

Т. Г. Безъязыкова, В. А. Сенченкоков, А. И. Арсирый

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ПО КУРСУ
ЭЛЕКТРОХИМИЯ и ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ**

**Методические рекомендации для практических занятий
и задания для студентов**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО СВЯЗИ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ТЕЛЕКОММУНИКАЦИЙ
им. проф. М. А. БОНЧ-БРУЕВИЧА»

Т. Г. Безъязыкова, В. А. Сенченкоков, А. И. Арсирый

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ПО КУРСУ
ЭЛЕКТРОХИМИЯ и ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Методические рекомендации для практических занятий
и задания для студентов

СПб ГУТ)))

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Определение электродных потенциалов и концентрации ионов в растворе методом измерения электродвижущих сил	4
2. Буферные системы. Изучение свойств буферных и небуферных систем. Определение буферной емкости раствора. Определение рН потенциометрическим методом в биологических объектах.....	18
3. Электрическая проводимость и ее использование для анализа растворов электролитов.	34
4. Термохимия. Закон Гесса. Определение тепловых эффектов химических реакций, теплотворной способности кормов. Определение энтропии реакции.	53
5. Поверхностные явления и адсорбция.	72
6. Коллоидные системы, их образование и свойства	99
7. Коагуляция лиофобных и лиофильных коллоидных растворов.	117
8. Растворы высокомолекулярных соединений. Определение ИЭТ гидрофильного золя вискозиметрическим методом.....	131
Словарь терминов.....	149
Список литературы.	164

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ И КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

В агрохимии, физиологии растений и в почвоведении знание современных методов измерения электродвижущих сил имеет большое значение. Эти методы дают возможность быстро и точно определить кислотность почв и концентрацию водородных ионов в клеточном соке живых организмов. Окислительно-восстановительные и мембранные потенциалы также наиболее надежно определяются измерением электродвижущих сил соответствующих почвенных или физиологических объектов.

При соприкосновении двух различных фаз, содержащих электрически заряженные частицы (например, электроны в металлах или ионы в растворах), способные переходить из одной фазы в другую, возникает равновесие, при котором обе фазы заряжаются противоположными знаками электричества и между ними возникает разность потенциалов:

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 ,$$

где E – электродвижущая сила (ЭДС); ε_1 и ε_2 - потенциалы.

Гальваническим элементом или *гальванической цепью* называется прибор, в котором энергия химической реакции преобразуется в электрическую. Он состоит из обратимых или необратимых электродов, соединенных электролитическим проводником. Элемент называется *необратимым*, если в системе хотя бы один из процессов является термодинамически необратимым. *Обратимый электрод* – это металл, находящийся в контакте с раствором, содержащем те же ионы, что и металл. Обратимый электрод схематически записывается $M|M^{x+}$, где M – металл, M^{x+} - ионы этого металла, содержащиеся в растворе.

Мы изучаем только обратимые электроды, поэтому в дальнейшем слово “обратимый” опускается.

При погружении металлической пластинки в водный раствор ионов того же металла на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой, обусловленный конкуренцией двух процессов:

- а) растворение металла, характеризуемое работой, затрачиваемой на вырывание протонов из кристаллической решетки металла и перевода их в раствор;
- б) наращивание массы металла, определяемое работой по разрушению гидратной оболочки ионов и осаждению их на металле.

Если энергия гидратации больше энергии электронно-ионной связи металла, то ионы выходят из металла в раствор, пластинка заряжается отрицательно, а близлежащий слой раствора – положительно.

Если энергия гидратации меньше энергии электронно-ионной связи металла, то ионы осаждаются на пластинке, она заряжается положительно, а близлежащий слой раствора – отрицательно.

Двойной электрический слой, возникающий на границе металл-раствор, определяет появление равновесного потенциала, величина которого зависит от концентрации ионов металла в электродном растворе и природы (свойств) металла. Такой потенциал называется электродным и определяется уравнением Нернста:

$$\varepsilon_{M/M^{x+}} = \varepsilon_{M/M^{x+}}^0 + \frac{RT}{nF} 2,303 \lg a_{M^{x+}},$$

где ε («эпсилон») - электродный потенциал, В;

ε^0 – стандартный (нормальный) потенциал, В;

R – универсальная газовая постоянная – 8,31 Дж/моль К;

T – абсолютная температура, °К;

F - число Фарадея – 96500 Кл/моль;

n – валентность ионов металла;

2,303 – модуль перехода от натурального логарифма к десятичному;

$a_{M^{x+}}$ - активность ионов металла в растворе.

Активность ионов связана с концентрацией раствора, и эта связь выражается уравнением

$$a_{M^{x+}} = f_a C$$

где $a_{M^{x+}}$ - активность, C – молярная концентрация раствора и f_a - коэффициент активности, учитывающий электростатическое взаимодействие ионов в растворе.

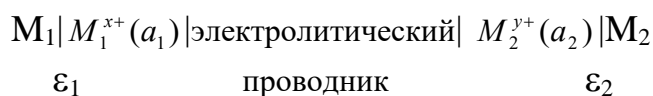
Стандартным (нормальным) электродным потенциалом называется потенциал, возникающий на электроде в нормальных условиях ($P = 101,3 \text{ кПа} = 1 \text{ атм}$; $T = 298^\circ \text{K}$) при активности ионов в электродном растворе, равной 1 г-ион/л. Величины нормальных (стандартных) электродных потенциалов находятся экспериментальным путем относительно водородного электрода, причем нормальный потенциал водородного электрода условно принимается равным нулю. Таблица нормальных потенциалов называется *рядом напряжений*. В таблице 1 приведены стандартные потенциалы некоторых электродов.

Таблица 1

*Нормальные потенциалы некоторых электродов при 298K
(ряд напряжений)*

Электрод	Электродный процесс	ε , В
$\text{Zn} \text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,76
$\text{Fe} \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,44
$\text{Cd} \text{Cd}^{2+}$	$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,40
$\text{Fe} \text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0,04
$\text{Pt}(\text{H}_2) \text{H}^+$	$\frac{1}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{e}^-$	0,00
$\text{Cu} \text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,34
$\text{Hg} \text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,80

Если гальванические цепи состояются из качественно различных электродов с различными активностями ионов, они называются химическими и схематически записываются так:



где a_1 и a_2 – активности ионов в растворе.

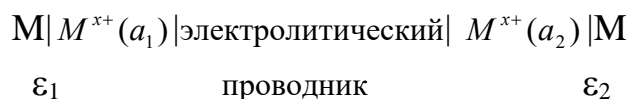
Электролитический проводник включают для устранения *диффузионного потенциала*, который возникает на границе электродных электролитов, либо за счет различной подвижности ионов, либо за счет разницы концентраций. При этом электролитический проводник должен удовлетворять следующим требованиям:

1. электролит должен быть сильным;
2. концентрация электролита должна быть высокой;
3. электролитические подвижности ионов должны иметь близкие значения ($l_{\text{катиона}} = l_{\text{аниона}}$);
4. электролит не должен образовывать труднорастворимое соединение с электродными растворами.

ЭДС химических гальванических цепей равна разности электродных потенциалов ε_1 и ε_2 :

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2,$$

Гальванические цепи из одинаковых электродов, но с различной активностью ионов называются *концентрационными* и записываются так:

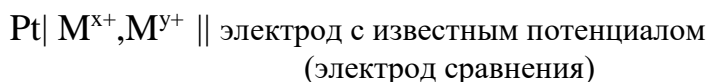


При этом $a_1 > a_2$

Гальванические цепи, в состав которых входят окислительно-восстановительный электрод и электрод с известным потенциалом (*электрод сравнения*), называются окислительно-восстановительными. Окислительно-восстановительный электрод состоит из пластинки индифферентного

металла (платина или золото), находящегося в контакте с раствором, содержащий ионы одного и того же металла, но разной валентности, или с веществами различной степени окисления.

Схематически такие цепи записываются:



Например: $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} || \text{KCl}_{\text{насыщ}}, \text{AgCl} | \text{Ag}$

Величина окислительно-восстановительного потенциала рассчитывается по уравнению Нернста - Петерса:

$$\varepsilon_{\text{ов}} = \varepsilon_{\text{ов}}^0 + \frac{RT}{nF} 2,303 \lg \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}},$$

где $\varepsilon_{\text{ов}}^0$ - нормальный (стандартный) окислительно-восстановительный потенциал, $a_{\text{окисл}}$ - активность окисленной формы, $a_{\text{восст}}$ - активность восстановленной формы.

Стандартным (нормальным) окислительно-восстановительным потенциалом называется потенциал, возникающий в стандартных условиях на индифферентном электроде при соотношении $\frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}}$, равном 1. В таблице 2 приведены некоторые стандартные окислительно-восстановительные потенциалы.

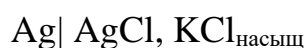
Таблица 2

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
в водных растворах

Электрод	Электродный Процесс	ε , В
$\text{Cr}^{2+} \text{Cr}^{3+} \text{Pt}$	$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}^{4+} \text{Pt}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-} \text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+} \text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+} \text{Pt}$	$\text{Mn}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	+1,51
$\text{Pb}^{4+} \text{Pb}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Pb}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	+1,70
$\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+} \text{Pt}$	$\text{Co}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,82

Почвы представляют собой окислительно-восстановительные системы, т.к. они содержат ионы различной валентности, например, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, $\text{N}^{+5}/\text{N}^{+3}$, а также органические вещества различной степени окисления.

Для практического определения неизвестных электродных потенциалов используются *электроды сравнения*. К ним относятся такие электроды, которые при данных условиях имеют известную величину электродного потенциала. В качестве электродов сравнения на практике чаще всего используется хлорсеребряный электрод (рис.1), который схематически записывается следующим образом:

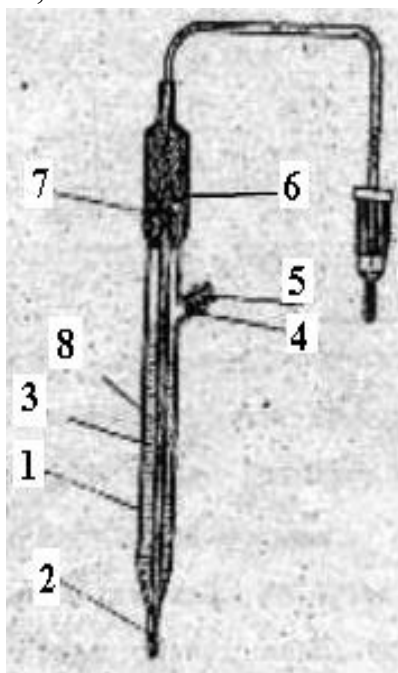


и потенциал которого описывается уравнением

$$\varepsilon_{\text{xc}} = \varepsilon_{\text{xc}}^0 - \frac{RT}{nF} 2,303 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

$\varepsilon_{\text{xc}} = 0,203 \text{ В}$ при 25°C .

К электродам сравнения относятся также *водородный электрод* – $\text{Pt}, \text{H}_2 | 2\text{H}^+$, $\varepsilon_{\text{H}^+} = 0 \text{ В}$ при $a_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль/литр}$ и *каломельный* – $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}_{\text{насыщ}}$, $\varepsilon_{\text{к}} = 0,25 \text{ В}$.



1. Корпус;
2. Асбестовая нить;
3. Раствор KCl;
4. Отверстия для заливки раствора хлористого калия;
5. Резиновая пробка;
6. Серебряная проволока;
7. Хлористое серебро;
8. Асбестовый фитиль.

Рис.1. Хлорсеребряный электрод

Биологическое значение.

Потенциалы, возникающие в живых организмах – диффузионные, мембранные, межфазовые, окислительно-восстановительные – являются по своей химической природе аналогами электродных потенциалов. В тканях организма, даже внутри одной клетки, имеются мембранные и межфазовые потенциалы, обусловленные морфологической и химической неоднородностью внутреннего содержания клеток. При работе сердца, сокращениях мышц и т.д. возникают так называемые токи действия, являющиеся результатом различной проницаемости клеточных мембран для различных ионов. Вследствие этого концентрация ионов по обеим сторонам мембраны неодинакова (возникает мембранный потенциал). В момент возбуждения (сокращения мышц и т.д.) избирательность проницаемости мембран утрачивается и сквозь них устремляется поток ионов – возникает электрический ток.

Существует теория возникновения биоэлектрических потенциалов. Согласно ей, в покое электролиты внутри клетки избирательно связываются белками, в результате возникает межфазовая разность потенциалов между протоплазмой и водным раствором электролита (потенциал покоя). При возбуждении или повреждении клетки фазовые свойства белков протоплазмы изменяются, распределение ионов становится другим и соответственно меняется потенциал (возникает потенциал действия или повреждения). Величина потенциала покоя для нервных волокон у амфибий составляет 70 мВ, для мышечных волокон сердца теплокровных животных – 95 мВ.

Окислительно-восстановительные (red/ox - редокс) потенциалы имеют большое значение в физиологии растений и животных. К числу редокс-систем животных относят такие системы в крови и тканях как гем-гематин и цитохромы, в которых содержится двух- и трехвалентное железо; аскорбиновая кислота (витамин С), находящаяся в окисленной и восстановленной формах; система глутатиона, цистин-цистеин и др.

Важнейший процесс биологического окисления, а именно, перенос электронов и протонов с окисляемого субстрата на кислород, осуществляемый в тканях при помощи строго определенного ряда промежуточных ферментов-переносчиков, также представляет собой цепь окислительно-восстановительных процессов, каждое звено этой цепи соответствует той или иной редокс-системе, характеризующейся определенным редокс-потенциалом.

Окислительно-восстановительные реакции играют важную роль в процессах почвообразования, на что впервые указал В.Р. Вильямс. Нормальный рост и развитие растений возможны только при определенном окислительно-восстановительном состоянии почвы.

Большая величина редокс-потенциала почвы указывает на то, что в почвенном растворе содержатся в значительном количестве вещества, находящиеся в окисленной форме. В качестве окислителей в почвенном растворе выступает главным образом кислород и некоторые ионы, способные присоединять электроны – анион азотной кислоты NO_3^- трехвалентные катионы железа, марганца и др.

Малое значение редокс-потенциала почвы обусловлено наличием в ней значительных количеств восстановителей, к которым относятся, прежде всего, легко окисляющиеся органические вещества, а также двухвалентные катионы железа и марганца.

Преобладание в почве окислителей приводит к тому, что ионы Fe^{++} и Mn^{++} окисляются в трехвалентные ионы, которые выпадают из почвенного раствора в виде нерастворимых соединений. В результате этого нарушается нормальное питание растений, т.к. они не получают необходимого количества железа и марганца.

При избытке в почве восстановителей железо и марганец находятся в растворе в виде двухвалентных ионов в таких концентрациях, при которых они оказывают вредное действие на растительные организмы.

Как показали многочисленные исследования, для нормального развития растений необходимо, чтобы редокс-потенциал почвы находился в пределах 0,2-0,7 В.

Вопросы для самоконтроля:

1. Возникновение скачка потенциала на границе раздела металл-раствор.
2. Уравнение электродного потенциала (Нернста).
3. Что такое электрод? Примеры.
4. Электроды первого и второго рода, их назначение.
5. Электроды сравнения. Примеры.
6. Окислительно-восстановительные электроды и цепи. Уравнение Нернста-Петерса.
7. Гальванические элементы (цепи). Концентрационные цепи. Примеры.
8. Диффузионный потенциал и меры его устранения.

Экспериментальная часть:

Работу проводят на ионометре (потенциометре). Перед началом работы прибор включают в сеть и дают ему прогреться в течение 5 минут. Работают при нажатых клавишах “±” и “mV” на левом клавишном переключателе.

Прибор имеет две шкалы, которые переключаются клавишами правого ряда. Нижняя шкала включается клавишей “-1 - 19”. Она имеет деления от -1 до 19; эта шкала грубая и служит для выбора одного из более узких диапазонов измерения (“-1 - 4”, “4 - 9”, “9 - 14”, “14 - 19”). Точное измерение проводят по верхней шкале, предварительно нажав кнопку выбранного диапазона. Например, выбран диапазон “-1 - 4”, следовательно, первое большое деление на верхней шкале соответствует “-1”, а затем идут соответственно 0; 1; 2; 3; 4. Если выбран диапазон измерений “9 - 14”, нажимаем соответствующую кнопку диапазона, при этом первое деление соответствует “9”, а последующие 10, 11, 12, 13, 14.

Шкала прибора откалибрована в милливольты (mV), следовательно, чтобы снятое с прибора показание выразить в вольтах, необходимо

$$PX \cdot 100/1000 = pX/10,$$

где pX - показание прибора.

Задание 1. Измерение ЭДС медно-цинкового гальванического элемента (элемента Даниеля – Якоби).

Схематическая запись элемента:



$$E = \varepsilon_{Cu} - \varepsilon_{Zn}$$

В проточную электродную ячейку медного полуэлемента наливают до половины её объема 1М раствор $CuSO_4$ ($f_a = 0,041$) и опускают в раствор медную пластинку. В проточную электродную ячейку цинкового полуэлемента наливают столько же 1М раствора $ZnSO_4$ ($f_a = 0,041$) и погружают в него цинковую пластинку. Собранные электроды закрепляют в штативе. На столик штатива устанавливают стаканчик с насыщенным раствором KCl и приступают к измерению ЭДС. Для этого необходимо присоединить зажимы к электродам и снять показания с прибора, как описано выше. Найденную опытным путем ЭДС ($E_{оп}$) записывают в таблицу 3. Полученные результаты проверяют у преподавателя и приступают к выполнению второго задания. Медный и цинковый электроды оставляют для выполнения последующей работы.

Таблица 3

Результаты определения ЭДС гальванических элементов и потенциалов отдельных электродов

Гальванические цепи	$E_{оп}, В$	$E_{теор}, В$	$\varepsilon_{оп}, В$
$Cu CuSO_4(1\text{ M}) KCl ZnSO_4(1\text{ M}) Zn$			
$Ag AgCl, KCl KCl ZnSO_4(1\text{ M}) Zn$		-	$\varepsilon_{Zn} =$
$Cu CuSO_4(1\text{ M}) KCl KCl, AgCl Ag$		-	$\varepsilon_{Cu} =$
$Cu CuSO_4(1\text{ M}) KCl CuSO_4(0,01\text{ M}) Cu$			
$Pt \frac{K_3[Fe(CN)_6]}{K_4[Fe(CN)_6]} KCl KCl, AgCl Ag$		-	$\varepsilon_{ов} =$
$Pt почва KCl KCl, AgCl Ag$		-	$\varepsilon_{ов} =$

Задание 2. Измерение электродвижущей силы хлорсеребряно-цинкового гальванического элемента и вычисление потенциала цинкового электрода.

Схематическая запись элемента:



Для приготовления этого элемента пользуются имеющимся цинковым электродом. Хлорсеребряный электрод $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{насыщ}}$ является электродом сравнения, его потенциал $\varepsilon_{\text{хс}} = 0,203 \text{ В}$. Этот электрод погружают в стаканчик с насыщенным раствором KCl , отсоединяют медный электрод и сохраняют его для 3-го и 4-го заданий. Присоединив зажимы к цинковому электроду и хлорсеребряному электроду, измеряют ЭДС хлорсеребряно-цинкового гальванического элемента и записывают в таблицу 3 значение $E_{\text{оп}}$ в вольтах.

Вычисляют потенциал цинкового электрода, используя уравнение:

$$E_{\text{оп}} = \varepsilon_{\text{хс}} - \varepsilon_{\text{Zn}}, \quad \text{откуда} \quad \varepsilon_{\text{Zn}} = \varepsilon_{\text{хс}} - E_{\text{оп}}$$

Проверив правильность полученных результатов у преподавателя, разбирают цинковый электрод. Вынимают из электродной ячейки цинковую пластинку, зачищают её и тщательно вытирают фильтровальной бумагой. Из ячейки выливают раствор ZnSO_4 и ополаскивают её дистиллированной водой. Собрав полуэлемент, помещают его в стакан для хранения цинковых полуэлементов.

Задание 3. Измерение ЭДС медно-хлорсеребряного гальванического элемента и вычисление потенциала медного электрода.

Схематическая запись элемента:



Для составления этого элемента используют медный электрод, приготовленный в первом разделе работы, и хлорсеребряный электрод сравнения, которым уже пользовались. Измеряют ЭДС так же, как в задании 2, и записывают результат в таблицу 3.

Затем вычисляют потенциал медного электрода, используя уравнение

$$E_{\text{оп}} = \varepsilon_{\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{хс}}, \quad \text{откуда} \quad \varepsilon_{\text{Cu}} = E_{\text{оп}} + \varepsilon_{\text{хс}}.$$

Задание 4. Измерение ЭДС медного концентрационного гальванического элемента

Схематическая запись элемента:



Для составления медного концентрационного гальванического элемента используют уже приготовленный медный электрод и второй электрод с концентрацией CuSO_4 0,01 М, приготовленный так: в проточную электродную ячейку наливают до половины её объема 0,01 М раствор CuSO_4 , опускают в раствор медную пластинку. Оба электрода опускают в стаканчик с насыщенным раствором KCl . Присоединив зажимы, измеряют $E_{\text{оп}}$. Проверяют результат у преподавателя, записывают его в таблицу 3. Разбирают медные электроды и ставят в соответствующие концентрациям стаканы для хранения.

Задания 5,6. Измерение ЭДС окислительно-восстановитель-ной цепи и вычисление окислительно-восстановительного потенциала.

Контрольные растворы для выполнения заданий 5 и 6 получают у преподавателя.

Задание 5.

Схематическая запись элемента:



Выливают из стаканчика насыщенный раствор KCl и ополаскивают его дистиллированной водой. В стаканчик наливают раствор, полученный у преподавателя, и опускают в него хлорсеребряный и ОВ- электроды. Подключив зажимы, измеряют ЭДС гальванического элемента и рассчитывают величину окислительно-восстановительного потенциала, используя уравнение:

$$E_{\text{оп}} = \varepsilon_{\text{ов}} - \varepsilon_{\text{хс}}, \quad \text{откуда} \quad \varepsilon_{\text{ов}} = E_{\text{оп}} + \varepsilon_{\text{хс}}.$$

Задание 6.

Схематическая запись элемента:



В стаканчик помещают образец почвы, добавляют дистиллированную воду (по заданию преподавателя) до получения однородной пастообразной массы. Опускают в образец хлорсеребряный и ОВ-электроды. Подключив зажимы, измеряют ЭДС гальванического элемента и рассчитывают величину окислительно-восстановительного потенциала почвы, используя уравнение:

$$E_{\text{оп}} = \varepsilon_{\text{ов}} - \varepsilon_{\text{хс}}, \quad \text{откуда} \quad \varepsilon_{\text{ов}} = E_{\text{оп}} + \varepsilon_{\text{хс}}.$$

Проверив правильность выполненной работы и отметив её у преподавателя, приводят в порядок рабочее место.

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

1. Вычислить теоретическую величину ЭДС гальванического элемента Даниеля-Якоби теоретически ($E_{\text{теор}}$):

Нормальный потенциал медного электрода $\varepsilon_{\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$.

Нормальный потенциал цинкового электрода $\varepsilon_{\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$.

Поскольку $f_{\text{a,CuSO}_4} = f_{\text{a,ZnSO}_4}$, теоретическая ЭДС элемента Даниеля-Якоби будет равна

$$E_{\text{теор}} = \varepsilon_{\text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}}^0$$

Вычисленную теоретическую величину ЭДС записывают в соответствующую графу табл. 3 и сравнивают её с ЭДС, найденной опытным путем. Эти величины должны отличаться не более, чем на 0,05 В.

2. Проверить правильность найденных значений электродных потенциалов медного и цинкового электродов, используя их опытные значения при вычислении ЭДС медно-цинкового гальванического элемента по уравнению

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{Zn}}$$

Сравнивают полученную величину с найденной величиной ЭДС опытным путем в первом задании. Если эти величины отличаются не более чем на 0,01 В, работа выполнена правильно.

3. Проверить правильность измерения ЭДС концентрационной цепи, вычислив теоретически ЭДС медного концентрационного элемента по уравнению

$$E_{теор} = \frac{RT}{nF} 2,303 \lg \frac{a'_{Cu^{2+}}}{a''_{Cu^{2+}}}$$

где $2,303 \frac{RT}{F} = 0,0577 + 0,0002(t - 18)$ для любой температуры t , n – валентность ионов Cu^{2+} ; a' – активность ионов меди в 1 М растворе сульфата меди; f' – коэффициент активности ионов меди 1 М растворе сульфата меди, равный 0,041; a'' – активность ионов меди в 0,01 М растворе сульфата меди; f'' – коэффициент активности ионов меди в 0,01 М растворе сульфата меди, равный 0,41.

Вычисленную величину $E_{теор}$ сравнивают с найденной опытным путем $E_{оп}$ и, если они отличаются не более чем на 0,01 В, записывают результаты в таблицу 3.

4. Рассчитать активность окисленной формы Fe, если известна величина окислительно-восстановительного потенциала (из задания 5 или 6 по указанию преподавателя), активность восстановленной формы Fe равна 0,1, нормальный окислительно-восстановительный потенциал $\varepsilon^0_{ов}$ для данных окислителя и восстановителя равен 0,771 В.

2. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ. ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ БУФЕРНЫХ И НЕБУФЕРНЫХ СИСТЕМ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БУФЕРНОЙ ЕМКОСТИ РАСТВОРА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ.

Вода – основа жизни на Земле. Она играет исключительно важную роль в биохимических процессах, являясь основной составной частью (от 58 до 97 %) всех клеток и тканей человека, животных, растений и простейших организмов. Вода – это среда, в которой протекают самые разнообразные биохимические процессы.

Вода обладает хорошей растворяющей способностью и вызывает электролитическую диссоциацию многих растворенных в ней веществ.

Вода является слабым электролитом и диссоциирует на катионы водорода и анионы гидроксила по уравнению:



Согласно закону действующих масс константа диссоциации воды будет равна:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Диссоциация воды очень мала (при 25°C она равна $1.8 \cdot 10^{-9}$), поэтому знаменатель в приведенном уравнении можно считать практически постоянным, и соотношение можно записать следующим образом:

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = K \times [\text{H}_2\text{O}] = K_w = 10^{-14}$$

где K_w – ионное произведение воды. Таким образом, *произведение концентрации ионов водорода и ионов гидроксила в любом водном растворе есть величина постоянная, называемая ионным произведением воды*

Так как компоненты рассматриваемой системы сопряжены, то увеличение концентрации одного иона неизбежно связано с уменьшением концентрации другого. При этом из водного раствора не могут совершенно

исчезнуть ни водородные, ни гидроксильные ионы. И при любой их концентрации ионное произведение останется постоянным – 10^{-14} .

Концентрация ионов водорода в растворах представляет важный физико-химический фактор, определение ее имеет большое значение при изучении самых разнообразных физических, химических и биологических процессов.

В природных растворах и биологических жидкостях, которые количественно характеризуются как разбавленные растворы ($C \leq 0,1 \text{ М}$), активность ионов водорода колеблется примерно в пределах $10^{-3} \leq C \leq 10^{-9} \text{ М}$, т.е. она очень мала и для практической работы ее удобно выражать через отрицательный десятичный логарифм активности и обозначать рН:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$$

Таким образом, *водородным показателем – рН – называют величину, численно равную отрицательному десятичному логарифму активности (концентрации) ионов водорода*. Логарифмируя ионное произведение воды, получаем:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

В разбавленных водных растворах $0 \leq \text{pH} \leq 14$, $0 \leq \text{pH} \leq 7$ – в кислых растворах, $\text{pH} = 7$ – в нейтральных и $7 \leq \text{pH} \leq 14$ – в щелочных растворах.

Уравнения для расчета рН в разбавленных растворах различных классов соединений приведены ниже:

Сильные кислоты: $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$.

Сильные основания: $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

Слабые кислоты: $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_\text{к} - \lg C)$.

Слабые основания: $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}\text{pK}_\text{о} + \frac{1}{2} \lg C$.

Гидролитически кислые соли: $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}\text{pK}_\text{осн} - \frac{1}{2}\lg C$.

Гидролитически щелочные соли: $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_\text{кисл} + \frac{1}{2}\lg C$.

Буферные растворы: $\text{pH} = \text{pK}_\text{а} + \lg[\text{соль}] - \lg[\text{кислота}]$.

$\text{pH} = \text{pK}_\text{а} + \lg[\text{основание}] - \lg[\text{соль}]$.

Буферные системы

Одним из характерных свойств внутренней системы организмов является постоянство концентрации водородных ионов (изогидрия). Так, например, рН крови человека – 7,36. Сохранение этого показателя обеспечивается совместным действием ряда физико-химических и физиологических механизмов, из которых очень важная роль принадлежит буферным системам.

Буферными системами называются растворы, обладающие свойством достаточно стойко сохранять постоянство концентрации водородных ионов как при добавлении к ним небольшого количества сильных кислот или щелочей, так и при разведении.

Буферные системы (смеси или растворы) по составу бывают двух основных типов:

- а) *кислотные* - слабая кислота и ее соль, образованная этой кислотой с сильным основанием;
- б) *основные* - слабое основание и его соль, образованная этим основанием и сильной кислотой.

На практике часто применяются следующие буферные смеси:



CH_3COONa - ацетатный буфер;



NaHCO_3 - бикарбонатный буфер;



NH_4Cl - аммиачный буфер



Na_2HPO_4 - фосфатный буфер

Pt – COOH – белок-кислота

Pt – COONa – белок-соль - белковый буфер (Pt – протеин-белок).

Каждая из буферных смесей характеризуется определенной концентрацией водородных ионов, которую буферная система и стремится сохранить при добавлении кислот или щелочей. Рассмотрим, что определяет постоянство pH, например, ацетатной буферной смеси



В ацетатном буферном растворе концентрация водородных ионов будет зависеть от степени диссоциации молекул кислоты. Согласно закону действия масс, константа диссоциации уксусной кислоты будет:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \text{ откуда}$$

$$[\text{H}^+] = K \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

При добавлении к слабодиссоциированной уксусной кислоте ($K = 1,86 \times 10^{-5}$) ее сильнодиссоциированной соли происходит резкое увеличение концентрации общего аниона (CH_3COO^-). В соответствии с законом действия масс это вызывает смещение равновесия влево, т.е. приводит к увеличению недиссоциированных молекул кислоты:



Слабая диссоциация уксусной кислоты еще в большей степени будет подавлена и концентрация недиссоциированных молекул кислоты может быть принята равной общей концентрации кислоты. Так как соль полностью диссоциирована на ионы, то общая концентрация анионов может быть принята за общую концентрацию соли в буферном растворе. Исходя из этого, концентрацию ионов водорода в буферной смеси можно представить в следующем виде:

$$[H^+] = K_{\kappa} \times \frac{[КИСЛОТА]}{[СОЛЬ]}$$

Для основного буфера, каким является, например аммиачный, соответственно будет

$$[OH^-] = K_o \times \frac{[ОСНОВАНИЕ]}{[СОЛЬ]}$$

Данные выражения являются **основным уравнением буферных растворов**. В логарифмической форме эти уравнения принимают вид:

$$pH = pK_{\kappa} + \lg[со́ль] - \lg[кислота].$$

$$pH = pK_o + \lg[основание] - \lg[со́ль].$$

Таким образом, pH буферных смесей зависит от константы диссоциации кислоты или основания и от соотношения концентрации компонентов буферных смесей. Используя основное уравнение буферного раствора, можно вычислить pH любого буферного раствора, зная константу электролитической диссоциации кислоты или основания и концентрации кислоты и соли, а при одинаковых концентрациях их объемные отношения.

