает. Обычно эти стадии быстро следуют одна за другой и не всегда могут быть разделены.

Первичный фотохимический процесс заключается в поглощении молекулой кванта света, что может вызвать ее ионизацию, диссоциацию на атомы, радикалы или активацию. Причем в соответствии со *вторым законом фотохимии* (законом фотохимической эквивалентности Штарка-Эйнштейна), *каждый*

поглощенный квант света в первичном акте способен активировать только одну молекулу вещества. Общее же количество вещества, которое вступит в фотохимическую реакцию, будет пропорционально поглощенной энергии света

Затем происходит вторичный процесс химического взаимодействия образованных атомов, радикалов или возбужденных молекул с молекулами реагирующих веществ.

Например, рассмотрим образование озона. Кислород в верхних слоях атмосферы поглощает излучение с длиной волны 2000Å и образует защитный слой озона, который задерживает ультрафиолетовые лучи:



Важнейшими фотохимическими реакциями являются реакции фотосинтеза. Фотосинтез в природе представляет собой синтез сложных биоорганических веществ в организмах в результате поглощения световой энергии. Путем фотосинтеза на Земле образуется около 10^{13} кг органических соединений за год. Количество потребляемой при этом световой энергии значительно превышает всю энергию вырабатываемую и потребляемую за тот же срок.

Большинство организмов осуществляет фотосинтез при участии хлорофиллов. Хлорофилл поглощает квант света и переходит в возбужденное состояние. Затем возбужденная молекула хлорофилла передает поглощенную энергию молекуле реагента, которая далее вступает в первичную фотохимическую реакцию по описанному механизму. Таким образом хлорофилл играет роль переносчика световой энергии.

Лабораторная работа № 3

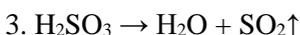
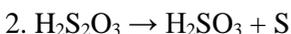
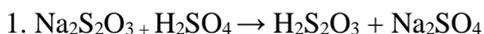
ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Цель: изучить влияние температуры на скорость реакции, рассчитать среднее значение температурного коэффициента реакции.

Оборудование и реактивы: Пипетки на 5 и 10 мл, пробирки, термометр, электрическая плитка, стакан на 200 мл; 0,5 н $Na_2S_2O_3$; 0,2 н H_2SO_4 ; дистиллированная вода.

Теоретическая часть

Зависимость скорости химической реакции от температуры предлагается изучить на примере взаимодействия тиосульфата натрия с раствором серной кислоты. Эта реакция сложная и состоит из следующих стадий:



Скорость всего процесса определяется скоростью наиболее медленной второй реакции.

Так как разложение тиосерной кислоты сопровождается выделением эквивалентного количества коллоидной серы, то по плотности ее суспензии можно судить о количестве разложившейся H_2SO_4 , и, следовательно, тиосульфата натрия.

В данной работе необходимо сравнить скорость разложения $Na_2S_2O_3$ при одинаковых начальных концентрациях, но различных температурах.

Согласно, правила Вант-Гоффа:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}},$$

где v_1 – начальная скорость реакции (при температуре T_1),

v_2 – скорость реакции после повышения температуры (при температуре T_2),

$\Delta T = T_2 - T_1$ – разность температур,

γ – температурный коэффициент скорости

Учитывая, что:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2},$$

где τ_1 и τ_2 – время протекания реакции при T_1 и T_2 соответственно,

v_2 и v_1 – скорости реакции при T_1 и T_2 соответственно.

Получаем формулу для расчета температурного коэффициента реакции:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}} \quad (2.23)$$

Экспериментальная часть

Порядок проведения работы:

1. В четыре пробирки налить по *10 мл* раствора $Na_2S_2O_3$. В четыре другие пробирки налить по *5 мл* раствора H_2SO_4 .

2. Все пробирки поместить в стакан с водой. Через *5–7 минут*, измерив температуру воды в стакане, слить содержимое первой пары пробирок с H_2SO_4 и $Na_2S_2O_3$ и отсчитать время до начала помутнения.

3. Далее добавить в стакан немного горячей воды так, чтобы температура воды в стакане увеличилась примерно на *10* градусов. Вновь выдержать растворы при данной температуре *5–7 мин.* и измерив температуру воды в стакане, слить содержимое второй пары пробирок с H_2SO_4 и $Na_2S_2O_3$. Отметить время до начала

помутнения. Опыт с последней парой пробирок провести примерно на 30 градусов выше первоначальной.

4. Результаты записать в таблицу:

| № | Объем растворов, мл | | t °C | Время от начала отсчета до помутнения, τ , с. | $V_{\text{усл}} = 1 \setminus \tau$ |
|---|-----------------------------------|-------------------------|--------|--|-------------------------------------|
| | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | H_2SO_4 | | | |
| 1 | 10 | 5 | | | |
| 2 | 10 | 5 | | | |
| 3 | 10 | 5 | | | |
| 4 | 10 | 5 | | | |

5. Рассчитать условную скорость ($V_{\text{усл}}$) реакции разложения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при каждой температуре. Построить график зависимости условной скорости данной реакции от температуры.

6. Рассчитать значение температурного коэффициента данной реакции по уравнению (2.23) для каждой пары экспериментально полученных значений времени протекания реакции и температуры. Исходя из полученных данных, далее необходимо рассчитать среднее значение температурного коэффициента реакции.

7. Записать вывод.

Лабораторная работа № 4

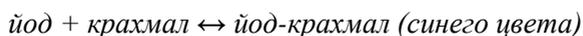
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Цель работы: определить влияние температуры на смещение химического равновесия обратимой реакции взаимодействия йода с крахмалом.

Оборудование и реактивы: мерный цилиндр, пробирки, электрическая плитка, стаканчик; дистиллированная вода; крахмал; 0,1н р-р йода.

Теоретическая часть

При протекании реакции взаимодействия йода с крахмалом образуется синее вещество сложного состава (соединение включения):



В данной лабораторной работе, предлагается экспериментально определить в сторону какой реакции (прямой или обратной) смещается равновесие при нагревании. Также, основываясь на правиле смещения химического равновесия Ле-Шателье-Брауна, необходимо сделать вывод экзотермической или эндотермической является реакция взаимодействия йода с крахмалом.

Экспериментальная часть

Порядок проведения работы:

1. В стаканчик налить 8–10 мл раствора крахмала и добавить 3–4 капли 0,1 н раствора йода.

2. Полученный раствор разлить в две пробирки. Одну пробирку оставить для сравнения. Вторую пробирку опустить в стаканчик с водой и нагреть на электрической плитке. Затем вынуть и охладить.

3. Записать наблюдения и объяснить, что происходит при нагревании и охлаждении раствора.

4. Записать вывод. Экзотермической или эндотермической является реакция взаимодействия йода с крахмалом?

Вопросы по теме:

1. Что понимается под скоростью химической реакции? От каких факторов она зависит? Как изменяется скорость реакции во времени? Какие факторы влияют на скорость реакции?

2. В чем заключается закон действия масс Гульдберга и Вааге?

3. Как определяются порядок и молекулярность реакции?

4. Каков физический смысл константы скорости? От каких факторов она зависит?

5. Что такое время полупревращения?

6. Какие реакции относятся к реакциям первого порядка? Как рассчитываются константа скорости и время полупревращения (период полураспада) реакции первого порядка?

7. Какие реакции относятся к реакциям нулевого порядка?

8. Как рассчитываются константа скорости и время полупревращения реакции второго порядка?

9. Как влияет температура на скорость реакции? Сформулируйте правило Вант-Гоффа.

10. Почему при повышении температуры скорость реакций возрастает?

11. Что такое энергия активации? Как и для чего ее определяют?

12. Что такое катализ, катализатор? В чем заключается механизм действия катализатора?

13. Почему катализаторы не влияют на смещение равновесия?

14. Какие вещества называются ингибиторами? Где они применяются?

15. Каков физический смысл константы равновесия? Какие факторы влияют на величину константы равновесия?

16. Как связана константа равновесия процесса с изменением изобарно-изотермического потенциала реакции?

17. Сформулируйте принцип смещения химического равновесия Ле Шателье – Брауна.

18. Какие реакции являются сложными? Как их классифицируют?

19. Какие реакции называются сопряженными? Какова их роль в биологических системах?

20. Какие реакции называются цепными? Каковы их особенности?

21. Какие реакции называются фотохимическими? Из каких стадий состоит фотохимический процесс?

22. В чем сущность закона Гротгуса? Как количество прореагировавшего при фотосинтезе вещества зависит от мощности света и от времени облучения растения?

23. В чем сущность фотосинтеза? Какова роль хлорофилла в этом процессе?

24. В чем сущность закона фотохимической эквивалентности Штарка–Эйнштейна?

Тема 3

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

Все биологические процессы, протекающие в растительном и животном мире, в том числе и в организме человека, протекают в растворах. Причем растворителем является вода. Клетки живых организмов на 60–80 % состоят из воды, которая обладает уникальными свойствами: значительной растворяющей и диссоциирующей способностями, высокой температурой кипения, высокой теплотой испарения, высокой теплоемкостью, малой теплопроводностью и др. Поэтому процессы пищеварения, обмена веществ, кроветворения, синтеза тканей осуществляются в водных растворах с активным участием воды.

Растворы могут быть *истинными* (гомогенными) и *дисперсными* (микрогетерогенными). В *истинном* растворе вещество растворяется до молекул, поэтому образуется однородная гомогенная система, состоящая из двух или большего числа компонентов.

К *идеальным истинным* растворам можно отнести растворы, в которых энергия взаимодействия разных частиц E_{A-B} близка к энергиям взаимодействия одинаковых частиц E_{A-A} и E_{B-B} . Идеальными можно считать также бесконечно разбавленные растворы, в которых можно пренебречь взаимодействием частиц растворителя и растворенного вещества между собой. Поэтому свойства разбавленных растворов зависят только от концентрации

растворенного вещества, и не зависят от его природы. Такие свойства называются *коллигативными*.

К коллигативным свойствам относятся:

- понижение давления пара над раствором;
- повышение температуры кипения растворов;
- понижение температуры замерзания растворов;
- осмотическое давление растворов.

3.1. Понижение давления пара над раствором. I закон Рауля

В случае разбавленного раствора нелетучего растворенного вещества, из раствора испаряются и образуют пар практически только молекулы растворителя. Пар, находящийся над жидкостью в состоянии динамического равновесия называется *насыщенным паром*.

Смысл I закон Рауля: давление насыщенного пара над раствором (P) всегда меньше, чем над чистым растворителем (P_0). Т.е. если в жидкости растворить нелетучее вещество, то давление пара над жидкостью понижается. Это связано с тем, что в присутствии растворенного вещества уменьшается поверхностная концентрация молекул самого растворителя. Поэтому молекулы растворителя испаряются в меньшей степени, и давление пара становится меньше.

Установлено, что давление пара над раствором прямо пропорционально молярной доле растворителя ($X_{p-ля}$) в растворе:

$$P = P_0 \cdot X_{p-ля} \quad (3.1)$$

Учитывая, что сумма молярных долей растворителя и растворенного вещества равны:

$$X_B + X_{p-ля} = 1, \quad (3.2)$$

получается что понижение давления пара над раствором (ΔP) прямо пропорционально молярной доле растворителя ($X_в$) в растворе:

$$\Delta P = P_0 \cdot X_B, \quad (3.3)$$

где ΔP – *понижение давления пара* над раствором, т. е. разность между давлением пара над чистым растворителем (P_0) и давлением пара над раствором (P): $\Delta P = P_0 - P$

Молярная доля вещества X_B – это отношение количества молей данного вещества к общему количеству молей всех компонентов в растворе:

$$X_B = \frac{n_B}{n_B + n_{р-ля}}, \quad (3.4)$$

где n_B – количество молей растворенного вещества;

$n_{р-ля}$ – количество молей растворителя.

Соответственно *молярная доля растворителя* $X_{р-ля}$ – это отношение количества молей растворителя к общему количеству молей всех компонентов в растворе:

$$X_{р-ля} = \frac{n_B}{n_B + n_{р-ля}} \quad (3.5)$$

Уравнение (3.3) также можно записать:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = X_B, \quad (3.6)$$

где отношение $\frac{\Delta P}{P_0}$ называется *относительным понижением* давления пара.

Данное уравнение является математической записью **I закона Рауля**, который формулируется: *Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества.*

3.2. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов. II и III законы Рауля

Смысл II и III законов Рауля: Растворы кипят при более высокой температуре, а замерзают при более низкой температуре чем чистый растворитель.

Необходимо отметить, что под температурой замерзания (кристаллизации) раствора понимают температуру начала кристаллизации. Понижение температуры замерзания (ΔT_3) раствора называется *депрессией*.

Установлено, что повышение температуры кипения (ΔT_k) и понижение температуры замерзания (ΔT_3) раствора пропорциональны моляльной концентрации растворенного вещества (C_m):

$$\Delta T_k = K_э \cdot C_m \quad (3.7)$$

$$\Delta T_3 = K_k \cdot C_m, \quad (3.8)$$

где $K_э$ и K_k – *эбулиоскопическая и криоскопическая константы*;

ΔT_3 – разность между температурой замерзания чистого растворителя ($T_{зам,р-ля}$) и температурой начала замерзания раствора ($T_{зам,р-ра}$):

$$\Delta T_3 = T_{зам,р-ля} - T_{зам,р-ра}$$

ΔT_k – разность между температурой кипения раствора ($T_{кип,р-ра}$) и температурой кипения чистого растворителя ($T_{кип,р-ля}$):

$$\Delta T_k = T_{кип,р-ра} - T_{кип,р-ля}$$

Моляльная концентрация (моляльность раствора) C_m – это число молей растворенного вещества в одном килограмме растворителя:

$$C_m = \frac{n_в}{m_{р-ля}} \left[\frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right], \quad (3.9)$$

где $n_в$ – количество молей растворенного вещества; $m_{р-ля}$ – масса растворителя, кг.

Физический смысл $K_э$: *эбулиоскопическая постоянная $K_э$* равна повышению температуры кипения при растворении в 1 кг растворителя 1 моля вещества.

Физический смысл K_k : криоскопическая постоянная K_k равна понижению температуры замерзания раствора при растворении в 1 кг растворителя 1 моля вещества.

Эбулиоскопическая и криоскопическая константы являются постоянными величинами для данного растворителя. Для воды значения этих констант равны: $K_e = 0,52$ и $K_k = 1,86$.

Объединенная формулировка II и III законов Рауля:
Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения разбавленного раствора нелетучего вещества прямо пропорциональны моляльной концентрации раствора и не зависит от природы растворенного вещества.

3.3. Осмотическое давление разбавленных растворов. Закон Вант-Гоффа

В 1748 году А.Нолле впервые наблюдал явление осмоса (см. рис. 3.1).

Осмоз – это явление односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую мембрану из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией (или из чистого растворителя в раствор).

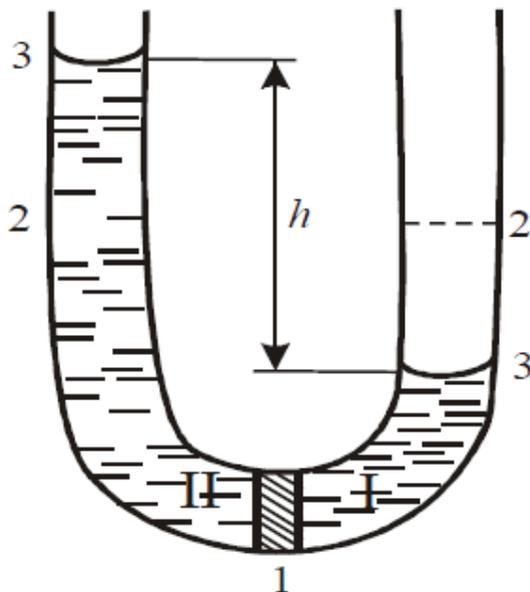


Рис.3.1. Схема осмоса

I, II – растворы с концентрацией C_1 и C_2 соответственно ($C_1 < C_2$);

1 – полупроницаемая перегородка;

2 – начальный уровень растворов;

3 – равновесный уровень растворов.

Сила, под действием которой протекает осмос, рассчитанная на единицу площади поверхности мембраны, называется *осмотическим давлением*.

Изучая осмотические явления, Вант-Гофф установил их полную аналогию с законами поведения идеальных газов. Поэтому осмотическое давление может быть рассчитано по уравнению:

$$P_{\text{осм.}} = CRT, \quad (3.10)$$

где $P_{\text{осм.}}$ – осмотическое давление раствора, измеряется в кПа ;

C – молярная концентрация раствора, моль/л;

R – газовая постоянная ($8,31 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$);

T – абсолютная температура (К).

Молярная концентрация (молярность раствора) C – это количество молей растворенного вещества, содержащееся в одном литре раствора:

$$C = \frac{n_{\text{в}}}{V_{\text{р-ра}}} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right], \quad (3.11)$$

где $n_{\text{в}}$ – количество молей растворенного вещества,

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора.

Уравнение (3.10) выражает закон Вант-Гоффа, который формулируется:

Осмотическое давление разбавленных растворов прямо пропорционально молярной концентрации раствора и абсолютной температуре.

Растворы с одинаковым осмотическим давлением, называются ***изотоническими***. Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор с большим давлением называются ***гипертоническим***, с меньшим давлением – ***гипотоническим***.

Вода через полупроницаемую мембрану движется в сторону большей концентрации, и значит в сторону большего осмотического давления. Поэтому, в медико-биологических исследованиях, по движению воды определяют, где больше осмотическое давление.

Если поместить животные или растительные клетки в гипотонический раствор, то произойдет перемещение воды внутрь

клеток, что приведет к их набуханию. Это явление называется **тургор**. Тургор является обязательным условием роста клетки. Однако набухание клетки до бесконечности идти не может, В итоге, это может привести к разрыву оболочек и вытеканию клеточного содержимого. Подобное разрушение клеток называется **лизисом**, а в случае эритроцитов – **гемолизом**.

В гипертонических растворах происходит сморщивание клеток (**плазмолиз**), обусловленное потерей воды, перемещающейся из них во внешний раствор. В случае эритроцитов – **цитолиз**.

Плазмолиз и лизис (гемолиз) эритроцитов

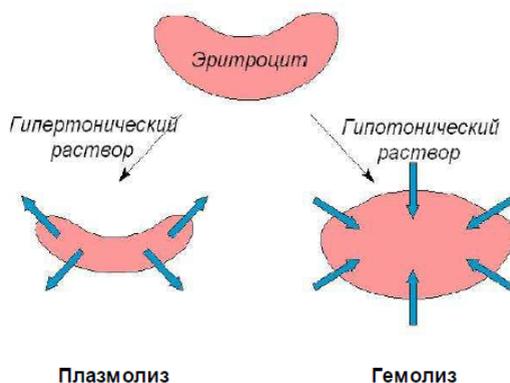


Рис. 3.2. Схема явлений плазмолиза и гемолиза

3.4. Биологическое значение осмотического давления

Осмоз играет большую роль в жизнедеятельности растительных и животных организмов, способствуя достаточному наполнению водой клеток и межклеточных структур. Животные и растительные клетки в составе своей оболочки имеют полупроницаемые мембраны и могут рассматриваться как миниатюрные осмотические системы. Так, оболочка эритроцитов непроницаема для ряда катионов (например, для K^+ , Na^+) и свободно пропускает анионы и

воду. Возникающее при этом осмотическое давление обуславливает тургор клеток (от лат. *turgor* – вздутие, наполнение). У животных тургор клеток обычно невысок, а у растений 1–150 Мпа. Особенно высокое осмотическое давление у растений засушливых районов. Причем у высших растений осмотическое давление различно в разных частях. Корни имеют более низкое осмотическое давление, чем наземные части, а цветы и плоды – более высокое. Однако, корни имеют более высокое давление, по сравнению с грунтовыми водами. Это обеспечивает процесс всасывания воды корнями растений и дальнейший ее подъем вверх по растению.

Тургорным действием объясняется также набухание семян растений, явление «пробивания» растущими побегами земли и других препятствий, поддержание листьев и стеблей (у травянистых растений) в вертикальном положении. Снижение тургора приводит к старению и увяданию клеток.

Осмотическое давление биологических жидкостей, отвечающее состоянию тургора, у разных живых организмов неодинаково. Так, некоторые морские животные имеют осмотическое давление крови выше, чем у человека. Это связано с обитанием этих животных в среде с высоким содержанием солей. Обитатели же пресноводных водоемов, например, лягушки, имеют осмотическое давление крови ниже, чем у человека.

В живом организме благодаря осмотическому давлению происходит распределение воды и питательных веществ между различными органами и тканями. Механизм осмоса существенно зависит от природы мембран. В одних случаях мембрана проницаема только для молекул растворителя (воды), в других случаях через мембрану проходят молекулы определенных веществ, которые способны растворяться в ее липидах, или взаимодействовать с ее компонентами. Если бы все мембраны пропускали бы только молекулы воды, то процессы переноса

питательных веществ в организме и вывод продуктов метаболизма были бы невозможны.

Весьма эффективным осмотическим аппаратом является почка млекопитающих. Почка регулирует содержание воды в организме. Но основная функция почки состоит в удалении конечных продуктов обмена из крови, причем осуществляется она в значительной мере за счет осмоса.

3.5. Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов

Молекулы электролитов, в отличие от неэлектролитов, в растворе диссоциируют на ионы. Поэтому количество частиц растворенного вещества в растворе электролита больше, чем в растворе неэлектролита той же молярной концентрации. В связи с этим было введено понятие *изотонического коэффициента* (i), который показывает, во сколько раз увеличивается количество частиц растворенного вещества в растворе за счет диссоциации.

Применительно к растворам электролитов законы Рауля и Вант-Гоффа записываются:

$$P_{осм} = iCRT \quad (3.12)$$

$$\frac{\Delta P}{P_0} = i \cdot \chi_{в-ва} \quad (3.13)$$

$$\Delta T_K = i \cdot K_э \cdot C_m \quad (3.14)$$

$$\Delta T_3 = i \cdot K_K \cdot C_m \quad (3.15)$$

Изотонический коэффициент (i) связан со степенью диссоциации электролита (α):

$$\alpha = \frac{i-1}{\beta-1}, \quad (3.16)$$

где β – число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита.

Если $\alpha = 1$, то тогда $i = \beta$. Например:



3.6. Осмолярность раствора

В растворе может быть растворено не одно вещество, а несколько веществ (неэлектролитов и электролитов). Поэтому вводится понятие *осмолярности* раствора.

Осмолярностью (осмоляльностью) раствора называется суммарная концентрация всех растворенных частиц (молекул и ионов) в растворе, определяющих его осмотическое давление:

$$C_{осм.} = i_1 \cdot C_1 + i_2 C_2 + \dots + i_n C_n \quad (3.17)$$

Биологические жидкости человека – тканевые жидкости, кровь, лимфа, – представляют собой водные растворы низкомолекулярных соединений (NaCl , KCl , CaCl_2), высокомолекулярных соединений (белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот) и форменных элементов (в крови – это эритроциты, лейкоциты, тромбоциты). Их суммарное осмотическое давление определяет тургор клеток. Так, осмотическое давление кровяных эритроцитов человека составляет 7,6–7,9 кПа. Такое же осмотическое давление создает и 0,9 % ($C(\text{NaCl}) = 0,15$ моль/л) раствор NaCl (физиологический раствор), являющийся, следовательно, изотоничным крови.

Лабораторная работа № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ (ИЛИ СТЕПЕНИ ДИССОЦИАЦИИ) РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА КРИОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы: определить степень диссоциации слабого электролита и кажущуюся степень диссоциации сильного электролита.

Посуда, приборы, реактивы: криоскоп, термометр Бекмана, мерные колбы на 100 мл., пипетки, широкая пробирка, лед, дистиллированная вода, 0,1 М сахарозы, 0,1 М CH_3COOH ($NaCl$ и др.)

Определение проводят в специальном приборе, называемом *криоскопом*. *Криоскоп* снабжен специальным дифференцированным термометром Бекмана, который предназначен для измерения малых разностей температур. Шкала этого термометра разделена всего на 5–6 градусов, цена деления 0,01.

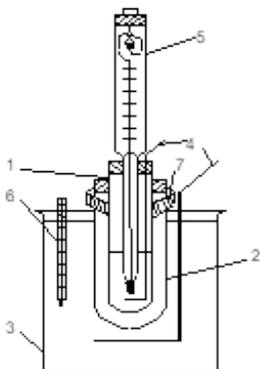


Схема криоскопа:

- 1 – внутренняя пробирка; 2 – воздушная муфта;
- 3 – сосуд с охлаждающей смесью;
- 4 – мешалки; 5 – термометр Бекмана;
- 6 – термометр для измерения температуры охлаждающей смеси; 7 – лапка штатива для крепления воздушной муфты.

Порядок выполнения работы:

1. Необходимо установить термометр Бекмана.
2. Собрать прибор согласно схеме.
3. Приготовить охлаждающую смесь, состоящую из трех массовых частей льда и одной массовой части хлорида натрия. Температура охлаждающей смеси должна быть ниже нуля.
4. Определить температуру замерзания чистого растворителя (воды). Для этого в специальную чистую пробирку наливают столько дистиллированной воды, чтобы уровень ее был выше шарика термометра примерно на 1 см (приблизительно 10 мл). Нижний конец термометра должен отстоять от дна пробирки также на 1 см. Затем наблюдают за понижением мениска ртути. Достигнув переохлаждения необходимо энергично перемешать мешалкой. Вследствие начавшегося плавления столбик ртути станет быстро подниматься вверх, достигает максимума, останавливается, а затем опять понижается. Остановка ртути, т.е. когда температура держится некоторое время постоянной, соответствует температуре замерзания чистого растворителя (воды).
5. Вынуть пробирку и обогреть ее рукой, чтобы расплавить образовавшийся лед. После этого повторить определение температуры замерзания 2–3 раза и из полученных данных рассчитать среднее значение.
6. Приготовить раствор исследуемого вещества с заданной концентрацией.
7. Определить температуру замерзания раствора исследуемого вещества, используя методику пунктов 4 и 5.
8. Рассчитать молекулярную массу исследуемого вещества по уравнению (3.8). Если вещество является электролитом, то необходимо рассчитать изотонический коэффициент по уравнению (3.15) и степень диссоциации электролита по уравнению (3.16).

Меры предосторожности:

1. С термометром Бекмана следует обращаться осторожно, иначе можно стряхнуть ртуть, что вызовет необходимость повторно его устанавливать.

2. Избегать длительного замораживания раствора или растворителя, так как может лопнуть шарик с ртутью термометра Бекмана.

3. Не следует вынимать Термометр Бекмана из лапки штатива, в которой он закреплен, а двигать лапку вместе с термометром вдоль штатива.

4. Если вода или раствор электролита не замерзают при охлаждении, то необходимо добавить в охлаждающую смесь кусочек льда.

Вопросы по теме:

1. Что такое раствор?

2. Какие растворы называются идеальными?

3. Почему коллигативные свойства разбавленных растворов не зависят от природы растворенного вещества?

4. Почему давление пара над раствором ниже, чем над чистым растворителем?

5. Почему растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель?

6. Почему растворы кипят при более высокой температуре, чем чистый растворитель?

7. В чем заключается физический смысл криоскопической и эбулиоскопической констант?

8. В чем заключается влияние диссоциации электролита на следующие величины: понижение давления пара, повышение температуры кипения раствора, понижение температуры замерзания (депрессии) и осмотическое давление?

9. В чем выражается аналогия между осмотическим давлением и давлением газов?
10. Что называется осмосом? Каков его механизм?
11. Как можно экспериментально определить осмотическое давление?
12. Как рассчитывается осмотическое давление раствора?
13. В каком случае используют термин осмотическая концентрация и как ее вычисляют?
14. Что учитывает изотонический коэффициент?
15. От чего зависит изотонический коэффициент Вант-Гоффа?
16. Как связан изотонический коэффициент со степенью диссоциации электролита?

Тема 4

РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролиты в растворе диссоциируют (распадаются) на положительные и отрицательные ионы (катионы и анионы). Процесс диссоциации количественно характеризуется степенью диссоциации α , которая представляет собой долю продиссоциировавших молекул по отношению к общему числу растворенных молекул:

$$\alpha = \frac{n}{N}(100\%), \quad (4.1)$$

где n – количество продиссоциировавших молекул электролита;

N – общее количество растворенных молекул электролита.

4.1. Константа диссоциации слабого электролита. Закон разбавления Оствальда

Слабые электролиты в водном растворе диссоциируют не полностью. Поэтому в растворе слабого электролита существует равновесие между ионами и непродиссоциировавшими молекулами. Например:



Константа равновесия, называемая константой диссоциации K_{∂} имеет следующее выражение:

$$K_{\partial} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} \quad (4.3)$$

K_{∂} – величина постоянная при данной температуре, приводится в таблице.

Концентрации ионов H^+ и NO_2^- равны:

$$[H^+] = [NO_2^-] = C \cdot \alpha, \quad (4.4)$$

где C – концентрация растворенных молекул кислоты; α – степень диссоциации кислоты.

Концентрация непродиссоциировавших молекул электролита равна:

$$[HNO_2] = C(1 - \alpha), \quad (4.5)$$

где $(1 - \alpha)$ – доля непродиссоциировавших молекул.

Тогда выражение для константы диссоциации можно записать:

$$K_{\partial} = \frac{[H^+] \cdot [NO_2^-]}{[HNO_2]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1 - \alpha)} = \frac{C\alpha^2}{(1 - \alpha)} \quad (4.6)$$

В тех случаях, когда степень диссоциации $\alpha \ll 1$ ($\alpha \leq 0,1$), можно при вычислениях, не требующих большой точности, принять, что $1 - \alpha = 1$. Тогда

$$K_{\partial} = C \cdot \alpha^2$$

Откуда

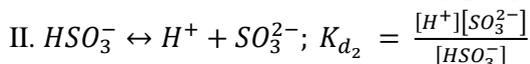
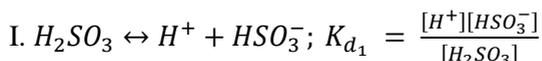
$$\alpha = \sqrt{K_{\partial} / C} \quad (4.7)$$

Из полученного выражения следует, что с уменьшением концентрации, т.е. по мере разбавления раствора, степень диссоциации слабого электролита увеличивается:

если $C \rightarrow 0$, то $\alpha \rightarrow 1$

Таким образом в бесконечно разбавленном растворе, не только сильные, но и слабые электролиты диссоциируют практически полностью на ионы.

Диссоциация многоосновных кислот и многокислотных оснований протекает ступенчато. При этом каждая ступень характеризуется своей константой диссоциации. Например:



Диссоциация в основном протекает по первой ступени.

По величине K_{ϕ} судят о силе электролита.

В общем случае, если константа диссоциации электролита $K_{\phi} < 10^{-2}$, то электролит уже считают слабым. Однако:

1. При $K_{\phi} = 10^{-2} \dots 10^{-4}$ электролит считают умеренно слабым (фосфорная кислота, гидроксид кальция).

2. При $K_{\phi} = 10^{-5} \dots 10^{-9}$ электролит считают слабым (уксусная кислота, гидроксид аммония).

3. Электролит считают очень слабым, если $K \leq 10^{-10}$ (вода, фенол, синильная кислота, анилин).

О силе электролита можно судить и по степени диссоциации α электролита, если сравнивать децимолярные растворы (0,1 М растворы). Однако α зависит от концентрации раствора в соответствии с законом разбавления Оствальда. Т.е. с изменением концентрации раствора численное значение α изменяется.

Активная кислотность раствора определяется концентрацией ионов водорода $[H^+]$ в растворе, образующихся при диссоциации кислоты:

$$[H^+] = C_{\text{кисл.}} \cdot \alpha \quad (4.8)$$

Активная кислотность раствора ($[H^+]$) является одной из важных констант внутренней среды организма.

4.2. Ионное произведение воды.

Водородный показатель

Вода является слабым электролитом и диссоциирует согласно протолитической теории Д. Бренстеда по уравнению:



Образующиеся ионы гидроксония и гидроксида гидратируются. Исследования показали, что ион водорода связан не с одной, а с

четырьмя молекулами воды (правильнее ион гидроксония писать как $H_3O_4^+$) и располагается в центре тетраэдра, образованного ими.

Средняя продолжительность жизни такого гидратированного иона 10^{-12} с, т.е. между молекулами идет непрерывный обмен ионами водорода, перемещающимися с огромной скоростью от одного тетраэдра к другому.

Условно процесс диссоциации воды представляют по С. Аррениусу:



Константа ионного произведения воды K_w равна:

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (4.9)$$

K_w является величиной постоянной при данной температуре. Однако, учитывая, что диссоциация воды – это эндотермический процесс, то с увеличением температуры K_w увеличиваются (табл. 4.1):

Таблица 4.1

Значения K_w при различной температуре

| Т, К | 273 | 293 | 298 | 323 | 353 | 373 |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|
| $K_w \cdot 10^{-14}$ | 0,11 | 0,68 | 1,11 | 5,55 | 25,1 | 55,0 |

При комнатной температуре K_w принимают равной:

$$K_w = 1 \cdot 10^{-14} \quad (22^\circ C \pm 5^\circ) \quad (4.10)$$

Учитывая уравнение (4.9) можно записать:

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (4.11)$$

Из уравнения (4.11) следует, что концентрации ионов H^+ и OH^- очень малы. Поэтому данное равенство прологарифмировали и взяли с противоположным знаком:

$$-lg[H^+] - lg[OH^-] = -lg10^{-14} \quad (4.12)$$

Обозначили:

$$pH = -lg[H^+] \quad (4.13)$$

$$pOH = -lg[OH^-] \quad (4.14)$$

Символы pH и pOH назвали соответственно водородный и гидроксильный показатели. Тогда уравнение (4.12) можно записать:

$$pH + pOH = 14 \quad (22^\circ C \pm 5^\circ) \quad (4.15)$$

Среду раствора принято характеризовать с помощью pH .