Предел, в котором проявляется буферное действие буферной системы характеризуется буферной емкостью. *Численное значение буферной емкости (Б) определяется числом моль сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо добавить к 1 л буферной смеси, чтобы изменить значение pH на 1:*

$$B = \frac{\frac{\text{моль}}{\text{л}} (\text{кислоты, щелочи})}{\Delta pH},$$

где: ΔpH – изменение pH при титровании буфера кислотой или щелочью, наиболее близкое к 1 ($\Delta pH = pH_1 - pH_0$).

Потенциометрический метод определения pH.

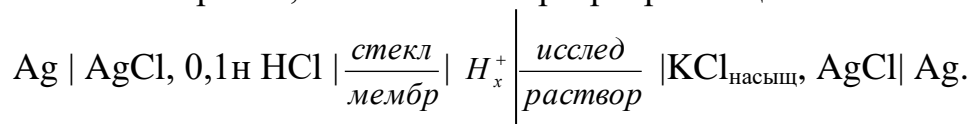
В настоящее время наиболее распространен потенциометрический метод определения pH, поскольку он является наиболее точным и быстрым. Метод основан на измерении ЭДС гальванической цепи, составленной из электрода,

обладающего водородной функцией, и электрода сравнения. Существует ряд электродов, обладающих водородной функцией (водородный, хингидронный, стеклянный), но в настоящее время в лабораторной практике широко применяется стеклянный электрод с водородной функцией, т.к. он обладает рядом преимуществ. Например, одним из преимуществ стеклянного электрода является то, что он позволяет определять рН раствора любого химического соединения в достаточно широком диапазоне значений.

Схематически стеклянный электрод, обладающий водородной функцией, записывается следующим образом:



Для измерения рН раствора составляют цепь из стеклянного и хлорсеребряного электродов. Хлорсеребряный электрод является электродом сравнения. Таким образом, стеклянно-хлорсеребряная цепь записывается так:



Величина потенциала стеклянного электрода ($\varepsilon_{\text{ст}}$) связана с концентрацией H^+ -ионов исследуемого раствора уравнением Нернста:

$$\varepsilon_{\text{H}^+ \text{ст.}} = \varepsilon_{\text{ст.}}^0 + \frac{RT}{F} \lg C_{\text{H}^+} \text{ или}$$

$$\varepsilon_{\text{H}^+ \text{ст.}} = \varepsilon_{\text{H}^+ \text{ст.}}^0 + 0,0579 \lg a_{\text{H}^+}$$

где: $\varepsilon_{\text{ст}}^0$ — потенциал асимметрии стеклянного электрода, величина переменная (в отличие от металлов) и поэтому требующая корректировки по буферным растворам.

Расчет рН растворов при использовании стеклянно-хлорсеребряной цепи потенциометрическим методом заключается в следующем. ЭДС любой гальванической цепи равна разности электродных потенциалов:

$$E = \varepsilon_{\text{H}^+ \text{ст.}} - \varepsilon_{\text{хл.}}$$

подставим в данное уравнение значение электродного потенциала стеклянного электрода:

$$E = \varepsilon^{\circ}_{H+ст.} + 0.0579 \lg a_{H+} - \varepsilon_{хл.}$$

решим данное уравнение относительно рН:

$$-0.0579 \lg a_{H+} = \varepsilon^{\circ}_{H+ст.} - \varepsilon_{хл.} - E$$

а т.к. $-\lg a_{H+} = \text{pH}$, то

$$\text{pH} = \varepsilon^{\circ}_{H+ст.} - \varepsilon_{хл.} - E / 0,0579$$

Биологическое значение.

Каждый ион играет особую роль в биологических и химических процессах, однако, водородные ионы занимают особое положение среди всех других ионов. Так, активность ферментов, при помощи которых осуществляется синтез и разложение химических веществ в живой клетке, состоит в непосредственной зависимости от концентрации ионов водорода. Каждый фермент имеет определенную величину рН, оптимальную для его действия, например:

Таблица 4

Оптимальные рН сред для действия некоторых ферментов

Название ферментов	Оптимум рН
Диастаза солоды	4.9
Сахароза дрожжей	4.5
Сахароза животных	6.0-8.0
Лактаза	7.0
Липаза желудочного сока	4.0-5.0
Каталаза крови	7.0
Пепсин при действии на яичный альбумин	1.2-1.6
Трипсин при действии на казеин	6.0-6.5

Концентрация ионов водорода имеет большое значение в жизнедеятельности микроорганизмов. Установлено, например, что дифтерийный микроб лучше развивается при рН в пределах 7,3-7,6, микроб кишечной палочки при рН = 6-7.

В прямой зависимости от рН находится деятельность почвенных микроорганизмов. Например, активная фиксация азота микробами наблюдается при $\text{pH} = 7,2$.

Отношение высших растений к рН почвы также различно. Так, например, овес, репа, картофель, рожь дают наивысшие урожаи при рН около 5; пшеница, ячмень, свекла, люцерна лучше развиваются при нейтральной реакции почвы или даже слабо щелочной.

По видовому составу луговой растительности можно определить рН почвы – присутствие растения «щучки» (*Deschampsia flexuosa*) указывает на рН почвы – 3,5-3,9; преобладание осоки (*Carex*) на рН в пределах 4,5-4,9; преобладание «мать-мачехи» (*Tussilago farfara*) на рН 7,5-7,9 и т.д.

Концентрация ионов водорода имеет большое значение для развития растений. Давно известно, что на кислых почвах многие растения развиваются слабо. Агрономы применяют известкование с целью повышения плодородия почв. Концентрация водородных ионов почв оказывает влияние не только на процессы жизнедеятельности растений, но и на распределение и активность микроорганизмов, населяющих почву, и даже на физико-химическое состояние почвенных коллоидов.

Искусственно изменяя рН среды, например, внесением в почву извести или суперфосфата, мы можем регулировать и изменять бактериальное население почвы, способствовать ее нитрификации и т.д.

рН водной среды является мощным фактором, влияющим на распространение водных организмов. Наиболее благоприятной для жизнедеятельности организмов водной средой является нейтральная или слабощелочная. Реакция воды в пресных водоемах и морях зависит от целого ряда факторов, но все они сводятся к буферному действию. Буферами в море и реках являются угольная кислота, бикарбонаты и карбонаты. рН поверхностных слоев морей и океанов поэтому колеблется незначительно, в пределах 8,1-8,3

В природе есть ряд стоячих водоемов, отличающихся ярко выраженной кислой реакцией. Это – сфагновые болота и озера. Интенсивные процессы гниения, происходящие там, обилие гуминовых веществ, создают среду с рН ниже 5,0, здесь накапливаются минеральные кислоты, например, такая сильная как серная.

Различные водные организмы обладают неодинаковой выносливостью к тем или иным колебаниям рН среды. Например, главная масса пресноводных организмов – инфузории, коловратки, планарии, ракообразные и т.д. выдерживают только нейтрально-щелочные воды в диапазоне рН от 5 до 10. К этой группе организмов следует отнести и все морские организмы.

Функциональная деятельность отдельных органов и тканей высших животных также находится в зависимости от концентрации водородных ионов. Так, у лягушки, при изменении рН крови от 7,5 до 6,5 происходит резкое ослабление сердечной деятельности, а при рН = 6 сердце перестает работать. Изменение рН крови выше 7,3 вызывает сужение сосудов, а ниже – расширение сосудов. При изменении рН в кислую сторону перистальтика кишечника усиливается. Резко реагирует на изменение рН нервная система. Изменения концентрации ионов водорода могут происходить при различных заболеваниях, причем рН крови может смещаться в кислую – *ацидоз* или в щелочную среду – *алкалоз*.

рН крови высших животных и человека поддерживается мощными буферными системами – такими как гем-гемоглобин, оксигемоглобин, белковыми, бикарбонатными. Ниже приводятся показатели концентрации водородных ионов крови, соков и жидкостей организма (таблица 5).

Под влиянием водородных ионов изменяются основные физико-химические свойства веществ и растворов: растворимость, фильтрация, диализ, поверхностное натяжение, вязкость, устойчивость, осмотическое давление, набухание и т.д. Вот почему определение концентрации

водородных ионов нашло применение во всех областях химии, биологии, физиологии, бактериологии, медицины, сельского хозяйства и техники.

Таблица 5

объект исследования	pH	Объект исследования	pH
Кровь животных:		Мышечный сок	7.56
бык	7.36-7.40	Слюна лошади	8.10
кролик	7.33-7.35	Слюна коровы	0.96-0.80
Собака (сыворотка крови)	7.30	Желудочный сок собаки	7.0-8.0
Лошадь	7.40-7.60	Желчь	6.2
Свинья	7.85-7.95	Молоко коровы	8.5-8.7
Баран (сыворотка крови)	7.82	Моча коровы	7.4-8.7
Коза (сыворотка крови)	7.65	Моча лошади	7.8-8.9
Овца	7.40-7.58	Пот лошади	
	6.02	Содержание тонких кишок кур	5.5-6.3

Вопросы для самоконтроля:

1. Ионное произведение воды. Водородный показатель (pH).
2. Понятие о pH, как показателе реакции среды.
3. Роль концентрации водородных ионов в биологических процессах.
Кислотность и щелочность почв.
4. Буферные растворы, их состав.
5. Свойства буферных растворов. Их биологическое значение.
6. Основное уравнение буферных растворов.
7. Буферная емкость, ее определение. Буферность почв и почвенного раствора.
8. Потенциометрический метод определения pH.

Экспериментальная часть:

Задание 1. Приготовление буферных растворов и почвенной вытяжки

1. АЦЕТАТНЫЙ БУФЕРНЫЙ РАСТВОР

Приготовить 50 мл буферного раствора сливанием 0,1М CH_3COOH и 0,1М CH_3COONa при соотношении 1 : 1 (25 мл кислоты + 25 мл соли).

pH этого раствора равен 4,65.

2. ФОСФАТНЫЙ БУФЕРНЫЙ РАСТВОР

Приготовить 50 мл буферного раствора сливанием 1/15 М KH_2PO_4 и 1/15 М Na_2HPO_4 при соотношении объемов 1 : 1.

pH этого буферного раствора равен 6,81.

Буферные растворы хорошо перемешать.

3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВОДНОЙ ПОЧВЕННОЙ ВЫТЯЖКИ.

Отвешивают на лабораторных весах навеску почвы 10 г и переносят в колбу емкостью 100 мл. В эту колбу с помощью цилиндра добавляют 50 мл дистиллированной воды. Содержимое колбы перемешивают вручную и оставляют до конца занятия. Отстоявшийся раствор сливают в стаканчик и определяют pH.

В конце занятия измеряют pH дистиллированной воды, используемой для приготовления почвенной вытяжки. Оба результата заносят в таблицу 9.

Задание 2. Подготовка прибора к работе, настройка и измерение pH

Для измерения pH используется анализатор жидкости многопараметрический «ЭКОТЕСТ – 2000» (ионметр). Предел допускаемой погрешности иономера при измерении pH по образцовым буферным растворам составляет $\pm 0,02$ pH.

Подготовка прибора к работе

(выполняется инженером кафедры):

1. Подготовка ионметра для измерения pH начинают с калибровки прибора по буферным растворам.
2. При измерении pH для калибровки прибора в качестве контрольных используются приготовленные стандартные буферные растворы: раствор А с pH = 1,68; раствор Б с pH = 4,65 и раствор В с pH = 6,86.

3. Ионметрический канал предварительно градуируют для работы в диапазоне измеряемых значений ЭДС и рХ.
4. Перед каждым погружением в раствор электроды необходимо промыть дистиллированной водой и удалить остатки воды с электродов фильтровальной бумагой.
5. Отсчёт показаний производить через 15 сек после погружения электродов в раствор.

Настройка прибора и измерение рН:

1. Устанавливают режим работы анализатора в режиме «**рН-метр-ионметр**», нажимая кнопку «**ИОН**» и кнопками «**→**» и «**←**» на дисплее выбирают появившуюся надпись «**рН**». Затем нажимают кнопку «**ВВОД**». Прибор готов для измерения концентрации ионов водорода.
2. Для измерения рН погружают электроды в исследуемый раствор. Нажимают кнопки «**ИЗМ**» и «**рХ**». На дисплее появляется секундомер и значение рН исследуемого раствора. Если значение рН сразу не устанавливается, т.е. цифры на дисплее меняются, то значение рН снимают через 15 сек.
3. После окончания измерения нажимают кнопку «**ОТМ**», вынимают электроды из раствора, промывают их дистиллированной водой и просушивают фильтровальной бумагой.

Задание 3. Изучение буферности дистиллированной, водопроводной воды и ацетатного буферного раствора

1. В чистый стаканчик налить 20 мл дистиллированной воды и измерить её рН. Все значения рН следует записывать с точностью до двух сотых.
2. Прибавить в стаканчик с водой из бюретки 0,5 мл 0,1 М раствора HCl , содержимое размешать и через 15 сек измерить рН. Полученные значения записать в таблицу 6.
3. В чистый стаканчик снова налить 20 мл дистиллированной воды, измерить её рН и прибавить из бюретки 0,5 мл 0,1 М NaOH , размешать

содержимое и спустя 15 сек измерить рН. Полученные значения записать в таблицу 6.

4. В чистый стаканчик налить 20 мл ацетатного буферного раствора, измерить его рН и прибавить из бюретки 0,5 мл 0,1 М раствора HCl. Содержимое стаканчика размешать и через 15 сек измерить рН. Данные записать в таблицу 6.

5. В чистый стаканчик снова налить 20 мл ацетатного буферного раствора, измерить его рН и прибавить из бюретки 0,5 мл 0,1 М NaOH. Размешать содержимое стаканчика и измерить рН. Данные записать в таблицу 6.

6. Аналогичные исследования провести с водопроводной водой. Данные записать в таблицу 6.

Сделать выводы о буферности исследуемых жидкостей.

Таблица 6

Результаты определения буферного действия растворов

Исследуемый раствор	Объем раствора, мл	рН исследуемого раствора	Объем и концентрация прибавленного раствора	рН раствора после прибавления реактива	ΔрН
1. H ₂ O дистил.	20		0,5 мл 0,1 М HCl		
2. H ₂ O дистил.	20		0,5 мл 0,1 М NaOH		
3. Ацетатный буферный раствор	20		0,5 мл 0,1 М HCl		
4. Ацетатный буферный раствор	20		0,5 мл 0,1 М NaOH		
5. H ₂ O водопр.	20		0,5 мл 0,1 М HCl		
6. H ₂ O водопр.	20		0,5 мл 0,1 М NaOH		

Задание 4. Влияние разбавления на pH буферных растворов

Налить в чистый стаканчик 20 мл фосфатного буферного раствора, измерить его pH. Разбавить его 10 мл дистиллированной воды, содержимое тщательно перемешать и измерить pH. Прибавить в стаканчик ещё 10 мл дистиллированной воды, размешать и измерить pH. Результаты поместить в таблице 7. Сделать выводы о влиянии разбавления на pH буферного раствора.

Таблица 7

Влияние разбавления на pH буферных растворов

Исследуемый раствор	Объем раствора, мл	pH исследуемого раствора	Объем и концентрация прибавленного раствора	pH раствора после прибавления реактива	Δ pH
Фосфатный буферный раствор	20		10 мл H ₂ O		
Полученный объем	30		10 мл H ₂ O		

Задание 5. Определение буферной емкости буферного раствора по кислоте или щелочи

Измерить pH полученного от преподавателя буферного раствора (объемом 20 мл). Прибавить к нему из бюретки 1 мл 0,1М раствора NaOH или 0,1М раствора HCl в зависимости от того, определяется буферная емкость по кислоте или по щелочи (по заданию преподавателя), стаканчик приподнять и осторожно и тщательно размешать содержимое. Измерить pH и записать полученный результат в таблицу 8.

Таким путём прибавлять к исследуемому раствору по 1 мл кислоты или щелочи до изменения его pH приблизительно на единицу по сравнению с начальным значением pH. Вычислить общий объем прибавленного реактива

и соответствующее изменение рН (ΔpH) буферного раствора. Вычислить буферную емкость по формуле:

$$B = \frac{V_1 C_1}{V \Delta\text{pH}},$$

где B – буферная емкость по кислоте или щелочи; C_1 – концентрация кислоты или щёлочи; V_1 – объём прибавленного раствора кислоты или щелочи, мл; V – объём буферного раствора, взятый для исследования, мл; ΔpH – разность значений рН до и после прибавления кислоты или щёлочи (берётся величина ΔpH наиболее близкая к 1). Например, при добавлении 4 мл кислоты $\Delta\text{pH} = 0,89$; при добавлении 5 мл кислоты $\Delta\text{pH} = 1,07$. $1,07 - 1,00 < 1,00 - 0,89$, поэтому для расчета используют $\Delta\text{pH} = 1,07$.

Результаты определения буферной емкости записать в таблицу 8.

Таблица 8

Результаты определения буферной емкости номерного раствора

Исследуемый раствор	Объем раствора, мл	рН исследуемого раствора	Объем и концентрация прибавленного раствора	рН раствора после прибавления реактива	ΔpH
	20		1		
			2		
			3		
			4		
			..		

$B = \dots\dots\dots$

Таблица 9

Результаты измерения рН и вычисления C_{H^+} растворов

№ п/п	Исследуемый раствор	рН	C_{H^+} , М
1	Дистиллированная вода		
2	Почвенная вытяжка водная		

По найденным значениям рН вычислить активность ионов водорода в растворе.

Пример: рН = 2,34

$$- \lg a_{H^+} = 2,34 \quad \lg a_{H^+} = -2,34$$

$$\lg a_{H^+} = \bar{3},66 \quad a_{H^+} = 4,57 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

Результаты записать в таблицу 9.

По окончании работы с прибором электроды ополоснуть дистиллированной водой, на электрод сравнения надеть колпачок, стеклянный – погрузить в стаканчик с дистиллированной водой.

3. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ АНАЛИЗА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

Одним из многообразных физических свойств растворов электролитов является электрическая проводимость, т.е. их способность проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля.

Эта способность электролитов объясняется наличием ионов, несущих положительные и отрицательные заряды, которые в отсутствии внешнего электрического поля движутся беспорядочно, все направления перемещения ионов являются равновероятными. При наложении внешнего электрического поля движение ионов становится упорядоченным. *Катионы* двигаются по направлению к катоду, а *анионы* в противоположном направлении - к аноду.

Так как перенос электричества в растворах осуществляется за счет движения ионов, то количество электричества, переносимое через раствор, зависит от ряда факторов: от природы вещества (сильный или слабый электролит); концентрации ионов; температуры и других параметров.

Мерой электрической проводимости L растворов электролитов является количество электричества, выраженное в кулонах, которое проходит через раствор за единицу времени. Сила тока, возникающего при движении ионов в растворе электролита под влиянием внешнего электрического поля, будет определяться уравнением:

$$I = L \times E$$

где I - сила тока, L - электрическая проводимость раствора, E - напряженность внешнего электрического поля.

С другой стороны, согласно закону Ома, сила тока равна:

$$I = \frac{E}{R}$$

где R - сопротивление раствора.

При сравнении этих двух уравнений получим:

$$\frac{E}{R} = L \times E; \text{откуда}$$

$$L = \frac{1}{R}$$

Таким образом, электрическую проводимость раствора электролита можно характеризовать как величину, обратную сопротивлению.

Сопротивление электролита зависит от длины проводника (l), площади поперечного сечения (S) и удельного сопротивления (ρ):

$$R = \rho \times \frac{l}{S}$$

Если мы подставим значение R в уравнение электрической проводимости, то получим:

$$L = \frac{l}{\rho} \times \frac{S}{l},$$

где: величина, обратная удельному сопротивлению $1/\rho = \kappa$, называется *удельной электрической проводимостью*. Обозначается она греческой буквой κ («каппа»). В результате получим уравнение:

$$L = \kappa \times \frac{S}{l}$$

При условии, что $S = 1 \text{ м}^2$ и $l = 1 \text{ м}$, электрическая проводимость раствора электролита будет равна удельной электрической проводимости:

$$L = \kappa$$

Удельная электрическая проводимость - это электрическая проводимость раствора электролита, помещенного между электродами площадью поперечного сечения 1 м^2 , отстоящими друг от друга на 1 м . То есть удельной электрической проводимостью называется электрическая проводимость 1 м^3 данного электролита. В системе СИ единицей электрической проводимости является Сименс (См), следовательно, удельную электрическую проводимость растворов выражают в См / м.

Так как переносчиками электрических зарядов в растворах являются ионы, то электрическая проводимость раствора будет тем больше, чем больше концентрация ионов, чем быстрее они движутся в электрическом поле и чем больше их валентность. С увеличением концентрации удельная электрическая проводимость увеличивается, достигает максимального значения, а при очень больших концентрациях (порядка 10 моль/л и выше) κ начинает уменьшаться (рис.2).

Такая зависимость четко выражена для сильных электролитов и в меньшей степени для слабых электролитов. Наличие максимумов на кривых объясняется тем, что в разбавленных растворах сильных электролитов скорость движения ионов почти не зависит от концентрации и κ растет прямо пропорционально числу ионов, которое увеличивается с концентрацией. При достижении определенной концентрации в растворах сильных электролитов скорость движения ионов уменьшается из-за появления ионных атмосфер, вследствие чего уменьшается скорость движения иона, в результате чего удельная электрическая проводимость также уменьшается.

Для растворов слабых электролитов уменьшение удельной электрической проводимости с ростом концентрации объясняется уменьшением степени диссоциации. В результате количество образовавшихся ионов в растворе слабого электролита будет возрастать в меньшей степени, чем аналитическая концентрация раствора.

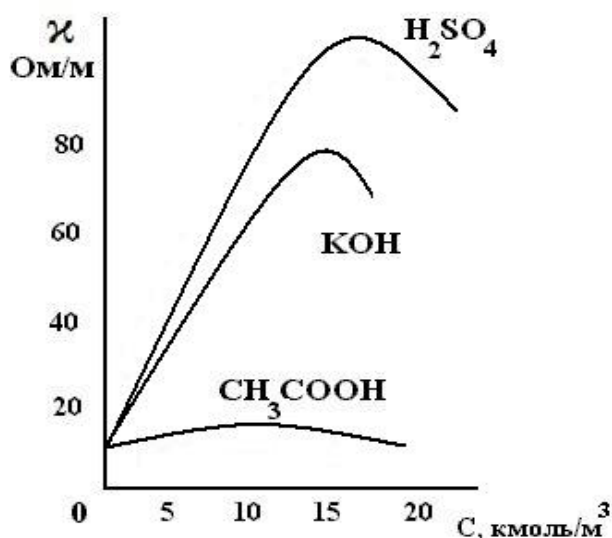
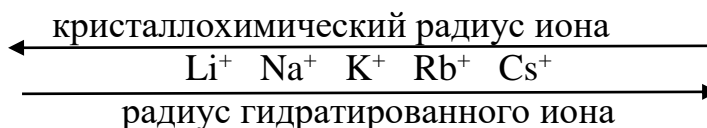


Рис.2. Зависимость κ растворов сильных и слабых растворов электролитов от C .

Поскольку перенос электричества в растворах осуществляется за счет движения ионов, следовательно, его количество зависит от скорости движения ионов, которая обратно пропорциональна их ионному радиусу.

Так как ионы в водной среде гидратируются, то необходимо учитывать гидратированный «эффективный» радиус иона, а не кристаллохимический.

Электропроводность растворов щелочных металлов:



Абсолютная скорость движения иона (U) – путь в метрах, пройденный ионом за 1 секунду при напряженности электрического поля в 1 Вольт. Размерность абсолютной скорости $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Эти скорости в обычных условиях очень малы и составляют величины порядка $10^{-7} \dots 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Незначительная скорость ионов объясняется их высокой гидратацией и сопротивлением среды. Обращают на себя внимание большие значения скоростей ионов водорода ($33,6 \cdot 10^{-8}$) и гидроксила ($18,7 \cdot 10^{-8}$) в воде по сравнению с другими ионами, что объясняется эстафетным перемещением этих ионов.

Протоны проходят не весь путь до катода, а только расстояние между молекулами воды, т.е. как бы передаются по эстафете от одной молекулы воды до другой. Средняя продолжительность жизни иона гидроксония (H_3O^+) составляет 10^{-11} сек. Большая скорость движения OH^- - ионов объясняется тем же механизмом, однако при этом протон передается от молекулы воды к гидроксил-ионам. В результате процесс выглядит как перемещение OH^- - ионов к аноду.

Для оценки количества электричества, переносимого через раствор катионами и анионами в отдельности, используется понятие *электролитической подвижности* ионов - катиона ($l_{\text{к}}$) и аниона ($l_{\text{а}}$):

$$I_{\text{к}} = U_{\text{к}} F$$

$$I_a = U_a F,$$

где F – число Фарадея = 96500 кул.

Влияние заряда иона на удельную электрическую проводимость состоит в том, что, чем выше заряд иона, тем больше электричества он переносит с одного электрода на другой. В таблице 10 даются I_k и I_a некоторых ионов.

Таблица 10

Подвижности ионов (I_∞) при бесконечном разведении (катионы)

ионы	температура, °C				ионы	температура, °C			
	0	18	25	100		0	18	25	100
H ⁺ (H ₂ O)	225,0	315,0	349,7	637,0	1/3Se ⁺⁺⁺	-	-	64,7	-
Li ⁺	19,1	33,4	38,7	120,0	1/3Ce ⁺⁺⁺	-	-	67,0	-
Na ⁺	25,9	43,5	50,1	150,0	1/3Cr ⁺⁺⁺	-	-	67,0	-
K ⁺	40,3	64,6	73,5	200,0	1/2Mn ⁺⁺	27,0	44,0	53,5	-
Rb ⁺	-	67,5	77,5	-	1/2Fe ⁺⁺	28,0	44,0	53,5	-
Cs ⁺	44,0	68,0	76,8	200,0	1/3Fe ⁺⁺⁺	-	-	68,0	-
NH ₄ ⁺	40,3	64,0	73,7	184,0	1/2Co ⁺⁺	28,0	45,0	54,0	-
1/2Be ⁺⁺	-	-	45,0	-	1/2Ni ⁺⁺	28,0	45,0	54,0	-
1/2Mg ⁺⁺	28,5	45,0	53,1	170,0	1/2Cu ⁺⁺	20,0	45,0	56,0	-
1/2Ca ⁺⁺	30,8	51,0	59,5	187,0	Ag ⁺	33,0	54,0	61,9	180,0
1/2Sr ⁺⁺	31,0	51,0	59,5	-	1/2Zn ⁺⁺	28,0	45,0	53,5	-
1/2Ba ⁺⁺	33,6	55,0	63,7	200,0	1/2Cd ⁺⁺	28,0	45,0	54,0	-
1/2Ra ⁺⁺	33,0	56,6	66,8	-	Tl ⁺	43,0	66,0	74,9	-
1/3Al ⁺⁺⁺	29,0	-	63,0	-	1/2Rb ⁺⁺	38,0	60,0	70,0	-

Анионы

ионы	температура, °C				ионы	температура, °C			
	0	18	25	100		0	18	25	100
OH ⁻	105,0	174,0	200,0	446,0	1/2SeO ₄ ²⁻	-	65,0	75,7	-
F ⁻	-	46,6	55,4	-	N ₃ ⁻	-	-	69,5	-
Cl ⁻	41,4	65,5	76,3	207,0	NO ₂ ⁻	44,0	59,0	72,0	189,0
ClO ₂ ⁻	-	-	52,0	-	NO ₃ ⁻	40,2	61,7	71,4	-
ClO ₃ ⁻	36,0	55,0	64,0	172,0	NCO ⁻	-	54,8	64,6	-
ClO ₄ ⁻	37,3	59,1	68,0	179,0	PO ₄ H ₂ ⁻	-	28,0	36,0	-
Br ⁻	41,3	67,6	78,4	-	1/2PO ₄ H ²⁻	-	-	57,0	-
BrO ₃ ⁻	31,0	49,0	56,0	155,0	AsO ₄ H ₂ ⁻	-	-	34,0	-
I ⁻	42,0	66,5	76,9	-	CO ₃ H ⁻	-	-	44,5	-
JO ₃ ⁻	21,0	33,9	41,0	127,0	1/2 CO ₃ ²⁻	36,0	60,5	72,0	-
JO ₄ ⁻	-	49,0	55,6	-	CN ⁻	-	-	78,0	-
SH ⁻	40,0	57,0	65,0	-	1/2CrO ₄ ²⁻	42,0	72,0	85,0	-
SO ₃ H ⁻	27,0	-	50,0	-	MnO ₄ ²⁻	36,0	53,0	62,8	-
1/2 SO ₃ ²⁻	-	-	72,0	-	HCOO ⁻	-	47,0	-	-
1/2 SO ₄ ²⁻	34,0	68,3	79,8	256,0	CH ₃ COO ⁻	20,0	34,0	41,0	130,0
1/2S ₂ O ₈ ²⁻	-	-	86,0	-	1/2(C ₂ O ₄) ²⁻	32,0	63,0	-	-
SCN ⁻	41,7	56,6	66,5	-					

С ростом температуры удельная электрическая проводимость растворов электролитов увеличивается в среднем на 2 % на каждый градус. Увеличение электрической проводимости с ростом температуры объясняется уменьшением вязкости воды, а также ростом кинетической энергии ионов, т.е. скорости их движения.

Так как удельная электрическая проводимость раствора электролита определяется количеством ионов между электродами с $l = 1$ м и $S = 1$ м² и скоростью этих ионов, то

$$\kappa = C_k U_k F + C_a U_a F = C_i (l_k + l_a),$$

где C_i - ионная концентрация в 1 м³ раствора, l_k и l_a – электролитические подвижности катиона и аниона.

Концентрацию раствора (C) обычно выражают на 1 литр, тогда

$$1000 \kappa = C_i (l_k + l_a)$$

Это уравнение называется основным уравнением электрической проводимости.

В слабых электролитах ионная концентрация (C_i) связана с аналитической концентрацией уравнением:

$$C_i = C \alpha,$$

где α - степень электролитической диссоциации.