В нейтральных растворах: $[H^+] = [OH^-]$, $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л

$$pH = -lg[H^+] = -lg10^{-7} = 7$$

$$pH = 7$$

В кислых растворах: $[H^+] > [OH^-]$, $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л

$$pH < 7$$

В щелочных растворах: $[H^+] < [OH^-]$, $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л

$$pH > 7$$

Аналогично величине pH используют величины pK_a и pK_b :

$$pK_a = -lgK_{d.кисл.} \quad (4.16)$$

$$pK_b = -lgK_{d.осн.}, \quad (4.17)$$

где $K_{d.кисл.}$ – константа диссоциации кислоты,

$K_{d.осн.}$ – константа диссоциации основания.

4.3. Гидролиз солей.

Степень гидролиза. Константа гидролиза

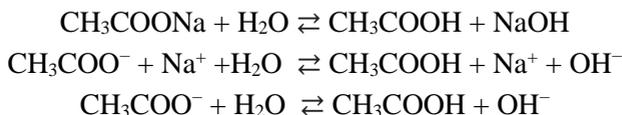
Гидролизом соли называется взаимодействие ионов растворенной соли с водой, сопровождающееся, как правило, изменением pH раствора.

Показателем глубины протекания гидролиза является *степень гидролиза* h , т. е. доля электролита, подвергшаяся гидролизу.

Степень гидролиза h – отношение числа гидролизованых молекул (n) к общему числу растворенных молекул (N).

$$h = \frac{n}{N} (100\%) \quad (4.18)$$

Гидролиз протекает в том случае, если в результате образуется слабый электролит. Например:



В данном случае, в результате гидролиза образуется слабая уксусная кислота.

Реакция гидролиза – обратимая реакция. Равновесие характеризуется *константой гидролиза* K_{Γ} :

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

или $K_{\Gamma} = \frac{K_W}{K_d(\text{CH}_3\text{COOH})}$

Т. е. константа гидролиза K_{Γ} равна отношению:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_W}{K_d(\text{слаб.эл.})}, \quad (4.19)$$

где $K_d(\text{слаб.эл.})$ – константа диссоциации образующегося при гидролизе слабого электролита (слабой кислоты или слабого основания).

Степень гидролиза связана с константой гидролиза уравнением, аналогичным закону разбавления Оствальда для диссоциации слабого электролита:

$$K_{\Gamma} = \frac{h^2 \cdot C}{I - h}, \quad (4.20)$$

где C – концентрация соли в растворе.

В случае, когда $h \ll I$ связь между K_{Γ} и C выражается более простым соотношениями:

$$K_{\Gamma} = h^2 \cdot C \quad \text{или} \quad h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}} \quad (4.21)$$

Из полученного уравнения следует, что степень гидролиза h увеличивается, а значит, гидролиз усиливается:

а) при разбавлении раствора, так как чем меньше концентрация C , тем больше степень гидролиза h ;

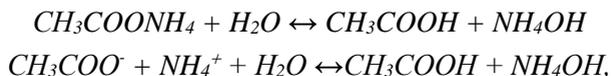
б) при увеличении температуры, так как с увеличением температуры увеличивается K_W и соответственно K_G , а значит и степень гидролиза h ;

в) при уменьшении константы диссоциации слабого электролита, образующегося при гидролизе. Чем слабее образующийся при гидролизе слабый электролит (кислота или основание), тем больше константа гидролиза K_G , а значит и степень гидролиза h .

В результате гидролиза происходит подщелачивание раствора или подкисление. Концентрации образующихся ионов OH^- или ионов H^+ будут равны:

$$[OH^-] = C_{\text{соли}} \cdot h \quad \text{и} \quad [H^+] = C_{\text{соли}} \cdot h \quad (4.22)$$

Если в результате гидролиза соли, образуются два слабых электролита (слабая кислота и слабое основание), например:



то в этом случае константа гидролиза соли данного типа равна:

$$K_G = \frac{K_W}{K_{\text{д.кисл.}} \cdot K_{\text{д.осн.}}}, \quad (4.23)$$

где $K_{\text{дкисл}}$ – константа диссоциации образующейся слабой кислоты;

$K_{\text{досн.}}$ – константа диссоциации образующегося слабого основания.

При этом реакция среды раствора практически нейтральная. Хотя, она может быть слабокислой или слабощелочной. Это зависит от того что больше: $K_{\text{д.кисл.}}$ или $K_{\text{д.осн.}}$. Концентрация ионов H^+ в этом случае рассчитывается:

$$[H^+] = \sqrt{K_W \cdot K_{\text{д.кисл.}} / K_{\text{д.осн.}}}. \quad (4.24)$$

Процессы гидролиза биологически активных веществ играют важную роль в пищеварении, окислительно-восстановительных процессах, в действии буферных систем организма.

4.4. pH среды биологических систем

Значения pH внутренних сред живых организмов характеризуются значительным постоянством и устойчивостью. Так значение pH крови животных сохраняется постоянным в узком интервале (табл. 4.2). Малейшее отклонение от этого значения ведет к серьезным нарушениям жизнедеятельности организма.

Таблица 4.2

Значения pH крови некоторых животных

| Объект | pH |
|--------------------------------------|-----------|
| Кровь человека | 7,35–7,45 |
| Кровь различных млекопитающих и птиц | 7,2–7,5 |
| Кровь улитки | 7,7–7,8 |
| Кровь лягушки | 7,8 |

Биохимические процессы протекают при определенном значении pH среды. Для каждого фермента существует определенная область pH, в которой действие фермента оптимально. Например, пепсин желудочного сока активен при $\text{pH} = 1,5\text{--}2,0$; каталаза крови – при $\text{pH} \approx 7$. В зависимости от pH среды ферменты могут катализировать совершенно различные биохимические реакции. Так тканевые пепсины катализируют синтез белка при $\text{pH} \approx 7$, а в кислой среде расщепляют его.

При отклонении величины pH от оптимальных значений активность ферментов сильно снижается или вовсе прекращается, что в конечном итоге приводит организм к гибели.

Использование растениями питательных элементов из почвы также в значительной мере зависит от pH среды. Так нитратный азот NO_3^- лучше усваивается растениями в слабокислой среде при $\text{pH} \approx 5$. Азот в аммиачной форме NH_4^+ лучше усваивается в нейтральной среде при $\text{pH} \approx 7$.

Для каждого растения установлена своя наиболее благоприятная, оптимальная реакция среды. Поэтому по видовому

составу луговой растительности можно определить рН почвы. Преобладание осоки указывает на значение рН = 4,5–4,9; а преобладание «мать и мачехи» – на рН = 7,5–7,9.

4.5. Буферные растворы

Постоянство рН внутренних сред организма, наряду с физиологическими механизмами, поддерживается буферными системами.

Буферными называют растворы, обладающие свойством достаточно стойко сохранять постоянство концентрации ионов водорода (или рН среды) при добавлении к ним небольших количеств сильной кислоты или щелочи, а также при разбавлении и концентрировании.

Классификация буферных систем:

1. Кислотные буферные растворы. Они состоят из смеси растворов слабых кислот и их солей. Например, ацетатный буферный раствор состоит из растворов CH_3COOH и CH_3COONa .

2. Основные буферные растворы. Они состоят из смеси растворов слабых оснований и их солей. Например, аммиачный буферный раствор состоит из растворов NH_4OH ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и NH_4Cl .

3. Солевые буферные растворы. Они состоят из смеси растворов более кислой соли и менее кислой соли слабой многоосновной кислоты. Например, фосфатный буферный раствор состоит из растворов NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 . Более кислая соль ведет себя в растворе как слабая кислота, поэтому солевые буферные растворы можно отнести к кислотным.

4. Аминокислотные и белковые буферные растворы.

Значения рН буферных растворов

Концентрацию ионов водорода в кислотном буферном растворе, содержащем слабую кислоту и ее соль находят по формуле:

$$[H^+] = K_{d.кисл.} \cdot \frac{C_{кисл.}}{C_{соли}}, \quad (4.25)$$

где $K_{d.кисл.}$ – константа диссоциации кислоты.

Зная концентрацию ионов H^+ можно легко рассчитать рН раствора. Также рН кислотного буферного раствора можно рассчитать по уравнению Гендерсона-Гассельбаха:

$$pH = pK_a + lg \frac{C_{соли}}{C_{кисл.}}, \quad (4.26)$$

где $pK_a = -lgK_{d.кисл.}$;

$K_{d.кисл.}$ – константа диссоциации слабой кислоты.

Концентрацию ионов гидроксида в основном буферном растворе, содержащем слабое основание и его соль, вычисляют по формуле:

$$[OH^-] = K_{d.осн.} \cdot \frac{C_{осн.}}{C_{соли}}, \quad (4.27)$$

где $K_{d.осн.}$ – константа диссоциации основания.

Зная концентрацию ионов OH^- можно легко рассчитать рН раствора. Также рН основного буферного раствора можно рассчитать по уравнению Гендерсона-Гассельбаха:

$$pH = 14 - pK_b - lg \frac{C_{соли}}{C_{осн.}}, \quad (4.28)$$

где $pK_b = -lgK_{d.осн.}$;

$K_{d.осн.}$ – константа диссоциации слабого основания.

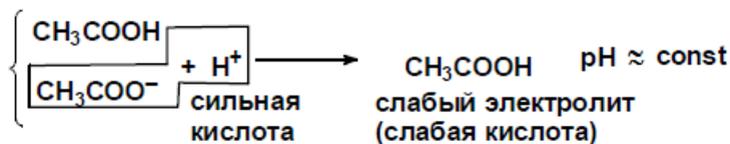
Способность буферных растворов поддерживать постоянное значение рН при добавлении кислоты или щелочи называется **буферным действием**.

Механизм буферного действия заключается в следующем: при добавлении небольших количеств сильного электролита (сильной кислоты или щелочи) в буферном растворе вместо него образуется эквивалентное количество слабого электролита, который диссоциирует незначительно, а следовательно практически не изменяет рН раствора.

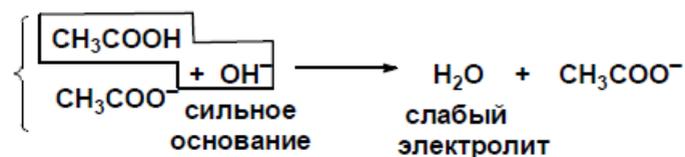
Так при добавлении в ацетатный буферный раствор, в состав которого входят слабая кислота CH_3COOH и ее соль CH_3COONa ,

небольших количеств сильной кислоты или сильного основания (щелочи) происходит следующее:

1) добавление сильной кислоты



2) добавление сильного основания

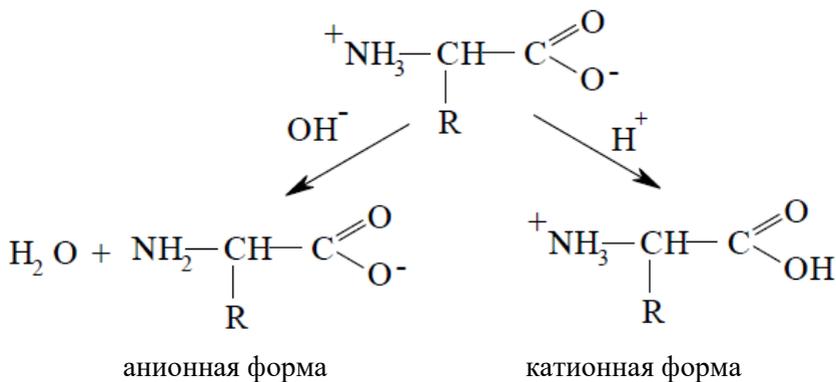


Буферные свойства аминокислот и белков

Аминокислоты и, следовательно, белки являются амфотерными электролитами. В водном растворе они находятся в виде *цвиттерионов* (двойных ионов):



Механизм буферного действия аминокислот (и белков) соответствует следующей схеме:



Буферная емкость

Буферный раствор практически сохраняет постоянство pH лишь при добавлении некоторого определенного количества кислоты или щелочи, после чего буферное действие прекращается. Таким образом, буферное действие раствора имеет свой предел, который характеризуется **буферной емкостью**.

Буферную емкость раствора β выражают количеством эквивалентов кислоты или щелочи, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить pH раствора на единицу:

$$\beta = \frac{n_{к(щ)}}{V_{б.р.} \cdot |\Delta pH|}, \quad (4.29)$$

где $n_{к(щ)}$ – количество молей эквивалента добавляемых кислоты или щелочи, моль;

$|\Delta pH|$ – разность pH (по модулю);

$V_{б.р.}$ – объем буферного раствора, л.

Различают буферную емкость по кислоте (β_k) и буферную емкость по основанию ($\beta_{щ}$). Уравнение можно записать:

$$\beta_{к(щ)} = \frac{C_{к(щ)} \cdot V_{к(щ)}}{V_{б.р.} \cdot |\Delta pH|}, \quad (4.30)$$

где $V_{к(щ)}$ – объемы добавленных кислоты или щелочи, л;

$C_{к(щ)}$ – молярная концентрация эквивалента кислоты или щелочи, моль/л;

$|\Delta pH|$ – разность pH (по модулю);

$V_{б.р.}$ – объем буферного раствора, л.

Буферная емкость раствора тем больше, чем выше концентрация его компонентов.

Интервал значений pH , в котором буферный раствор обладает устойчивым буферным действием, лежит в пределах:

$$pH = pK_a \pm 1, \quad (4.31)$$

где $pK_a = -\lg K_{д.кисл.}$;

$K_{д.кисл.}$ – константа диссоциации слабой кислоты, входящей в состав кислотного буферного раствора.

$$pH = 14 - pK_b \pm 1, \quad (4.32)$$

где $pK_b = -\lg K_{d.осн.}$;

$K_{d.осн.}$ – константа диссоциации слабого основания, входящего в состав основного буферного раствора.

Если буферный раствор разбавить в 10–20 раз, то заметного изменения pH не наблюдается, так как при разбавлении или концентрировании одновременно изменяется концентрация обоих компонентов, а их соотношение остается прежним. Например, при разбавлении или концентрировании кислотного буферного раствора в 10 раз:

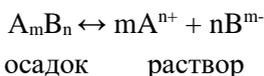
$$[H^+] = K_{d.кисл.} \frac{C_{кисл.}/10}{C_{соли}/10}; \quad [H^+] = K_{d.кисл.} \frac{10 \cdot C_{кисл.}}{10 \cdot C_{соли}}$$

Необходимо отметить, что некоторое изменение pH происходит, поскольку с уменьшением концентрации, увеличивается степень диссоциации слабой кислоты, а уменьшение концентрации соли также изменяет степень гидролиза соли. Однако это изменение весьма незначительно.

Постоянство pH жидких сред в живых организмах поддерживается такими буферными системами как, например, гидрокарбонатная, гемоглобиновая, фосфатная, белковая. В организме человека и животных буферные системы находятся в крови (плазме и эритроцитах), в клетках и межклеточных пространствах других тканей. Очень важным буфером организма является гидрокарбонатная буферная система, на долю которой приходится 50 % буферной емкости крови.

4.6. Произведение растворимости малорастворимых сильных электролитов

В насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита A_mB_n устанавливается равновесие между осадком (твердой фазой) электролита и ионами электролита в растворе:



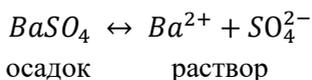
Константа равновесия обозначается в данном случае ПР и равна:

$$ПР = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n \quad (4.33)$$

ПР является постоянной величиной при данной температуре. Для всех малорастворимых сильных электролитов значения ПР найдены и сведены в таблицы.

Пример 1:

В насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита $BaSO_4$ устанавливается следующее гетерогенное равновесие между осадком электролита и ионами электролита в растворе:

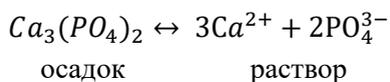


Произведение растворимости $BaSO_4$ может быть записано в следующей форме:

$$ПР_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

Пример 2:

В насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита $Ca_3(PO_4)_2$ устанавливается следующее гетерогенное равновесие между осадком электролита и ионами электролита в растворе:



Произведение растворимости $Ca_3(PO_4)_2$ записывается в следующей форме:

$$PP_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$$

Понятие произведения растворимости (ПР) позволяет предсказывать условия образования осадка малорастворимого сильного электролита.

При проведении реакций в растворе образование осадка малорастворимого сильного электролита A_mB_n произойдет только тогда, когда после смешивания растворов в конечном объеме смеси будет соблюдаться соотношение:

$$[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n > PP_{AmBn}. \quad (4.34)$$

4.7. Теория сильных электролитов Дебая-Гюккеля

Теория сильных электролитов была разработана П. Дебаем и Г. Гюккелем (1923).

Сильные электролиты, в отличие от слабых, в водных растворах полностью диссоциированы на ионы. Например:



В этом случае степень диссоциации теоретически должна быть равна 1 или 100%. Однако при экспериментальном определении степени их диссоциации (по электропроводности раствора или иными методами) она всегда получается меньше 100%. Это объясняется электростатическим взаимодействием между противоположно заряженными ионами. В результате каждый ион оказывается окруженным так называемой ионной «атмосферой», состоящей из противоионов (рис. 4.1).

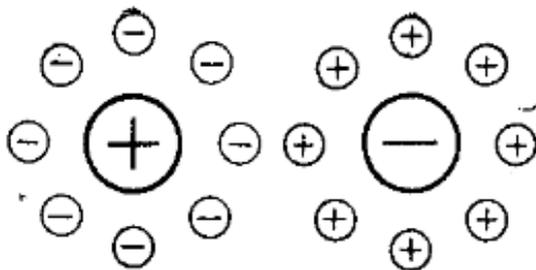


Рис. 4.1. Ионная «атмосфера»

Благодаря электростатическому взаимодействию число ионов в растворе становится как бы меньше. Уменьшенная по сравнению с расчетной концентрация ионов – эффективная концентрация – получила название *активности*.

Активность иона – это активная концентрация иона в растворе, в соответствии с которой он действует в химических реакциях. Другими словами активность иона – это концентрация иона в реальном растворе.

Активность связана с расчетной концентрацией выражением:

$$a_i = f_i \cdot c_i, \quad (4.35)$$

где a_i – активность i -го иона;

c_i – концентрация i -го иона;

f_i – коэффициент активности i -го иона, который показывает насколько активность иона отличается от его расчетной концентрации, т. е. коэффициент активности является мерой отличия реального раствора от идеального.

По мере разбавления раствора, т.е. по мере того как концентрация стремится к нулю ($C \rightarrow 0$), коэффициент активности стремится к 1, так как при этом ион-ионное взаимодействие стремится к нулю и раствор приобретает идеальные свойства. В бесконечно разбавленном растворе $f_i = 1$ и $a_i = c_i$

Коэффициент активности можно рассчитать по уравнению Дебая-Гюккеля, которое для водных растворов записывается:

$$\lg f_i = -0.5Z_i^2 \sqrt{I} \quad (4.36)$$

где z_i – заряд i -го иона;

I – ионная сила раствора.

Ионная сила раствора учитывает силовые поля всех ионов в растворе и равна полу сумме произведения концентрации каждого иона на квадрат его заряда:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2 \quad (4.37)$$

Уравнение Дебая-Гюккеля (5.45) справедливо для растворов с $I \leq 0,01$. Если $I > 0,01$, то в расчетах активности иона необходимо использовать экспериментально найденное значение коэффициента активности. Значения коэффициентов активности при различной ионной силе раствора для всех ионов экспериментально найдены и сведены в таблицы.

Ионная сила крови животных приблизительно равна 0,15.

Лабораторная работа № 6

ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ ДИССОЦИИАЦИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА

Цель работы: определить зависимость степени диссоциации слабого электролита от концентрации раствора.

Посуда, приборы, реактивы: рН-метр, мерные колбы на 100 мл, пипетки, химические стаканчики, 0,1 М CH_3COOH .

Порядок выполнения работы:

1. Из исходного 0,1 М раствора CH_3COOH получить еще 5–6 растворов с различной концентрацией.

2. Определить pH всех растворов с помощью прибора рН-метра. Для этого наливают в стаканчик 15–20 мл первого раствора, опускают в него электроды рН-метра и определяют pH раствора. Потом, электроды рН-метра промывают дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой. Затем в чистый стаканчик наливают следующий раствор (15–20 мл).

3. Исходя из определенных значений pH , определить концентрацию ионов водорода и степень диссоциации слабой кислоты в каждом растворе.

4. Результаты экспериментального исследования занести в таблицу:

| Номер колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|------------------|---|---|---|---|---|---|
| C , моль/л | | | | | | |
| pH | | | | | | |
| $[H^+]$, моль/л | | | | | | |
| α | | | | | | |

5. Построить график зависимости степени диссоциации слабой кислоты от концентрации раствора.

6. Вывод.

Лабораторная работа № 7

СВОЙСТВА БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Цель работы: определить рН приготовленного буферного раствора, исследовать его свойства и определить буферную емкость по кислоте и по основанию.

Посуда, приборы, реактивы: рН-метр, мерные колбы на 100 мл, пипетки, химические стаканчики, пробирки, универсальный индикатор, 0,25М CH_3COOH , 0,25М CH_3COONa (или 0,25М NH_4OH и 0,25М NH_4Cl), 1М HCl , 1М $NaOH$.

Теоретическая часть

Если, например, кислотный буферный раствор готовят путем смешивания растворов слабой кислоты и ее соли с концентрациями соответственно $C_{кисл.}$ и $C_{соли}$, то необходимо учитывать объемы смешиваемых растворов. В этом случае концентрацию ионов водорода в приготовленном буферном растворе рассчитывают по формуле:

$$[H^+] = K_{a,кисл.} \cdot \frac{C_{кисл.} \cdot V_{кисл.}}{C_{соли} \cdot V_{соли}} \quad (4.38)$$

Затем рассчитывают рН раствора. Также рН приготовленного кислотного буферного раствора можно сразу рассчитать по уравнению:

$$pH = pK_a + lg \frac{C_{соли} \cdot V_{соли}}{C_{кисл.} \cdot V_{кисл.}} \quad (4.39)$$

Способность буферного раствора поддерживать постоянное значение pH при добавлении кислоты или щелочи называется *буферным действием*. Буферный раствор практически сохраняет постоянство pH лишь при добавлении некоторого определенного количества кислоты или щелочи, после чего буферное действие прекращается. Таким образом, буферное действие раствора имеет свой предел, который характеризуется буферной емкостью. Буферную емкость раствора β выражают количеством эквивалента

кислоты или щелочи, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить pH раствора на единицу. Рассчитывают β по формуле:

$$\beta = \frac{C_{эл} \cdot V_{эл.}}{V_{б.р.} \cdot |\Delta pH|},$$

где $C_{эл}$ – эквивалентная концентрация добавленного электролита (сильной кислоты или щелочи);

$V_{эл}$ – объем добавленного электролита (сильной кислоты или щелочи);

$V_{б.р.}$ – объем буферного раствора;

$|\Delta pH|$ – изменение pH раствора (по модулю).

Буферная емкость раствора тем больше, чем выше концентрация его компонентов.

Экспериментальная часть

I часть. *Свойства буферного раствора*

Порядок проведения работы:

1. Приготовить 100 мл буферного раствора (ацетатного или аммиачного). Для этого смешать 60 мл раствора CH_3COOH (или NH_4OH) и 40 мл раствора CH_3COOK (или NH_4Cl).
2. Определить с помощью универсального индикатора pH приготовленного буферного раствора.
3. Приготовленный буферный раствор налить в три пробирки по 6–7 мл.
4. В первую колбу добавили 2–3 капли раствора 0,01М HCl . Во вторую колбу добавить 2–3 капли 0,01 М $NaOH$. В третью колбу прилить 2–3 мл дистиллированной воды.
5. Определить экспериментально (с помощью универсального индикатора) значение pH буферного раствора в каждой пробирке.
6. Изменяется ли при этом значение pH буферного раствора? Объяснить.

II часть **Определение буферной емкости раствора по избытку**

Порядок проведения работы:

1. Определить рН приготовленного буферного раствора с помощью рН-метра.
2. Приготовленный буферный раствор налить в две колбы по 40 мл.
3. В первую колбу прилить 2 мл 1М HCl.
4. Определить экспериментально с помощью рН-метра рН буферного раствора в первой колбе.
5. Во вторую колбу прилить 2 мл 1М NaOH.
6. Определить экспериментально с помощью рН-метра рН буферного раствора во второй колбе.
7. Рассчитать буферную емкость раствора по кислоте и по основанию.

Лабораторная работа № 8

ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ ГИДРОЛИЗА СОЛИ ОТ РАЗБАВЛЕНИЯ РАСТВОРА

Цель работы: определить зависимость степени гидролиза соли от концентрации раствора.

Посуда, приборы, реактивы: рН-метр, мерные колбы на 100 мл., пипетки, химические стаканчики, 0,1 М CH_3COONa (NH_4Cl)

Порядок проведения работы:

1. Из исходного 0,1 М раствора CH_3COONa приготовить еще 5–6 растворов с различной концентрацией.
2. Определить рН растворов с помощью прибора рН-метра.
3. По экспериментально полученным значениям pH рассчитать степень гидролиза соли во всех растворах.
4. Все полученные результаты занести в таблицу:

| Номер колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------------------------------|---|---|---|---|---|---|
| Концентрация соли, <i>моль/л.</i> | | | | | | |
| рН | | | | | | |
| Степень гидролиза, <i>h</i> | | | | | | |

5. Построить график зависимости степени гидролиза от концентрации раствора.
6. Вывод.

Вопросы по теме:

1. Какому закону подчиняются слабые электролиты и в чем его смысл?
2. Применим ли закон действующих масс к сильным электролитам?

3. Как зависит степень диссоциации слабого электролита от концентрации раствора?
4. Как влияет температура на процесс диссоциации слабого электролита?
5. Что называют активной кислотностью раствора и как она рассчитывается?
6. Что называют щелочностью раствора?
7. Что такое pH ? Какие значения принимает pH в кислой, нейтральной и щелочной средах?
8. Почему при определении pH необходимо поддержание постоянной температуры?
9. Что называется степенью гидролиза соли? Как она рассчитывается?
10. От чего зависит степень гидролиза соли?
11. Как зависит степень гидролиза соли от концентрации раствора и температуры?
12. Какие растворы являются буферными?
13. Изменится ли pH буферного раствора при его разбавлении?
14. Как изменится pH буферного раствора, если к нему добавить, например, небольшое количество раствора щелочи?
15. В чем заключается механизм буферного действия?
16. Что называется буферной емкостью раствора?
17. Как буферная емкость зависит от концентрации компонентов буферного раствора?
18. Что является условием выпадения осадка?
19. Как будет меняться растворимость малорастворимой соли с прибавлением к раствору электролитов?
20. Что такое активность иона и как она может быть определена?
21. Как можно определить коэффициент активности иона?
22. Что такое «ионная сила раствора»?

Тема 5

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

5.1. Электрическая проводимость

Способность вещества проводить электрический ток называется *электрической проводимостью*. Электрический ток есть упорядоченное перемещение заряженных частиц. Существуют проводники I рода (металлы) и проводники II рода (растворы электролитов). Металлы обладают электронной проводимостью, а растворы электролитов обладают ионной проводимостью, т.е. электропроводность растворов электролитов обусловлена перемещением ионов в электрическом поле. По сравнению со скоростью электронов скорость движения ионов крайне мала.

Прохождение ионов через раствор связано с преодолением определенного сопротивления R , которое равно:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}, \quad (5.1)$$

где l – расстояние между электродами;

S – площадь электродов;

ρ – удельное сопротивление раствора, т. е. сопротивление столба раствора, помещенного в сосуд между электродами площадью 1 м^2 , находящимися на расстоянии 1 м друг от друга.

Поэтому электрическую проводимость растворов характеризуют величиной обратной сопротивлению:

$$L = \frac{1}{R}, \quad \frac{1}{\text{Ом}} = \text{См (сименс)}, \quad (5.2)$$

где L – общая электропроводность раствора, См ;

R – общее сопротивление раствора, Ом .

5.2. Удельная и эквивалентная электропроводность растворов

В качестве количественной меры способности раствора электролита проводить электрический ток обычно используют *удельную электропроводность* κ (каппа):

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \quad \left[\frac{\text{См}}{\text{м}} \right], \quad (5.3)$$

где ρ – удельное сопротивление раствора, т.е. сопротивление столба раствора, помещенного в сосуд между электродами площадью 1 м^2 , находящимися на расстоянии 1 м друг от друга.

Удельная электропроводность (κ) связана с общей (L) уравнением:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = L\varphi, \quad (5.4)$$

где $\varphi = \frac{l}{S}$ – постоянная сосуда.

Величина удельной электропроводности электролита зависит от ряда факторов: природы электролита, температуры, концентрации раствора.

С увеличением температуры удельная электропроводность растворов электролитов (в отличие от электропроводности проводников первого рода) возрастает, что связано с увеличением скорости движения ионов за счет понижения вязкости раствора и уменьшения гидратированности ионов.

С увеличением концентрации удельная электропроводность растворов сначала возрастает, достигая некоторого максимального значения, затем начинает уменьшаться (рис. 5.1).

При разбавлении раствора, т. е. по мере того как концентрация $C \longrightarrow 0$ величина удельной электропроводности κ растворов электролитов стремится к электропроводности чистой воды (10^{-5} См/м).

Наличие максимума на кривых, в случае сильных электролитов, объясняется тем, что с ростом концентрации усиливается взаимодействие ионов, что уменьшает скорость их движения.

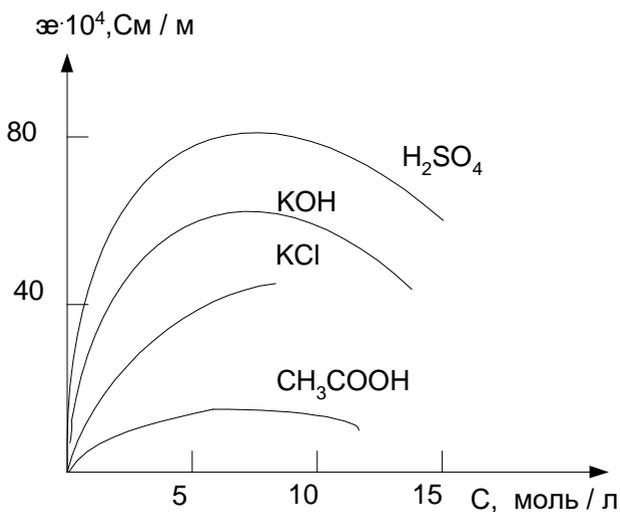


Рис. 5.1. Зависимость удельной электропроводности от концентрации

В случае слабых электролитов наличие максимума на кривой обусловлено тем, что с ростом концентрации уменьшается степень диссоциации (в соответствии с законом разбавления Оствальда). Поэтому, несмотря на рост концентрации электролита, количество ионов электролита в растворе начинает увеличиваться медленнее и затем уменьшается.

Вследствие наличия максимума на кривой зависимости, удельная электропроводность не является однозначной характеристикой электрических свойств растворов. Поэтому, для учета влияния на электрическую проводимость растворов электролитов их концентрации и взаимодействия между ионами, было введено понятие *эквивалентной электропроводности* раствора.

Эквивалентная электропроводность раствора λ есть величина, обратная сопротивлению раствора, содержащего 1 кмоль эквивалента растворенного электролита, помещенного между электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Эквивалентная электропроводность λ связана с удельной электропроводностью κ следующим соотношением:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C_n}, \quad \frac{C_n \cdot M^2}{\text{кмоль}}, \quad (5.5)$$

где C_n – эквивалентная концентрация, кмоль/м³ или моль/л.

Эквивалентная электропроводность электролитов с ростом концентрации (т.е. с уменьшением разведения раствора $V = 1/C$) однозначно уменьшается (рис. 5.2).

В случае сильных электролитов, уменьшение эквивалентной электропроводности объясняется тем, что с ростом концентрации усиливается взаимодействие ионов, что уменьшает скорость их движения.

В случае слабых электролитов, уменьшение эквивалентной электропроводности объясняется тем, что с ростом концентрации уменьшается степень диссоциации (в соответствии с законом разбавления Оствальда). Поэтому, несмотря на рост концентрации электролита, количество ионов электролита в растворе уменьшается.

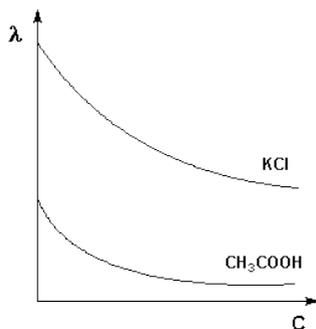


Рис. 5.2. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации

При разбавлении раствора, т. е. по мере того как концентрация $C \rightarrow 0$, эквивалентная электропроводность λ стремится к своему максимальному значению – эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении (λ_0), отвечающей отсутствию ион-ионного взаимодействия.

5.3. Закон Кольрауша. Подвижность ионов

Кольрауш показал, что эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов электролитов (λ_0) является суммой эквивалентных электропроводностей ионов (т. е. подвижностей ионов), и сформулировал закон независимости движения ионов:

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме подвижностей катиона и аниона данного электролита.

$$\lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_- , \quad (5.6)$$

где λ_+ – подвижность катионов;

λ_- – подвижность анионов.

Степень диссоциации слабого электролита (или кажущаяся степень диссоциации сильного электролита) можно найти из отношения:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} , \quad (5.7)$$

где λ_0 – эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении;

λ – эквивалентная электропроводность при данной концентрации раствора.