Тогда основное уравнение электрической проводимости для слабых электролитов будет иметь вид:

$$1000 \kappa = C \alpha (l_k + l_a)$$

Степень электролитической диссоциации показывает, какая часть молекул электролита в растворе распалась на ионы:

$$\alpha = \frac{\text{число распавшихся молекул (n)}}{\text{общее число растворенных молекул (N)}}$$

Значение α измеряется в пределах от 0 до 1. Зависит от природы электролита, природы растворителя, температуры раствора и степени его разбавления. У большинства электролитов степень диссоциации по мере

увеличения температуры увеличивается, а у некоторых (NH_4OH , CH_3COOH) достигает максимума, а затем уменьшается в связи с уменьшением диэлектрической постоянной растворителя, что благоприятствует образованию молекул из ионов.

Известно, чем больше диэлектрическая постоянная растворителя, тем сильнее выражен процесс диссоциации растворенного в нем вещества. С разбавлением раствора электролита вероятность взаимодействия ионов в растворе уменьшается, степень электролитической диссоциации увеличивается.

В сильных электролитах, где молекулы растворенного вещества полностью диссоциированы на ионы, ионная концентрация связана с аналитической концентрацией уравнением:

$$C_i = C f_{\pm},$$

где f_{\pm} - коэффициент электрической проводимости, отражающий меру электростатического взаимодействия и гидратации ионов в растворе. По своему физическому смыслу f_{\pm} соответствует f_a -коэффициенту активности. f_{\pm} увеличивается при разбавлении раствора и достигает 1 при максимальном разбавлении, когда силы взаимодействия между ионами приближаются к нулю. Для разбавленных ($C \leq 0.1$) растворов электролитов $f_{\pm} \approx 1$. Поэтому при работе с биологическими растворами принимают $f_{\pm} = 1$. Для сильных электролитов основное уравнение электропроводности имеет вид:

$$1000 \kappa = C_i f_{\pm} (l_k + l_a)$$

Поскольку удельная электрическая проводимость зависит от многих факторов, и на её основе нельзя сделать какие-либо выводы о влиянии на величину проводимости электролитов концентрации ионов, а также силы их взаимодействия, Ленц ввел понятие *молярной* или *эквивалентной электрической проводимости*.

Молярной электрической проводимостью λ_v называется электрическая проводимость столба раствора, содержащего 1 кмоль ($z \times \text{экв}$) электролита,

заключенного между электродами, расположенными на расстоянии l м друг от друга. Молярную электрическую проводимость обозначают греческой буквой λ («лямбда»). Чтобы показать, к какому разбавлению раствора относится молярная электрическая проводимость, возле буквы λ ставится индекс (v), обозначающий разбавление в литрах ($V = 1/C$), т.е. количество литров, содержащее 1 кмоль электролита, - λ_v .

Формула, связывающая молярную электрическую проводимость с удельной имеет вид:

$$\lambda_v = 1000 \kappa V$$

Отсюда:

$$\lambda_v = \frac{1000 \kappa}{C}$$

Размерность λ_v - См·м²/кмоль.

Последний множитель часто опускается и молярную электрическую проводимость выражают в См·м², имея в виду 1 кмоль растворенного вещества.

Молярная электрическая проводимость у сильных и слабых электролитов возрастает с увеличением разбавления и достигает предельного значения, которое называется *молярной электрической проводимостью при бесконечном разбавлении* и обозначается λ_∞ .

Молярная электрическая проводимость обусловлена при любом разбавлении одинаковым количеством электролита, а именно 1 кмоль. Ее возрастание с разбавлением для слабых электролитов объясняется тем, что при этом увеличивается степень диссоциации, т.е. увеличивается количество свободных ионов, переносящих электричество.

При достаточно большом разбавлении наступает полная диссоциация раствора ($\alpha = 1$), в этот момент λ_v достигает максимального значения, равного λ_∞ , и дальнейшее разбавление не изменяет данную величину, так как число ионов в растворе остается неизменным.

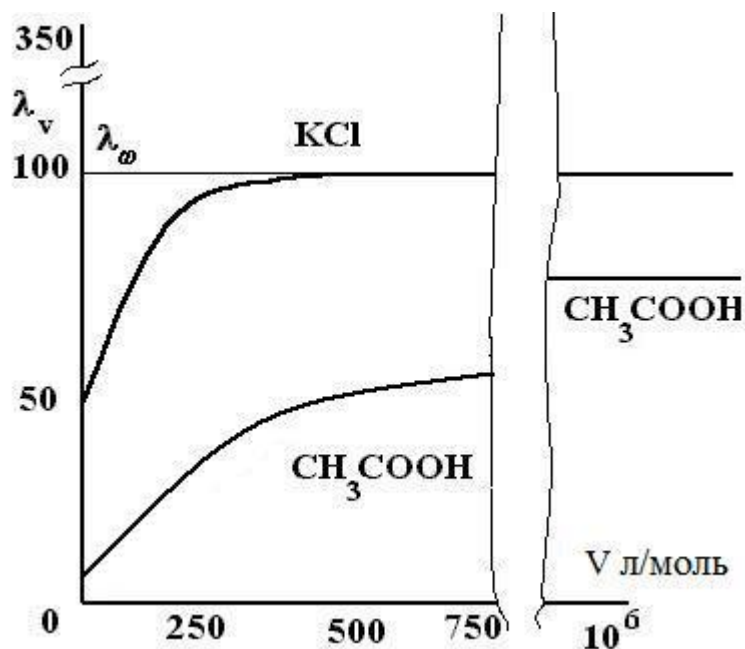


Рис.3. Влияние разбавления раствора на молярную электрическую проводимость.

Из рисунка 3 видно, что молярная электрическая проводимость растворов сильных электролитов быстро увеличивается и уже при умеренном разбавлении почти достигает предела. При разбавлении электролита увеличивается объем раствора, соответственно увеличивается расстояние между ионами. В определенный момент ионы достигают максимальной скорости движения. После этого с увеличением разбавления скорость движения остается неизменной, а молярная электрическая проводимость переходит в молярную электрическую проводимость при бесконечном разбавлении (λ_{∞}).

Растворы слабых электролитов ведут себя иначе. Их молярная электрическая проводимость до разбавления близка к нулю и затем медленно возрастает с увеличением разбавления, так как увеличивается степень диссоциации.

На основании изложенного выше:

$$\lambda_{\infty} = l_k + l_a$$

Следовательно, молярная электрическая проводимость электролита при бесконечном разбавлении равна сумме электролитических подвижностей

катиона и аниона. В этом заключается *закон Кольрауша* (закон аддитивности) или закон независимого перемещения ионов.

Молярная электрическая проводимость также зависит от температуры и увеличивается на 2 - 2,5 % с увеличением температуры на градус.

Используя основное уравнение электрической проводимости для слабых электролитов и закон Кольрауша, можно рассчитать степень электролитической диссоциации:

$$1000 \kappa = C \alpha (l_k + l_a) \Rightarrow \alpha = 1000 \kappa / C (l_k + l_a),$$

где $1000 \kappa / C = \lambda_v$, $(l_k + l_a) = \lambda_\infty$, тогда

$$\alpha = \lambda_v / \lambda_\infty \text{ (уравнение Аррениуса)}$$

В случае сильных электролитов аналогично можно рассчитать коэффициент электрической проводимости:

$$f_s = 1000 \kappa / C (l_k + l_a) = \lambda_v / \lambda_\infty$$

Степень диссоциации зависит от концентрации и поэтому непригодна для количественной оценки силы электролита. Мерой силы слабого электролита является константа электролитической диссоциации, величина которой для данного электролита постоянна при любых концентрациях. Константа электролитической диссоциации определяется природой электролита и меняется лишь с изменением температуры. Чем константа электролита меньше, тем слабее данный электролит:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)} C$$

Приведенная формула является аналитическим выражением *закона разбавления Оствальда*.

Практическое применение электрической проводимости.

1. Определение f_s сильных электролитов:

$$f_s = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$

2. Определение константы и степени диссоциации слабых электролитов:

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C; \quad \alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$

В не слишком разбавленных растворах величина α у слабых кислот и оснований очень мала, и можно считать, что $1 - \alpha \approx 1$. Тогда получаем:

$$K = \alpha^2 C \quad \text{и} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Это уравнение дает простой способ подсчета степени электролитической диссоциации слабого электролита в растворе данной концентрации, когда константа K известна.

3. Определение солесодержания в растворе электролита:

$$1000 \kappa = C_i (\lambda_k + \lambda_a)$$

$$C_i = 1000 \kappa / l_k + l_a$$

4. Определение растворимости труднорастворимых солей.

По закону действующих масс для бинарного электролита можно записать:

$$[K^+] [A^-] = K [KA] = \text{ПР},$$

где ПР – произведение растворимости. $\text{ПР} = \text{const}$ при $T = \text{const}$

Если соединение диссоциирует нацело, то

$$[K^+] = [A^-] = \sqrt{\text{ПР}} = C \quad (\text{моль/л})$$

ПР и C определяют из данных κ насыщенного раствора электролита.

Пример: AgCl

Сначала измеряют κ дистиллированной воды ($\kappa 1,5 \cdot 10^{-6} \text{См/м}$).

κ насыщенного раствора AgCl равна $2,75 \cdot 10^{-6} \text{См/м}$.

Следовательно:

$$\kappa (\text{AgCl}) = 2,75 \cdot 10^{-6} - 1,5 \cdot 10^{-6} = 1,25 \cdot 10^{-6} \text{См/м}$$

Электролитические подвижности ионов Ag^+ и Cl^- равны соответственно 53,8 и 65,2, а молярная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении:

$$\lambda_{\infty} = l_{\text{Ag}} + l_{\text{Cl}} = 53,5 + 65,2 = 119,0 \text{ См/м}^2$$

Так как

$$\lambda_{\infty} = \kappa V;$$

то определяем V, содержащий 1 моль AgCl:

$$V = \frac{119}{1,25 \cdot 10^{-6}} = 0,96 \cdot 10^5 \text{ л}$$

Число молей в 1 литре равно:

$$\frac{1}{0,96 \cdot 10^5} = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Биологическое значение.

Явления электрической проводимости в тканях растительных и животных организмов имеют большое физиологическое значение.

Электрическая проводимость разных тканей и биологических жидкостей неодинакова: наибольшей электрической проводимостью обладают спинномозговая жидкость, лимфа, желчь, кровь; хорошо проводят ток также мышцы, подкожная клетчатка, серое вещество головного мозга. Значительно ниже электрическая проводимость легких, сердца, печени. Очень низка она у жировой ткани, нервной, костной. Хуже всего проводит электрический ток кожа (роговой слой). Сухой эпидермис почти не обладает электропроводностью.

Жидкость межклеточных пространств гораздо лучше проводит ток, чем клетки, оболочки которых оказываются существенным препятствием при движении многих ионов. Измерение электрической проводимости широко применяется при изучении изменения проницаемости в живых клетках. Возрастание электрической проводимости клетки означает, что ионы проходят через клетку с большей легкостью. При малых изменениях электрической проводимости процесс обратим, но если изменение электрической проводимости слишком увеличивается в сторону возрастания или убывания, то процесс становится необратимым и наступает смерть

организма. По величине электрической проводимости биологических жидкостей можно определить их сопротивление. Электрическое сопротивление нормальных водорослей почти в 10 раз больше сопротивления морской воды, тогда как мертвая ткань имеет сопротивление почти равное сопротивлению морской воды. Вообще Ca^{++} понижает проницаемость, а Mg^{++} , Na^+ , K^+ ее увеличивают.

Изучение электрической проводимости растворов называют *кондуктометрией*. Кондуктометрические методы анализа основаны на зависимости между электрической проводимостью растворов и концентрацией ионов в растворе.

Кондуктометрическое титрование – метод анализа, основанный на определении содержания вещества по излому кривой титрования. Кривую строят по измерениям удельной электрической проводимости анализируемого раствора, изменяющейся в результате химических реакций в процессе титрования.

Кондуктометрические методы по сравнению с другими методами анализа имеют некоторые *преимущества*. Они дают возможность:

- без больших затруднений проводить определения не только в прозрачных, но и в окрашенных и мутных растворах, а также в присутствии окислителей и восстановителей, ограничивающих применение органических индикаторов в других методах;
- осуществлять определения разнообразных неорганических и органических индивидуальных соединений;
- анализировать не только сравнительно концентрированные растворы, но и разбавленные до 10^{-4} М;
- проводить исследования не только водных, но и не водных и смешанных водно-органических растворов;
- сравнительно легко осуществлять автоматизацию процессов титрования;

- широко использовать разнообразные типы реакций (нейтрализации, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления, замещения, конденсации, омыления и т.п.), сопровождающихся изменением электрической проводимости анализируемых растворов;
- во многих случаях избежать предварительного отделения примесей, обычно мешающих определению другими методами;
- просто и точно определять конечную точку титрования по пересечению двух прямых и соответственно вычислять точку эквивалентности;
- использовать переменный ток низкой частоты и постоянный ток;
- производить дифференцированное титрование смесей электролитов, что невозможно осуществить другими методами.

Кондуктометрические методы анализа применяются в промышленности для осуществления непрерывного химико-аналитического контроля производства, определения концентрации солевых растворов, содержание солей в минеральной, морской и речной воде, для контроля процесса очистки и качества воды, оценки загрязненности сточных вод, для определения следов воды в неводных растворителях, газах, твердых солях, целлюлозе, бумаге, зерне, для определения влажности зерна и почвы.

Кондуктометрические методы также применяются для анализа окружающей среды, качественного определения различных газов (CO_2 , CO , O_2 , NH_3 , SO_2 , H_2S и др.), содержание вредных примесей в воздухе, воде, пищевых продуктов, для контроля качество молока, вин, напитков, фруктовых соков.

Кондуктометрическое титрование используется для определения индивидуальных сильных, слабых и очень слабых неорганических и органических карбоновых кислот, аминок-, галогено- и оксикислот, фенолов и их производных, фармацевтических препаратов, дигуанидина, гуминовых кислот, аминов, четвертичных аммониевых оснований и т.д.

Кондуктометрическое титрование применяется также для анализа многокомпонентных смесей, кислот, оснований, солей, образованных сильными кислотами (основаниями) и слабыми основаниями (кислотами), разнообразных катионов и анионов, окислителей и восстановителей, комплексообразующихся агентов, смесей минеральных, монокарбоновых и поликарбоновых кислот, смесей оснований и солей слабых кислот, смесей кислот и солей слабых оснований и т.д.

Вопросы для самоконтроля:

1. Понятие электролита. Сильные и слабые электролиты. Понятие степени и константы электролитической диссоциации.
2. Удельная электрическая проводимость растворов, единицы измерения. График зависимости удельной электрической проводимости от концентрации для сильных и слабых электролитов.
3. Основное уравнение электропроводности для сильных и слабых электролитов.
4. Молярная электрическая проводимость. Единицы измерения. График зависимости молярной электрической проводимости от разбавления для сильных и слабых электролитов.
5. Сформулируйте закон независимого перемещения ионов Кольрауша.
6. Закон разведения Оствальда.
7. Метод кондуктометрического титрования, его теоретические основы и преимущества.
8. Как методом электропроводности можно определить константу и степень электролитической диссоциации слабого электролита?

Экспериментальная часть:

Задание 1. Определение электрической проводимости раствора слабого электролита.

Для измерения удельной электрической проводимости раствора электролита используют кондуктометр марки «МАРК-II». Перед началом работы необходимо провести подготовку прибора к работе:

1. Переключатель питания «ВКЛ-ВЫКЛ» перевести в положение «ВКЛ».
2. Переключатель «ПРОВОДИМОСТЬ-ТЕМПЕРАТУРА» установить в положение «ТЕМПЕРАТУРА» - на индикаторе должно высветиться значение температуры. Когда показания будут стабильны – прибор готов к работе. После этого переключатель «ПРОВОДИМОСТЬ-ТЕМПЕРАТУРА» установить в положение «ПРОВОДИМОСТЬ».
3. Переключателем «ДИАПАЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ 1-2» (передняя панель) выставить диапазон в положение «2».
4. Переключателем «РАСШИРИТЕЛЬ ДИАПАЗОНОВ» на торце прибора выставить диапазон в положение «2000 мкСм/см» (рычажок в положении – вниз).

Для выполнения работы получить номерной раствор у преподавателя. В пластмассовый стаканчик с помощью цилиндра поместить 20 мл исследуемого раствора и поместить в ячейку прибора (раствор всасывают в ячейку с помощью резиновой трубочки со стеклянным наконечником).

Все результаты записать в таблицу 11.

Сливают раствор из ячейки в сухой стеклянный стаканчик емкостью 150мл. Разбавляют раствор в 2 раза, добавляя равное количество дистиллированной воды (20 мл), хорошо перемешивают, отбирают цилиндром аликвотную часть (20 мл) в пластмассовый стаканчик и помещают ее в ячейку прибора. Измеряют удельную электрическую проводимость раствора.

Сливают раствор из ячейки в стеклянный стаканчик, где находится разбавленный исследуемый раствор кислоты и разбавляют его еще в 2 раза, добавляя объем дистиллированной воды, равный сумме объемов исходной кислоты и уже добавленной ранее воды, т.е. 40 мл. Раствор хорошо перемешивают, аликвотную часть (20 мл) помещают в ячейку прибора и измеряют его удельную электрическую проводимость. Результаты записывают в таблицу 11. По окончании работы с раствором ячейку промывают несколько раз дистиллированной водой.

Таблица 11

Результаты измерения электрической проводимости растворов электролитов

Раствор	C	κ	λ_v	α	K	f_3
Исследуемый раствор кислоты, N	C C/2 C/4					-
H ₂ O водопроводная			-	-	-	-
KCl	0,1 н			-	-	

Вычисления:

Для каждого разбавления рассчитать:

1. Эквивалентную электропроводность

$$\lambda_v = \frac{1000 \kappa}{C}$$

2. Степень электролитической диссоциации

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{l_k + l_a}$$

3. Константу электролитической диссоциации

$$K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C$$

Сделать выводы об изменении α , K , κ и λ_v растворов слабого электролита с изменением концентрации.

Задание 2. Определение солесодержания водопроводной воды по измеренному значению удельной электрической проводимости.

В ячейку поместить 20 мл водопроводной воды. Измерить удельную электрическую проводимость воды. Для приблизительной оценки солесодержания следует воспользоваться таблицей 12 перевода удельной электрической проводимости в величину эквивалентного содержания NaCl.

Пример:

Измеренное значение удельной электрической проводимости водопроводной воды 195 мкСм/см. По таблице находим величину эквивалентного содержания NaCl – 93 мг/дм³.

Задание 3. Определение коэффициента электропроводности сильного электролита (0,1н раствора KCl).

Ячейку для определения электрической проводимости промыть несколько раз дистиллированной водой. Поместить 20мл 0,1н KCl в ячейку и определить удельную электрическую проводимость раствора. По окончании работы ячейку хорошо промыть и заполнить дистиллированной водой.

Вычисления:

Удельную электропроводность - κ

Эквивалентную электропроводность - λ_v

Коэффициент электропроводности - $f_s = \frac{\lambda_v}{l_k + l_a}$

Электролитическая подвижность ионов при 25⁰С равна:

$l_{K^+} = 73,5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2/\text{моль}$; $l_{Cl^-} = 76,3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2/\text{моль}$;

Результаты записывают в таблицу 11.

*Таблица перевода удельной электрической проводимости (УЭП) раствора при температуре 25°C
в диапазоне от 0 до 1095 мкСм/см в эквивалентное содержание NaCl*

УЭП, мкСм/см	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
0	0	2	5	7	9	12	14	16	19	21	24	26	28	31	33	35	38	40	43	45
100	47	50	52	54	57	59	62	64	66	69	71	74	76	78	81	83	86	88	90	93
200	95	98	100	103	105	107	110	112	115	117	119	122	124	127	129	132	134	136	139	141
300	144	146	149	151	153	156	158	161	163	166	168	171	173	175	178	180	183	185	188	190
400	193	195	197	200	202	205	207	210	212	215	217	220	222	224	227	229	232	234	237	239
500	242	244	247	249	252	254	256	259	261	264	266	269	271	274	276	279	281	284	286	289
600	291	294	296	299	301	303	306	308	311	313	316	318	321	323	326	328	331	333	336	338
700	341	343	346	348	351	353	356	358	361	363	366	368	371	373	376	378	381	383	386	388
800	391	393	396	398	401	403	406	408	411	413	416	418	421	423	426	428	431	433	436	438
900	441	443	446	448	451	453	456	458	461	463	466	468	471	473	476	478	481	484	486	489
1000	491	494	496	499	501	504	506	509	511	514	516	519	521	524	526	529	531	534	537	539

4. ТЕРМОХИМИЯ. ЗАКОН ГЕССА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ТЕПЛОТВОРНОЙ СПОСОБНОСТИ КОРМОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ РЕАКЦИИ.

Область науки, изучающей отношение между теплотой и работой, получила название термодинамики. Термодинамика изучает законы превращения энергии, законы перехода одного вида энергии в другой. Превращения энергии подчиняются первому, второму и третьему началам (законам) термодинамики. Причем, если первое начало формирует законы взаимного перехода, то второе и третье определяет направленность превращения энергии.

Первое начало термодинамики представляет собой всеобщий закон природы – *закон сохранения энергии*, открытый М.В. Ломоносовым в 1758 году. Затем он нашел свое развитие в трудах таких ученых как Г.И. Гесс, Д.Джоуль, Р. Майер, Г. Гельмгольц. Наиболее общей формулировкой закона сохранения энергии является следующая:

Общая сумма энергии материальной системы остается постоянной независимо от изменений, происходящих в ней.

Математически этот закон выражается уравнением:

$$\sum E = \text{const},$$

где E – энергия, \sum - сумма, const – сокращенное constans – постоянный, неизменный.

Из этого закона следует, что *энергия данной системы не исчезает и не появляется вновь, а только переходит из одной формы в другую в строго эквивалентных количествах*. Это и есть современная формулировка первого начала термодинамики.

Первое начало термодинамики устанавливает связь между количеством энергии, полученной или выделенной системой в каком-либо процессе в виде

теплоты Q , количеством произведенной или полученной работы W и изменением внутренней энергии системы ΔU :

$$\Delta U = W \pm Q,$$

Внутренняя энергия (U) является полной энергией системы и представляет собой сумму потенциальной и кинетической энергий всех составляющих частей системы (молекул, атомов, ионов и пр.) за исключением потенциальной и кинетической энергии самой системы, как материального тела. Данное уравнение является математическим выражением первого начала термодинамики.

Если процесс изохорный, т.е. если он совершается при постоянном объеме ($V = \text{const}$), то работа не совершается, поскольку при $V = \text{const}$, $\Delta V = 0$ и, следовательно:

$$W = -P \Delta V = 0$$

Знак минус в этом уравнении указывает на то, что система работает против сил внешней среды. В этом случае:

$$\Delta U = Q_v,$$

где Q_v - количество энергии (Дж/моль или кал/моль), выделенной или поглощенной системой в виде теплоты в ходе процесса при постоянном объеме. Теплота процесса равна изменению внутренней энергии системы и зависит только от конечного и начального состояния системы, т.е.

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q_v$$

В реальной жизни часто встречаются изобарные процессы, протекающие при постоянном давлении ($P = \text{const}$), например, химические реакции, идущие при атмосферном давлении. Изменение внутренней энергии системы в этом случае будет равно

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q_p$$

где Q_p - количество энергии (Дж/моль или кал/моль), выделенной или поглощенной системой в виде теплоты в ходе процесса при постоянном

давлении. Поскольку в ходе процессов, идущих при $P = \text{const}$ объем системы изменяется, то работа в таких процессах будет равна величине

$$W = -P (V_2 - V_1)$$

Отсюда:

$$U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1).$$

В результате тепловой эффект процесса, протекающего при $P = \text{const}$ будет равен $Q_p = U_2 - U_1 + P \cdot (V_2 - V_1)$

$$Q_p = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1).$$

Величина $(U + P \cdot V)$ обозначается буквой H и называется *энтальпией*. Энтальпия, также как внутренняя энергия, является *функцией состояния*, т.е. изменение энтальпии ($\Delta H = H_2 - H_1$) при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 при постоянном давлении не зависит от пути перехода, а зависит только от величин энтальпии в конечном (2) и начальном (1) состояниях. Таким образом, тепловой эффект процесса, идущего при постоянном давлении будет равен:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Следует отметить, что физико-химический смысл функций “внутренняя энергия” и “энтальпия” одинаков. Термин “внутренняя энергия” используется для энергетической характеристики процессов, идущих при $V = \text{const}$, а “энтальпия” – для процессов, идущих при $P = \text{const}$. При этом для конденсированных систем $\Delta H = \Delta U$, для газов $\Delta H \neq \Delta U$.

Первое начало термодинамики дает только энергетическую оценку процессов, протекающих при постоянном объеме или постоянном давлении, но не дает никаких указаний о направлении процесса и предела, до которого изучаемый процесс может идти *самопроизвольно*. На эти вопросы отвечает второе начало термодинамики посредством новой термодинамической функции, которая называется *энтропия* и обозначается буквой S .

Наблюдения и опыт показывают, что процессы, происходящие в природе, идут в определенном направлении. Жидкость течет от высокого уровня к низкому, вещество диффундирует из области большей концентрации к меньшей, теплота переходит от тела с более высокой температурой к телу с менее высокой и т.д. Все эти процессы происходят самопроизвольно. Второе начало термодинамики гласит:

Каждая материальная система сама по себе стремится к состоянию термодинамического равновесия.

Таким образом, второй закон термодинамики ограничивает превращение энергии в материальной системе. Клаузиус, подобно Ломоносову, так формулирует второе начало термодинамики: *теплота не может сама собой перейти от тела менее нагретому к телу более нагретому.*

В современной трактовке второе начало термодинамики звучит таким образом:

Энергия самопроизвольно перемещается от системы с более высоким потенциалом к системе с более низким потенциалом энергии того же вида, до тех пор, пока не наступит термодинамическое равновесие.

Изменение энтропии равно тепловому эффекту процесса, деленному на абсолютную температуру, при которой он происходит, и измеряется в

$\frac{\text{Дж}}{\text{моль K}}$ или $\frac{\text{кал}}{\text{моль K}}$. Для обратимых изотермических превращений изменение энтропии равно

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{обр}}}{T},$$

где $Q_{\text{обр}}$ – часть общего количества энергии, выделенной системой в виде тепла. Таким образом, если $\Delta S = 0$, то процесс обратимый. Данное уравнение является математическим выражением второго начала термодинамики для обратимых процессов, происходящих в изолированной системе.

Для необратимых химических процессов, протекающих в изолированной системе, второе начало термодинамики имеет следующий вид:

$$\Delta S > \frac{Q_{необр}}{T}$$

Таким образом, если в изолированной системе протекает самопроизвольный (необратимый) процесс, то $\Delta S > 0$.

Процессы, для которых

$$\Delta S < \frac{Q_{необр}}{T}$$

самопроизвольно осуществляться в изолированной системе при постоянной температуре не будут. Энтропия как критерий направленности самопроизвольных (необратимых) процессов может быть использована только для характеристики процессов в изолированных системах.

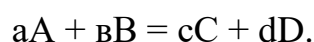
Физический смысл энтропии сводится к характеристике меры хаоса (беспорядка) в системе. Чем больше изменение энтропии в системе, тем меньше полезной работы может совершить данная система.

Изолированная система является идеальным случаем, т.е. такая система не взаимодействует с окружающей средой ни путем обмена энергией, ни путем обмена веществом. Реальные термодинамические системы являются либо закрытыми (могут обмениваться с окружающей средой энергией), либо открытыми (могут обмениваться с окружающей средой и энергией, и веществом). Для указания на направленность самопроизвольного процесса в таких системах используется другая термодинамическая функция - *свободная энергия Гиббса (G)*.

Термодинамическая функция $G = H - T \cdot S$ называется свободной энергией Гиббса, или изобарно-изотермическим потенциалом, или полезной работой. Используется для характеристики системы с точки зрения совершения полезной работы, а также для указания на направленность

самопроизвольных процессов, идущих при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$. В случае самопроизвольных (необратимых) процессов $\Delta G < 0$, Если в результате процесса ΔG увеличивается ($\Delta G > 0$), то такой процесс идет самопроизвольно в обратном направлении. В обратимых процессах в момент достижения равновесия $\Delta G = 0$.

Термохимия - это раздел термодинамики, в котором изучаются химические реакции с точки зрения их тепловых эффектов. Рассмотрим закрытую термодинамическую систему, в которой происходит химическая реакция



В начальном состоянии такая система имеет запас внутренней энергии U_1 , (а) молей реагента А и (в) молей реагента В. В конечном состоянии, т.е. после прохождения реакции, система будет иметь запас внутренней энергии U_2 , (с) молей продукта С и (d) молей продукте D. *Тепловым эффектом реакции будет называться количество энергии, которая выделяется либо поглощается в форме тепла при взаимодействии реагентов А и В с образованием продуктов С и D с учетом стехиометрических коэффициентов реакции.* В зависимости от условий, в которых будет протекать химическая реакция (либо $V = \text{const}$, либо $P = \text{const}$), тепловым эффектом реакции будет либо $Q_v = \Delta U$, либо $Q_p = \Delta H$.

Чтобы сравнить между собой тепловые эффекты разных реакций, необходимо указать точные условия, при которых они протекают. В термодинамике и термохимии за стандартные условия приняты $P = 1 \text{ атм}$ и $T = 298^\circ\text{K}$, при этом вещество в этих условиях должно находиться в наиболее устойчивом агрегатном состоянии. Для реакций, проходящих в стандартных условиях, изменение энтальпии обозначается символом $\Delta H_{298\text{K}}^0$.

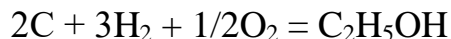
Для реакций, протекающих в газовой фазе, было установлено соотношение между Q_p и Q_v :

$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot RT.$$

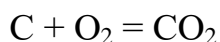
Это соотношение устанавливает связь между теплотой реакции при постоянном давлении (Q_p или ΔH) и теплотой реакции при постоянном объеме (Q_v или ΔU), является *следствием из закона Джоуля*. В данном уравнении Δn - разность между числом молей образовавшихся газообразных продуктов и числом молей газообразных реагентов, т.е. $\Delta n = n_{\text{газовых продуктов}} - n_{\text{газовых реагентов}}$. Для реакций в конденсированных фазах (твердых и жидких), объем которых в ходе реакции практически не изменяется, т.е. $\Delta n = 0$, ΔH практически не отличается от ΔU . В этих случаях справедливы равенства

$$Q_p = Q_v \quad \text{и} \quad \Delta H = \Delta U$$

Реакции, в результате которых вещество получается из элементов, называются *реакциями образования*. Изменение энтальпии в ходе таких реакций называется *энтальпией образования* данного соединения. Не все реакции образования можно реализовать практически. Например, реакция



теоретически является реакцией образования, но практически самопроизвольно не идет. Реакция



тоже является реакцией образования, но в отличие от первой, она достаточно легко может быть проведена практически.