Подвижности ионов прямо пропорциональны абсолютной скорости движения ионов:

$$\lambda_+ = F U_+ \quad \text{и} \quad \lambda_- = F U_- , \quad (5.8)$$

где U_+ и U_- – абсолютная скорость катиона и аниона соответственно.

На скорость передвижения катионов (U_+) и анионов (U_-) влияют:

- заряд иона: скорость движения тем больше, чем выше его заряд;
- размер иона: чем меньше ион (гидратированный ион), тем он более подвижен.

Влияние степени гидратации на размер ионов и, следовательно, на скорость движения ионов хорошо прослеживается на так называемом лиотропном ряду ионов щелочных металлов.

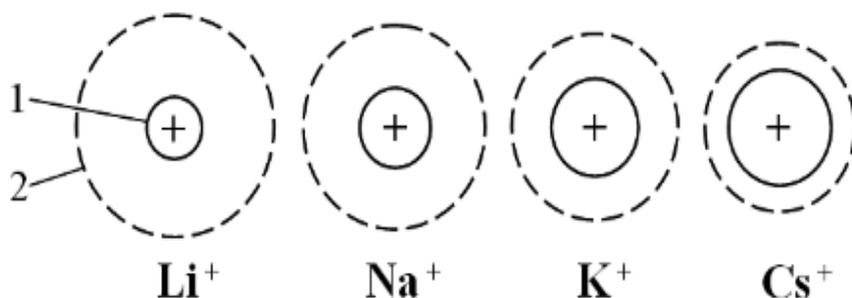
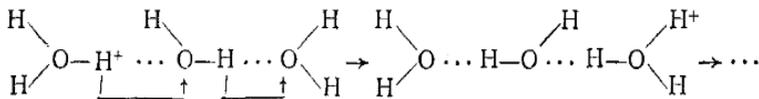


Рис. 5.3. Лиотропный ряд ионов щелочных металлов.

1 – негидратированный ион, 2 – гидратная оболочка.

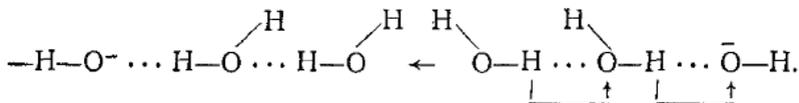
Необходимо отметить, что ионы водорода и гидроксида обладают аномально высокой скоростью движения. Это объясняется особым механизмом движения этих ионов в водных растворах – *эстафетным*. Между ионами гидроксония H_3O^+ и молекулами воды H_2O , а также гидроксид-ионами OH^- и H_2O происходит обмен H^+ (протона). Эти процессы протекают с огромной скоростью – средняя продолжительность существования иона составляет около 10^{-11} с.

В водном растворе передвижение иона гидроксония (H_3O^+) осуществляется следующим образом:



При наложении электрического поля протон (H^+) иона гидроксония H_3O^+ перескакивает к соседней молекуле воды (происходит туннельный переход, протона), перемещения же самого иона гидроксония H_3O^+ не наблюдается. Такой механизм называется *эстафетным* и возможен он благодаря наличию водородных связей между молекулами воды. Энергии для такого механизма переноса заряда требуется намного меньше, поэтому скорость передвижения протона в водных растворах намного больше, чем других ионов.

Эстафетный механизм движения наблюдается и для гидроксид-ионов:



Электропроводимость биологических систем

Биологические системы обладают свойствами как проводников, так и диэлектриков. Если в состав системы входят ионы, то они обуславливают высокую электрическую проводимость (спинно-мозговая жидкость, сыворотка крови). Кость же обладает очень низкой проводимостью, проявляет свойства диэлектрика. Электрическая проводимость различных биологических систем представлена в таблице 5.1

**Удельная электрическая проводимость
различных биологических систем**

| Система | Удельная электропроводность, См/м |
|--------------------------|-----------------------------------|
| Кость | $5,0 \cdot 10^{-7}$ |
| Сухая кожа | $3,0 \cdot 10^{-4}$ |
| Нервная ткань | $4,0 \cdot 10^{-2}$ |
| Жировая ткань | $2,0 \cdot 10^{-2}$ |
| Кровь | 0,54 |
| Мышечная ткань | 0,66 |
| Сыворотка крови | 1,40 |
| Спинно-мозговая жидкость | 1,80 |

Биологические системы являются гетерогенными. Цитоплазма клеток обладает высокой электропроводностью благодаря содержанию в ней большого количества ионов. Мембраны обладают высоким сопротивлением, а значит имеют низкую электрическую проводимость, так как построены из липидов и белков.

Кондуктометрический метод, т. е. метод измерения электрической проводимости, используется в биологии и медицине для решения диагностических и исследовательских задач. Так, кондуктометрический метод широко используется при изучении воспалительных процессов на клеточном уровне. На первых стадиях воспалительного процесса удельная электрическая проводимость уменьшается, поскольку происходит набухание клеток и уменьшение межклеточного объема. На более поздних стадиях воспалительного процесса возникают структурные изменения, вследствие чего изменяется проницаемость мембран, что приводит к увеличению электрической проводимости. Также кондуктометрическим методом исследуется кровообращение в печени, почках, сердце, кровотоки в магистральных и мелких сосудах. Поскольку кровь обладает меньшей электрической проводимостью, чем другие клеточные жидкости, то при

наполнении сосудов и сердца кровью их сопротивление увеличивается и электрическая проводимость уменьшается.

5.5. Гальваническая система

Гальванической называется система, в которой энергия окислительно-восстановительных процессов превращается в электрическую энергию. При этом процессы окисления и восстановления пространственно разделены.

Простейшая гальваническая система (или гальванический элемент) состоит из двух электродов, как правило, металлических пластинок опущенных в растворы своих растворимых солей и соединенных между собой металлическим проводником. На одном электроде – аноде протекает реакция окисления, а на другом электроде – катоде протекает реакция восстановления.

Рассмотрим элемент Даниеля – Якоби (рис. 5.4)

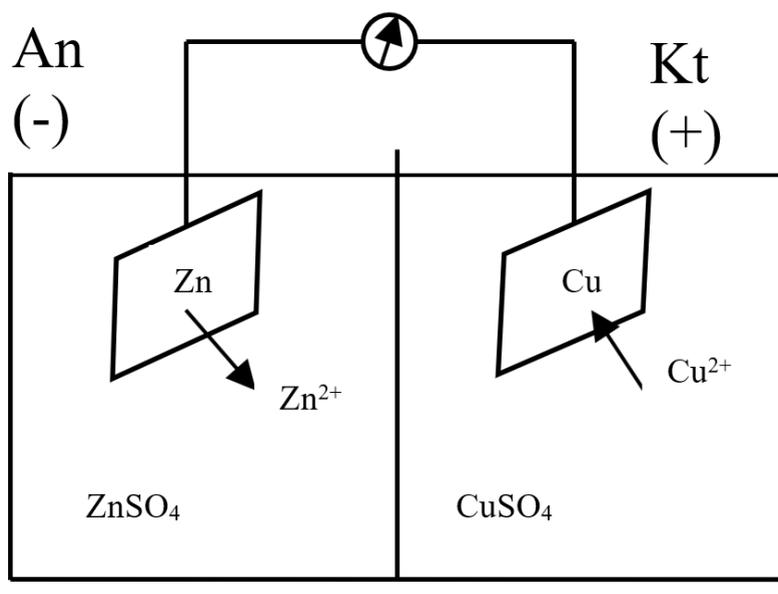


Рис.5.4. Гальванический элемент Даниеля – Якоби

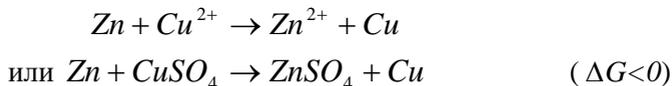
В качестве отрицательного электрода – анода всегда выступает более активный металл (Zn), т.е. металл, стоящий в ряду напряжений левее. Он в большей мере проявляет восстановительные свойства. Поэтому его атомы легче отдают электроны, т.е. оставляют их на металлической пластинке, а сами переходят в раствор в виде катионов:



В результате на аноде накапливается избыток электронов и они по металлическому проводнику движутся к другому электроду – катоду. Там они идут на восстановление катионов менее активного металла (Cu^{2+}), которые осаждаются на поверхности электрода:



Таким образом, на аноде идет окисление восстановителя, а на катоде идет восстановление окислителя. В общем, в гальваническом элементе самопроизвольно протекает следующая окислительно-восстановительная реакция:



Свободная энергия этой реакции (ΔG) превращается в электрическую энергию. Возникающий в цепи поток электронов (электрический ток) может быть использован для совершения работы.

Схема гальванического элемента записывается по правилу правого плюса:



Граница раздела между растворами обозначается одной вертикальной пунктирной линией (при наличии диффузионного потенциала) или – двумя вертикальными линиями (если диффузионный потенциал элиминирован).

При работе гальванического элемента один электрод – анод заряжается отрицательно, а другой электрод – катод заряжается положительно. В результате между электродами возникает разность зарядов, т.е. разность электродных потенциалов, а значит в цепи возникает напряжение, называемое электродвижущей силой (ЭДС) гальванического элемента. ЭДС гальванического элемента (E) рассчитывается по формуле:

$$E = \varphi_{\kappa} - \varphi_{a} \quad E > 0, \quad (5.9)$$

где φ_{κ} и φ_{a} – потенциал катода и анода соответственно.

Потенциал электрода (катода или анода) φ определяется уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(ox)}{a(red)}, \quad (5.10)$$

где φ_0 – стандартный потенциал;

z – число электронов, участвующих в электродной реакции;

$a(ox)$ и $a(red)$ – активности окисленной и восстановленной форм соответственно;

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$;

T – температура по шкале Кельвина, при которой протекает реакция;

F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль .

В случае разбавленных растворов активность ионов можно заменить их концентрацией, тогда уравнение может быть записано:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C(ox)}{C(red)}, \quad (5.11)$$

где $C(ox)$ и $C(red)$ – активности окисленной и восстановленной форм соответственно;

Если подставить значения R и F , а также натуральный логарифм перевести в десятичный, то уравнение переписывается:

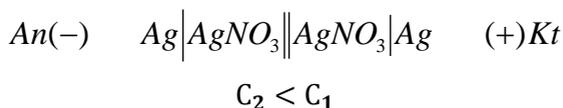
$$\varphi = \varphi_0 + 2 \cdot 10^{-4} \frac{T}{z} \lg \frac{C(ox)}{C(red)} \quad (5.12)$$

При 298К уравнение имеет вид:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{C(ox)}{C(red)} \quad (5.13)$$

5.6. Концентрационные цепи

Гальванический элемент Даниеля – Якоби является примером *химической цепи*, которая состоит из различных по своей природе электродов. *Концентрационные цепи* состоят из одинаковых по своей природе электродов, которые опущены в растворы одного и того же электролита, но различной концентрации, например:



Электродвижущая сила в таких цепях возникает в результате выравнивания концентраций между растворами и рассчитывается по уравнению Нернста для концентрационной цепи:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad \text{или} \quad E = 2 \cdot 10^{-4} \frac{T}{z} \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (5.14)$$

5.7. Диффузионный и мембранный потенциалы. Биопотенциал

В гальванических цепях на границе двух растворов, отделенных пористой перегородкой, возникает диффузионный потенциал, который обусловлен диффузией ионов через границу раздела. Причиной его возникновения является различная подвижность ионов. Возникающий диффузионный потенциал вызывает торможение быстро движущихся ионов и ускорение медленно движущихся ионов и он существенно осложняет измерение ЭДС гальванической цепи. Поэтому его стремятся уменьшить, свести к минимуму. Для этого растворы соединяют солевым мостиком, заполненным насыщенным раствором KCl. Ионы K^+ и Cl^- имеют

близкие значения подвижностей и перемещаются через границу раздела между растворами практически с одинаковой скоростью. При этом значение диффузионного потенциала минимально, близко к нулю.

В биологических объектах диффузионный потенциал проявляется при механическом повреждении клеток. В этом случае возникает диффузия ионов из места разрыва в неповрежденные участки, в результате чего и возникает диффузионный потенциал.

Близким по своей природе к диффузионному потенциалу является мембранный потенциал, который возникает между двумя растворами, разделенными полупроницаемой перегородкой (мембраной). Мембрана избирательно пропускает катионы и задерживает анионы. В результате диффузии катионов, по обе стороны мембраны накапливаются ионы противоположного знака. Соответственно одна сторона мембраны заряжается положительно, а другая – отрицательно. Диффузия катионов через мембрану не будет бесконечной, поскольку катионы электростатически притягиваются к оставшимся анионам с другой стороны мембраны. В результате на границе мембраны устанавливается равновесие. Потенциал мембранного электрода рассчитывается по уравнению Нернста для концентрационной цепи:

$$\varphi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad \text{или} \quad \varphi = 2 \cdot 10^{-4} \frac{T}{z} \lg \frac{C_1}{C_2}, \quad (5.15)$$

где C_1 и C_2 – концентрации катионов по разные стороны мембраны, причем $C_1 > C_2$.

Биопотенциалы, по современным представлениям, являются мембранными. Между внутренней и наружной поверхностями клеточной мембраны всегда существует разность электрических потенциалов. Причиной возникновения электрических потенциалов является неравномерное распределение ионов натрия и калия внутри клетки и в межклеточной жидкости. Содержание ионов калия внутри клетки в 20–40 раз больше чем в межклеточной

жидкости. А ионов натрия в 10–20 раз больше в межклеточной жидкости чем внутри клетки. Разность потенциалов, измеренная в состоянии физиологического покоя клетки называется **биопотенциалом покоя**. В состоянии физиологического покоя клеточная мембрана в основном проницаема для ионов K^+ . Они проникают через мембрану и заряжают ее внешнюю поверхность положительно. Оставшиеся анионы заряжают внутреннюю поверхность клеточной мембраны отрицательно. Величина биопотенциала покоя (φ_{Π}) рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\Pi} = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{[K^+]_{\text{в}}}{[K^+]_{\text{к}}} \right] \quad \text{или} \quad \varphi = 2 \cdot 10^{-4} T \lg \left[\frac{[K^+]_{\text{в}}}{[K^+]_{\text{к}}} \right], \quad (5.16)$$

где $[K^+]_{\text{к}}$ – концентрация катионов K^+ внутри клетки;

$[K^+]_{\text{в}}$ – концентрация катионов K^+ во внеклеточной жидкости.

Однако многие клеточные мембраны в состоянии покоя частично проницаемы и для других ионов, например, для ионов Na^+ и Cl^- . Поэтому для более точного определения биопотенциала покоя используют уравнение Гольдмана:

$$\varphi_{\Pi} = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{K^+}[K^+]_{\text{в}} + P_{Na^+}[Na^+]_{\text{в}} + P_{Cl^-}[Cl^-]_{\text{к}}}{P_{K^+}[K^+]_{\text{к}} + P_{Na^+}[Na^+]_{\text{к}} + P_{Cl^-}[Cl^-]_{\text{в}}}, \quad (5.17)$$

где P_{K^+} , P_{Na^+} и P_{Cl^-} – коэффициенты проницаемости мембраны соответственно для ионов K^+ , Na^+ и Cl^- ;

$[K^+]_{\text{к}}$, $[Na^+]_{\text{к}}$ и $[Cl^-]_{\text{к}}$ – концентрации катионов K^+ , Na^+ и Cl^- внутри клетки;

$[K^+]_{\text{в}}$, $[Na^+]_{\text{в}}$ и $[Cl^-]_{\text{в}}$ – концентрации катионов соответственно K^+ , Na^+ и Cl^- во внеклеточной жидкости.

Цитоплазма в состоянии покоя клетки имеет отрицательное значение. Потенциал покоя у разных клеток составляет в пределах от 50 до 100 мВ.

Такие клетки организма как нервные, железистые, мышечные, способны находиться в возбужденном состоянии, которое является ответом клетки на внешнее раздражение. В момент возбуждения

объем клетки во много раз увеличивается, что объясняется возрастанием ионной проницаемости клеточной мембраны.

Возникновение **потенциала действия** объясняется увеличением проницаемости клеточной мембраны для ионов Na^+ в момент возбуждения. Устремляясь внутрь клетки, ионы Na^+ уменьшают мембранный потенциал, что в свою очередь усиливает проницаемость клеточной мембраны для ионов Na^+ . Поток положительно заряженных ионов натрия внутрь клетки приводит к уменьшению отрицательного заряда мембраны на ее внутренней поверхности, а потом к ее перезарядке. Возникающий положительный потенциал мембраны уравнивает градиент концентрации ионов натрия и их переход в клетку приостанавливается. Величина мембранного потенциала при возбуждении, т. е. потенциала действия определяется выражением:

$$\varphi_{\Pi} = \frac{RT}{F} \left(\ln \frac{[K^+]_B}{[K^+]_K} + \ln \frac{[Na^+]_B}{[Na^+]_K} \right) \quad (5.18)$$

Потенциал действия достигает значений от 90 до 130 мВ.