Стандартной энтальпией образования химического соединения называется изменение энтальпии в ходе реакции образования 1 моль данного соединения из элементов в стандартных условиях и обозначается символом ΔH_f^0 .

В ходе реакций образования тепловой эффект представляет собой именно стандартную энтальпию образования соединений, потому что стандартная энтальпия образования самих элементов принята равной нулю ($\Delta H_f^0(\text{элементов}) = 0$).

Знание стандартных энтальпий образования позволяет рассчитать тепловой эффект любой химической реакции ($Q_p = \Delta H$) не прибегая к экспериментальным измерениям. Из элементов можно: 1) получить непосредственно продукты. Соответствующее изменение энтальпии этой реакции будет равно ΔH_f^0 (продуктов). Из элементов можно: 2) получить реагенты. Эта реакция сопровождается изменением энтальпии ΔH_f^0 (реагентов). И, наконец, 3) из реагентов можно получить продукты. Изменение энтальпии в ходе этой реакции будет равно ΔH . Если эти три процесса проходили в стандартных условиях, то термодинамический баланс этих реакций будет равен:

$$\Delta H^0_{298K} = \sum \Delta H_f^0_{298K} (\text{продукты}) - \sum \Delta H_f^0_{298K} (\text{реагенты})$$

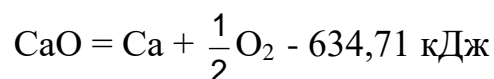
Таким образом, стандартная энтальпия химической реакции равна разности сумм стандартных энтальпий образования всех продуктов и всех реагентов. Так записывается математически закон Гесса.

Если из данных исходных реагентов можно различными путями получить одни и те же конечные продукты, то, независимо от путей получения продуктов, т.е. от вида и количества промежуточных реакций, суммарный тепловой эффект для всех путей будет одним и тем же. Иначе говоря, *тепловой эффект химической реакции не зависит от пути перехода "реагенты - продукты", т.е. от промежуточных реакций, а зависит только от вида и состояния продуктов и реагентов.* Это положение было постулировано русским ученым Г.И. Гессом в 1840 году и известно как *закон Гесса*, являющийся основным законом термохимии.

Следствия из закона Гесса:

1. Закон Лавуазье-Лапласа. *Тепловой эффект реакции разложения точно равен и противоположен по знаку тепловому эффекту реакции соединения.*

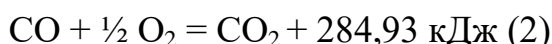
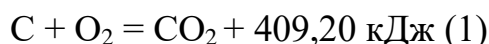
Пример:



$$Q_{\text{разл}} + (-Q_{\text{соед}}) = 0.$$

2. Если совершаются две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным, то разница между тепловыми эффектами представляет тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое.

Пример:



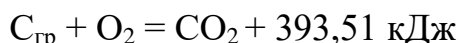
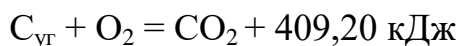
Вычитая из (1) уравнение (2), можно вычислит тепловой эффект реакции сжигания углерода до окиси углерода:



Таким образом, можно определять тепловые эффекты таких реакций, которые или нереализуемы, или не могут быть проведены чисто и до конца.

3. Если совершаются две реакции, приводящие из одинаковых начальных состояний к различным конечным, то разница между тепловыми эффектами представляет тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое.

Пример:



Таким образом, можно рассчитать тепловой эффект перехода от угля к графиту, который будет равен $409,00 - 393,51 = 15,69 \text{ кДж/моль}$.

Биологическое значение.

Живые организмы не являются исключением из законов природы. Любой организм, растительный и животный, находится в постоянном обмене

энергии и веществ с окружающей средой. Он поглощает разнообразные вещества в виде пищи, ассимилирует и трансформирует их в составные части своего тела, разрушает их в процессе диссимиляции и удаляет их в качестве отработанных продуктов во внешнюю среду. Многочисленными экспериментами была установлена подчиненность этих процессов закону сохранения материи и энергии.

Приведем для иллюстрации опыты Биддера и Шмидта над взрослой кошкой, находящейся в состоянии пищевого равновесия (цифры даны в г/1кг веса животного в сутки):

Таблица 13

поступления	общий вес	H ₂ O	C	H	N	O	S	соли
мясо	44.118	32.957	6.109	0.851	1.390	2.184	0.086	0.441
вода	27.207	27.207	-	-	-	-	-	-
кислород	18.632	-	-	-	-	18.632	-	-
ИТОГО	89.957	60.164	6.209	0.851	1.390	20.816	0.086	0.441
выделения								
моча	53.350	49.817	0.592	0.197	1.380	0.858	0.042	0.409
кал	0.910	0.718	0.075	0.010	0.002	0.031	0.044	0.032
H ₂ CO ₃	20.322	-	5.542	-	-	14.870	-	-
вода (через легкие и кожу)	15.355	9.569	-	0.644	-	5.152	-	-
потери азота	0.008	-	-	-	0.008	-	-	-
ИТОГО	89.957	60.164	6.209	0.851	1.390	20.816	0.086	0.441

Сравнение потребляемых и выделяемых веществ свидетельствует о глубоких превращениях пищи в организме. Эти превращения связаны с производством энергии, возникающей в процессе распада пищевых веществ и необходимой организму для производства работы (мышечное сокращение), для синтеза и ассимиляции, для выработки тепла.

Живые организмы также подчинены законам термохимии, в частности закону Гесса. Этот закон имеет огромное значение для физиологии и биохимии. Действительно, окисление пищевых продуктов в организме происходит через серию сложных реакций, однако, количество теплоты, выделяемое при этом, сравнимо с количеством теплоты, которое можно получить при непосредственном сжигании этих веществ в колориметрической бомбе (прибор для определения теплоты сгорания).

Закон Гесса дает основание использовать теплоты сгорания пищевых веществ для суждения об энергии окисления в организме. Экспериментальными исследованиями многих ученых были определены теплоты сгорания пищевых веществ в колориметрической бомбе и они оказались тождественны с калорийной ценностью при окислении в организме:

Таблица 14

вещество	теплота сгорания в организме (ккал)	теплота сгорания в калориметре (ккал)
углеводы	4,1	4,1
жиры	9,3	9,3
белки	4,1	5,7

Белки в организме окисляются не полностью. В качестве продукта неполного окисления белков выделяется мочевины, чем и обуславливается расхождение теплоты сгорания в организме и калориметре.

Таким образом, приведенные данные неопровержимо свидетельствуют о том, что энергетические процессы в организме подчиняются закону сохранения энергии, как и любые химические реакции вне организма, идут по законам термохимии.

Вопросы для самоконтроля:

1. Что изучает термодинамика?
2. Что такое тепловой эффект химической реакции?
3. В каких единицах измеряются тепловые эффекты?

4. Как формулируется первое начало термодинамики? Его математическая запись.
5. Что представляет собой энтальпия и её физический смысл?
6. Тепловые эффекты при постоянном объеме и постоянном давлении?
7. Как формулируется второе начало термодинамики? Его математическая запись.
8. Изобарно-изотермический потенциал. Свободная энергия Гиббса и Гельмгольца.
9. Что изучает термохимия?
10. Закон Гесса, его математическая запись и следствия.

Экспериментальная часть:

При выполнении работы необходимо обращать внимание на знаки «+» или «-», которые характеризуют тепловые эффекты реакций. В термодинамике приняты следующие правила при обозначении обмена энергией между системой и внешней средой. В какой бы форме не происходил обмен энергией количество энергии, полученное системой, обозначается знаком «+». Количество энергии, отданное системой во внешнюю среду – знаком «-». В термохимии наоборот. Таким образом, в термодинамике и термохимии пользуются обратной системой знаков. Если система отдает энергию во внешнюю среду, в термохимии это обозначается плюсом (*экзоэффект*), а в термодинамике минусом. Если система приобретает энергию из внешней среды, в термохимии будет знак минус (*эндоэффект*), а в термодинамике знак плюс.

Приборы, при помощи которых определяют тепловые эффекты химических реакций, называются калориметрами. В этой работе для экспериментального определения теплового эффекта химической реакции используется калориметр с воздушной изотермической оболочкой. Подобные приборы обеспечивают точность определения тепловых эффектов до $\pm 2\%$ при изменении температуры системы на $0,5^\circ$ и больше. Поскольку в

калориметрах такой конструкции реакция происходит при постоянном (атмосферном) давлении, то измеряемый тепловой эффект будет представлять собой Q_p . Калориметр состоит из толстостенного сосуда А емкостью 2 - 3 литра, в который на корковых пробках устанавливается стеклянный или пластмассовый стакан Б емкостью 500 -600 мл. Сосуд А закрывается стеклянной или пластмассовой крышкой с тремя отверстиями: для мешалки М, для термометра Т и для воронки В, через которую вносится реагент (рис. 4).

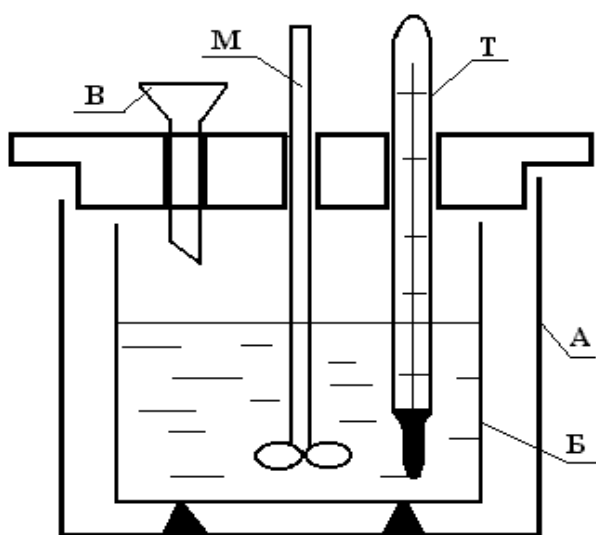


Рис.4. Калориметр.

А – внешний сосуд, Б – внутренний сосуд, в который заливается реагент, Т – термометр, М – мешалка, В – воронка, через которую всыпается второй реагент.

Задание 1. Определение постоянной калориметра

Теплота химической реакции, принимаемая или отдаваемая водяным калориметром, будет изменять температуру воды, находящейся в стакане Б, и температуру других частей прибора, находящихся в воде. В этом случае количество теплоты будет равно

$$Q = (M_1C_1 + M_2C_2) \cdot \Delta t$$

где M_1 - масса воды, C_1 - теплоемкость воды, M_2 и C_2 - усредненные значения масс и теплоемкости для стекла стакана, мешалки и других частей калориметра.

При наполнении стакана Б и неизменности частей, погружаемых в воду, $M_1C_1 + M_2C_2 = \text{const} = Z$ - постоянной калориметра. Таким образом,

$$Q = Z \cdot \Delta t$$

из чего следует, что при $\Delta t = 1^\circ$, $Q = Z$, иначе говоря, *постоянная калориметра* - это количество теплоты, необходимое для изменения температуры всех частей калориметра на 1° . Следовательно, до проведения эксперимента по определению теплового эффекта химической реакции Q_p следует прокалибровать прибор (калориметр), т.е. определить постоянную калориметра Z . Этого можно достичь, вводя или отнимая известное количество теплоты (Q_p) в данном калориметре с одновременным точным измерением изменения температуры. Тогда постоянную калориметра можно определить по формуле

$$Z = \frac{Q_p}{\Delta t}$$

Существует большое число способов определения постоянной калориметра. В нашей работе постоянная Z устанавливается по теплоте растворения KCl.

В стакан Б калориметра наливают 400 мл дистиллированной воды. Опускают крышку калориметра так, чтобы она плотно соприкасалась с верхней частью сосуда А (рис.4). Нижняя часть термометра и мешалки при этом должны находиться на расстоянии 1-2 см от дна стакана В. Включают мотор для вращения мешалки и снимают температуру с точностью до $0,01^\circ$, пользуясь при этом лупой. Начинается предварительный период эксперимента, в течение которого записывают показания термометра через каждую минуту. Предварительный период длится 10 минут, время фиксируется по секундомеру.

На 11-ой минуте в отверстие крышки калориметра вставляется воронка, через которую в воду всыпается 7,2 г KCl. В процессе растворения KCl температура начинает резко изменяться. Начинается главный период эксперимента, в течение которого температура фиксируется через каждые полминуты.

После того как температура, достигнув минимума, начнет равномерно повышаться, начинается заключительный период эксперимента, который длится 10 минут. В заключительном периоде температура фиксируется через каждую минуту,

Полученные данные наносят на миллиметровую бумагу, откладывая по оси абсцисс время в минутах, а по оси ординат – температуру. Через точки предварительного и заключительного периодов проводят прямые линии. Из середины главного периода (точка С, рис.5) проводят перпендикуляр до пересечения с продолжением прямых предварительного и заключительного периодов (точки М и N рис. 5). Из точек пересечения опускают перпендикуляры на ось ординат. Отсекаемый отрезок на оси ординат ($t_1 - t_2$) равен Δt .

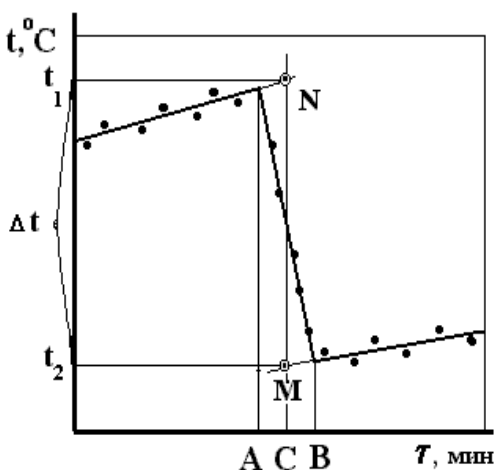


Рис. 5. Графическое определение Δt для вычисления постоянной калориметра.

Тепловой Q_p , как ранее было сказано, вычисляется на 1 моль прореагировавшего вещества, но в данном случае в калориметре находилось g г вещества, а потому

$$Z = \frac{Q_p g_{KCl}}{\Delta t M_{KCl}},$$

где g - навеска KCl, M – молекулярная масса для KCl, Q_p в случае растворения KCl в воде равно 4440 кал/моль.

Задание 2. Определение теплового эффекта реакции окисления металлического цинка и восстановления ионов меди в водном растворе

Тепловые эффекты реакций измеряются так же, как постоянная калориметра. Тепловой эффект вычисляется по уравнению

$$Q_p = \frac{Z M_x \Delta t}{g_x}$$

Исследуемая реакция является окислительно-восстановительной, и механизм её заключается в переносе электронов от металлического цинка к ионам меди согласно уравнению



Измеряемый тепловой эффект будет равен $Q_p = \Delta H$. Данный процесс необратим, т.к. цинк, переходя в раствор, не восстанавливается, и реакция идет до полного исчезновения ионов меди в растворе с эквивалентной заменой их на ионы цинка.

400 мл 0,05 М раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ наливают в стакан Б калориметра. Закрывают сосуд А так, чтобы нижние концы термометра и мешалки не доставали дна стакана Б на 1 - 2 см. Включают мотор мешалки и измеряют температуру, точно следуя тем записям, которые проводились при измерении водяного числа (постоянной калориметра). На 11-й минуте через воронку в стакан В высыплют 3 г цинковой пыли.

По полученным данным строят график изменения температуры и находят Δt (рис.6).

Тепловой эффект реакции рассчитывают по уравнению

$$Q_p = \frac{Z M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \Delta t}{g_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}},$$

где $g_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$ — количество кристаллогидрата, содержащегося в 400 мл 0,05 М раствора.

Тепловой эффект химической реакции является следствием изменения внутренней энергии реагирующих веществ и без воздействия внешних сил на

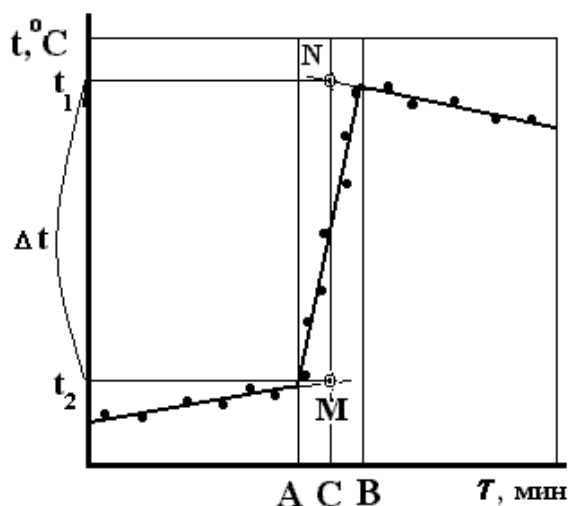


Рис. 6. Графическое определение Δt для вычисления теплового эффекта реакции.

условия протекания реакции она полностью превращается в теплоту. Если эта реакция осуществляется в гальваническом элементе, то часть внутренней энергии будет превращаться в полезную работу. Эта работа будет максимальной, когда химический или физический процесс протекает изотермически и обратимо. Именно этим условиям соответствуют процессы, протекающие в гальванических элементах. Реакция окисления Zn и восстановления Cu^{2+} наблюдается в элементе Даниэля - Якоби:



Максимальная работа по перенесению заряда равна ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$)

$$W = n \cdot F \cdot E,$$

где n – число переносимых электронов, F – число Фарадея (96500 Кл), E – электродвижущая сила ($1,10 \text{ В}$). Максимальная работа равна, но противоположна по знаку изменению свободной энергии ΔG . Следовательно, ΔG процесса можно рассчитать по уравнению

$$W = - \Delta G$$

Свободная энергия является частью энтальпии и связана с ней соотношением $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, где $T \cdot \Delta S$ – связанная энергия. Зная ΔH и ΔG , можно рассчитать энтропию окисления цинка и восстановления ионов меди по уравнению

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T},$$

где T – температура, при которой проводился эксперимент (температура окончания реакции окисления Zn с точностью до 1^0). При расчете ΔS следует свободную энергию (ΔG) и тепловой эффект реакции (ΔH) привести в единую систему измерения величин, т.е. тепловой эффект, рассчитанный в калориях перевести в джоули (1 калория = 4,18 Дж).

Таблица 15

Определение Z

Масса KCl 7,2 г

Периоды, мин					
Предварительный		Главный		Заключительный	
Время, мин	Температура, град	Время, мин	Температура, град	Время, мин	Температура, град
0		10,5		16	
1		11		17	
2		11,5		18	
3		12		19	
4		12,5		20	
5		13		21	
6		13,5		22	
7		14		23	
8		14,5		24	
9		15		25	
10				26	

Таблица 16

Определение теплового эффекта реакции

Периоды, мин					
Предварительный		Главный		Заключительный	
Время, мин	Температура, град	Время, мин	Температура, град	Время, мин	Температура, град
0		10,5		16	
1		11		17	
2		11,5		18	
3		12		19	
4		12,5		20	
5		13		21	
6		13,5		22	
7		14		23	
8		14,5		24	
9		15		25	
10				26	

Таблица 17

Результаты вычислений

Опыт	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	Z	$Q_p,$ ккал/моль	$\Delta G,$ кДж/моль	$\Delta S,$ Дж/моль К
Определение Z				—	—
Определение Q_p		—			

ПолшицЁ 5.ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ.

1. Адсорбция

Процесс *самопроизвольного* концентрирования газов или растворенных веществ на поверхности раздела фаз называют *адсорбцией*. В зависимости от природы контактирующих фаз различают адсорбцию на границах: газ - твердое тело, газ – жидкость, жидкость - твердое тело и жидкость - жидкость.

Еще в 1785 г русский ученый Т.Е. Ловиц открыл способность угля поглощать растворенное вещество. С тех пор изучению явлений адсорбции было посвящено много работ, среди которых первостепенное значение имеют работы русских ученых: академика Н.Д.Зелинского, предложившего уголь в качестве универсального средства защиты от газообразных отравляющих веществ; М.С.Цвета, разработавшего хроматографический метод разделения веществ по их адсорбционной способности; академика К.К. Гедройца, создавшего учение о поглотительной способности почв; академика М.М. Думанского, разработавшего методику получения активных адсорбентов. Очень много для разработки теории и практики адсорбции сделали зарубежные ученые Гиббс, Ленгмюр, Фрейндлих, Поляни, Бранауэр и др.

Адсорбция является следствием снижения ненасыщенности молекулярных, атомных или ионных сил на поверхности раздела фаз и обусловлена накоплением вещества, снижающего свободную поверхностную энергию. *Адсорбция – процесс самопроизвольный*, т.к. в результате процесса адсорбции происходит уменьшение свободной поверхностной энергии, а по второму закону термодинамики такие процессы являются самопроизвольными.

Вещества, которые адсорбируются, называют *адсорбатами* (иногда - адсорбтивами), а вещества, которые адсорбируют на своей поверхности - *адсорбентами*.

В зависимости от характера сил, действующих между частицами

(молекулы, атомы, ионы) адсорбата и адсорбента, различают *физическую* или ван-дер-ваальсову адсорбцию и *химическую* или хемосорбцию.

Природу адсорбции можно установить, исследовав её кинетику и энергетику. Действительно, физическая адсорбция происходит под влиянием относительно слабых межмолекулярных сил сцепления (сил Ван-дер-Ваальса) и по своей природе аналогична процессам конденсации паров адсорбата, теплота её близка к теплотам конденсации и составляет 10 - 50 кДж/моль. Поэтому при увеличении температуры физическая адсорбция уменьшается.

Хемосорбция связана с перекрыванием электронных орбиталей частиц адсорбата и адсорбента, т.е. вызывается их химическим взаимодействием, не приводящим, однако, к образованию объемной фазы. Теплота хемосорбции соизмерима с теплотами химических реакций и составляет обычно 60 - 600 кДж/моль. Химическая адсорбция с увеличением температуры увеличивается.

Адсорбция представляет собой обратимый процесс. Процесс, обратный адсорбции, называется десорбцией.

Различают *молекулярную и ионную* хемосорбцию в зависимости от того, что адсорбируется – молекулы или ионы вещества. В свою очередь, ионная адсорбция делится на обменную и адсорбцию потенциалопределяющих ионов.

Обменная адсорбция. Обменная адсорбция протекает на границе твердое тело / раствор электролита и состоит в том, что адсорбент и раствор обмениваются между собой катионами или анионами в эквивалентных количествах, благодаря чему принцип электронейтральности раствора электролита и адсорбента остается ненарушенным.

Основными факторами обменной адсорбции, определяющими её специфичность, являются: наличие двойного электрического слоя на поверхности твердого адсорбента, валентность, величина радиуса и степень

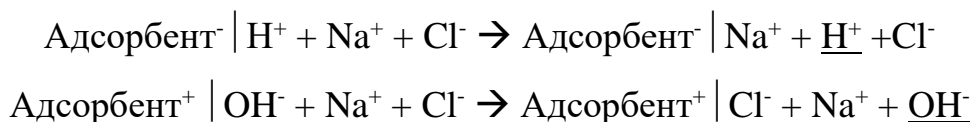
гидратации ионов раствора электролита.

Обменная адсорбция протекает несколько медленнее, чем обычная.

Для уяснения процесса обменной адсорбции можно рассмотреть процесс образования двойного электрического слоя при взаимодействии частицы хлористого серебра с раствором хлорида калия. Ионы хлора, сталкиваясь с частицами $[\text{AgCl}]_n$ будут соединяться с ионами серебра, образуя прочно удерживаемый слой Cl^- -ионов, тем самым заряжая поверхность частицы. Такие ионы получили название потенциалопределяющих, а т.к. присоединившиеся Cl^- -ионы увеличивают свою концентрацию, т.е. адсорбируются на поверхности, то такой вид адсорбции называется адсорбцией *потенциалопределяющих ионов*.

Адсорбированные Cl^- -ионы заряжают частицу отрицательно, и под действием электростатических сил притяжения будет увеличиваться количество K^+ -ионов, прилегающих к поверхности частицы. Другими словами, будет происходить адсорбция противоионов под действием электростатических сил. Так как K^+ -ионы могут быть заменены другими ионами такого же знака, взаимодействующими с частицей лишь электростатически, такие ионы называются обменными, адсорбция их - *обменной*.

Таким образом, обменная адсорбция происходит в процессе обмена ионов двойного электрического слоя адсорбента и ионов раствора. Схематически это можно представить следующими уравнениями:



Из приведенной схемы видно, что в ходе адсорбции ионов может изменяться pH среды (в раствор переходят H^+ или OH^- ионы), раствор приобретает кислую или щелочную реакцию, такой вид адсорбции называется гидролитический.

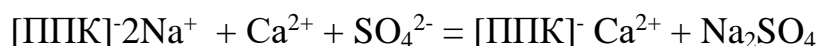
Так как обменная адсорбция является химической, то обмен ионов

происходит в строго эквивалентных соотношениях.

Обменные ионы на твердой поверхности обладают определенной величиной и знаком заряда, поэтому, чтобы не нарушался двойной электрический слой (ДЭС), обменными ионами из раствора, могут быть только ионы одного и того же знака. При этом не должна изменяться и величина заряда поверхности. Таким образом, обменная адсорбция может быть только анионообменной или катионообменной.

Явления обменной адсорбции играют важную роль в процессах, происходящих в почвах. Обменным комплексом почв является почвенный поглощающий комплекс (ППК), состоящий из коллоидных частиц, заряженных отрицательно. Обменными ионами почвы являются катионы. Важнейшие свойства почвы: водопроницаемость, влагоемкость, набухаемость, структура, рН почвенного раствора и др. – определяются составом адсорбированных ионов. Например, почвы, содержащие в составе обменных катионов значительное количество ионов натрия, приобретают особые, так называемые, “солонцовые свойства”. Они отличаются высокой дисперсностью, плотным сложением, высокой щелочностью, повышенной набухаемостью и вязкостью, малой водопроницаемостью. Эти почвы трудно обрабатываются и, несмотря на большой запас питательных веществ, мало плодородны. Если же в состав обменных катионов почвы входят преимущественно ионы кальция, то такие почвы обладают хорошей структурой, малой распыленностью, хорошей водо- и воздухопроницаемостью. Эти почвы относятся к наиболее плодородным. Примером почв с большим содержанием обменного кальция и прекрасными физико-химическими свойствами являются черноземные почвы.

Ионообменные процессы в почвах можно представить следующей схемой:



Б.П. Никольский и Е.Н. Гапон предложили уравнение, описывающее

обменную адсорбцию:

$$\frac{g_1^{\frac{1}{z_1}}}{g_2^{\frac{1}{z_2}}} = K \frac{a_1^{\frac{1}{z_1}}}{a_2^{\frac{1}{z_2}}}$$

Здесь g_1 и g_2 – количество г-моль (г-экв) адсорбированных и десорбированных ионов единицей массы адсорбента, a_1 и a_2 – активности обменивающихся ионов в растворе при равновесии; z_1 и z_2 – заряд ионов, K – константа данного адсорбционного процесса.

Явление адсорбции находит широкое применение в промышленности и сельском хозяйстве. Так, на активированном угле производят адсорбционную очистку (рафинирование) сиропа сахарозы. Именно силы адсорбции удерживают ионы минеральных удобрений (K^+ , PO_4^{3-} и т.п.) и молекулы (мочевины) в почве. Адсорбция мочевины физическая, молекулы её слабо удерживаются почвой. Поэтому мочевины, чтобы её не вынесло весенним паводком, вносят обычно весной. Калийные удобрения можно вносить в почву и осенью, так как адсорбция ионов K^+ вызывается химическими силами (ионные связи) и она прочная.

В общем случае адсорбция является функцией давления P (для газов) или концентрации C (для жидких растворов) и температуры, т.е. изображается плоскостью в координатах $\Gamma = f(C, T)$. Обычно один из параметров поддерживают постоянным и адсорбцию графически изображают в виде кривых.

Количественная зависимость, устанавливаемая между адсорбентом и адсорбтивом при постоянной температуре в виде уравнения или кривой, называется *изотермой адсорбции*.

Существует несколько типов изотерм адсорбции - простейшими уравнениями для описания адсорбции являются уравнение *Фрейндлиха* и уравнение *Ленгмюра*.

Изотерма адсорбции по Фрейндлиху. Адсорбция растворенного вещества на твердой поверхности подчиняется определенной закономерности, согласно которой концентрация адсорбированного вещества возрастает не пропорционально его концентрации в растворе, а значительно медленнее, и пропорциональна корню n -ой степени из концентрации раствора. Эта зависимость при постоянной температуре может быть представлена следующим уравнением:

$$X/m = K C^{1/n}$$

где X – количество (моль) вещества, адсорбированного m г адсорбента: C – равновесная концентрация; K и $1/n$ – эмпирические константы, характерные для данных адсорбента и адсорбата, значение $1/n$ колеблется между 0,1 – 0,7. Данное уравнение известно под названием *изотермы адсорбции* и имеет вид *параболы*.

Для графического построения изотермы адсорбции по Фрейндлиху на оси абсцисс откладывается равновесная концентрация в ммоль/л, а на оси ординат – величина адсорбции на единицу поверхности X/m в ммоль/грамм. На рисунке 7 показано графическое изображение уравнения Фрейндлиха.

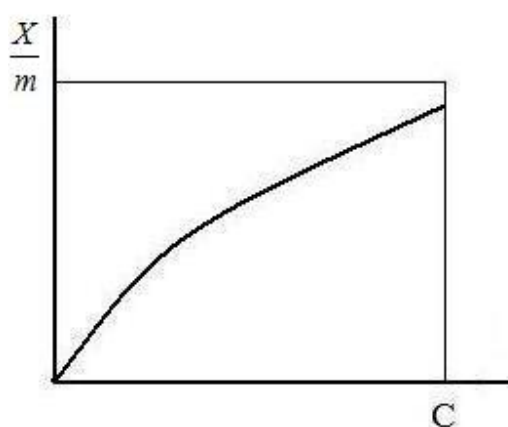


Рис. 7. Изотерма адсорбции по Фрейндлиху

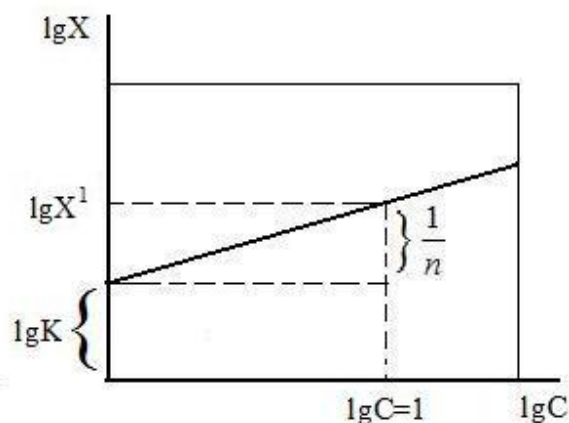


Рис.8. Графическое определение постоянных адсорбции уравнения Фрейндлиха

Логарифмируя данное уравнение, можно найти значения постоянных K и $1/n$:

$$\lg X/m = \lg K + 1/n \lg C$$

Если на абсциссе отложить величину $\lg C$, а на ординате – величину $\lg X/m$, то мы получаем прямую, отсекающую на оси ординат отрезок, равный $\lg K$, а тангенс угла наклона этой прямой к абсциссе дает значение $1/n$.