Лабораторная работа № 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ДИССОЦИИИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы: определить зависимость степени диссоциации слабой уксусной кислоты от концентрации раствора.

Посуда, приборы, реактивы: кондуктометр КЭЛ-1М2, мерные колбы на 100 мл., пипетки, химические стаканчики, КСІ

Порядок измерения электрической проводимости электролитов с использованием кондуктометра КЭЛ-1М2:

Кондуктометр КЭЛ-1М2 позволяет измерить электропроводность от $10 \cdot 10^{-7}$ до $10 \cdot 10^1$ См/м. Диапазон измерения электрической проводимости разбит на восемь основных поддиапазонов. Передняя панель кондуктометра КЭЛ-1М2 представлена на рис. 5.5.

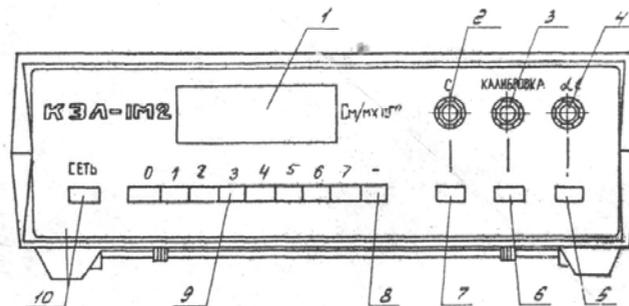


Рис. 5.5 Передняя панель кондуктометра КЭЛ-1М2:

- 1 – цифровое табло; 2 – ручка корректировки «Постоянной» первичного преобразователя «С»; 3 – ручка «Калибровка»; 4 – ручка « αt »; 5 – кнопка « αt »; 6 – кнопка «Калибровка»; 7 – кнопка «С»; 8 – кнопка «Включения поддиапазона»; 9 – переключатель поддиапазонов; 10 – кнопка «Сеть».

Подготовка прибора к работе:

1. Нажать кнопку «Сеть» 10, при этом должно высветиться цифровое табло
2. Нажать кнопку «С» 7, затем при нажатии кнопки «0» переключателя 9 и с помощью ручки «С» установить на приборе 1000 ± 2 . Отключить кнопку «С»
3. Нажать кнопку 1 переключателя поддиапазонов 9. Нажать кнопку «Калибровка» 6, нажать кнопку одного из поддиапазонов измерения 9 и с помощью ручки «Калибровка» 3 установить показания прибора на величину $80 \pm 0,2$ См/м. Аналогично проверить работоспособность прибора на всех поддиапазонах.

Измерение электропроводности проводят в следующем порядке:

1. Нажать кнопку «Сеть» 10, при этом должно высветиться цифровое табло
2. Нажать кнопку «С» 7, затем при нажатии кнопки «0» переключателя 9 и с помощью ручки «С» 7 установить на приборе 1000 ± 2 . Отключить кнопку «С» 7.
3. Промыть первичный преобразователь (сосуд с электродами) и погрузить его в исследуемый раствор. Раствор должен покрыть электроды и дойти до середины верхнего отростка.
4. Нажать кнопку «1» переключателя поддиапазонов 9. Нажать кнопку «Калибровка» 6 и с помощью ручки «Калибровка» 3 установить показания прибора на величину $80 \pm 0,2$ См/м.
5. Выключить кнопку «Калибровка» 6. Если показания прибора $(10 \pm 0,2) \cdot 10^n$ См/м, то необходимо последовательно нажимать на кнопки переключателя поддиапазонов «2», «3» и т. д. до тех пор пока показания прибора не будут больше 10 единиц. После этого необходимо провести калибровку и снять показания электропроводности.

Порядок выполнения работы:

1. Из исходного раствора слабой кислоты (например, CH_3COOH , $HCOOH$, HCN) с концентрацией $0,1$ моль/л приготовить еще 5–6 растворов различной концентрации в мерных колбах на 100 мл.

2. Экспериментально определить электропроводность (L , См (сименс)) всех растворов с помощью кондуктометра КЭЛ–1М2.

3. Рассчитать удельную электропроводность всех растворов, учитывая постоянную ячейки (φ):

$$\kappa = L\varphi \quad [Cm/m],$$

где L – общая электропроводность раствора,

l – расстояние между электродами;

S – площадь электродов;

$$\varphi = \frac{l}{S} \text{ – постоянная ячейки.}$$

4. Рассчитать эквивалентную электропроводность всех растворов:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C_n}, \quad \frac{Cm \cdot m^2}{кмоль},$$

где C_n – эквивалентная концентрация, моль/л.

5. По закону Кольрауша рассчитать предельную эквивалентную электропроводность (λ_0) раствора слабой кислоты:

$$\lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_-$$

Подвижности ионов взять из таблицы.

6. Рассчитать степень диссоциации кислоты в каждом растворе:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$$

7. Результаты расчетов занести в таблицу:

| № колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|---|---|---|---|---|---|
| C , моль/л | | | | | | |
| κ , См/м | | | | | | |
| λ , $\frac{Cm \cdot m^2}{кмоль}$ | | | | | | |
| α | | | | | | |

8. Построить графики зависимости удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации раствора.

9. Построить график зависимости степени диссоциации слабой кислоты от концентрации раствора.

10. Вывод.

Вопросы по теме:

1. Что называется удельной электрической проводимостью? Какова размерность этой величины?

2. Как удельная электрическая проводимость зависит от концентрации раствора электролита?

3. Чем обуславливается наличие максимума на кривой зависимости удельной электрической проводимости от концентрации у некоторых электролитов?

4. Что называется эквивалентной электрической проводимостью? Какова размерность этой величины?

5. Как связана эквивалентная электрическая проводимость раствора электролита с его удельной электрической проводимостью?

6. Как зависит эквивалентная электрическая проводимость от концентрации раствора электролита?

7. При какой концентрации раствора эквивалентная электрическая проводимость электролита имеет максимальную величину?

8. Почему методом измерения электрической проводимости электролитов можно определить истинную степень диссоциации у слабых электролитов и только кажущуюся у сильных?

9. В чем заключается закон Кольрауша?

10. Какова связь между подвижностью ионов и их абсолютной скоростью движения? Какую размерность они имеют?

11. От чего зависит абсолютная скорость движения ионов?

12. Какова причина аномальной подвижности ионов H_3O^+ и OH^- ?

13. Чем обуславливается увеличение степени диссоциации с разведением у слабых электролитов?

14. Как влияет вязкость раствора на его электрическую проводимость?

15. Как изменяется электрическая проводимость раствора с увеличением температуры?

16. Что называется гальваническим элементом?

17. Каково строение элемента Даниэля – Якоби?

18. Как возникает равновесный электродный потенциал?

19. Можно ли определить абсолютное значение стандартного электродного потенциала?

20. Как можно рассчитать равновесный электродный потенциал?

21. Как записывается уравнение Нернста?

22. Как рассчитывается ЭДС гальванического элемента?

23. Каково строение стандартного водородного электрода?

24. Как определяют стандартные электродные потенциалы?

25. Приведите классификацию электрохимических цепей. Какие цепи называются концентрационными?

26. Как рассчитывается ЭДС концентрационной цепи?

27. Что является причиной возникновения диффузионного потенциала?

28. Что называется мембранным потенциалом? Как его можно рассчитать?

29. Что называется биопотенциалом? Как рассчитывается биопотенциал покоя?

30. Что является причиной возникновения биопотенциала действия?

Тема 6

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

6.1. Характеристика дисперсной системы

Большинство с чем мы встречаемся в природе и быту – растительные и животные организмы, многие объекты неживой природы (почва, грунтовые воды, вулканические породы, драгоценные камни, туман, дым и др.), продукты питания, одежда, строительные материалы и т. д. – все это дисперсные системы (дисперсные растворы) различной степени организации.

Дисперсной называется система, в которой вещество находится в состоянии более или менее высокой степени раздробленности (дисперсности) и равномерно распределено в среде другого вещества (в окружающей среде).

Таким образом, дисперсный раствор – это микрогетерогенная система. Условием образования дисперсных систем является взаимная нерастворимость (малая растворимость) веществ. Измельченное, раздробленное (диспергированное) вещество называют *дисперсной фазой*. Каждая частица дисперсной фазы содержит в себе большое количество молекул вещества (десятки, сотни и тысячи). Вещество, в котором распределены частицы дисперсной фазы называют *дисперсионной средой*. Так, в дисперсной системе, которой является обычный туман, дисперсной фазой являются мельчайшие капельки воды, а дисперсионной средой служит воздух.

Для характеристики дисперсных систем вводят понятие *степени дисперсности (D)*, т. е. степени раздробленности

вещества дисперсной фазы, которая определяется как величина, обратная размеру дисперсной частицы (a):

$$D = \frac{1}{a}, \text{ м}^{-1} \quad (6.1)$$

Дисперсная фаза может быть трехмерной (в пенах, суспензиях, эмульсиях), двумерной (нити, синтетические и природные волокна, нервы, мышцы, капилляры, поры), одномерной (поверхностные пленки).

К дисперсным системам можно отнести такие биологические объекты как кровь, нервные и мышечные клетки, гены, вирусы и т. д.

6.2. Классификация дисперсных систем

Существует несколько способов классификации:

1. *По степени дисперсности.* Различают следующие системы:

Грубодисперсные системы, с размером частиц более 100 нм ($a > 10^6 \text{ м}$), Частицы видны в обычный микроскоп и могут быть видны даже невооруженным глазом.

Микрогетерогенные системы, с размером частиц $a = 10^6 - 10^7 \text{ м}$.

Коллоидные или *высокодисперсные* системы, с размером частиц 100-1 нм ($a = 10^7 - 10^9 \text{ м}$). Частицы видимы только в электронный микроскоп.

Грубодисперсные растворы мутные. Высокодисперсные растворы прозрачные, также как и истинные растворы. В истинном растворе размеры молекул в среднем составляют $10^9 - 10^{10} \text{ м}$.

2. *По агрегатному состоянию частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды.* Системы записывают в виде дроби. В числителе указывают агрегатное состояние частиц дисперсной фазы, а в знаменателе – дисперсионной среды (табл. 6.1).

Таблица 6.1

| Условное обозначение | Название системы | Примеры |
|----------------------|---------------------------------------|---|
| ж/г | Аэрозоли | Туман, облака |
| т/г | Аэрозоли | Дым, пыль. Порошки (высококонц. грубодисп. системы) |
| г/ж | Газовые эмульсии | Пены |
| ж/ж | Эмульсии | Различные смазки и клеи, водоэмульсионные краски |
| т/ж | Коллоидные растворы (золи), суспензии | Краски. Суспензии цемента, глины. Пасты (концентрированные р-ры). |
| г/т | Твердые пены | Газонаполненные полимеры, пористые тела, пемза, пенопласт пенобетон |
| ж/т | Твердые эмульсии | Почва, пористые тела в жидкости. Гели, студни. |
| т/т | Твердые золи | Минералы, сплавы. Сталь, чугун, цветные стекла, драгоценные камни. |

3) **По структуре дисперсной системы.** Системы подразделяют на:

- *свободнодисперсные* (частицы свободно перемещаются друг относительно друга);
- *связнодисперсные* (частицы образуют пространственную сетку, называемую дисперсной структурой).

4) **По степени взаимодействия частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой.** Этот способ классификации применим к системам с жидкой дисперсионной средой.

Различают *лиофильные* и *лиофобные* коллоидные системы.

Лиофильные коллоидные системы характеризуются достаточно сильным взаимодействием частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой. Они термодинамически устойчивы и образуются самопроизвольно ($\Delta G < 0$). К ним относятся растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) с длинным углеводородным радикалом, к которым, в частности, относятся и высокомолекулярные вещества, молекулы которых имеют размер коллоидных частиц. Также к ним относятся критические эмульсии, высокодисперсные золи парафина в углеводородах, и т. д.

Лиофобные коллоидные растворы характеризуются слабым взаимодействием частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой, при этом частицы дисперсной фазы имеют молекулярную или ионную кристаллическую решетку. Образование лиофобных коллоидных систем требует энергетических затрат ($\Delta G > 0$). Поэтому они термодинамически неустойчивы. Для лиофобных коллоидных систем характерен самопроизвольный процесс укрупнения частиц (слипания частиц), в результате чего происходит расслоение дисперсной фазы и дисперсионной среды. Этот процесс называется *коагуляцией*.

6.3. Способы получения лиофобных коллоидных растворов

Свободнодисперсные системы (порошки, суспензии, эмульсии, золи) можно получить двумя способами: диспергированием (рис. 6,1 б) и конденсацией (рис.6,1 а):

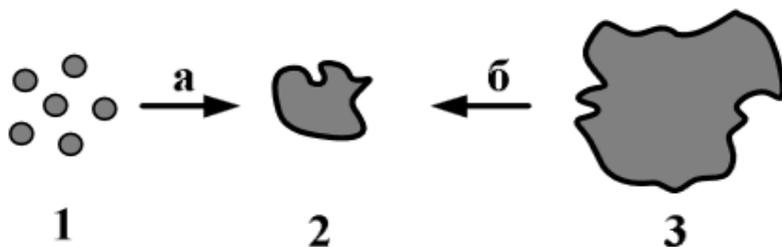


Рис.6.1. Способы получения дисперсных частиц: конденсацией (а) и диспергированием (б)

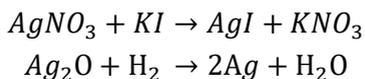
Диспергирование основано на получении из сплошного и крупного по размерам куска (3) более мелких частиц дисперсной фазы (2). Конденсация, напротив, связана с укрупнением частиц (1), в том числе атомов, молекул или ионов, до размеров коллоидных частиц (2).

Диспергирование (измельчение) твердых тел производят в дробилках, жерновах, мельницах различных конструкций, струйных потоках, с помощью ультразвука и т. д.

Методы *конденсации* разнообразны. Различают физические методы конденсации и химические.

Физические методы конденсации – конденсация паров, образование пузырьков, кристаллизация из расплавов и растворов, метод замены растворителя. Также к физическим методам конденсации относят метод электрической дуги: под действием электрической дуги металл электрода испаряется, пары металла в дисперсионной среде конденсируются и образуют микрокристаллы, т.е. коллоидные частицы.

К *химическим методам конденсации* относят получение коллоидных растворов с помощью химических реакций, протекающих с образованием труднорастворимых соединений. Например, коллоидные растворы (гидрозоли) AgI и Ag можно получить с помощью следующих реакций:



6.4. Способы стабилизации коллоидных растворов

Для лиофобных дисперсных систем характерен самопроизвольный процесс укрупнения частиц (слипания частиц), в результате чего происходит расслоение дисперсной фазы и дисперсионной среды. Этот процесс называется *коагуляцией*. Поэтому чтобы предотвратить коагуляцию, полученный коллоидный раствор необходимо стабилизировать. Существует 2 способа стабилизации:

1) *Стабилизация коллоидного раствора молекулами ПАВ.*

Поверхностно активные вещества (ПАВ) – это органические кислоты с длинным углеводородным радикалом, соли органических кислот, спирты с длинным углеводородным радикалом, амины, аминокислоты, белки и т. д.. ПАВ являются дифильными соединениями (двойственного характера). Они

состоят из полярной и неполярной частей. Полярные части (например, группы $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $=\text{CO}$, $-\text{SH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}$) являются гидрофильными (имеют сродство к полярной воде). Неполярные части (углеводородные радикалы) являются гидрофобными.

Молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности коллоидных частиц, образуя объемный адсорбционный слой, мешающий слипанию части при их столкновении.

Стабилизация коллоидных растворов с помощью молекул ПАВ называется *коллоидной защитой*. Большое значение имеет коллоидная защита для живых организмов. Защитным действием в организме обладают различные белки, полисахариды, пектины. Они адсорбируются на коллоидных частицах гидрофобных систем организма, таких как карбонаты и фосфаты кальция, переводя их в устойчивое состояние. Примером защищенных (стабилизированных) систем организма являются кровь и моча. Так протеины сыворотки крови защищают частицы карбоната кальция и тем самым увеличивают его растворимость в пять раз. Высокое содержание фосфата кальция в молоке также связано с тем, что частицы фосфата кальция защищены белками. Моча также является коллоидным раствором, в котором коллоидные частицы защищены различными белками: альбуминами, муцинами и др.

При старении живого организма, при некоторых видах патологии живого организма, защитные свойства белков и других веществ изменяются, что приводит к образованию осадков малорастворимых солей и камней в почках, печени, протоках пищеварительных желез.

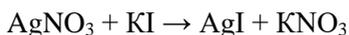
2) Стабилизация коллоидного раствора с помощью электролитов-стабилизаторов.

Определенные ионы электролита-стабилизатора (положительные или отрицательные) адсорбируются на поверхности коллоидных частиц, сообщая им одноименный

заряд. Имея одноименный заряд (достаточной величины) коллоидные частицы при столкновении электростатически отталкиваются друг от друга и слипания их не происходит.