Графически значение $1/n$ находят следующим образом: из точки $\lg C = 1$ восстанавливают перпендикуляр к прямой. Из точки пересечения опускают перпендикуляр на ось ординат – точка $\lg X^1$

$1/n$ будет равна разности $(\lg X^1 - \lg K)$, где $\lg X^1$ – ординаты точки, абсцисса которой $\lg C_1 = 1$ (рис. 8). Уравнение Фрейндлиха находит широкое применение, но имеет и ряд недостатков, т.к. применимо только в области средних концентраций.

Изотерма адсорбции по Ленгмюру. В 1917 году Ленгмюр предложил более удобное уравнение адсорбции, которое выведено им на основании молекулярно-кинетической теории газов.

Изотерма адсорбции по Ленгмюру является уравнением гиперболы и может быть представлена в виде:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \times \frac{K}{K + C}$$

где Γ – величина адсорбции на единицу поверхности; Γ_{∞} – предельное количество вещества, адсорбированного единицей поверхности при полном насыщении поверхности; C – равновесная концентрация. В уравнении Ленгмюра также имеются две константы – Γ_{∞} и K . Графическое изображение изотермы адсорбции Ленгмюра представлено на рисунке 9.

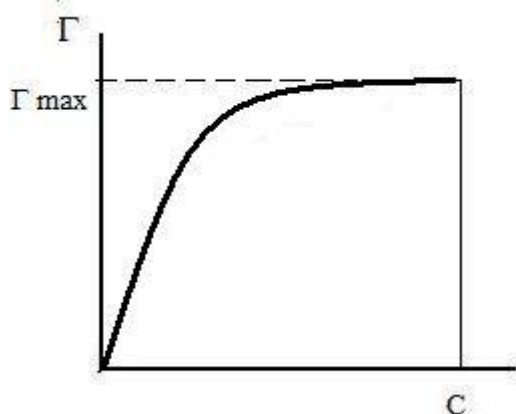


Рис. 9. Изотерма адсорбции по Ленгмюру

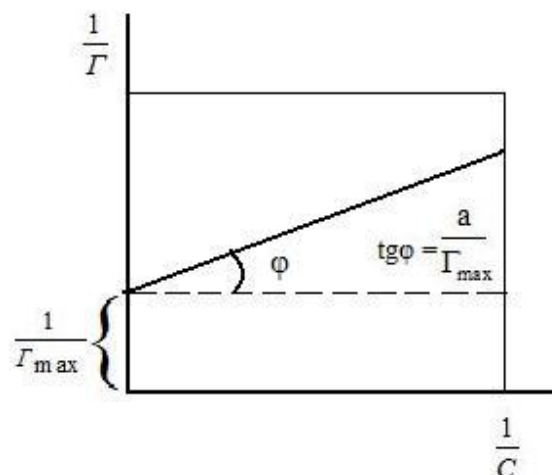


Рис.10. Графическое определение постоянных адсорбции уравнения Ленгмюра

Вывод уравнения Ленгмюра основан на предположении о мономолекулярном слое адсорбированного вещества. Молекулы адсорбата поглощаются лишь на отдельных точках поверхности адсорбента. Эти точки – *активные центры* – обладают остаточными валентностями и способны связывать только одну молекулу адсорбата. Заполнение всех активных центров соответствует насыщению поверхности. Таким образом, насыщенный адсорбционный слой мономолекулярен, т.е. только один слой молекул связан силами молекулярного сцепления с поверхностью. На твердой поверхности при постоянной температуре устанавливается подвижное равновесие между молекулами, адсорбирующимися на поверхности, и молекулами, отрывающимися от поверхности. Концентрация адсорбата на момент установления динамического адсорбционного равновесия называется *равновесной*. Следовательно, активные центры удерживают адсорбированные молекулы только в течение определенного *промежутка времени*.

Вывод уравнения Ленгмюра основан на предположении о мономолекулярном слое адсорбированного вещества. Однако адсорбция может быть и многослойной, тогда уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра

становится неприменимой, более точными являются так называемые S-образные изотермы БЭТ (по фамилиям ученых Браунер, Эммет, Теллер), одна из которых представлена на рисунке 11. Изотерме адсорбции Ленгмюра соответствует только нижняя часть (ОА) кривой. S-образные изотермы и соответствующие им уравнения особенно часто используются для случаев адсорбции паров на твердых поверхностях.

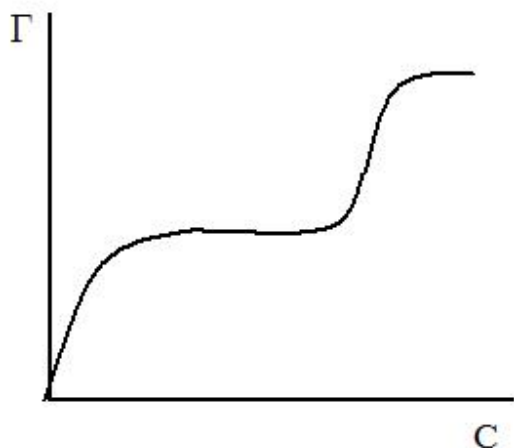


Рис.11. S-образная изотерма БЭТ

Практическое значение явлений адсорбции. Явления адсорбции находят широкое применение в промышленности, технике, биологии, медицине, ветеринарии. Так, например, с адсорбционными процессами мы встречаемся в химической и пищевой промышленности при сахароварении, очистке соков и вин, при ректификации спирта, в текстильной промышленности при крашении тканей.

Среди различных адсорбентов одно из первых мест занимает уголь. Древесный, костяной, кровавой и другие сорта углей получили широкое распространение как адсорбенты в самых различных областях.

Адсорбция широко используется в медицине с лечебными целями. Адсорбенты способны связывать многие ядовитые вещества, поэтому многие коллоиды применяют в качестве противоядий. Так, например, коллоидное железо употребляется при мышьяковом отравлении. Для этих же целей употребляются различные мелко растертые порошки, чаще всего животный и древесный уголь.

Явления адсорбции имеют большое биологическое значение. В организме имеется огромное количество поверхностей, на которых идут адсорбционные процессы. Это, во-первых, поверхности раздела между организмом и средой, затем поверхности стенок сосудов, разнообразнейшие мембраны, поверхности клеток, поверхности ядер, поверхности вакуолей и, наконец, поверхности коллоидных частиц протоплазмы. На всех этих поверхностях в процессе обмена веществ могут адсорбироваться различные вещества.

Если для высших организмов поверхность раздела между организмом и средой адсорбционной роли почти не играет, то для организмов, живущих в воде, особенно для низших организмов, эта поверхность имеет весьма существенное значение в процессах питания и проникновения пищевых веществ.

По исследованию Траубе поверхностно-активные вещества легко проникают в клетку, а пищевые вещества, как правило, поверхностно-активны. Поэтому, первым этапом усвоения, является адсорбция питательных веществ, после чего начинается процесс химического превращения.

Процессы обмена веществ в организме осуществляются посредством разнообразных специфических катализаторов-ферментов, являющихся коллоидами. Первые стадии действия фермента сводятся к адсорбции субстрата на поверхности ферментного комплекса, и только после этого фермент проявляет свое специфическое каталитическое действие. Явления адсорбции широко распространены в жидкостях и тканях организма. Такие важные жизненные процессы как, питание, дыхание, выделение и другие процессы жизнедеятельности организма сопровождаются многообразными явлениями адсорбции.

Таким образом, если учесть огромнейшие величины поверхностей раздела у высших организмов и адсорбционные возможности этих

поверхностей, то будет понятно все то значение, которое имеет адсорбция в процессах жизнедеятельности.

2. Поверхностное натяжение.

Молекулы, находящиеся на поверхности отличаются по силам молекулярного притяжения от молекул, находящихся внутри жидкости. Дело в том, что молекулы в объёме жидкости равномерно окружены такими же молекулами и поэтому их силовые поля скомпенсированы. Поверхностные же молекулы, взаимодействуют как с молекулами одной фазы (жидкость), так и с молекулами другой фазы (газ), в результате чего равнодействующая молекулярных сил в поверхностном слое не равна нулю и направлена внутрь той фазы, с которой взаимодействие больше.

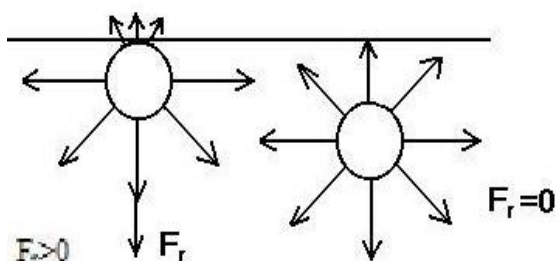


Рис. 12. Схема действия межмолекулярных сил внутри жидкости и на ее поверхности.

Особенно велика равнодействующая, если одной из фаз является газ (собственный пар): молекулы в газе чрезвычайно удалены друг от друга, интенсивность молекулярных сил со стороны газа очень мала.

Нескомпенсированность молекулярных сил приводит к тому, что поверхностные молекулы обладают большей свободной энергией, чем молекулы внутри фаз (рис.12). Следовательно, чтобы переместить молекулы из глубины фазы на поверхность, необходимо совершить работу против равнодействующей силы, т.е. образование новой поверхности раздела фаз требует совершения работы. Величина работы, отнесенная к единице поверхности 1см^2 и выраженная в эрг/см², получила название *поверхностного натяжения*:

$$-\delta A = \delta G = \sigma dS$$

где δA – затраченная работа, δG – приращивание свободной энергии при увеличении поверхности на dS ; σ – поверхностное натяжение, являющееся мерой нескомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном (межфазном) слое.

Единица поверхностного натяжения $[\sigma] = 1 \text{ Дж/м}^2 = 1 \text{ Н/м}$; в литературе можно встретить и внесистемную единицу $[\sigma] = 1 \text{ эрг/см}^2 = 1 \text{ дин/см}$.

Поверхностное натяжение определяется силами межмолекулярного взаимодействия жидкости: чем они интенсивнее, тем больше равнодействующая поверхностных сил и тем больше σ . Например, между атомами ртути действуют очень интенсивные металлические связи (разновидность химических сил) – нескомпенсированность сил в поверхностном слое велика и σ ртути при комнатной температуре превышает поверхностное натяжение всех известных жидкостей и равно $470 \times 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Напротив, между молекулами предельных углеводородов действуют очень слабые дисперсионные силы (составляющие сил Ван-дер-Ваальса) – σ таких жидкостей мала. Например, поверхностное натяжение гексана при 20°C равно $18,46 \times 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

Стремление системы к уменьшению свободной энергии, кроме сокращения поверхности раздела фаз реализуется снижением поверхностного натяжения вследствие процессов адсорбции, адгезии, смачивания и др.

Связь между адсорбцией веществ и поверхностным натяжением установил Гиббс:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC},$$

где R – универсальная газовая постоянная, C – концентрация адсорбата, T – абсолютная температура, $^\circ\text{K}$, $\frac{d\sigma}{dC}$ – поверхностная активность. Из этого

уравнения следует важный вывод. Измерения адсорбции на твердых адсорбентах обычно производят по убыли концентрации адсорбата в растворе (ΔC). Поверхность адсорбента, как правило, невелика и ΔC составляет лишь несколько процентов от самой концентрации. Поэтому для получения достоверных значений Γ необходимо измерять концентрации с очень большой точностью. В отличие от этого, измерения адсорбции на поверхности жидкость - газ крайне просты. Они сводятся к изучению зависимости поверхностного натяжения от концентрации адсорбата, графическому дифференцированию кривой $\sigma = f(C)$ и расчету Γ по уравнению Гиббса.

Работами Ленгмюра, Харкинса, Шишковского было установлено, что все вещества по их действию на поверхностное натяжение жидкостей можно разделить на два класса: поверхностно - активные и поверхностно - инактивные.

Поверхностно - инактивные вещества

К поверхностно - инактивным веществам (ПИАВ) относятся вещества, растворение которых в жидкости увеличивает её поверхностное натяжение (называть такие вещества поверхностно - неактивными не корректно, так как неактивные вещества не изменяли бы σ). Это соли, щелочи, минеральные кислоты, т.е. любые соединения, дающие в растворе только неорганические ионы. Их действие объясняется следующим образом: силы притяжения ионов

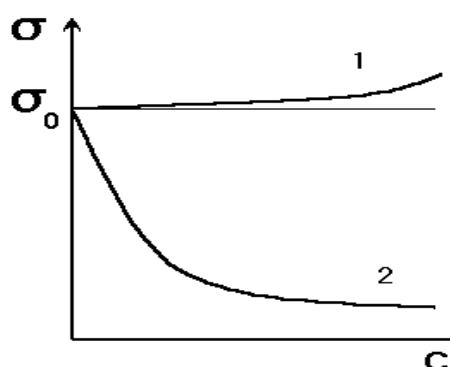


Рис.13(А). Действие ПИАВ (1) и ПАВ (2) на поверхностное натяжение их водных растворов

и диполей воды сильнее, чем диполей друг к другу, поэтому при растворении

ПИАВ в воде увеличиваются межмолекулярные взаимодействия в поверхностном слое, и, следовательно, увеличивается и σ .

Эффект действия ПИАВ обычно незначителен. Это видно из рисунка 13(А).

Так, поверхностное натяжение чистой воды при 20°C $72,8 \times 10^{-3}$ Дж/м², σ 0,1 м раствора NaOH равно $73,0 \times 10^{-3}$ Дж/м² и лишь у 10% раствора NaOH $\sigma = 77,5 \times 10^{-3}$ Дж/м².

Для таких веществ $(d\sigma/dC) > 0$ и, согласно уравнению Гиббса, $\Gamma < 0$. Адсорбция ПИАВ отрицательна, т.е. поверхностный слой обеднён ионами ПИАВ по сравнению с объёмом раствора. Это происходит потому, что ионы в водных растворах гидратированы. Ионы же, находящиеся вблизи поверхности раздела фаз со стороны газа гидратной "шубы" не имеют и под влиянием сильного ион-дипольного взаимодействия уходят вглубь раствора, гидратная оболочка при этом полностью восстанавливается.

Отрицательной адсорбцией ПИАВ объясняется и слабый их эффект повышения σ . Действительно, поверхностный слой обеднён ионами и небольшое их число у поверхности не может существенно повысить σ раствора. Лишь при $C > 8-10\%$ достигается концентрация ионов у поверхности достаточная для повышения σ на $3 - 5 \times 10^{-3}$ Дж/м².

К поверхностно-неактивным относят вещества, которые в широком интервале концентраций не изменяют σ . Молекулы таких веществ обычно содержат несколько полярных групп, равномерно распределённых вдоль молекулы. Примером может служить сахароза.

Поверхностно-активные вещества

Вещества, растворение которых приводит к снижению поверхностного натяжения растворителя, носят название поверхностно-активных веществ (ПАВ), а их свойство понижать σ называют поверхностной активностью. ПАВ - это обычно органические соединения, молекулы которых имеют несимметричное, дифильное строение, т.е. состоят из двух частей или групп -

полярной и неполярной. Примером полярных групп могут служить: —OH , —COOH , —NO_2 , —CN , —NH_2 и т.д. Неполярной частью молекулы обычно являются *углеводородные радикалы*. Примером наиболее распространенного ПАВ является обычное мыло (натриевые соли жирных карбоновых кислот), к ПАВ относят также карбоновые кислоты, спирты, амины, сульфокислоты и другие вещества.

Условно принято обозначать молекулу ПАВ символом —O , где кружок соответствует полярной группе, а палочка - неполярной части.

Из рисунка 13(А) видно, что для ПАВ $(d\sigma/dC) < 0$ и, согласно уравнению Гиббса, $\Gamma > 0$, т.е. молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности раздела фаз, снижая тем самым поверхностное натяжение растворителя. Адсорбция ПАВ происходит по следующей причине. Взаимодействие между диполями воды значительно сильнее, чем между диполями и неполярными частями ПАВ. Поэтому энергетически выгоден переход молекул ПАВ из фазы на поверхность или в другую фазу, при этом восстанавливаются сильные диполь - дипольные и водородные связи молекул воды. Чем длиннее углеводородный радикал, тем больше молекул воды он разобщает и тем больше тенденция выхода молекул ПАВ на поверхность, т.е. тем больше их адсорбция.

Эффект снижения поверхностного натяжения водных растворов ПАВ может быть очень велик. Так, обычное мыло понижает поверхностное натяжение воды на $42,8 \times 10^{-3}$ Дж/м² при концентрации 10^{-3} моль/л. Для сравнения: повышение σ для инактивного вещества обычно меньше $0,8 \times 10^{-3}$ Дж/м² даже при концентрации 1 моль/л.

С ростом концентрации ПАВ в растворе σ сначала падает резко, а затем - постепенно (рис.13А). Подобный ход кривой объясняется тем, что при малых концентрациях поверхность жидкости свободна и практически все растворенные молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности воды, сильно

снижая σ . При больших C на поверхности образуется насыщенный мономолекулярный слой молекул ПАВ, дальнейшая адсорбция становится невозможной и с ростом концентрации σ изменяется незначительно. Поверхностное натяжение растворов при этих концентрациях приближается к значению σ самих ПАВ на границе с воздухом ($18 - 22 \times 10^{-3}$ Дж/м²).

В 1908г Шишковский провел исследования зависимости σ растворов низкомолекулярных карбоновых кислот (от C_3 до C_6) в воде от их концентрации. Результаты его опытов представлены на рис.13(Б).

Установлено, что полученные зависимости могут быть описаны эмпирическим уравнением Шишковского:

$$\sigma - \sigma_0 = \Delta\sigma = A \ln(1 + B C)$$

Здесь σ_0 - поверхностное натяжение чистой воды, A и B - константы уравнения. Оказалось, что константа A остается постоянной для всех членов гомологического ряда, а константа B увеличивается в 3 - 3,5 раза при удлинении углеводородной цепи на одно звено $-CH_2-$.

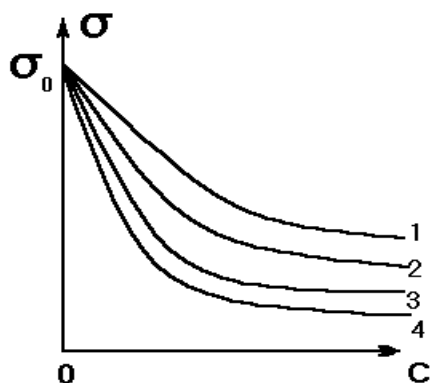


Рис.13(Б). Изотермы поверхностного натяжения кислот в воде: 1 - пропионовая; 2 - масляная; 3 - валериановая; 4 - капроновая (по данным Шишковского).

Графически дифференцируя кривые, полученные Шишковским, а также используя свои данные, Ленгмюр по уравнению Гиббса рассчитал изотермы адсорбции исследованных ПАВ. Изотермы приведены на рисунке 13(В).

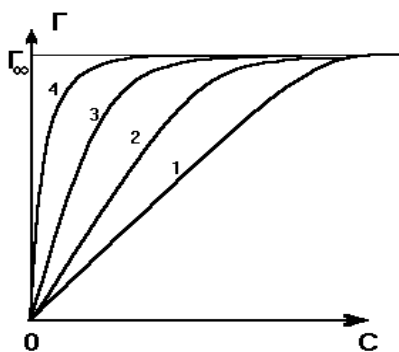


Рис.13(В). Изотермы адсорбции кислот в воде: 1 - пропионовой; 2 - масляной; 3 - валериановой; 4 - капроновой.

При одинаковой C адсорбция возрастает с удлинением цепи, но для всех членов ряда кривые стремятся к одному и тому же пределу Γ_{∞} , называемому предельной адсорбцией или ёмкостью монослоя. Факт постоянства Γ_{∞} для всех членов ряда, на первый взгляд, удивителен, т.к. означает, что на единице поверхности помещается одно и то же число адсорбированных молекул, независимо от их размера. Этот факт, установленный экспериментально, позволил Ленгмюру выдвинуть представления об ориентации адсорбированных молекул в поверхностном слое и распространить уравнение изотермы, выведенное им для адсорбции на твердых адсорбентах, и на поверхность жидкость - газ. Действительно, кривые на рис.13(В) могут быть описаны изотермой Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bC}{1 + bC}$$

где b - адсорбционный коэффициент, Γ_{∞} - ёмкость монослоя. Для объяснения постоянства Γ_{∞} для всех членов гомологического ряда Ленгмюр предположил, что углеводородная цепь ПАВ не занимает места в поверхностном слое - неполярные части "торчат" в воздух, образуя "молекулярный частокол", как это изображено на рис.13(Г). В таком случае Γ_{∞} определяется лишь размерами полярной группы S_0 , а она у всех гомологов одна и та же. Например, площадь поперечного сечения карбоксильной группы жирных кислот равна $21,3 \times 10^{-20} \text{ м}^2$. S_0 можно рассчитать из адсорбционных измерений по уравнению:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_a}$$

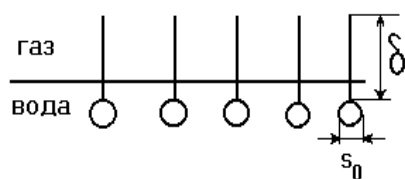


Рис.13(Г). Ориентация молекул ПАВ на поверхности вода - воздух.

Зная Γ_{∞} , можно вычислить длину углеводородного радикала ПАВ, равную толщине насыщенного адсорбционного монослоя δ , т.е. высоту "молекулярного частокола":

$$\delta = M \Gamma_{\infty} / \rho$$

Здесь ρ - плотность адсорбата, M – его молярная масса.

Совмещение уравнений Гиббса и Ленгмюра дает уравнение:

$$\sigma = \sigma_0 - \sigma = \Gamma_{\infty} RT \ln(1 + b C)$$

Оно аналогично уравнению Шишковского, при этом константа $A = RT\Gamma_{\infty}$, т.е. она не должна зависеть от длины углеводородного радикала ПАВ, что и наблюдается в экспериментах. Величина B равна адсорбционному коэффициенту b в уравнении Ленгмюра, он индивидуален для каждого вещества и определяется способностью ПАВ к адсорбции, т.е. коэффициент B должен увеличиваться с ростом длины углеводородного радикала ПАВ, что также подтверждается опытом.

Исследуя поверхностное натяжение водных растворов органических веществ, Траубе (1891) установил правило, что *в одном гомологическом ряду при малых концентрациях удлинение углеводородной цепи на CH_2 – группу увеличивает поверхностную активность в 3-3,5 раза.*

Методы определения поверхностного натяжения

Рассмотрим некоторые наиболее распространенные методы определения поверхностного натяжения.

Метод капиллярного поднятия.

Разность давлений, возникающая по обе стороны от поверхности жидкости при её искривлении, называется капиллярным давлением. Если капилляр опустить в жидкость, то за счет смачивания или несмачивания стенок капилляра образуется мениск, т.е. искривление поверхности жидкости и возникает капиллярное давление. Под его влиянием граница жидкости перемещается до тех пор, пока не установится равновесие между гидростатическим давлением и капиллярным. При этом смачивающая жидкость поднимается, а несмачивающая опускается. Высота капиллярного поднятия h зависит от поверхностного натяжения жидкости - измерив h можно рассчитать σ .

Сталагмометрический метод (метод взвешивания капель)

Масса капли жидкости, вытекающей из капилляра, определяется интенсивностью сил поверхностного натяжения: чем больше σ , тем большую по размерам каплю они способны удержать. Для равных объёмов двух жидкостей с плотностью ρ_0 и ρ и поверхностным натяжением σ_0 и σ существует соотношение:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho n_0}{\rho_0 n}$$

Измерив сначала число капель n_0 жидкости, поверхностное натяжение σ_0 и плотность ρ_0 которой известны (обычно это вода), а затем - число капель n исследуемой жидкости, вытекающей из того же объема, рассчитывают по данной формуле искомое поверхностное натяжение исследуемой жидкости σ .

Схема установки для проведения измерений представлена на рисунке 14. Сталагмометр закрепляют на штативе так, чтобы измерительный капилляр был строго вертикальным. Исследуемую жидкость из бюкса 3 засасывают с помощью груши в сталагмометр до уровня выше верхней метки 1 и дают возможность вытекать через капилляр. Начинают отсчет капель при достижении мениском метки 1 и заканчивают — после прохождения

жидкостью нижней метки 2. Вытекающую жидкость собирают в бюксе 3. Проводят 3-5 замеров числа капель и рассчитывают среднее арифметическое значение \bar{n} . Поверхностное натяжение вычисляют по приведенному выше уравнению для σ .

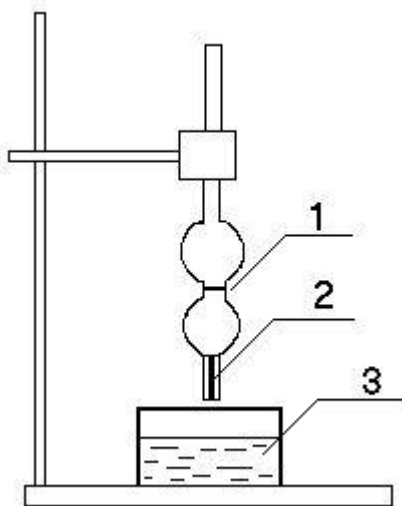


Рис.14. Схема установки сталагмометрического измерения σ .

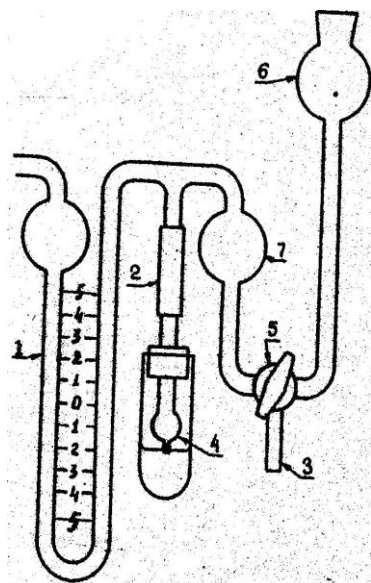
Метод максимального давления пузырьков воздуха.

Метод основан на измерении давления, при котором происходит отрыв пузырьков газа (воздуха), выдуваемого в жидкость через капилляр. Росту пузырька, другими словами, увеличению поверхности раздела фаз препятствуют силы поверхностного натяжения. И чем больше σ , тем больше следует приложить усилий (создать внутреннее давление), чтобы выдуть пузырек в жидкость. В момент его отрыва от кончика капилляра внутреннее давление максимально и пропорционально σ . Кончик капилляра должен лишь смачиваться жидкостью и слегка приподнимать мениск вверх. При таком условии поправкой на гидростатическое давление при образовании пузырьков можно пренебречь.

Максимальное давление в пузырьке можно измерить с помощью прибора Ребиндера (в модификации С.Н.Алёшина), изображенного на рисунке 15.

Он состоит из измерительной ячейки, в которую наливается исследуемая жидкость. Капилляр соединен резиновой трубкой (2) с

буферным шариком (7), в котором воздух сжимается водой, поступающей из воронки (6). Создаваемое в системе давление измеряется по разности уровней жидкости в коленях U-образного манометра (1).



1. манометр;
2. соединительная резиновая трубка;
3. трубка для слива воды;
4. капилляр;
5. трехходовой кран;
6. воронка для водопроводной воды;
7. буферный шарик.

Рис.15. Прибор для определения поверхностного натяжения жидкостей методом наибольшего давления пузырьков воздуха:

Измерение поверхностного натяжения жидкостей заключается в следующем: исследуемую жидкость заливают в измерительную ячейку, опускают в неё капилляр так, чтобы он едва касался поверхности жидкости. В момент проскока пузырек воздуха должен преодолевать сопротивление только поверхностного слоя жидкости.

Если теперь в капилляр сверху под давлением h (разность уровней манометра) подать воздух, то он будет вытеснять исследуемую жидкость из капилляра. Как только давление окажется чуть больше силы, удерживающей жидкость в капилляре, из капилляра проскочит пузырёк воздуха. Таким образом, получается, что поверхностное натяжение пропорционально давлению h , измеряемому манометром в момент отрыва пузырька воздуха.

Значение σ не равно давлению h , а лишь пропорционально ему. Поэтому для измерения поверхностного натяжения необходимо ячейку прибора Ребиндера прокалибровать, используя жидкость (стандартную жидкость) с известным σ . Обычно с этой целью применяют воду, для

которой $\sigma_0 = 72,8 \times 10^{-3}$ Дж/м² при 20⁰С. Измеряют максимальное давление h_0 в пузырьке газа, выдавливаемом в воду. Далее рассчитывают константу ячейки k :

$$k = \frac{\sigma_0}{h_0} \quad (1)$$

Измерив максимальное давление h в пузырьке газа, выдавливаемом в исследуемую жидкость, по известному k вычисляют её поверхностное натяжение:

$$\sigma = k h \quad (2)$$

Вопросы для самоконтроля:

1. Что такое сорбция и каковы ее виды?
2. Что такое молекулярная адсорбция и каким уравнениям она подчиняется?
3. Что такое изотерма адсорбции. Изотермы адсорбции по Ленгмюру и Фрейндлиху.
4. Ионно-обменная адсорбция. Уравнение Гапона-Никольского.
5. Что такое поверхностное натяжение и методы его измерения?
6. Какие вещества являются поверхностно-активными? Как построены их молекулы.
7. Уравнение Гиббса и его анализ.
8. Смачивание и его мера.

Экспериментальная часть.

Задание 1. Определение постоянной капилляра

Работу начинают с определения постоянной капилляра k . Трёхходовой кран (5) ставят в положение меткой вверх. В воронку (6) заливают водопроводную воду. В ячейку наливают дистиллированную воду, 3 раза промывают капилляр, засасывая в него дистиллированную воду и сливая её. Капилляр нельзя трогать руками! Наливают новую порцию дистиллированной воды так, чтобы капилляр едва касался поверхности воды. Осторожно поворачивают трёхходовой кран по часовой стрелке так, чтобы

вода из воронки медленно поступала в буферный шарик (7), не допуская наполнения шарика водой более чем наполовину.