6.5. Строение коллоидной частицы

Коллоидная частица имеет сложное строение. Рассмотрим образование коллоидной частицы на примере золя AgI, образующегося по реакции:



При соблюдении определенных условий синтеза (разбавленные растворы, интенсивное перемешивание) AgI формируется не в виде осадка, образованного крупными частицами, а в виде высокодисперсных частиц (наноразмеров), которые называют *агрегатами*. В агрегат входит m молекул AgI.

В общем случае при проведении реакции реагенты берутся не в строго эквивалентных соотношениях. Роль электролита-стабилизатора играет одно из реагирующих веществ, то что в избытке.

1) Пусть в реакционной смеси имеется избыток AgNO₃ (диссоциирующий в растворе на следующие ионы: Ag⁺ и K⁺).

Возникает вопрос, какие же именно ионы будут адсорбироваться на агрегате AgI? Согласно правилу, Пескова-Панета-Фаянса:

На кристаллической поверхности агрегата адсорбируются из раствора те ионы, которые входят в состав агрегата и тем самым способны достраивать кристаллическую решетку агрегата и дают труднорастворимое соединение с ионами, входящими в агрегат.

В данном примере такими ионами могут быть только ионы Ag⁺, так как именно они входят в состав агрегата и следовательно могут достраивать его кристаллическую решетку. В общем случае, достроить решетку нерастворимого соединения способны не

только ионы, входящие в состав соединения, но и другие ионы, которые близки по свойствам и размерам (изоморфны) адсорбирующимся ионам (например, ионы Mg^{2+} и Sr^{2+} изоморфны ионам Ca^{2+} , а ионы I^- и Br^- изоморфны иону Cl^-).

Адсорбирующиеся на поверхности агрегата ионы (в данном случае ионы Ag^+) называются *потенциалопределяющими*. В результате адсорбции ионов Ag^+ , образуется положительно заряженное (в данном случае) *ядро*.

К заряженному ядру (в данном случае положительно) из раствора электростатически притягиваются противоположно заряженные ионы (в данном случае NO_3^-), – *противоионы*. Противоионы в мицелле образуют 2 слоя: *адсорбционный* слой противоионов и *диффузный* слой противоионов.

Противоионы адсорбционного слоя наиболее близко расположены к ядру. В электрическом поле они перемещаются вместе с ядром. Ядро вместе с адсорбционным слоем противоионов представляет собой *гранулу* мицеллы, т. е. *собственно коллоидную частицу*.

Противоионы диффузного слоя расположены на более далеком расстоянии от ядра. Они свободно перемещаются в дисперсионной среде образуя «размытый» слой. В электрическом поле они перемещаются в направлении противоположном движению гранулы или собственно коллоидной частицы, поскольку они имеют противоположный заряд. Поэтому на границе между гранулой (коллоидной частицей) и диффузным слоем возникает ζ -потенциал, который обнаруживается только при движении коллоидной частицы в электрическом поле.

Противоионы диффузного («размытого») слоя компенсируют заряд коллоидной частицы и вместе они образуют электрически нейтральную *мицеллу*.

Потенциалопределяющие ионы и противоионы адсорбционного и диффузного слоев составляют двойной электрический слой

мицеллы. Электролит, ионы которого идут на образование двойного электрического слоя мицеллы, называется *стабилизирующим электролитом*. В данном примере это AgNO_3 .

Строение мицеллы представлено на рис. 6.2.

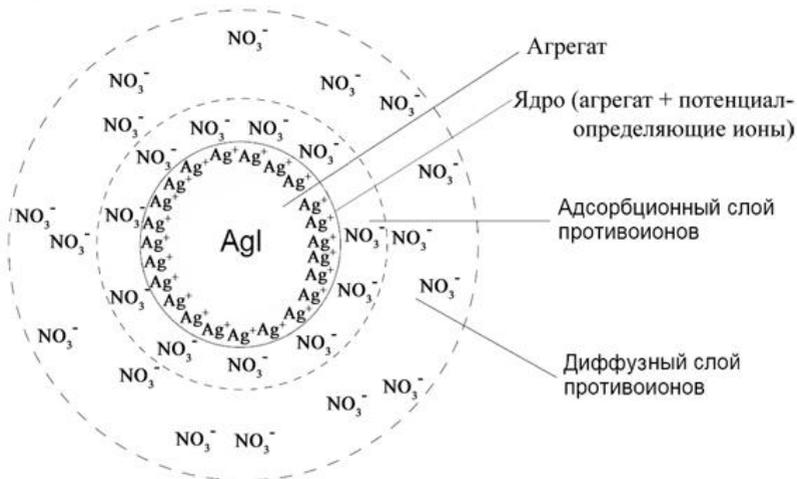
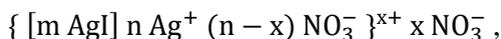


Рис. 6.2 Строение мицеллы

В общем случае строение мицеллы также можно представить следующей схемой:



где $[m \text{AgI}]$ – агрегат;

ионы Ag^+ – потенциалопределяющие ионы;

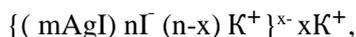
$[m \text{AgI}] n \text{Ag}^+$ – ядро;

$\{ [m \text{AgI}] n \text{Ag}^+ (n - x) \text{NO}_3^- \}^{x+}$ – гранула.

Формула мицеллы является условной, так как значение коэффициентов « m » и « n » неопределенно.

2) Пусть в реакционной смеси имеется избыток KI . Тогда KI будет стабилизатором. Из раствора на агрегате будут адсорбироваться I^- – ионы, поэтому ядро имеет отрицательный

заряд, а противоионы K^+ располагаются частично в адсорбционном, а частично в диффузном слое. Строение мицеллы имеет вид:



где $(mAgI)$ – агрегат; $(mAgI)n\Gamma$ – ядро;

$n\Gamma$ – потенциалопределяющие ионы;

$(n-x) K^+$ – адсорбционный слой противоионов;

xK^+ – диффузионный слой противоионов.

Важно отметить, что коллоидная частица имеет заряд, меньший, чем заряд ядра, т. к. заряд ядра частично компенсирован зарядом противоионов. Заряд коллоидной частицы имеет большое значение для протекания многих процессов с участием дисперсных систем и, в частности, является фактором их агрегативной устойчивости, т. к. одноименно заряженные частицы электростатически отталкиваются друг от друга, что препятствует их агрегации.

Устойчивость коллоидного раствора можно нарушить, нейтрализуя электрические заряды коллоидных частиц. Это приводит к слипанию (укрупнению) коллоидных частиц.

Процесс укрупнения коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов, в результате чего происходит расслоение дисперсной фазы и дисперсионной среды называется Коагуляцией.

Вещества, вызывающие коагуляцию, называются *коагулянтами*. К ним относятся различные электролиты. При добавлении электролита-коагулятора заряженная коллоидная частица адсорбирует ионы противоположного знака (*коагулирующие ионы*), что и вызывает нейтрализацию ее заряда и как результат – коагуляцию. Чем больше заряд коагулирующего иона, тем больше его коагулирующая способность и следовательно меньше ионов требуется для коагуляции (правило Шульце–Гарди).

Коагуляция происходит и в биологических системах. Так цельную кровь можно рассматривать как эмульсию, в которой эритроциты, лейкоциты и тромбоциты представляют собой частицы дисперсной фазы. Для дисперсной фазы крови присущи процессы коагуляции. Эритроциты – достаточно крупные частицы, в нормальном состоянии они седиментируют (оседают) с определенной скоростью, которая в клинических анализах называется СОЭ (скорость оседания эритроцитов).

При наличии какой-либо патологии биохимический состав крови изменяется, эритроциты адсорбируют крупные молекулы γ -глобулинов и фибриногенов, в результате чего их размер увеличивается, они становятся более тяжелыми и быстрее седиментируют, поэтому СОЭ увеличивается.

6.6. Свойства коллоидных растворов

Коллоидные растворы обладают оптическими, электрокинетическими и молекулярно-кинетическими свойствами.

При пропускании через коллоидный раствор постоянного электрического тока все коллоидные частицы движутся к одному из электродов, а противоионы диффузного слоя – к другому. Перемещение коллоидных частиц под действием электрического поля называется *электрофорезом*.

В живых организмах, явление электрофореза, например, наблюдается при миграции лейкоцитов в воспалительные очаги. При воспалительных процессах происходит разрушение структур с образованием продуктов кислотного характера. В этом случае поверхности тканей приобретают положительный заряд. Лейкоциты же имеют отрицательный ζ -потенциал. Поэтому они приобретают ускоренное движение к воспалительным участкам.

Оптические свойства коллоидных систем заключаются в том, что их растворы рассеивают свет. Причем, при прохождении через коллоидный раствор пучка белого света, преимущественно

рассеиваются короткие волны – волны синей и фиолетовой частей спектра. Поэтому бесцветный золь при рассмотрении сбоку от проходящего луча света имеет голубоватую окраску, а если смотреть по ходу луча – красновато-желтую.

Так голубой цвет неба обусловлен рассеянием света мельчайшими капельками воды в атмосфере. Оранжево-красный цвет неба на вечерней и утренней заре, объясняется тем, что в это время наблюдается главным образом свет, прошедший через атмосферу.

К молекулярно-кинетическим свойствам коллоидных растворов относятся так называемое *броуновское движение* частиц, *диффузия*, *седиментационно-диффузионное равновесие* и *осмотическое давление*.

Броуновское движение выражается в том, что частицы дисперсной фазы под влиянием ударов молекул растворителя находятся в состоянии непрерывного хаотического движения.

Осмотическое давление в золях очень мало по сравнению с осмотическим давлением истинных растворов. Например, осмотическое давление 1% раствора сахара достигает $6,8 \cdot 10^4$ Па, а осмотическое давление 1% золя As_2S_3 – 3,5 Па. Кроме того осмотическое давление дисперсных систем непостоянно, что объясняется неустойчивостью дисперсных систем, их стремлением к агрегации, т.е. укрупнению частиц дисперсной фазы.

6.7. Лиофильные дисперсные системы

Свойства *лиофильных* систем принципиально отличаются от свойств *лиофобных* систем, а именно:

имеет место сильное межмолекулярное взаимодействие между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой;

образование этих систем происходит *самопроизвольно*, часто с выделением энергии;

системы являются *термодинамически устойчивыми*, а значит, концентрация и размеры частиц не изменяются во времени.

К лиофильным системам относятся коллоидные поверхностно-активные вещества (ПАВ), с длинным углеводородным радикалом.

При удлинении углеводородной цепи ПАВ до 8-10 атомов углерода у молекул ПАВ возникает способность объединяться в агрегаты, которые содержат десятки молекул и называются *мицеллами*.

При малых концентрациях эти ПАВ образуют истинные растворы. При увеличении же концентрации раствора до определенной величины, называемой *критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)*, в растворе наряду с молекулами ПАВ присутствуют мицеллы, т. е. появляется новая фаза.

Мицелла лиофильного золя – это ассоциат лиофильных молекул, лиофильные группы которых обращены к растворителю, а лиофобные группы соединяются друг с другом, образуя ядро (см. рис. 6.3).

Ядро мицеллы проявляет свойства неполярной жидкости. Поэтому вещества, не растворимые в воде, например, бензол, органические красители, жиры растворяются внутри мицелл. Явление растворения веществ в мицеллах ПАВ называется *солюбилизацией*.

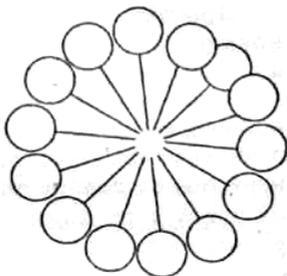


Рис.6.3. Мицелла Гартли

Неполярные углеводороды внедряются в мицеллы, располагаясь в углеводородных ядрах мицелл. Полярные органические вещества (спирты, амины, кислоты) встраиваются в мицеллу между молекулами ПАВ так, чтобы их полярные группы были обращены к воде, а лиофильные части молекул ориентированы параллельно углеводородным радикалам ПАВ.

Солюбилизация является важнейшим фактором моющего действия ПАВ. Она также входит, как одно из звеньев процесса обмена веществ, в жизнедеятельность живых организмов.

При увеличении и достижении определенной концентрации сферические мицеллы начинают взаимодействовать между собой, что приводит к их деформации. Мицеллы стремятся принять цилиндрическую, дискообразную, палочкообразную, пластинчатую формы. Такие мицеллы называются *мицеллами Мак-Бена*.

При концентрациях, в 10–50 раз больших ККМ, мицеллы принимают цепочечную ориентацию и вместе с молекулами растворителя образуют *жидкокристаллическую структуру*.

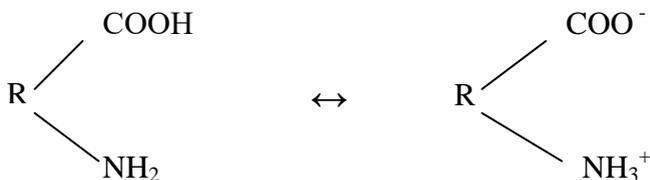
При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ жидкокристаллическая структура переходит в гелеобразную, а затем в твердокристаллическую.

6.8. Полиэлектролиты

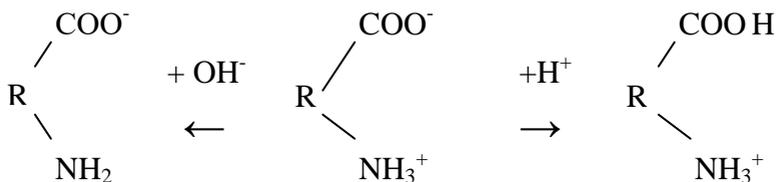
Высокомолекулярными соединениями (ВМС) называются вещества с большой молекулярной массой. Растворы *ВМС* занимают промежуточное положение между истинными и дисперсными растворами. С одной стороны молекулы *ВМС* растворяются до молекул, образуя истинные растворы, с другой стороны размеры молекул *ВМС* очень большие, они соизмеримы с размерами коллоидных частиц. Поэтому растворы *ВМС* обладают свойствами коллоидных растворов.

Полиэлектролитами называются высокомолекулярные соединения (ВМС), способные в растворе диссоциировать с образованием высокомолекулярного иона.

Представителями высокомолекулярных электролитов являются белки, состоящие из аминокислот, молекулы которых содержат карбоксильную группу $-\text{COOH}$, несущую кислотные свойства, и аминогруппу $-\text{NH}_2$, несущую основные свойства. Поэтому аминокислоты, и, следовательно, и белки являются амфотерными электролитами. В водном растворе аминокислоты находятся в виде цвиттерионов (двойных ионов):



В связи с этим диссоциация аминокислот в кислой и щелочной среде проходит по-разному:



В кислой среде молекула заряжается положительно, а в щелочной отрицательно. Когда суммарный заряд частиц равен нулю, система находится в *изоэлектрическом* состоянии.

Значение pH , при котором система находится в изоэлектрическом состоянии, называется *изоэлектрической точкой*. Обозначается ИЭТ, pH_i или pI .

Если $pH (p\text{-}ra) > pI$, то белок заряжается отрицательно и при электрофорезе движется к положительному электроду – аноду.

Если $pH (p-pa) < pI$, то белок заряжается положительно и при электрофорезе движется к отрицательному электроду – катоду.

В изоэлектрической точке молекулы белков не имеют заряда, поэтому они обладают наименьшей устойчивостью, наименьшей вязкостью, минимальным осмотическим давлением и наименьшей способностью к набуханию.

При добавлении в раствор белка водоотнимающих средств (спирт, ацетон и др.) белок в ИЭТ выпадает в осадок. ИЭТ белка определяются по степени наибольшего помутнения после прибавления к нему этилового спирта при различных значениях рН.

Так как белок обычно является более сильной кислотой, чем основанием, его ИЭТ находится в области $pH < 7$. Иначе говоря, для достижения изоэлектрического состояния в растворе должен находиться некоторый избыток кислоты, для подавления ионизации кислотных групп. Так как в ИЭТ число ионизированных основных и кислотных групп одинаково, гибкая макромолекула сворачивается в клубок. На форму макромолекул влияет не только рН среды, но и введение в раствор индифферентного электролита.

Небольшое количество электролита подавляет ионизацию ионогенных групп и приводит к тому, что форма макромолекул приближается к наиболее статистически вероятным конформациям. При больших концентрациях электролитов происходит *высаливание* вследствие уменьшения растворимости полимера – макромолекулы образуют плотные клубки.

Лабораторная работа № 10

ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА ЛИОФОБНЫХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Цели:

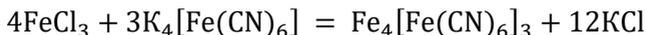
- 1) приобрести практические навыки получения золей, умения писать формулы коллоидных частиц;
- 2) методом капиллярного анализа определить заряд коллоидных частиц полученных золей;
- 3) изучить оптические свойства коллоидных растворов.

Приборы и реактивы: микропипетки (емкостью 1 мл и 2 мл), пипетка на 10 мл, конические колбы на 250мл, 50% раствор хлорного железа, насыщенный раствор желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$, 20% раствор $K_4[Fe(CN)_6]$, 10% раствор $CuSO_4$, 1 % раствора тиосульфата натрия, 1,5 % раствора $KMnO_4$, промывалка с дистиллированной водой.

Опыт 1. Получение коллоидных растворов конденсационными методами

а) получение золя берлинской лазури реакцией обмена

В коническую колбу (на 250 мл) наливают 25 мл дистиллированной воды и добавляют микропипетками (емкостью 1 мл и 2 мл) 0,2 мл концентрированного раствора хлорного железа (50%) и 2 мл насыщенного раствора желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$. В результате образуется в виде геля не растворимая в воде берлинская лазурь по реакции:

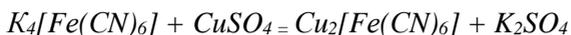


К Полученному гелю прибавляют 150 мл дистиллированной воды, встряхивают и фильтруют через складчатый фильтр.

Получается золь с интенсивно синей окраской. Стабилизатором является желтая кровяная соль.

б) Получение золя железисто-синеродистой меди реакцией обмена

0,5 мл 20% раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ разбавляют водой до 100 мл в колбе емкостью на 250 мл. В разбавленный раствор прибавляют при взбалтывании 11-12 капель 10% раствора $CuSO_4$. Получается очень устойчивый красно-бурый золь по реакции:



в) Получение золя двуокиси марганца с помощью окислительно-восстановительной реакции

5 мл 1,5 % раствора $KMnO_4$ разбавляют водой до 50 мл. По каплям из пипетки вводят 1,5 мл 1 % раствора тиосульфата натрия.

Перманганат калия восстанавливается тиосульфатом натрия до двуокиси марганца.



Потенциалопределяющие ионы – MnO_4^- , противоионы – K^+ .

Опыт 2. Определение знака заряда золя методом капиллярного анализа

Теоретическая часть

Знак заряда частиц окрашенных зольей можно определить методом капиллярного анализа, в котором используется зависимость адсорбируемости зольей от знака заряда поверхности адсорбента. В качестве адсорбента можно использовать фильтровальную бумагу.

При погружении в воду полоски фильтровальной бумаги целлюлозные стенки капилляров заряжаются отрицательно, а прилегающий к ним слой воды – положительно. За счет сил поверхностного натяжения вода поднимается по капиллярам бумаги вверх.

Если затем погрузить фильтровальную бумагу в коллоидный раствор с положительно заряженными частицами, то положительно заряженные частицы будут притягиваться и прилипать к отрицательно заряженным стенкам капилляров, и не будут подниматься вверх.

Если же погрузить фильтровальную бумагу в коллоидный раствор с отрицательно заряженными частицами, то отрицательно заряженные частицы не будут притягиваться к отрицательно заряженным стенкам капилляров бумаги и будет происходить передвижение их вверх по капиллярам бумаги. В результате можно наблюдать окрашивание полосы бумаги.

Экспериментальная часть

Опыт проводят, опуская кончик полосы фильтровальной бумаги попеременно в дистиллированную воду и в полученный коллоидный раствор.

Опыт 3. Изучение оптических свойств коллоидных систем.

Эффект Фарадея – Тиндаля

Теоретическая часть

Исследование оптических свойств коллоидных систем имеет большое значение для изучения их структур, определения размеров и формы частиц, а также их концентрации. При боковом освещении коллоидных растворов узким пучком света наблюдается характерное переливчатое (обычно голубых оттенков) свечение, называемое опалесценцией, в виде конуса Тиндаля. Явление это обусловлено светорассеянием в коллоидных растворах, которое вызвано явлением дифракции, т.е. лучи света огибают коллоидные частицы и изменяют свое направление.

Экспериментальная часть

В химически чистый стакан налить *50 мл* дистиллированной воды. Осветить узким пучком света сбоку и наблюдать «оптическую пустоту» воды. Затем в этот стакан добавить 5 капель спиртового раствора канифоли, перемешать стеклянной палочкой и снова наблюдать при боковом освещении. Нарисовать конус Фарадея–Тиндаля.

Лабораторная работа № 11

ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА

ЗОЛЯ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА

Цели:

- 1) получить золь гидрата железа (III) методом гидролиза;
- 2) очистить коллоидный раствор методом диализа.

Приборы и реактивы: электрическая плитка, установка для диализа, пипетка на 10 мл, коническая колба на 50 мл, 2% раствор хлорного железа, раствора нитрата серебра.

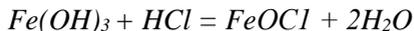
Экспериментальная часть

Опыт 1. Получение золя гидрата железа (III) методом гидролиза

Реакция гидролиза есть частный случай реакции двойного обмена. Золь гидрата окиси железа получается следующим образом: в конической колбе нагревают до кипения 50 мл дистиллированной воды. Не снимая колбы с плитки, в кипящую воду приливают по каплям 8 мл 2% раствора хлорного железа. После короткого кипячения в результате гидролиза образуется золь гидроокиси железа красно-коричневого цвета:



Поверхностные молекулы агрегата $(Fe(OH)_3)$ вступают в химическое взаимодействие с HCl по реакции:



Образующиеся в этой реакции молекулы $FeOCl$ являются стабилизатором. Они диссоциируют на ионы FeO^+ и Cl^- .

При охлаждении реакция идет в обратную сторону, поэтому полученный гидрозоль, если он подлежит длительному хранению,

рекомендуется еще горячим подвергнуть диализу. Строение мицеллы полученного золя можно изобразить следующим образом:



Опыт 2. Очистка коллоидных растворов

Для проведения очистки, методом диализа, используют установку, представленную на рис. 6.4.

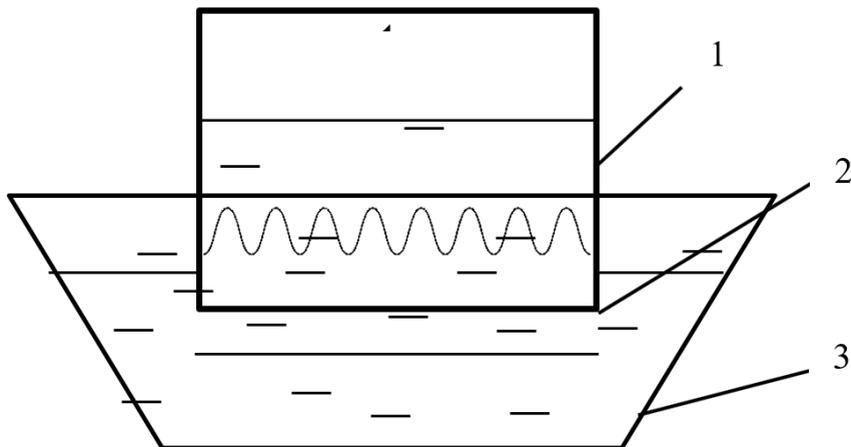


Рис.6.4. Установка для очистки

1 – стакан без дна;

2 – целлофан, который является дном стакана;

3 – кристаллизатор

На широкую часть стакана (1) без дна накладывают смоченный в дистиллированной воде целлофан (2), являющийся мембраной. Затягивают его круглой резинкой и помещают в кристаллизатор (3).

Порядок проведения работы:

1. В кристаллизатор (3) налить дистиллированную воду.
2. В стакан (1) налить полученный гидрозоль $\text{Fe}(\text{OH})_3$ еще горячим, так как при охлаждении идет обратная реакция, и слегка

погрузить в воду чуть вращая (но не ставить на дно кристаллизатора). Выдержать 3–4 минуты.

3. Поменять воду в кристаллизаторе и вновь выдержать 3–4 минуты. Затем еще 1–2 раза поменять воду в кристаллизаторе.

4. В пробирку налить из кристаллизатора 2–3 мл воды и добавить в нее 2–3 капли раствора нитрата серебра. При отсутствии белого осадка хлорида серебра гидрозоль $\text{Fe}(\text{OH})_3$ можно считать очищенным.

Лабораторная работа № 12

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЖЕЛАТИНА

ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH

Цель: определить изоэлектрическую точку белка по максимальному помутнению.

Приборы и реактивы: Штатив с пробирками (5–10 шт.), раствор этилового спирта; 0,5 % раствор желатина; 0,1 н раствор CH_3COONa .

Теоретическая часть

В изоэлектрической точке (ИЭТ) молекулы белков не имеют заряда и, соответственно, обладают наименьшей устойчивостью. При добавлении в раствор белка водоотнимающих средств (спирт, ацетон и др.), белок в ИЭТ выпадает в осадок. ИЭТ белка определяются по степени наибольшего помутнения после прибавления к нему этилового спирта при различных значениях pH.

Экспериментальная часть

1. В пяти пробирках приготовить буферные смеси с различными значениями рН (по таблице)

| № | Состав буферной смеси, мл | | рН смеси | Кол-во 0,5 % р-ра желатина, мл | Кол-во этилового спирта, мл | Степень мутности |
|---|---------------------------|----------------|----------|--------------------------------|-----------------------------|------------------|
| | 0,1 н СНЗСООН | 0,1 н СНЗСООNa | | | | |
| 1 | 0,9 | 0,1 | 3,8 | 0,5 | 2 | |
| 2 | 0,7 | 0,3 | 4,4 | 0,5 | 2 | |
| 3 | 0,5 | 0,5 | 4,7 | 0,5 | 2 | |
| 4 | 0,3 | 0,7 | 5,1 | 0,5 | 2 | |
| 5 | 0,1 | 0,9 | 5,7 | 0,5 | 2 | |

2. В каждую пробирку с буферной смесью прилить по 0,5 мл 0,5 % раствора желатина, смесь тщательно перемешать и добавить по 2 мл этилового спирта. Степень помутнения отметить крестиками:

+ – минимальная степень помутнения;

+++ – максимальная степень помутнения.

3. Сделать вывод о значении рН изоэлектрической точки желатина.

Вопросы по теме:

1. Дайте определение дисперсной системы. Что является условием образования дисперсной системы?

2. Что называется дисперсной фазой и дисперсионной средой?

3. Приведите классификацию дисперсных систем.

4. Как классифицируют дисперсные системы по размеру частиц дисперсной фазы? Какие дисперсные системы называются коллоидными растворами?

5. Как можно классифицировать методы получения коллоидных растворов?
6. Какие существуют методы очистки дисперсных систем?
7. Объясните явления светорассеивания в коллоидных растворах и эффект Фарадея – Тиндаля.
8. Какие известны электрокинетические явления?
9. Что такое электрофорез, электроосмос?
10. Какие свойства коллоидных растворов относятся к молекулярно-кинетическим?
11. В чем сущность броуновского движения, диффузии, осмоса? Чем они обусловлены?
12. В чем состоят различия между молекулярно-кинетическими свойствами коллоидных и истинных растворов?
13. Какие существуют методы стабилизации коллоидных растворов?
14. Какие вещества называются поверхностно-активными веществами (ПАВ)?
15. Как осуществляется коллоидная защита?
16. Каково строение мицеллы гидрозоля?
17. Чем объясняется кинетическая и агрегативная устойчивость золей?
18. Какой процесс называется коагуляцией?
19. Каково понятие «порог коагуляции». В каких единицах он измеряется?
20. Как формулируется правило Шульца-Гарди?
21. Какие дисперсные системы являются лиофильными? Каковы их отличия от лиофобных дисперсных систем?
22. В чем заключается явление солубилизации?
23. Какие соединения называются высокомолекулярными?
24. В чем состоят сходство и различия между растворами низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений?

25. Почему растворы ВМС являются термодинамически устойчивыми?
26. Какие ВМС называются полиэлектролитами?
27. Как диссоциирует молекула белка в кислой и щелочной среде?
28. Что называется изоэлектрической точкой белка?

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| Введение | 3 |
| Тема 1. Химическая термодинамика | 4 |
| 1.1. Основные понятия и определения | 4 |
| 1.2. Первое начало термодинамики | 6 |
| 1.3. Теплота изобарных и изохорных процессов. Термохимия .. | 7 |
| 1.4. Второе начало термодинамики | 10 |
| 1.5. Энтропия. Второй закон термодинамики..... | 11 |
| 1.6. Термодинамические потенциалы..... | 14 |
| 1.7. Термодинамика биологических систем..... | 16 |
| 1.8. Калориметрические измерения | 18 |
| Лабораторная работа № 1. Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты | 21 |
| Лабораторная работа № 2. Определение теплоты нейтрализации и теплоты диссоциации слабой кислоты сильным основанием | 24 |
| Тема 2. Кинетика, катализ и химическое равновесие | 28 |
| 2.1. Кинетика. Скорость химической реакции..... | 28 |
| 2.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ | 29 |
| 2.3. Влияние температуры на скорость реакции | 32 |
| 2.4. Влияние катализатора на скорость реакции | 35 |
| 2.5. Химическое равновесие | 36 |

| | |
|---|----|
| 2.6. Смещение равновесия. Принцип Ле Шателье – Брауна | 38 |
| 2.7. Сложные реакции | 40 |
| 2.8. Фотохимические реакции. Фотосинтез | 44 |

| | |
|--|-----------|
| Лабораторная работа № 3. Зависимость скорости химической реакции от температуры | 46 |
|--|-----------|

| | |
|---|-----------|
| Лабораторная работа № 4. Влияние температуры на смещение химического равновесия..... | 49 |
|---|-----------|

| | |
|--|-----------|
| Тема 3. Коллигативные свойства разбавленных растворов нелетучих веществ | 52 |
|--|-----------|

| | |
|---|----|
| 3.1. Понижение давления пара над раствором. I закон Рауля.. | 53 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| 3.2. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов. II и III законы Рауля.. | 54 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| 3.3. Осмотическое давление разбавленных растворов. Закон Вант-Гоффа | 57 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| 3.4. Биологическое значение осмотического давления..... | 59 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| 3.5. Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов | 61 |
|---|----|

| | |
|---------------------------------|----|
| 3.6. Осмолярность раствора..... | 62 |
|---------------------------------|----|

| | |
|---|-----------|
| Лабораторная работа № 5. Определение молекулярной массы (или степени диссоциации) растворенного вещества криоскопическим методом | 63 |
|---|-----------|

| | |
|---|-----------|
| Тема 4. Равновесия в растворах электролитов..... | 67 |
|---|-----------|

| | |
|---|----|
| 4.1. Константа диссоциации слабого электролита. Закон разбавления Оствальда | 67 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| 4.2. Ионное произведение воды. Водородный показатель | 69 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| 4.3. Гидролиз солей. Степень гидролиза. Константа гидролиза | 71 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| 4.4. pH среды биологических систем..... | 74 |
|---|----|

| | |
|---|------------|
| 4.5. Буферные растворы..... | 75 |
| 4.6. Производство растворимости малорастворимых сильных электролитов | 80 |
| 4.7. Теория сильных электролитов Дебая-Гюккеля | 81 |
| Лабораторная работа № 6. Зависимость степени диссоциации слабого электролита от концентрации раствора..... | 84 |
| Лабораторная работа № 7. Свойства буферных растворов | 85 |
| Лабораторная работа № 8. Зависимость степени гидролиза соли от разбавления раствора..... | 88 |
| Тема 5. Основы электрохимии..... | 90 |
| 5.1. Электрическая проводимость..... | 90 |
| 5.2. Удельная и эквивалентная электропроводность растворов | 91 |
| 5.3. Закон Кольрауша. Подвижность ионов..... | 94 |
| 5.5. Гальваническая система..... | 98 |
| 5.6. Концентрационные цепи | 101 |
| 5.7. Диффузионный и мембранный потенциалы. Биопотенциал..... | 101 |
| Лабораторная работа № 9. Определение степени диссоциации слабой кислоты кондуктометрическим методом..... | 105 |
| Тема 6. Дисперсные системы | 110 |
| 6.1. Характеристика дисперсной системы | 110 |
| 6.2. Классификация дисперсных систем | 111 |
| 6.3. Способы получения лиофобных коллоидных растворов | 113 |
| 6.4. Способы стабилизации коллоидных растворов..... | 114 |
| 6.5. Строение коллоидной частицы | 116 |
| 6.6. Свойства коллоидных растворов | 120 |

| | |
|--|-----|
| 6.7. Лиофильные дисперсные системы | 121 |
| 6.8. Полиэлектролиты | 123 |

| | |
|--|------------|
| Лабораторная работа № 10. Получение и очистка лиофобных коллоидных растворов | 126 |
| Лабораторная работа № 11. Получение и очистка золя гидроксида железа..... | 130 |
| Лабораторная работа № 12. Определение изоэлектрической точки желатина при различных значениях рН..... | 133 |

Учебное издание

ФИЗКОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ-БИОЛОГОВ
Учебное пособие

Составители: **Яхова Елена Анатольевна, Шульман Анна Иосифовна**

Издается в авторской редакции
Компьютерная верстка: *И. И. Головачук*

ИЛ № 06150. Сер. АЮ от 21.02.02.
Подписано в печать 15.04.2024. Формат 60х90/16.
Уч. изд. л. 8,8. Электронное издание. Заказ № 336.