По мере поступления воды воздух в шарике (7) сжимается, это видно по изменению положения уровней манометрической жидкости в манометре (1). Разность уровней h_0 достигает максимального значения в момент проскока пузырька воздуха, её и следует измерить. Темп проскока пузырьков 10 – 15 с. Отсчёт производят сначала в одном колене манометра, а затем – в другом. Например, в левом колене манометра в момент проскока пузырька уровень жидкости поднялся до 35 мм, а в правом опустился до 36, тогда разность уровней $h_0 = 35 + 36 = 71$ мм.

Измеряют несколько раз величину наибольшей разницы уровней (не менее 3 значений h_0 , отличающихся друг от друга не более чем на 1 мм), записывают их в таблицу 18.

Отсоединяют измерительную пробирку от прибора и только после этого выливают ВОДУ из шарика (7), повернув трехходовой кран против часовой стрелки. Вычисляют постоянную капилляра k по уравнению (1).

Задание 2. Определение поверхностного натяжения поверхностно-активных веществ (предельных спиртов).

При определении поверхностного натяжения нескольких органических жидкостей одного гомологического ряда их исследование начинают с жидкости, имеющей наименьшую длину углеводородного радикала.

Измерения проводят аналогично описанным в задании 1. Измерительную ячейку и капилляр ополаскивают 2 - 3 раза исследуемым раствором спирта. Раствор выливает в раковину. В измерительную ячейку наливают новую порцию исследуемого раствора и производят измерение разности уровней h . Вычисляют поверхностное натяжение исследуемого спирта. Результаты записывают в таблицу 18.

Все вычисления производить с точностью до трёх значащих цифр. Прежде чем приступать к работе со следующим спиртом, результат

проверяют у преподавателя. Перед определением σ следующего спирта следует тщательно промыть капилляр так, как это было описано выше.

Таблица 18

Поверхностное натяжение спиртов

Исследуемая Жидкость	Н, мм				k капилляра	$\sigma \times 10^3$ Дж/м ²
	1 изм.	2 изм.	3 изм.	h ср		
Вода						
CH ₃ OH 0,8 М						
C ₂ H ₅ OH 0,8 М						
C ₄ H ₉ OH 0,8 М						

**Задание 3. Определение поверхностного натяжения водных растворов
бутилового спирта различной концентрации.**

При определении поверхностного натяжения растворов различной концентрации одного и того же вещества исследование начинают с растворов наименьшей концентрации.

Измерения проводят по методике, описанной в задании 1. Результаты заносят в таблицу 19.

Таблица 19

*Зависимость поверхностного натяжения изобутилового спирта от
концентрации раствора*

Исследуемая Жидкость	Н, мм				k капилляра	$\sigma \times 10^3$ Дж/м ²
	1 изм.	2 изм.	3 изм.	h ср		
Вода						
C ₄ H ₉ OH 0,025М						
C ₄ H ₉ OH 0,05 М						
C ₄ H ₉ OH 0,1 М						
C ₄ H ₉ OH 0,2 М						
C ₄ H ₉ OH 0,3 М						
C ₄ H ₉ OH 0,8 М						

Полученные опытные значения σ располагают в виде точек (крупных) на графике зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора (по оси абсцисс концентрация раствора, а по оси ординат поверхностное натяжение).

Задание 4. Расчет некоторых теоретических величин

По полученным опытным данным зависимости поверхностного натяжения бутилового спирта от концентрации (табл. 19) рассчитывают константу поверхностной активности (К) для растворов всех концентраций бутилового спирта и результаты вычислений записывают в таблицу 20:

$$K = \left(\frac{\sigma_{H_2O} - \sigma_{сп}}{\sigma_{H_2O} - \sigma} - 1 \right) C$$

где σ_{H_2O} - поверхностное натяжение воды, равное $72,8 \times 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, $\sigma_{сп}$ - поверхностное натяжение чистого бутилового спирта, равное $22,8 \times 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, σ - опытное значение поверхностное натяжение раствора изобутилового спирта (данные табл.19), C - концентрация раствора спирта. Вычисляют среднее значение величины К ($K_{ср}$).

Таблица 20

Результаты вычислений К и адсорбционных характеристик ПАВ

Концентрация	$\sigma \times 10^3$, Дж/м ² (опытн.)	$\sigma_{H_2O} - \sigma$	К	$\sigma_{выч} \times 10^3$ Дж/м ²	Г, моль/м ²
С ₄ Н ₉ ОН 0,025 М					
С ₄ Н ₉ ОН 0,05 М					
С ₄ Н ₉ ОН 0,1 М					
С ₄ Н ₉ ОН 0,2 М					
С ₄ Н ₉ ОН 0,3 М					
С ₄ Н ₉ ОН 0,8 М					

$$K_{ср} = \dots\dots, \quad \Gamma_{\infty} = \dots\dots \text{моль/м}^2, \quad S = \dots\dots \text{м}^2, \quad l = \dots\dots \text{м}$$

По уравнению:

$$\sigma_{\text{выч}} = \sigma_{H_2O} - \frac{(\sigma_{H_2O} - \sigma)C}{K_{\text{cp}} + C}$$

рассчитывают вычисленные значения $\sigma_{\text{выч}}$, их заносят в таблицу 20, наносят (только помечают) на график зависимости σ от C и через них проводят кривую. Если среднее значение K определено правильно и $\sigma_{\text{выч}}$ рассчитаны без ошибок, то кривая должна пройти между опытными точками.

Вычисления σ по приведенному выше уравнению производят потому, что для вычисления констант уравнения Шишковского следовало бы применять метод последовательных приближений, а сами расчеты - проводить на ЭВМ.

Далее по уравнению

$$\Gamma = \frac{\sigma_{H_2O} - \sigma}{RT} \frac{K_{\text{cp}} C}{(K_{\text{cp}} + C)^2}$$

где Γ – адсорбция ПАВ на поверхности раствора (моль/см²), R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура в К, вычисляют Γ для каждой концентрации C . Результаты вычислений заносят в таблицу 20. Строят график в координатах Γ от C , если все вычисления произведены правильно, то он должен выглядеть так, как одна из кривых на рисунке 13(В).

Вычисляют ёмкость монослойного покрытия поверхности молекулами бутилового спирта Γ_{∞} (сколько моль спирта – ПАВ может поместиться на 1 м² поверхности) по уравнению:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{\sigma_{H_2O} - \sigma}{4 RT}$$

Вычисляют площадь S , занимаемую одной молекулой изобутилового спирта в насыщенном адсорбционном слое:

$$S = \frac{1}{N \Gamma_{\infty}},$$

где N – число Авогадро, равное $6,023 \times 10^{23}$.

Вычисляют $l = M \times \Gamma_{\infty} / d$,

где M – молекулярная масса бутилового спирта,

d – плотность спирта равна $= 0,808 \text{ г/мл}$. Делают выводы по работе.

6. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ, ИХ ОБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА

Область коллоидного состояния.

Коллоидная химия является отраслью науки, посвященной изучению особых *дисперсных систем – коллоидов*. Однако понятие «коллоид» или «коллоидная система» требует уточнения, так как в разные времена и разными учеными в это понятие вкладывался неодинаковый физический смысл, а вместе с тем неодинаковые задачи и содержание приписывались и самой коллоидной химии.

В связи с этим и термин «коллоидная химия» в настоящее время является несколько устаревшим, так как она значительно меньше занимается химическим составом коллоидных систем и химическими реакциями в них, чем физической структурой, физическими (и даже механическими) свойствами и физико-химическими процессами, характерными для этих систем. Поэтому правильнее именовать ее *физико-химией коллоидных систем*. Поскольку, однако, в настоящее время круг изучаемых ею дисперсных систем весьма расширился, то точнее было бы именовать ее и еще более общим термином – *физической химией дисперсных систем*.

Область современной коллоидной химии дисперсных систем, помимо лиофобных зольей, высокомолекулярных соединений и их растворов, суспензий, эмульсий, пен, аэрозолей и твердых зольей, включает еще одну практически важную группу дисперсных систем, получившую наименование «полуколлоидов».

В эту группу входят вещества, способные с одним и тем же растворителем, в зависимости от концентрации и температуры, давать и молекулярные растворы и типичные золи; к ним относятся мыла, красители и дубильные вещества.

Приведем следующее наиболее современное определение коллоидной химии, принадлежащее И.И.Жукову:

Коллоидная химия ставит своей задачей изучение физико-химических свойств:

- а) всех высокодисперсных гетерогенных систем, кладя в основу поверхностные явления на границе фаз;*
- б) высокомолекулярных и высокополимерных соединений – как в твердом состоянии, так и в состоянии раствора.*

Значение коллоидной химии исключительно велико, так как в ней изучаются не только общие вопросы познания физической сущности окружающего нас материального мира, но и вопросы, тесно и непосредственно связанные с проблемами самой жизни, поскольку все живое состоит из сложнейших комплексов веществ в коллоидном состоянии.

Трудно назвать ту отрасль промышленности, в которой в наше время коллоидная химия не находила бы своего практического применения. Такие, например, отрасли промышленности и производства, как пищевая, текстильная, искусственного волокна, кожевенная, резиновая, синтетического каучука, пластмасс, лакокрасочная, мыловаренная, взрывчатых веществ, целлюлозно-бумажная, гидролизная, фармацевтическая, обогащения руд (флотация) – самым тесным образом связаны с коллоидно-химическими процессами. Даже в таких отраслях промышленности, очень далеких, казалось бы, от коллоидной химии, как металлургическая, горнодобывающая, нефтедобывающая и нефтеперерабатывающая, силикатная и строительных материалов, все шире внедряются методы коллоидной химии.

Огромное значение имеют коллоиды и коллоидные процессы, и их изучение в сельском хозяйстве, в первую очередь для почвоведения – в вопросах повышения плодородия почв.

Велико их значение и в медицине.

В практической деятельности мы редко встречаемся с чистыми веществами, состоящими из одного компонента. Природные воды,

большинство минералов, физиологические жидкости (клеточный сок растений, молоко, кровь и др.) содержат несколько компонентов.

Системы, содержащие одно или несколько веществ в виде частиц (*дисперсная фаза*), распределенных в той или иной среде (*дисперсионная среда*), называются дисперсными (от латинского *dispersus*). Слово "дисперсность" означает измельчение, раздробление.

Эти системы делятся на однофазные - гомогенные и многофазные - гетерогенные. Все молекулярно-ионные растворы относятся к гомогенным однофазным системам и называются истинными растворами.

В основу классификации гетерогенных дисперсных систем положены следующие признаки:

1. степень дисперсности, т.е. размер частиц дисперсной фазы;
2. агрегатное состояние фаз;
3. интенсивность взаимодействия частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой.

1. Различают три класса дисперсных гетерогенных (неоднородных) систем, отличающихся размерами частиц (d) дисперсной фазы:

- a) *микрoгетерогенные* или *грубодисперсные* системы, $d > 10^{-7} \text{ м}$ (суспензии, эмульсии, порошки и др.);
- b) *коллоидные* или *ультрамикрoгетерогенные* системы, $10^{-9} < d < 10^{-7} \text{ м}$;
- c) *истинные растворы*, $d < 10^{-9} \text{ м}$.

Дисперсные системы, размер частиц дисперсной фазы которых лежит в пределах от 10^{-9} до 10^{-7} м , относятся к коллоидно-дисперсным и являются основным объектом изучения коллоидной химии.

Таким образом, коллоидными системами называются полидисперсные гетерогенные системы с величиной частиц дисперсной фазы от 10^{-7} до 10^{-9} м .

Структурной и кинетической единицей коллоидных систем является не ион и не молекула в обычном смысле, а либо комплекс (агрегат), состоящий

из большого числа обычных молекул, атомов или ионов, называемых *мицеллой*, либо *макромолекула*, т.е. молекула-полимер «гигантских» размеров, обладающая молекулярным весом в десятки и сотни тысяч углеродных единиц.

2. По агрегатному состоянию различают дисперсные системы с газообразной, жидкой и твердой дисперсионной средой. Дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой называются *аэрозолями* (дым, туман). Водные коллоидные растворы называются гидрозолями, спиртовые - алкозолями, эфирные -эфирозолями и т.д. Затвердевший золь, или отделившаяся от дисперсионной среды дисперсная фаза образует гель.

Каждая дисперсная фаза и дисперсионная среда могут быть в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Исходя из этого, можно было бы ожидать существования в природе девяти групп различных дисперсных систем, но система газ в газе не образует агрегатов, а представляет собой гомогенную смесь, не имеющую поверхности раздела между фазами (табл. 21).

Таблица 21

Дисперсные системы

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Система
Газ	Жидкость	Туман, облака
Газ	Твёрдое тело	Дым, пыль
Жидкость	Газ	Пена
Жидкость	Жидкость	Эмульсии (молоко, маргарин)
Жидкость	Твёрдое тело	Суспензии, Коллоиды
Твёрдое тело	Газ	Пемза, хлеб
Твёрдое тело	Жидкость	Жемчуг
Твёрдое тело	Твёрдое тело	Рубин, голубая каменная соль

■

3. По интенсивности взаимодействия между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой различают два класса коллоидных систем:

лиофильные (от греческих *лио* - растворяю и *филио* - люблю) системы и *лиофобные* (от греческих *лио* - растворяю и *фобос* - страх) системы.

Лиофильными коллоидными системами являются такие системы, в которых частицы дисперсной фазы прочно связывают большое количество молекул растворителя и также прочно удерживают их, если коллоид выделяется из раствора.

Лиофильные системы (растворы высокомолекулярных соединений) вследствие их «любви» к растворителю образуются самопроизвольно. Так, при помещении кусочка сухого желатина или крахмала (состояние геля) в воду через некоторое время в результате гидратации геля образуется коллоидный раствор (золь).

Лиофобными коллоидными системами являются такие системы, в которых частицы дисперсной фазы очень слабо взаимодействуют с молекулами растворителя.

Для получения золя гидрофобного коллоида необходимо затратить работу (химическую - получение нерастворимого вещества в ходе реакции, или физическую - растирания и др.).

Коллоидные растворы обнаруживают ярко выраженные *оптические свойства*. Простое наблюдение показывает, что растворы лиофильных коллоидов всегда мутные (раствор желатина, альбумина и др.), а растворы лиофобных коллоидов почти всегда имеют окраску (гидрозоль гидроокиси железа - красно-коричневую; гидрозоль берлинской лазури - синюю).

Было установлено, что при прохождении света через коллоидный раствор, коллоидные частицы рассеивают свет и тем больше, чем больше их число и сильнее интенсивность света. Этот эффект получил название *конуса Тиндаля*, а интенсивность свечения выражается законом Рэлея:

$$I = I_0 k \frac{nV^2}{\lambda^4}$$

где I - интенсивность рассеянного света; I_0 - интенсивность падающего света; k - константа, зависящая от разности показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды; n - число частиц в единице объема, т.е. концентрация частиц золя; V -объем частицы дисперсной фазы; λ - длина волны падающего света.

Конус Тиндаля в коллоидном растворе является выражением эффекта светорассеяния. Светорассеяние достигается только тогда, когда величина частицы, рассеивающей свет, начинает приближаться к величине длины световой волны. Истинные растворы таким свойством не обладают. По этому свойству легко отличить истинные растворы от коллоидных.

Так как молекулы некоторых веществ по своим размерам могут быть близки к размерам коллоидных частиц, то с этой точки зрения трудно провести резкую границу между истинными и коллоидными растворами. Все же между ними имеется существенное различие: в то время как истинные растворы - термодинамически устойчивые системы, устойчивость коллоидных растворов с большей или меньшей скоростью меняется во времени.

Коллоидные растворы представляют собой гетерогенные системы, что и служит одной из причин их неустойчивости. Коллоидные растворы обладают большой свободной энергией поверхности и в соответствии со вторым началом термодинамики стремятся к равновесному состоянию, характеризующемуся разделением системы на две фазы, имеющие минимальные межфазовые поверхности и, следовательно, минимальную свободную поверхностную энергию.

Устойчивость характеризуется длительностью нахождения системы в неизменном состоянии. Различают *кинетическую* и *агрегативную* устойчивость коллоидных систем.

Кинетическая устойчивость характеризуется временем сохранения равномерного распределения частиц дисперсной фазы по всему объему дисперсионной среды.

Агрегативная устойчивость характеризуется временем сохранения неизменной степени дисперсности (раздробления частиц) дисперсной фазы коллоидной системы.

С помощью ультрамикроскопа было установлено, что коллоидные частицы находятся в интенсивном *броуновском движении*. Чем мельче частицы, тем интенсивнее движение, и наоборот, чем крупнее, тем меньше скорость их движения. Одновременно с этим частицы находятся под влиянием силы земного притяжения.

Таким образом, коллоидные частицы находятся под воздействием двух взаимно противоположных сил: броуновского движения, стремящегося равномерно распределить частицы по всему объему дисперсионной среды, и силы тяжести, стремящейся собрать эти частицы на дне сосуда. Чем крупнее частицы, тем сильнее проявляется действие земного тяготения, тем скорее они отделяются от дисперсионной среды и тем меньше их кинетическая устойчивость.

В природе коллоидные системы образуются двумя путями: *конденсационным* и *дисперсионным*. Воспроизведение этих путей и лежит в основе методов получения коллоидов.

В первом случае коллоиды получаются за счет соединения (конденсации) ионов или молекул с образованием более крупных частиц. Причиной вызывающей образование таких частиц является пересыщенное состояние данного вещества в среде другого вещества, в котором первое находится в растворенном состоянии. Так, например, при понижении температуры воздуха, насыщенного водяными парами, создается пересыщение, которое сопровождается образованием тумана; при сливании спиртового раствора канифоли с водой, образуется золь мастики, так как канифоль трудно растворяется в воде и вследствие этого образуются частицы канифоли коллоидных размеров.

Во втором случае - коллоиды образуются за счет раздробления (диспергирования) крупных частиц до частиц коллоидных размеров. Так, например, для раздробления глинистых минералов применяют шаровые мельницы, представляющие собой эксцентрически вращающиеся барабаны из прочной стали, частично заполненные шарами из того же материала.

Так как почвы в большинстве случаев представляют собой мелкие комочки из слипшихся между собой отдельных частиц, в том числе и коллоидных, то для разделения их на отдельные более мелкие частицы применяют химический метод раздробления. В этом случае в качестве реагента обычно употребляют растворы различных солей натрия и щелочей. Такой метод раздробления получил название *пептизации*.

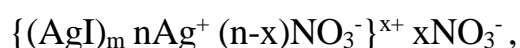
Полученные коллоидные растворы очищают от примесей электролитной природы посредством *диализа*. Диализ основан на способности полупроницаемых мембран пропускать частицы истинных растворов и не пропускать коллоидные частицы, поскольку размер пор полупроницаемой мембраны меньше чем d частицы. Диализ продолжают до отсутствия качественной реакции на определяемые ионы или молекулы. Другим методом очистки коллоидных растворов является *ультрафильтрация*.

Образование и структура коллоидной мицеллы.

При конденсационном способе получения коллоидных растворов частицы дисперсной фазы в зависимости от условий образования могут приобретать положительный или отрицательный знак заряда. Например, при взаимодействии растворов KI и AgNO_3 одинаковой концентрации, но при избытке AgNO_3 вследствие образования осадка AgI по всему объему дисперсионной среды возникают мельчайшие частички иодида серебра, образуя ядро коллоидной мицеллы. Возникшие частицы растут за счет имеющихся в растворе ионов Ag^+ и I^- , чередуясь в последовательности $\text{AgIAgIAgIAg}^+ \dots$ до тех пор, пока рост не приостановится из-за недостатка

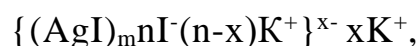
одного из этих ионов. В приведенном примере рост, очевидно, закончится тогда, когда все ионы I^- будут закрыты ионами Ag^+ на поверхности образовавшихся частиц, вследствие чего эта поверхность зарядится положительно. Такие ионы будут называться потенциалопределяющими. По *правилу Панета-Фаянса*, этими ионами могут быть только ионы, входящие в состав ядра и находящиеся в избытке. В данном случае это ион Ag^+ . Ядро мицеллы с роём потенциалопределяющих ионов получило название *агрегат*. Под действием электростатических сил притяжения к положительно заряженной поверхности (агрегату) притягиваются противоположно заряженные ионы из избытка. Рой противоионов, окружающий частицу, состоит из двух качественно неодинаковых слоев. Первый слой состоит из противоионов, находящихся под максимальным воздействием электрического поля частицы, а потому и менее подвижных, второй слой состоит из противоионов, более удаленных от поверхности частицы, а потому более подвижных, в силу чего этот слой ионов и называют подвижным или диффузным.

Такие частицы схематически записываются следующим образом:



где $(AgI)_m$ - ядро коллоидной мицеллы, nAg^+ - количество потенциалопределяющих ионов, $(n-x)NO_3^-$ - количество противоионов (компенсирующих) в неподвижном слое, xNO_3^- - количество противоионов в подвижном (диффузном) слое.

При избытке KI возникает тот же гидрозоль иодида серебра (AgI) , но с отрицательно заряженными частицами:



В этих условиях мицелла приобретает следующий вид (рис.16).

Распространяя приведенный пример на более широкий ряд подобных явлений, можно вывести следующее правило: при конденсационном пути образования коллоидных частиц они заряжаются знаком того иона, который

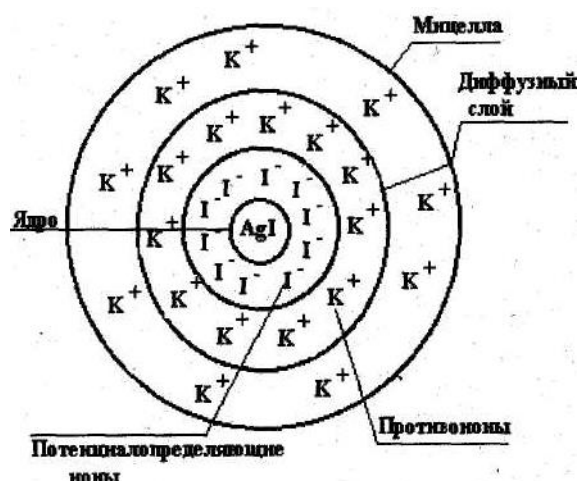


Рис. 16. Мицелла золя иодида серебра, полученного при избытке KI.

находится в избытке и который дает малорастворимое соединение с ионом, входящим в состав коллоидной частицы. В полярной дисперсионной среде (вода) мицелла приобретает сольватную оболочку.

Зарядившаяся частица, вместе с роем противоионов, называется *мицеллой*, и является электронейтральной. Ядро мицеллы вместе с потенциалопределяющими ионами и противоионами неподвижного слоя называется *гранулой*, в отличие от мицеллы она несет электрический заряд.

В коллоидных системах на границе раздела дисперсная фаза - дисперсионная среда возникает *двойной электрический слой* (ДЭС).

Первая теория образования ДЭС была разработана Гельмгольцем, согласно которой двойной электрический слой состоит из двух слоев - один из которых расположен на твердой поверхности - потенциалопределяющие ионы, другой - в жидкой фазе параллельно поверхности на расстоянии молекулярного порядка от нее - обменные ионы, т.е. характер взаимодействия по типу плоского конденсатора (рис.17). Такая система в целом электронейтральна.

Гуи и Чэпмен выдвинули теорию диффузного расположения противоионов. По этой теории противоионы не могут быть сосредоточены только у межфазовой поверхности и образовывать моноионный слой, а рассеяны в жидкой фазе на некотором расстоянии от границы раздела. Такая

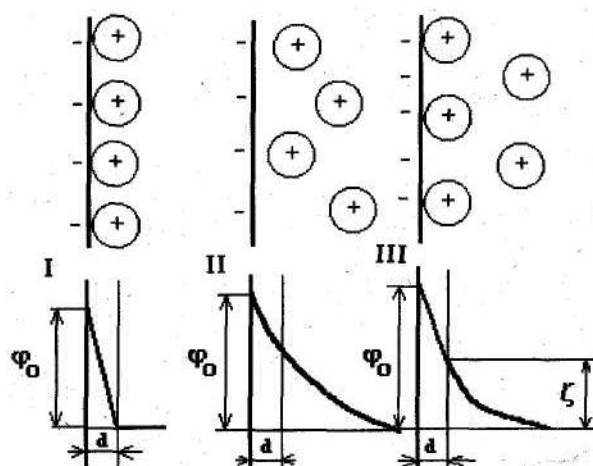


Рис.17. Распределение ионов в двойном электрическом слое («-» - потенциалопределяющие ионы, «+» - противоions): I - по Гельмгольцу, II- по Гуи и Чэпмену, III- по Штерну (вверху - расположение ионов, внизу - кривые падения потенциала).

размытая структура двойного слоя определяется, с одной стороны, электрическим полем у «твёрдой» фазы, стремящимся притянуть эквивалентное количество противоположно заряженных ионов возможно ближе к твердой поверхности, а с другой стороны, тепловым движением ионов, вследствие которого противоions стремятся рассеяться во всем объеме жидкой фазы. В зависимости от преобладания той или иной силы состояние противоions оказывается неодинаковым. Действие электрического поля в непосредственной близости от межфазной границы преобладает, с удалением от нее сила поля ослабевает и проявляется все сильнее тепловое движение, рассеивающее противоions двойного слоя, вследствие чего концентрация противоions падает и становится равной концентрации тех же ионов, находящихся в жидкой фазе. Таким образом, возникает диффузный слой противоions, связанный с твердой поверхностью, находящийся с ней в динамическом равновесии (рис.17 II).

Штерном была предложена схема строения ДЭС, в которой он объединил схемы Гельмгольца и Гуи - Чэпмена. Согласно Штерну, первый слой противоions притягивается к твердой поверхности под влиянием как электростатических, так и адсорбционных сил, частично компенсируя φ_0 - потенциал поверхности. В результате этого часть противоions удерживается поверхностью на очень близком расстоянии, слой порядка

1 - 2 молекул, образуя плоский конденсатор (по теории Гельмгольца). Противоионы, нужные для полной компенсации потенциалопределяющих ионов, в результате теплового движения образуют диффузную часть двойного слоя. Толщина этого слоя может быть значительной и зависит от свойств и состава системы (рис.17 III). В настоящее время наиболее распространенной является схема ДЭС по Штерну.

Разность потенциалов между твердой поверхностью коллоидной частицы (ядро с роем потенциалопределяющих ионов) и раствором (два слоя противоионов), называется *термодинамическим* или *полным* - φ_0 - потенциалом, величина его определяет размер мицеллы (кинетическую устойчивость).

Потенциал, который возникает на границе неподвижного и диффузного слоев противоионов, называется *электрокинетическим* или *дзета-потенциалом* (ζ). ζ - потенциал определяет агрегативную устойчивость коллоидной системы.

В то время как термодинамический потенциал представляет собой падение потенциала во всем двойном электрическом слое, электрокинетический потенциал - это падение потенциала в диффузной части ДЭС. Величина ζ - потенциала находится в прямой зависимости от степени размытости ДЭС, т.е. от его толщины; толщина ДЭС тем больше, чем меньше концентрация электролита в золе (рис.18).

Величина ζ - потенциала зависит от многих факторов, таких как температура, рН среды, концентрации электролита и золя и других. Экспериментально величину и знак ζ - потенциала можно определить по передвижению коллоидных частиц (*электрофорез*) или по передвижению дисперсионной среды (*электроосмос*) в электрическом поле. Эти явления получили название электрокинетических явлений I порядка (под действием электрического поля движется дисперсная фаза или дисперсионная среда).

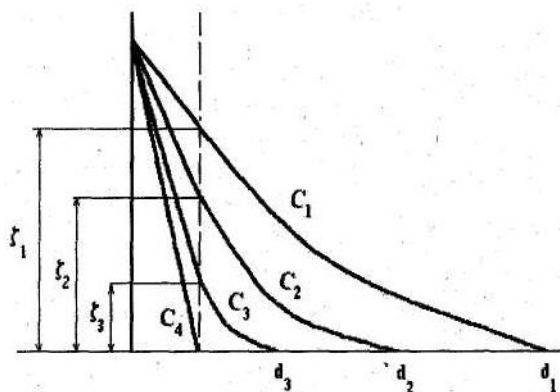


Рис.18. Зависимость ζ - потенциала и толщины диффузного слоя от концентрации электролита C ($C_4 > C_3 > C_2 > C_1$), d - размер диффузного слоя противоионов.

Электрокинетические явления II порядка – это потенциал течения и потенциал оседания (под действием движения дисперсной фазы или дисперсионной среды возникает электрический ток).

Экспериментальная часть:

Задание 1. Получение гидрозоля гидроокиси железа конденсационным методом (метод гидролиза).

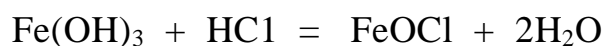
В тщательно вымытой конической колбе емкостью 250 мл нагревают до кипения 100 мл дистиллированной воды. Затем в кипящую воду по каплям добавляют 10 мл 2% раствора хлорида железа (III) и кипятят раствор еще несколько минут.

После прибавления к кипящей воде раствора хлорида железа (III) образуется коллоидный раствор гидроокиси железа, окрашенный в интенсивно красно-коричневый цвет.

Реакция получения гидроокиси железа (III) идет по схеме:



Поверхностные молекулы агрегата $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вступают в химическое взаимодействие с HCl :



Образующиеся в результате этой реакции молекулы хлорокиси железа, подвергаясь электролитической диссоциации, образуют ионы $\text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$: $\text{FeOCl} \leftrightarrow \text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$.

Таким образом, строение мицеллы гидроокиси железа можно изобразить следующим образом:



Как видно из схемы строения мицеллы, золь гидроксида железа (III) заряжен положительно.

Аналогичный опыт проделайте с холодной водой и ответьте, почему в этом случае не образуется коллоидный раствор.

Задание 2. Оптические свойства коллоидных растворов.

Испытание на коллоидность полученных растворов.

Яркий луч света, пропущенный в совершенно однородную среду (истинные растворы) не обнаруживается в этой среде. Наоборот, при прохождении такого луча через неоднородную среду (коллоидные растворы), его путь, при наблюдении сбоку, обозначается на всем протяжении в виде светлого конуса, называемого конусом Тиндаля.

Полученные растворы, помещенные в кюветки с плоскопараллельными стенками, ставят на пути прохождения луча от источника света. В случае прохождения света через коллоидный раствор наблюдается яркая полоса, образованная совокупностью частиц дисперсной фазы, рассеивающих падающий на них свет. При прохождении того же пучка света через истинный раствор эффекта Тиндаля не наблюдается.

Определяют по наличию или отсутствию эффекта Тиндаля коллоидные и истинные растворы в сосудах с плоскопараллельными стенками № 1-6 и записывают в тетрадь.

Задание №3. Очистка коллоидных растворов (диализ) .

Диализ основан на способности некоторых полупроницаемых мембран (животных, растительных или приготовленных искусственно) пропускать истинные растворы и не пропускать коллоидные. Диализ проводят в особых приборах - диализаторах. Для диализа небольших количеств растворов применяются пергаментные, коллодиевые мешки, свиные или рыбьи пузыри.

Диализаторы состоят из двух сосудов - внутреннего и внешнего. Внутренний сосуд предназначен для диализируемой жидкости и весь или частично (дно) состоит из полупроницаемой мембраны. Внешний сосуд предназначен для растворителя и представляет собой сосуд большого размера.

Полученный гидрозоль гидрата окиси железа (III) выливают в подготовленный диализатор и погружают его в сосуд с дистиллированной водой. Возникшие в процессе образования гидрозоля ионы H^+ и Cl^- будут проникать через полупроницаемую мембрану, а ионы Cl^- дают специфическую реакцию с раствором $AgNO_3$ (выпадает белый осадок). Диализ следует вести до исчезновения реакции на хлор-ионы.

Задание 4. Наблюдение броуновского движения частиц приготовленного золя при помощи ультрамикроскопа.

С помощью преподавателя наносят на предметное стекло каплю гидрозоля, накрывают покровным стеклом, ставят в поле зрения ультрамикроскопа и наблюдают движение коллоидных частиц.

При наблюдении броуновского движения можно заметить, что чем мельче частички, тем в более интенсивном движении они находятся, поэтому они менее подвержены влиянию земного притяжения и, следовательно, больше времени находятся в равномерном распределении по всему объему дисперсионной среды.

Время сохранения равномерного распределения частиц дисперсной фазы по всему объему дисперсионной среды характеризует кинетическую устойчивость данной коллоидной системы.

Задание 5. Электрокинетические свойства коллоидных систем.

Определение знака заряда и величины ζ -потенциала гидрофобных коллоидов электрофоретическим методом

1. приготовление золя хлорида серебра (метод реакции двойного обмена).

В колбу емкостью 100 мл наливают определенный объем (полученный по заданию преподавателя) 0,02 н раствора азотнокислого серебра. К этому

раствору небольшими порциями и при непрерывном и энергичном встряхивании приливают определенное преподавателем количество 0,02н хлорида калия. В приготовленном золе хлорида серебра методом электрофореза определяют величину и знак электрокинетического потенциала.

2. Определение катода и анода источника тока.

Определяют катод и анод источника тока. Для этого на стеклянную пластинку помещают фильтровальную бумажку и смачивают её небольшим количеством насыщенного раствора KCl и каплей фенолфталеина. Вилку шнура включают в сеть. Прикасаются двумя электродами к смоченной фильтровальной бумаге, обнаруживают и помечают катод по розовой окраске фенолфталеина вокруг него (не допускать соприкосновения электродов, так как это вызовет короткое замыкание).

3. Определение ζ -потенциала методом электрофореза.

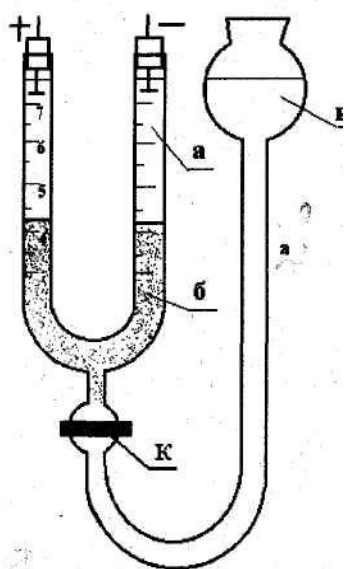


Рис.18. Электрофоретическая трубка:

В - воронка; К - кран; а - надстиляющая жидкость; б — гидрозоль.

Приготовленным гидрозоле хлорида серебра заполняют электрофоретическую трубку (рис.18): через воронку (В) наливают небольшую порцию гидрозоля. Осторожно открывают кран (К) так, чтобы гидрозоль заполнил отверстия крана, не выступая из него, следя за тем,

чтобы в трубке не образовались пузырьки воздуха, после чего кран закрывают. Через одно из колен U-образной трубки наполняют её надстиляющей жидкостью до половины. Затем заполняют воронку оставшимся гидрозолем, следя за тем, чтобы в трубке не образовались пузырьки воздуха. Вставляют электроды в отверстия колен U - образной трубки и измеряют расстояние l между электродами вдоль трубки по пути прохождения электрического тока (величина l написана на воронке).

Постепенно открывают кран. Вследствие разности уровней в трубке и воронке гидрозоль начнет медленно поступать в трубку. Чем медленнее поднимается гидрозоль, тем резче будет граница между ним и надстиляющей жидкостью. При правильном заполнении электрофоретической трубки электроды должны быть погружены в надстиляющую жидкость приблизительно на 0,5 см, а граница раздела - находиться в пределах градуированной части трубки.

После заполнения трубки кран закрывают и записывают положение границы золя и надстиляющей жидкости в катодном и анодном коленах в таблицу 22. Включают электроды в розетку и пропускают через трубку постоянный ток в течении 5 мин. В процессе прохождения тока по вольтметру фиксируют электродвижущую силу.

Таблица 22

Результаты определения ζ - потенциала

положение границ раздела, см				смеще ние, S, см	вре мя, t, сек	E, В	l, см	ζ - потенци ал	знак заряда
до прохождения тока		после прохождения тока							
катод	анод	катод	анод						

Через 300 секунд выключают ток и вновь записывают положение границ раздела в таблицу 22. Вычисляют величину ζ - потенциала по уравнению

$$\zeta = \frac{6\pi\eta}{\varepsilon} \times \frac{S}{\tau} \times \frac{\ell}{E}$$

где η - вязкость дисперсионной среды, ε - диэлектрическая проницаемость, l - расстояние между электродами (см), E - электродвижущая сила (В), S - расстояние (см), пройденное дисперсной фазой за время τ (с).

После подстановки постоянных величин уравнение принимает вид

$$\zeta = 209 \times \frac{S}{\tau} \times \frac{\ell}{E}$$

Смещение золя S равно полусумме расстояний, пройденных дисперсной фазой в катодном и анодном коленах U - образной трубки.

Знак заряда коллоидных частиц противоположен знаку заряда того электрода, по направлению к которому смещался золь.

Вопросы для самоконтроля:

1. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию и степени дисперсности.
2. Классификация коллоидных систем по степени взаимодействия частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой.
3. Методы получения и очистки коллоидных систем.
4. Что такое пептизация.
5. Почему гидрофобные коллоидные системы термодинамически неустойчивые?
6. Кинетическая и агрегативная устойчивость коллоидных систем.
7. Теория ДЭС по Штэрну.
8. Строение коллоидной мицеллы.

7.КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ И ЛИОФИЛЬНЫХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ.

Существуют коллоидные растворы - золи, которые образуются в результате непосредственного взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды. Такие коллоиды называются лиофильными (гидрофильными, в случае водной дисперсионной среды) или растворами высокомолекулярных соединений (ВМС). Эти коллоиды характеризуются:

1. устойчивостью в электролитах умеренной концентрации;
2. высокой вязкостью;
3. оптической однородностью при просмотре под ультрамикроскопом;
4. способностью образовывать студни без отделения дисперсной фазы от дисперсионной среды.

Леофильными свойствами обладают гидрозолн желатинь, белка, крахмала.мыла и др. Схематическое строение такой частицы дано на рисунке 19.

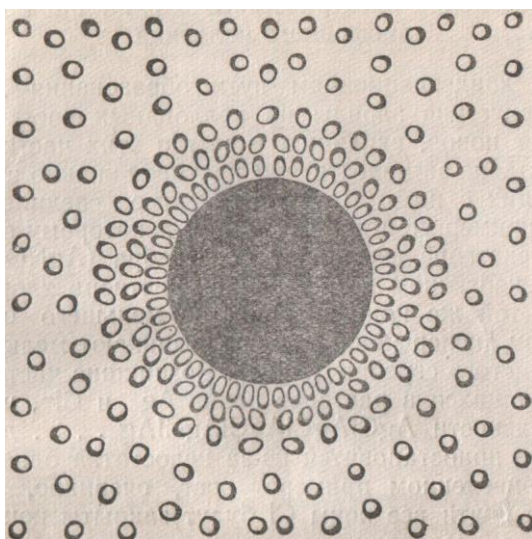


Рис.19. Схема строения коллоидной частицы гидрофильного коллоида.

Существует другой класс коллоидных растворов, устойчивость дисперсной фазы которых обусловлена особыми условиями образования этих коллоидов. Для того чтобы возникло взаимодействие дисперсной фазы таких коллоидов с дисперсионной средой, т.е. создались условия для

сольватации и тем самым осуществилась их устойчивость, необходимо наличие электрических зарядов у таких частиц.

Коллоиды, агрегативная устойчивость которых обусловлена электрическим зарядом их частиц (*величиной ζ - потенциала*), называют лиофобными или гидрофобными.

Свойства этих коллоидов противоположны тем, которыми ранее характеризовались лиофильные коллоиды, то есть:

1. они теряют устойчивость при прибавлении электролитов не большой концентрации;
2. они имеют вязкость, близкую к вязкости дисперсионной среды;
3. частицы их отчетливо отмечаются в ультрамикроскопе;
4. потеря устойчивости сопровождается отделением дисперсной фазы от дисперсионной среды. Схема строения коллоидной частицы гидрофобного золя дана на рисунке 20.

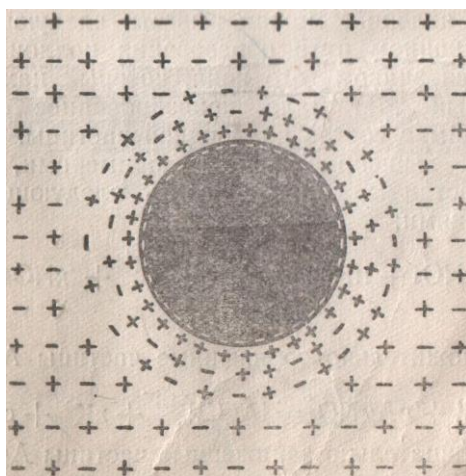


Рис.20. Схема строения коллоидной частицы гидрофобного коллоида.

Разделяя коллоиды на эти два класса, различные по своим свойствам, все же следует иметь в виду, что существуют коллоидные системы, обладающие признаками обоих этих классов. Так, например, гидрат окиси алюминия показывает многие свойства, присущие лиофильным коллоидам, но по чувствительности к электролитам его все же приходится относить к лиофобным.

К гидрофобным коллоидам относятся: почвенные гидрозоли, извлекаемые растворами натриевых солей и едким натрием из почвы; гидрозоли гидрата окиси железа; гидрозоль хлористого серебра, молоко, хлеб, масло, маргарин, майонез и многие другие золи, преимущественно минерального происхождения.

Гидрофобные коллоидные системы термодинамически неустойчивы. У мицелл всегда существует стремление к укрупнению их при столкновении в процессе броуновского движения, укрупнение частиц ведет к уменьшению свободной поверхностной энергии за счет уменьшения суммарной величины поверхности частиц.

Процесс укрупнения коллоидных частиц в золях путем их слияния с последующим разрушением дисперсионной системы называется *коагуляцией*. Процесс осаждения укрупненных частиц твердой фазы называется *седиментацией*.

При процессах коагуляции происходит ряд изменений коллоидной системы: уменьшение числа коллоидных частиц, понижение величины электрокинетического потенциала, изменение окраски или помутнение гидрофобных коллоидов, изменение вязкости гидрофильных коллоидов, задержка коллоидных веществ на простых фильтрах и т.д. Все эти явления связаны и представляют собой результат основного изменения при коагуляции - образование агрегатов коллоидных частиц, настолько крупных по размерам, что они уже не в состоянии обнаруживать присущие коллоидным частицам свойства. Хорошо известны примеры коагуляции природных жидкостей - свертывание молока, крови, выпадение росы и т.д.

Процесс коагуляции всегда связан с изменением степени дисперсности и обусловлен *агрегативной неустойчивостью* коллоидных систем. В коагуляции принято различать две стадии или два периода - *скрытую коагуляцию*, когда невооруженным взглядом еще нельзя наблюдать какие-либо внешние изменения в золе; и *явную коагуляцию*,

когда процесс агрегации частиц дисперсной фазы золя легко обнаруживается визуально (изменение цвета, помутнение раствора, выпадение осадка).

Факторы коагуляции коллоидных систем могут быть весьма разнообразны. Так, например, коагуляция может быть вызвана повышением температуры, длительным диализом, добавлением электролитов, разного рода механическими воздействиями (размешиванием, встряхиванием, взбалтыванием), сильным охлаждением, ультрацентрифугированием, концентрированием, пропусканием электрического тока, а также действием на данный золь других золь. В ряде случаев коагуляция может происходить в результате чисто химических реакций, протекающих в золях - *явление старения золя*.

Наиболее важным и наиболее изученным фактором коагуляции гидрофобных золь является действие электролитов. Практически все электролиты, если взять их в достаточном количестве, способны вызвать коагуляцию коллоидных растворов. Помимо электролитов, коагуляция гидрофобных коллоидов может быть вызвана смешиванием в определенных количественных соотношениях с другими гидрофобными золями, гранулы которых имеют противоположный заряд. Это явление носит название *взаимной коагуляции*.

В ряде случаев при добавлении к золям электролитов, содержащих многовалентные ионы со знаком заряда, противоположным заряду коллоидных частиц, может наблюдаться не коагуляция, а наоборот, стабилизация и даже перемена знака дзета - потенциала. Это явление получило в коллоидной химии название *перезарядки золь или гетерокоагуляции*.

Коагуляция гидрофобных (лиофобных) коллоидов.

Чтобы вызвать коагуляцию гидрофобных коллоидов, к ним необходимо прибавить незначительное количество разбавленного раствора электролита.

Это является отличительным признаком лиофобных коллоидов от лиофильных, для которых, как уже было сказано, необходимо прибавление концентрированного раствора электролита

Прибавление электролита снижает величину электрокинетического потенциала. Та величина ζ - потенциала, при которой наступает коагуляция, называется критической, а та минимальная концентрация электролита, которая вызвала коагуляцию, называется *порогом коагуляции*. Величина, обратная порогу коагуляции электролита, вызвавшего коагуляцию, характеризует *коагулирующую силу* ионов этого электролита.

Было установлено, что коагуляцию гидрофобных (лиофобных) коллоидов вызывают ионы, противоположно заряженные по отношению к заряду коллоидных частиц, и коагулирующая сила ионов тем больше, чем выше валентность этих ионов. Это правило получило название "*правило значности и валентности*" или *правило Шульце-Гарди*.

Действие иона-коагулятора на коллоидную систему зависит не только от знака заряда, но также от валентности и химической природы этого иона.

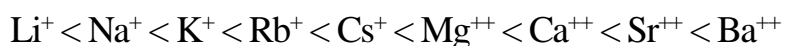
Различные ионы с одинаковой валентностью и одним и тем же знаком заряда оказывают различное по силе коагулирующее действие на одну и ту же коллоидную систему. Разница в действии этих ионов зависит от различной способности этих ионов адсорбироваться коллоидными частицами. Так, например, катионы натрия и серебра имеют одну и ту же валентность и один и тот же знак заряда, но ион серебра действует на коллоидные системы значительно сильнее иона натрия, так как он быстрее и полнее адсорбируется коллоидными частицами. То же относится и к анионам. Так, например, если сравнивать коагулирующее действие аниона салициловой кислоты и аниона хлора, то анион салициловой кислоты всегда значительно сильнее и быстрее адсорбируется, например, белковыми

коллоидными частицами. В связи с этим, и коагулирующее действие его будет сильнее, чем у аниона хлора.

Коагулирующая сила иона в зависимости от валентности, увеличивается в таком отношении: если принять коагулирующую силу одновалентных ионов за единицу, то коагулирующая сила двухвалентных ионов будет в десятки, а трехвалентных - в сотни раз больше (1 : 20 : 200).

Этому правилу не подчиняются ионы H^+ и OH^- , коагулирующая сила которых равна или даже превышает коагулирующую силу двухвалентных ионов.

Возрастание коагулирующей силы с повышением валентности ионов объясняется двумя причинами: во-первых, более резким снижением ζ -потенциала многовалентными ионами и, во-вторых, более высокой адсорбционной способностью этих ионов, играющих роль противоионов в мицелле. Ионы, расположенные в порядке возрастания их коагулирующей силы, образуют лиотропный ряд:



Механизм коагуляции электролитами состоит в следующем. Коллоидные мицеллы имеют определенный заряд, который характеризуется величиной электрокинетического потенциала. Для устойчивых золь он находится в пределах 30-70 мВ. После добавления электролита величина этого потенциала начинает уменьшаться и даже может дойти до нуля. Это понижение потенциала объясняется действием ионов добавленного электролита, противоположно заряженных коллоидной частицы, которые адсорбируются поверхностью частицы, тем самым уменьшая ее заряд.

Для нейтрализации зарядов частиц требуется определенное время (скрытая и явная коагуляция) и определенное количество электролита (порог коагуляции). Однако, для коагуляции коллоидной системы не нужно вызывать полную нейтрализацию зарядов частиц. Коагуляция наступает значительно раньше, что можно объяснить следующим образом:

коллоидные частицы находятся в непрерывном хаотическом движении, которое затрудняет их сближение. Соединение частиц между собой может наступить только в тех случаях, когда сила притяжения (сила межмолекулярного взаимодействия) будет больше, чем сила отталкивания (сила электростатического взаимодействия). Силы электростатического отталкивания естественно уменьшаются с уменьшением заряда коллоидных частиц.

Соединение частиц между собой наступает только при определенном расстоянии между ними. Вычислено, что минимальное расстояние между частицами, при котором происходит соединение, приблизительно, в 2-3 раза больше радиуса самих частиц.

Электрокинетический потенциал, при котором силы притяжения и силы отталкивания между коллоидными частицами равны, называется *критическим потенциалом*, величина которого колеблется в пределах 20-30 мВ. В этот момент и может начаться процесс коагуляции.

Многочисленными исследованиями было установлено, что растворы ВМС, прибавленные к гидрофобным золям, сообщают им повышенную устойчивость к электролитам. Подобное явление получило название *защитного действия*, а сами вещества, повышающие устойчивость гидрофобных зольей - *защитных*. Так, например, прибавление даже небольшого количества раствора желатина в золь мастики или серы повышает агрегативную устойчивость этих зольей при действии электролита.

Степень защитного действия растворов ВМС зависит как от природы растворенного полимера, так и от природы защищаемого гидрофобного золя. В качестве количественной меры защитного действия растворов ВМС применяют *золотое, рубиновое и железное число*. Например, под железным числом подразумевают минимальное число миллиграммов защищающего полимера, способного защитить 10 мл гидрозоль железа от коагулирующего действия 1 мл 0,005 н раствора сульфата натрия.

Пептизация коллоидов.

Процесс *пептизации* является процессом, обратным коагуляции - это процесс растворения коллоидного осадка (геля) и образование вновь коллоидного раствора (золя).

Процессу пептизации подвергаются не все коллоидные осадки, а только те, которые содержат в себе большое количество растворителя и коллоидные частицы которых еще сохраняют некоторые индивидуальные свойства. У лиофильных коллоидов устранение фактора, вызвавшего коагуляцию, вызывает переход образовавшегося геля вновь в состояние золя. Так, добавление воды в коагель, который был образован от добавления этилового спирта в гидрозоль желатина, вновь переводит этот гель в состояние золя. Такие коллоиды называются *обратимыми*.

Коагель, образованный в результате коагуляции лиофобного золя, разбавлением раствора, вызвавшего коагуляцию, перевести в состояние золя невозможно. Такие коллоиды называются *необратимыми*.

И все-таки гидрофобные коллоиды способны к пептизации. При пептизации лиофобных коллоидов основным процессом является восстановление зарядов на коллоидной частицах, утраченных в процессе коагуляции. Осуществить процесс пептизации может тот ион, который способен адсорбироваться на поверхности частицы и сообщить ей заряд. При пептизации происходит химическое взаимодействие между прибавляемым пептизатором (электролитом) и пептизируемым коллоидом. В качестве примера пептизации гидрофобного золя можно привести пептизацию коагулята гидроокиси железа добавлением очень малых количеств хлорного железа. При этом происходит адсорбция ионов железа поверхностью частиц геля. Другим примером пептизации является очищающее действие мыльных растворов.

Коагуляция лиофильных (гидрофильных) коллоидов.

К классу лиофильных коллоидов относятся растворы высокомолекулярных соединений. Растворы ВМС аналогично истинным растворам обладают *абсолютной агрегативной устойчивостью*. Высокая устойчивость растворов ВМС определяется наличием на поверхности частиц двух оболочек - электрической и сольватной (гидратной). Поэтому для коагуляции растворов ВМС необходимо не только нейтрализовать заряд коллоидной частицы, но и разрушить жидкостную оболочку. Выделение ВМС из растворов по своей природе отличается от коагуляции типичных гидрофобных зольей. Так, если для гидрофобных зольей достаточно незначительных добавок электролитов, чтобы вызвать их коагуляцию, то для ВМС этого недостаточно. Для выделения дисперсной фазы полимеров необходимы высокие, вплоть до насыщенных, концентрации электролитов. Явление выделения в осадок растворенного ВМС под действием большой концентрации электролита получило название *высаливание*.

Всякое вещество, способное сольватироваться растворителем ВМС и понижать его растворимость, пригодно для высаливания. Так, например, спирт и ацетон способны отлично высаливать желатину из ее водных растворов. Аналогично происходит осаждение спиртом белка из водного раствора или осаждение ацетоном каучука из раствора бензола.

Коагуляция лиофильных коллоидов достигается прибавлением к золю *десольватирующих веществ*. Такими десольватирующими веществами являются спирт, ацетон, пересыщенные растворы электролитов, т.е. такие вещества, которые, не изменяя самих частиц, отнимают воду у этих частиц. При коагуляции гидрофильных коллоидов под действием пересыщенных растворов электролитов имеет важнейшее значение гидратация самих ионов: чем менее гидратирован сам ион, тем выше его коагулирующая сила. При высаливании (коагуляции ВМС) решающую роль играет не валентность

иона, а его способность к гидратации и к адсорбции на коллоидно-дисперсных частицах.

Как отмечалось выше, коагуляция лиофильных коллоидов носит обратимый характер.

Вопросы для самоконтроля:

1. В каком месте коллоидной мицеллы возникают полный и электрокинетический потенциалы?
2. Явление электрофореза и электроосмоса.
3. Что такое коагуляция коллоидных систем?
4. Правило Шульце-Гарди.
5. Чем можно вызвать коагуляцию гидрофобных коллоидов?
6. Как по коагуляции можно отличить гидрофобный коллоид от растворов ВМС?
7. Механизм коагуляции гидрофобных коллоидов.
8. Механизм высаливания растворов ВМС.

Экспериментальная часть:

Задание 1. Коагуляция гидрофобных коллоидов. Определение порога коагуляции и вычисление коагулирующей силы.

Коагуляцию гидрофобных золей осуществляют действием следующих растворов: KCl , K_2SO_4 , $CaCl_2$ (все растворы 1 М).

Изучая коагулирующее действие указанных растворов, необходимо определить пороги коагуляции коллоидов этими электролитами. Чем меньше порог коагуляции, тем больше коагулирующая сила иона, вызвавшего коагуляцию данного коллоида (по правилу значности и валентности).

В пробирки, установленные в штативе (кроме двух), наливают по 1 мл испытуемого золя (по заданию преподавателя). Готовят контрольный раствор: в первую пробирку с 1 мл испытуемого золя добавляют 1 мл дистиллированной воды. Пипеткой берут из колбы с 1 М раствором KCl

1 мл и добавляют в следующую пробирку с гидрозолем. Сравнивая содержимое этой пробирки с контрольным раствором, убеждаются в том, что хлористый калий такой концентрации вызывает коагуляцию коллоида. Отмечают в таблице 23 наличие коагуляции знаком «+» и приступают к разбавлению раствора KCl.

Таблица 23

Результаты определения порога коагуляции гидрофобных золь.

№ п/п	концентрация электролита С, ммоль/л	номер испытуемого золь		
		KCl	K ₂ SO ₄	CaCl ₂
1				
2				
3				
4				
и т.д.				

Возьмите две оставшиеся чистыми пробирки и опустите каждую из них по пипетке на 1 мл, предварительно помыв. В одну из этих пробирок налейте произвольное количество дистиллированной воды (она потребуется для разбавления электролита), во вторую - 1 мл 1 М KCl и добавьте из пробирки с дистиллированной водой 1 мл. Размешайте содержимое пробирки 2 продуванием воздуха через пипетку и из образовавшихся 2 мл раствора KCl отберите этой же пипеткой 1 мл раствора и перенесите его в пробирку с золем. Пипетку в золь не опускать, а сливать электролит по стенке пробирки! Осторожно размешайте содержимое пробирки и, если раствор помутнел (сравнить с контрольным раствором), отметьте в табл. наличие коагуляции знаком «+», в случае отсутствия ее - знаком «-». Дальнейшее разбавление электролита проводят аналогично. Так, разбавляя электролит и добавляя его по 1 мл в последующие пробирки с золем, найдите такую концентрацию электролита, при которой коагуляция уже не наблюдается. Концентрацию разбавленных растворов электролитов удобно

выражать и записывать в табл. (графа С) в виде дроби в соответствующей степени, например: 1) $\frac{1}{2^1}$; 2) $\frac{1}{2^2}$; 3) $\frac{1}{2^3}$ и т.д.

Как уже говорилось ранее, та минимальная концентрация электролита, при которой наблюдается коагуляция золя, называется порогом коагуляции данного электролита. Ее величину находят для каждого электролита и записывают в таблицу 24 (порог коагуляции для CaCl_2 и K_2SO_4 определяют так же, как и для KCl). По величине порогов коагуляции устанавливают ионы-коагуляторы. Затем вычисляют коагулирующую силу иона-коагулятора, условно принимая коагулирующую силу одновалентного иона равной единице. Коагулирующую силу двухвалентного иона (S) вычисляют по формуле: $S = \frac{C_1}{C_2}$.

Пример: если $C_1 = \frac{1}{2^4}$, а $C_2 = \frac{1}{2^9}$, то $S = \frac{1 \times 2^9}{2^4 \times 1} = 2^5 = 32$.

Таблица 24

Результаты расчета коагулирующей силы испытуемого золя.

электролиты	испытуемый золь		
	ионы-коагуляторы	порог коагуляции	коагулирующая сила
KCl			
CaCl_2			
K_2SO_4			

Полученные данные показывают, что коагулирующая сила двухвалентного иона в десятки раз (в нашем случае в 32 раза) больше коагулирующей силы одновалентного иона.

На основании полученных данных определите знак заряда коллоидных частиц исследуемого золя и сделайте письменный вывод.

Задание 2. Коагуляция гидрофильных коллоидов действием дегидратирующих веществ.

Установление обратимости и необратимости коллоидов.

1. Налить в 2 пробирки по 2 мл раствора сернистой сурьмы. В первую пробирку добавить 2 мл дистиллированной воды - этот раствор будет использоваться как контрольный. Во вторую пробирку из бюретки по каплям добавить насыщенный раствор сульфата аммония ДО ПОЯВЛЕНИЯ ХЛОПЬЕВ (сравнить с контрольным раствором). Отметить количество мл раствора сульфата аммония, вызвавшего коагуляцию и записать в таблицу 25. В эту же пробирку добавить 5 мл дистиллированной воды и убедиться в необратимости коагуляции гидрофобного золя.

2. Налить в 3 пробирки по 2 мл 0,5% раствора желатина. В первую пробирку добавить 5 мл дистиллированной воды - контрольный раствор. Во вторую пробирку из бюретки приливать по 0,5 мл этилового спирта ДО ПОЯВЛЕНИЯ НЕБОЛЬШИХ ХЛОПЬЕВ ИЛИ ПОЯВЛЕНИЯ МУТИ (сравнить с контрольной пробиркой). Отметить количество прибавленного реактива, записав результат в таблицу 25. Затем в эту же пробирку прибавлять из бюретки дистиллированную воду по 0,5 мл ДО ИСЧЕЗНОВЕНИЯ ХЛОПЬЕВ (сравнить с контрольной пробиркой). Отметить количество прибавленной воды, записав результат в таблицу.

В третью пробирку с гидрозолем желатина из бюретки прибавлять по 0,5 мл насыщенного раствора сульфата аммония ДО ПОЯВЛЕНИЯ ХЛОПЬЕВ. Отметить количество прибавленного реактива, записав в тетрадь. Затем к содержимому пробирки прибавлять по 0,5 мл дистиллированной воды ДО ИСЧЕЗНОВЕНИЯ ХЛОПЬЕВ. Отметить количество прибавленной воды.

На основании опытов сделать вывод о коагуляции гидрофобных и гидрофильных золь и их обратимости.

Таблица 25 .

*Результаты коагуляции гидрофильных и гидрофобных
золей и определение их обратимости*

название золя	реактив	количество реактива (мл), пошедшее на коагуляцию	количество воды (мл), пошедшее на пепти- зацию	вывод об обратимости коллоидов
гидрофильный коллоид - 0,5% раствор желатина	C_2H_5OH $(NH_4)_2SO_4$			
гидрофобный коллоид - золь сернистой сурьмы	$(NH_4)_2SO_4$			

8. РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЭТ ГИДРОФИЛЬНОГО ЗОЛЯ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.

К высокомолекулярным соединениям (ВМС) относится обширный класс веществ, основным признаком которых является высокая молекулярная масса и большой размер молекул. Молекулярная масса их превосходит 10 000 у.е. и нередко достигает нескольких миллионов, а размер частиц в растворе составляет 10^{-5} - 10^{-8} м.

Свойства ВМС определяются не только их химическим составом, но и размерами и формой макромолекулы.

Высокомолекулярные соединения бывают:

1.*Природные* – натуральный каучук, естественные смолы. целлюлоза, крахмал, агар-агар, пектиновые вещества, белки;

2.*Искусственные* – природные ВМС, подвергшиеся химической обработке. В больших количествах они получают в виде производных целлюлозы – нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза, вискоза. Из них получают искусственную кожу, нитролаки, бездымный порох, искусственный шелк, негорючую киноплёнку;

3.*Синтетические ВМС* – они синтезируются из низкомолекулярных соединений (мономеров) – различные типы искусственных каучуков, синтетических волокон, пластических масс, плёнок, лаков.

Таким образом, ВМС получают 3 способами:

- 1.выделением из организмов или продуктов их жизнедеятельности;
- 2.частичной переработкой природных ВМС;
- 3.полным синтезом из исходных низкомолекулярных соединений.

В состав макромолекулы ВМС входят сотни и тысячи атомов. Атомы или их группировки могут располагаться в макромолекуле:

- 1.в виде длинной цепи – *линейные ВМС*



взаимодействием ВМС с растворителем, их называли лиофильными коллоидами, в случае водных растворов – гидрофильными коллоидами. В настоящее время однозначно признается, что растворы ВМС золями не являются, т.к. представляют собой однофазные (гомогенные или однородные) истинные растворы, в которых растворенное вещество распределено в растворителе не в виде твердых или жидких частиц, а в виде молекул или ионов. Растворы ВМС неотличимы от растворов низкомолекулярных соединений, но из-за гигантских размеров своих молекул по некоторым свойствам напоминают золи.

Процесс растворения ВМС происходит самопроизвольно, поэтому эти растворы называются истинными растворами высокомолекулярных соединений. Растворы ВМС представляют собой молекулярно-дисперсные системы – растворенное вещество в них находится в виде гибких макромолекул с цепочечным строением. Растворы ВМС – гомогенные однофазные системы, способные сохранять свою молекулярную концентрацию и агрегативную устойчивость неопределенно долгое время.

Все процессы в растворах ВМС, связанные с изменением температуры, концентрации и давления, совершаются обратимо. Если, например, процесс коагуляции в растворах лиофобных коллоидов – процесс необратимый, то в растворах ВМС – он обратим.

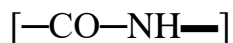
Растворы высокомолекулярных соединений, будучи истинными растворами, имеют некоторое сходство с растворами лиофобных коллоидов:

- 1.гигантский размер макромолекулы;
- 2.своеобразное тепловое движение их подобно броуновскому;
- 3.отсутствие способности к диализу;
- 4.слабо выраженные молекулярно-кинетические свойства;
- 5.размытый конус Тиндаля.

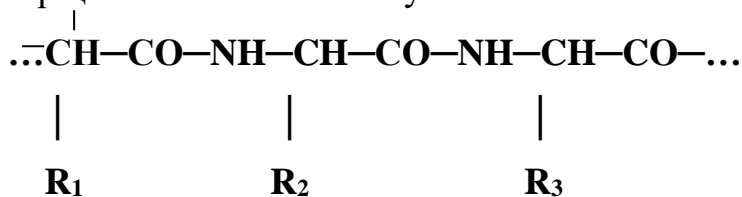
Из природных ВМС обширную и исключительно важную группы представляют **белки**, или протеины. Они играют первостепенную роль во

всех жизненных процессах и являются той основой, из которой состоят все части отдельной клетки и целого организма.

Химическая природа белков отличается большой сложностью. Известно, что белковая макромолекула построена из остатков α -аминокислот, соединенных друг с другом пептидными связями:



Пример цепи белковой молекулы:



$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ – боковые группы аминокислотных остатков.

В связи с тем, что в состав белковых молекул входят остатки примерно 20 аминокислот, число возможных сочетаний их исключительно велико.

Существуют простые и сложные белки:

Простые белки состоят только из аминокислотных остатков, к ним относятся, например глиадин, альбумин, желатин и др. Так, для альбумина молока с молекулярным весом около 17 000 у.е. характерно число звеньев не менее 150, а для яичного белка с молекулярным весом около 43 000 у.е. – 400. Таким образом, белки по составу представляют собой сложные полипептиды, а по строению - высокополимеры.

Сложные белки - состоят из протеинов α - аминокислот, соединенных с остатками полисахаридов, ортофосфорной кислоты, катионов металлов и др. К ним относятся:

- 1.гемоглобин, содержащий железопорфириновый комплекс;
- 2.гликопротеиды, в состав которых входят молекулы углеводов;
- 3.липопротеиды – белковый комплекс с жирами и стероидами;
- 4.никлеопротеиды, состоящие из белковых молекул и нуклеиновых кислот (в состав нуклеиновых кислот входят остатки фосфорной кислоты, сахаридов, пуриновые и пиримидиновые основания (РНК, ДНК)).

Как показали многочисленные исследования, все белки можно разделить на две большие группы: *фибриллярные* и *глобулярные*. Фибриллярные - имеют вид волокон или длинных нитей, обычно соединенных между собой (от латинского fibrilla – волоконец). К ним относятся коллаген и эластин – белки хрящей и костей, кератин – белок рогов животных, волос, мышц. В организме они выполняют в основном механические функции. Однако, сократительный белок мышц – миозин обладает определенной биологической активностью, являясь ферментом. Фибриллярные белки при комнатной температуре в воде нерастворимы, но в ней набухают.

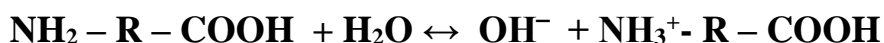
Глобулярные белки находятся главным образом в биологических жидкостях – в крови, лимфе, протоплазме клеток и т.п. Они состоят из макромолекул шаровидной, эллипсоидальной формы (от латинского – globula – шарик). На них обычно возлагаются важные биологические функции в клетке, ткани, организме, связанные с основными жизненными процессами (обмен веществ, питание и т.п.). К ним относятся альбумины и глобулины яичного белка, молока, сыворотки крови и др.

Белковые макромолекулы содержат в своем составе значительное количество полярных (гидрофильных) радикалов, характеризующихся большой активностью к воде - $[-COOH]$, $[-NH_2]$, $[-CO-NH-]$ и др. В связи с этим белковые вещества относятся к числу высокогидрофильных органических коллоидов.

Наличие в аминокислотах, из которых состоят белки, двух полярных групп – основной NH_2 и кислотной – $COOH$ – сообщает белкам амфотерные свойства. Белки не просто электролиты, а электролиты-амфолиты. Это значит, что в водных растворах их макромолекулы способны диссоциировать в двух направлениях: и как кислота, т.е. с отщеплением свободных ионов водорода по уравнению:



И как основание, т.е. с отщеплением ионов гидроксила:



Если растворять белки в чистой воде, то золи большинства из них обнаруживают кислотный характер, что указывает на преобладание кислотной диссоциации большинства белков над основной. Имеются также белки, например, глобин, которые в водном растворе обнаруживают преобладание основного типа диссоциации. Следует отметить, что как кислотные, так и основные свойства белковых макромолекул выражены очень слабо, так как белковые вещества являются лишь слабыми электролитами.

Гигантские молекулы белков и продукты их ассоциации обладают способностью легко перезаряжаться, что достигается путем изменения реакции среды. Изменяя рН среды, можно создать такие условия, при которых суммарный заряд белковой молекулы будет равен нулю. Такое состояние называется *изоэлектрическим*, а значение рН, при котором система находится в изоэлектрическом состоянии, называется *изоэлектрической точкой* (ИЭТ).

В изоэлектрическом состоянии свойства растворов белков резко меняются: они имеют наименьшую растворимость, наименьшую вязкость, что связано как с изменением формы макромолекулы, так и степени ее гидратации. При значении рН, близком к изоэлектрической точке, разноименно заряженные группы $[-\text{NH}_3^+]$ и $[-\text{COO}^-]$ притягиваются друг к другу и нить закручивается в спираль. При смещении рН среды от ИЭТ одноименно заряженные группы отталкиваются друг от друга и цепь выпрямляется (рис.21)

Положение ИЭТ различных белков колеблется в широких пределах (рН от 4 до 12). Это объясняется тем, что способность группы $[-\text{COOH}]$ к отщеплению иона H^+ выше способности присоединения этого иона к группе

$[-NH_2]$. В настоящее время принято выражать изоэлектрическую точку в показателе концентрации водородных ионов – рН (таблица 26).

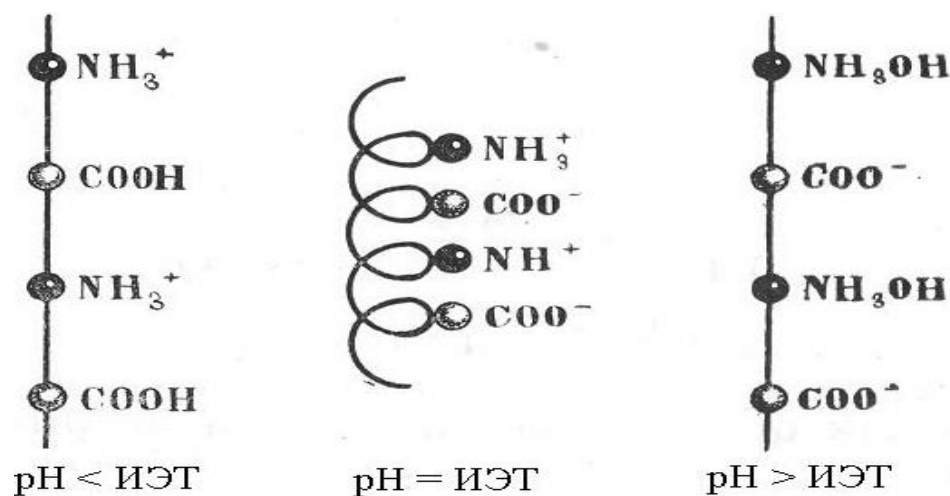


Рис.21. Форма отдельных участков цепи макромолекулы белка при различных значениях рН.

Таблица 26

Изоэлектрическая точка некоторых белков

название белка	ИЭТ в рН	Название белка	ИЭТ в рН
Пепсин	2.5-3.3	γ-глобулин плазмы	6.4
Желатин	4.6-4.7	Оксигемоглобин	6.8
Альбумин сыворотки крови	4.6-4.7	Глобин лошади 5 лет	7.24-7.48
Фибриноген	5.4	Глобин лошади 9 лет	7.06-7.17
Яичный альбумин	4.6-4.7	Глобин мужчины	7.25-7.35
Казеин	4.7	Глобин женщины	7.17-7.25
α-глобулин плазмы	4.8	Фибрин	5.00
β-глобулин плазмы	5.2	Глиадин пшеницы	9.80

Одним из характерных свойств коллоидных систем является вязкость.

Вязкость - это внутреннее трение жидкости, которое испытывает один слой жидкости относительно другого при истечении. Сила трения f пропорциональна поверхности S и градиенту скорости $\frac{dU}{dx}$, т.е.

$$f = \eta S \frac{dU}{dx}, \text{ (закон Ньютона)}$$

где η («этта») - коэффициент внутреннего трения, который называют вязкостью (динамической вязкостью). Отсюда:

$$\eta = \frac{f}{S} \times \frac{dx}{dU}$$

В системе СИ единицей измерения вязкости является [Па×с], часто применяют и несистемную единицу – $[\frac{\text{дин} \cdot \text{с}}{\text{см}^2}]$, получившую название *пуаз* [П]; 1 П = 0,1 Па с.

Вязкость гидрофобного золя зависит от концентрации золя и не зависит от способа его приготовления. Вязкость гидрофобного золя всегда выше вязкости дисперсионной среды.

Относительная вязкость гидрофобных коллоидов описывается уравнением Эйнштейна:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \alpha \varphi$$

где η и η_0 - вязкость золя и дисперсионной среды соответственно, φ - объемная концентрация дисперсной фазы, α - коэффициент, учитывающий форму частиц дисперсионной фазы.

Если коллоидные мицеллы имеют сферическую форму, то уравнение Эйнштейна принимает вид:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5\varphi$$

Графически изменение вязкости гидрофобного золя от концентрации изображается прямой линией (рис.17, кривая 2).

Гидрофильные коллоиды, частицы которых значительно сольватированы (гидратированы), имеют большую вязкость, чем гидрофобные коллоиды равной концентрации (рис.22, кривая 1). Их вязкость резко возрастает с увеличением концентрации золя.

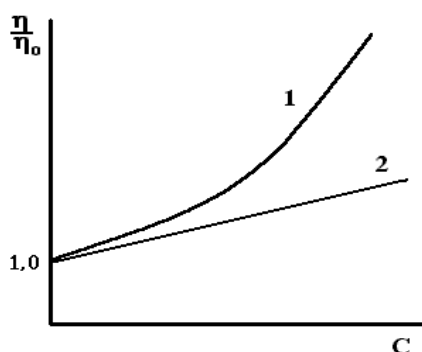


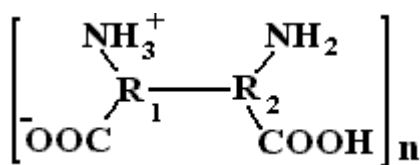
Рис. 22. Зависимость вязкости гидрофильных (1) и гидрофобных (2) коллоидов от концентрации

При расчете относительной вязкости $\frac{\eta}{\eta_0}$ лиофильных систем необходимо вводить поправку на объём сольватных оболочек, включая его в объём дисперсной фазы. Тогда уравнение Эйнштейна для лиофильных систем примет вид:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5(\varphi + V),$$

где V - объём сольватных оболочек частиц дисперсной фазы.

При постоянной концентрации гидрофильного золя его относительная вязкость может меняться с изменением гидратации частиц дисперсной фазы. Гидратация гидрофильных коллоидов обусловлена наличием в их частицах полярных и ионогенных групп и зависит от pH среды. Для белков основными такими группами являются $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$. Схематически белковую молекулу, обладающую коллоидными свойствами, можно изобразить так:



Суммарный заряд белковой макромолекулы определяется соотношением числа кислотных групп (COO^-) и основных (NH_3^+). Изменяя pH раствора, можно создать такие условия, при которых суммарный заряд белковых молекул будет равен 0. Такое состояние белков называется *изоэлектрическим*, а pH, при котором оно осуществляется, *изоэлектрической точкой* (ИЭТ).

Поскольку величина гидратации пропорциональна величине суммарного заряда макромолекулы, то в изоэлектрическом состоянии лиофильные коллоиды имеют минимальный сольватный объем и, в соответствии с уравнением Эйнштейна, минимальную вязкость. Например, для раствора желатина изоэлектрическое состояние, а, следовательно, и минимальная вязкость, наблюдаются при $pH = 4,7$ (рис.23).

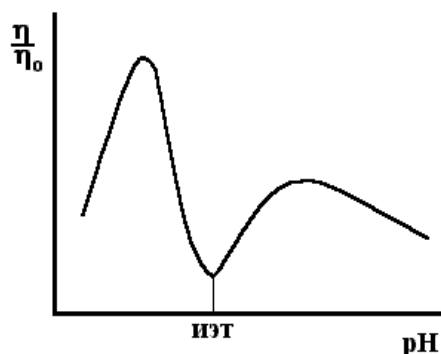
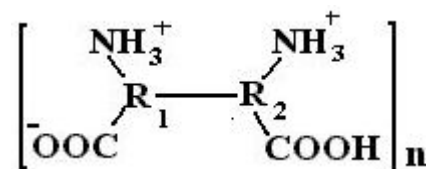


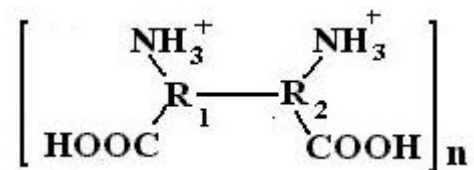
Рис. 23. Зависимость вязкости гидрофильных коллоидов от pH среды

Изменяя pH среды, можно влиять на вязкость раствора ВМС. Например, увеличение вязкости желатина при уменьшении pH среды (переход в более кислую область от изоэлектрической точки) объясняется увеличением положительного заряда белковой молекулы за счет протонирования нейтральных аминных групп ($-NH_3^+$), что сопровождается увеличением гидратации и, следовательно, вязкости (рис.). При максимальной вязкости в кислой области белковая молекула схематически может быть представлена так:



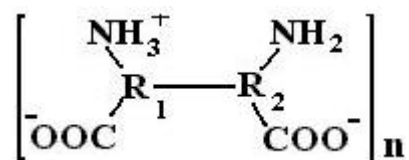
При дальнейшем уменьшении pH , когда прореагируют все нейтральные аминогруппы, ионизация (заряд) молекулы начинает уменьшаться за счет присоединения ионов водорода к карбоксильным

анионам. Этот процесс сопровождается уменьшением гидратации, а, следовательно, и вязкости.

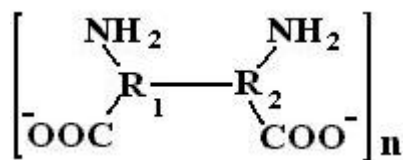


При дальнейшем уменьшении pH в сильнокислой среде начинается деструкция белка (кислотный гидролиз), белок начинает распадаться на отдельные аминокислоты.

При увеличении pH от изоэлектрической точки (переход в более щелочную область) происходит увеличение суммарного отрицательного заряда за счет диссоциации карбоксильных групп, что приводит к увеличению отрицательных зарядов на поверхности макромолекулы. Следствием этого, опять-таки, является увеличение гидратации макромолекул и вязкости растворов ВМС. При максимальной вязкости в щелочной области белковая молекула схематически представляется так:



Дальнейшее увеличение pH вызывает уменьшение ионизации макромолекулы за счет отщепления иона водорода от заряженной аминогруппы, что сопровождается уменьшением гидратации и вязкости.



При дальнейшем увеличении pH в сильнощелочной среде начинается деструкция белка (щелочной гидролиз), белок начинает распадаться на отдельные аминокислоты, что сопровождается уменьшением гидратации.

Существует несколько способов измерения вязкости. Для жидкостей с небольшой вязкостью наиболее распространенным является способ измерения вязкости с помощью капиллярного вискозиметра Оствальда.

Измерение вязкости в приборе Оствальда основано на определении времени истечения определенного объема жидкости через капилляр. Данный метод измерения является относительным, в качестве стандарта используется дистиллированная вода с известной вязкостью η_0 . Измерив время истечения воды τ_0 и исследуемой жидкости τ , вычисляют вязкость последней η :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau d}{\tau_0 d_0}$$

откуда:

$$\eta = \eta_0 \frac{\tau d}{\tau_0 d_0}$$

где d_0 - плотность воды, d - плотность исследуемой жидкости.

Если используют водные разбавленные растворы, можно принять $d_0 = d$, тогда

$$\eta = \eta_0 \frac{\tau}{\tau_0}$$

Так как вязкость зависит от температуры, то измерение её проводят при постоянной температуре, которая поддерживается с помощью водяного термостата.

Характерным свойством высокомолекулярных соединений является *набухание*, то есть проникновение молекул растворителя в среду высокомолекулярного соединения и связанное с этим увеличение его массы и объема.

Одно и то же вещество может набухать в нескольких жидкостях (растворителях), но в различной степени. Так, каучук лучше набухает в сероуглероде и хлороформе, чем в эфире и нитробензоле.

Различают ограниченное и неограниченное набухание. Неограниченное набухание – это набухание, которое в конечном итоге заканчивается растворением ВМС. В качестве примера неограниченного набухания можно назвать растворение белка в воде или каучука в бензине. Ограниченное набухание – это набухание, которое не доходит до стадии растворения. В этом случае ВМС поглощает низкомолекулярную жидкость, но само в ней не растворяется или растворяется очень мало, образуя студень. В качестве примера ограниченного набухания можно назвать набухание желатина в воде при комнатной температуре.

Скорость набухания ВМС зависит от целого ряда факторов: давления, температуры, рН среды, присутствия посторонних электролитов, степень измельчения и возраста (свежести) ВМС.

Способность ВМС к набуханию в различных жидкостях и в различных условиях с количественной стороны может быть охарактеризовано *степенью набухания* – это отношение массы поглощенной низкомолекулярной жидкости к массе ВМС до набухания. ВМС, увеличиваясь в объеме при набухании, оказывает определенное давление на стенки сосуда, в котором оно находится. Это давление называется *давлением набухания*. В ряде случаев давление набухания достигает десятков и даже сотен Паскалей. Так, сухой горох, помещенный в сосуд с водой, при набухании может разорвать сосуд. Эту силу давления гороха используют в анатомических музеях для расчленения костей черепа. Известны случаи гибели пароходов, груженных бобами или горохом, когда после образования пробоин и проникновения воды в трюм, происходило их набухание и разрыв бортов судна. Большую силу давления можно наблюдать при набухании клина из сухого дерева, вбитого в трещину каменной глыбы или бревна и затем смоченного водой.

Измерение давления набухания может быть произведено на приборе Позднякова.

Биологическое значение:

Вязкость – это *движение* одного слоя жидкости относительно другого при истечении. Таким образом, где бы ни происходило движение жидкостей в биологических системах, важное значение имеет их вязкость. Классическим примером такого движения является движение крови в артериях, венах и капиллярах кровеносных сосудов у высших животных и человека. Скорость течения крови через большую аорту во времени так велика, что течение приближается к условиям турбулентности. Эритроциты играют большую роль в вязкости крови: так при 37°C вязкость цельной человеческой крови составляет 0,03 – 0,04 пуаз, а вязкость плазмы около 1 пуаза. Известна зависимость вязкости крови от скорости течения, а именно – падение вязкости при увеличении скорости течения.

От величины вязкости зависит течение биологических жидкостей в растительных и животных организмах, что часто наблюдается в протоплазме. Наглядный пример протоплазматического течения дает миксомицет *Physarum polycephalum*, где течение протоплазмы сопровождается изменением очертаний плазмодия в целом.

Набухание имеет большое значение не только в природе, но и в жизнедеятельности человека, а также во многих производствах. Целый ряд физиологических процессов, таких как сокращение мышц, образование опухолей и др. имеют в своей основе явления набухания. Способность кожи и волокнистых веществ растягиваться при набухании и сокращаться при высыхании широко используется в кожгалантерейном производстве, при изготовлении обуви, одежды и других изделий.

В пищевой промышленности обработка большей части продуктов питания – муки, круп, овощей, мяса и т.д. сводится в основном к процессу набухания.

Главный прием в кулинарии – варка с обычным применением повышенных температур – является типичным процессом набухания. Начальный этап самого акта пищеварения, совершающийся в полости рта и в желудке человека и животных, является в известной мере также процессом набухания, сопровождающимся действием механических и химических факторов, увеличивающих степень и скорость набухания.

Большое значение имеет набухание в процессах жизнедеятельности растительных и животных организмов. Прорастанию семян всегда предшествует предварительное набухание. Растительные и животные ткани связывают большое количество воды (соединительная ткань) и содержат коллоиды не только в виде растворов, но и в студнеобразном состоянии (протоплазма клеток, хрусталик глаза и др.).

Чередование в зависимости от рН среды и концентрации электролитов процессов набухания и обезвоживания соединительной ткани влияет на распределение воды, а также ионов между соединительной тканью и клетками. Так, при рН среды, вызывающей набухание клеток, вода поступает в них из «водного депо» – соединительной ткани, которая при этом обезвоживается.

Набухание и обезвоживание коллоидов также наблюдается при самых различных процессах: регенерации тканей, воспалении, образовании отеков, при проникновении кислых жидкостей в ткани, при ожоге кожи крапивой, при укусе насекомых и т.п. Во всех указанных случаях набухания зависит, главным образом, от изменения в тканях рН среды.

С процессом набухания связано старение растительных и животных организмов в целом.

Вопросы для самоконтроля:

1. Дайте определение высокомолекулярных соединений (полимеров).
2. Какова форма макромолекул полимеров?
3. Сформулируйте основные законы вязкого течения (закон Ньютона).

4. Напишите формулу Эйнштейна зависимости вязкости от концентрации и сформулируйте условия её применимости.
5. В каких системах образуются студни? Чем отличается студень от геля? Обратим ли эластичный студень?
6. Что такое набухание и чем обусловлено это явление?
7. Что такое изоэлектрическое состояние белка?
8. От чего зависит положение ИЭТ на графике зависимости вязкости от pH среды?

Экспериментальная часть:

Задание 1. Определение постоянной вискозиметра

Поскольку вязкость, плотность, а следовательно, и время истечения являются величинами постоянными при данных условиях, то

$$\frac{\eta_0}{\tau_0} = Z = const$$

Величина Z называется *постоянной вискозиметра*. Тогда вязкость исследуемого золь можно рассчитать по формуле

$$\eta = Z\tau$$

В случае разбавленных гидрофильных и гидрофобных коллоидных растворов d можно принять равным 1. В этом случае постоянную вискозиметра Z определяют по времени истечения дистиллированной воды.

Для этого в небольшой стаканчик наливают 10-15 мл дистиллированной воды. Засасывают воду в вискозиметр так, чтобы уровень воды в нем был на 2 - 3 см выше верхней метки измерительного шарика вискозиметра. Дают воде свободно вытекать, и в момент прохождения мениска через верхнюю метку измерительного шарика включают секундомер. После прохождения мениска воды через нижнюю метку измерительного шарика секундомер выключают и отсчитывают время истечения воды с точностью до 0,2 с. Повторяют определение времени истечения воды до тех пор, пока не получают трех значений,

различающихся между собой не более, чем на 0,3 с. Результаты измерений записывают в таблицу 27 и рассчитывают постоянную вискозиметра с точностью до трех значащих цифр, используя среднее значение времени истечения.

Вязкость воды при 20⁰С – 1,0050 сП, плотность – 0,99823 г/см³, вязкость воды при 25⁰С – 0,8939 сП, плотность – 0,99707 г/см³.

Задание 2. Измерение вязкости лиофильного золя при различных значениях рН среды. Нахождение изоэлектрической точки

Приступают к измерению времени истечения растворов гидрофильного золя одинаковой концентрации, но с различными значениями рН. Измерения начинают с раствора с минимальным рН. Перед работой с каждым последующим раствором вискозиметр ополаскивают дистиллированной водой.

Точность измерения времени истечения каждого раствора должна быть 0,5 с.

Рассчитывают вязкость зольей. Данные записывают в таблицу 27. По полученным данным строят график зависимости вязкости η лиофильного золя от рН. Допускаются и графики в координатах:

время истечения τ (в секундах) от рН;

или $\frac{\eta}{\eta_0}$ от рН.

На графике находят ИЭТ исследуемого лиофильного золя.

Делают выводы по проделанной работе.

Результаты измерений

Исследуемый раствор	РН раствора	Время истечения определённого объёма раствора, τ , с				η раствора
		Измерения				
		1	2	3	среднее	
вода	5,72					
1 % желатин	1,54					
	2,80					
	3,46					
	4,70					
	6,70					
	9,00					
	12,0					

$$Z = \dots\dots\dots$$

Словарь терминов.

Абсорбция	- поглощение вещества всем объемом тела
Агрегативная устойчивость	- устойчивость частиц к взаимному слипанию (укрупнению)
Адгезия	- возникновение связи между поверхностными слоями двух разнородных тел, приведенных в соприкосновение
Адсорбат	- вещество, которое самопроизвольно концентрируется на разделе фаз
Адсорбент	- вещество, на поверхности которого идет адсорбция
Адсорбция	- самопроизвольное поглощение вещества на поверхности адсорбента
- изотерма	- графическая зависимость адсорбции от равновесного давления (газы) или равновесной концентрации (растворы)
- локализованная	- молекулы адсорбата закреплены на поверхности адсорбента
- нелокализованная	- молекулы адсорбата свободно передвигаются по поверхности адсорбента
- обменная	- эквивалентный обмен ионов одного знака (катионы или анионы) между двойным электрическим слоем адсорбента и средой
- физическая	- возникает за счет Ван-дер-ваальсовых взаимодействий, обратима
- химическая	- (хемосорбция), осуществляется только путем химического взаимодействия, необратима
Активность	- эффективная концентрация диссоциированной части электролита в растворе с учетом межионных взаимодействий
Амфотерность	- способность некоторых соединений проявлять в зависимости от условий как кислотные, так и основные свойства
Броуновское движение	- хаотическое перемещение частиц дисперсной фазы под воздействием теплового движения молекул дисперсионной среды
Буферная емкость	- интервал, в котором проявляется буферное свойство раствора
Буферные растворы	- растворы, обладающие свойством достаточно стойко сохранять постоянство концентрации водородных ионов как при добавлении к ним небольшого количества сильных кислот или щелочей, так и при разведении.
Водородный показатель pH	- величина, характеризующая концентрацию (активность) ионов водорода в растворе, численно равна отрицательному десятичному логарифму концентрации (активности) ионов водорода, выраженной в моль на литр
Высокомолекулярные соединения	- соединения органической природы, молекулярная масса которых от нескольких тысяч до нескольких миллионов
Вязкость	- внутреннее трение жидкости, возникающее при истечении одного слоя относительно другого
-относительная	- отношение вязкости испытуемого золь к известной величине вязкости другой жидкости
Гальванический элемент	- устройство, в котором энергия химических реакций, протекающих на электродах, преобразуется в электрический ток

Гели	- дисперсные системы, характеризуются структурой, придающей им механические свойства твердых тел. Образуются при коагуляции золей, при высушивании необратимо разрушаются
Гидратация	- взаимодействие ионов или молекул вещества с молекулами воды
Гидрофильность	- характеристика интенсивности молекулярного взаимодействия поверхности тел с водой
Гидрофобность	- характеристика плохой смачиваемости поверхности тел водой
Гранула	- заряженное ядро мицеллы с роем противоионов в неподвижном слое
Давление	- отношение силы, равномерно распределенной по нормальной к ней поверхности, к площади этой поверхности
-насыщенного пара	- характеризует равновесное состояние системы жидкость – пар при постоянной температуре
-осмотическое	- наименьшее давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы предотвратить перемещение растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор
Десорбция	- процесс удаления адсорбированного вещества с поверхности адсорбента
Дзета-потенциал	- разность потенциалов между подвижной (диффузной) и неподвижной (адсорбированной) частями двойного электрического слоя мицеллы
Диализ	- процесс очистки коллоидных растворов, основанный на свойстве полупроницаемой мембраны пропускать примеси ионов и молекул малых размеров и задерживать коллоидные частицы
Диполь	- молекула, состоящая из положительных и отрицательных зарядов, распределенных таким образом, что их электрические центры не совпадают
Диспергирование	- тонкое измельчение твердых, жидких тел в какой-либо среде для получения коллоидных систем
Дисперсность	- характеристика размеров частиц в дисперсных системах
Дисперсные системы	- системы, состоящие из мелкораздробленных частиц распределенных в окружающей среде
Дисперсионная среда	- среда, в которой находится диспергированное (раздробленное) вещество
Дисперсная фаза	- вещество, в виде частиц различной величины, равномерно распределенное в дисперсионной среде
Диффузия	- самопроизвольное выравнивание концентраций приведенных в соприкосновение газов, жидкостей, твердых тел
Диффузионный потенциал	- равновесная разность потенциалов, установившаяся в пограничном слое между двумя растворами с различной концентрацией
Диффузия	- самопроизвольный процесс распределения частиц вещества по всему объему системы под действием теплового движения частиц
Закон (ы)	

-Гесса	- тепловой эффект химической реакции не зависит от пути перехода (промежуточных реакций), а зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов
-Джоуля	- внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры
-Кольрауша	- молярная электрическая проводимость при бесконечном разведении равна сумме электролитических подвижностей катиона и аниона данного электролита
-Лавуазье-Лапласа	- тепловой эффект разложения какого-либо химического соединения точно равен и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования
-Оствальда	- степень диссоциации увеличивается с разбавлением
-Рауля (первый)	- относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества в растворе
-Рауля (второй)	- понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения пропорционально молярной концентрации раствора
Золи	- коллоидные растворы, состоят из частиц дисперсной фазы равномерно распределенных в какой-либо среде, например, в воде (гидрозоли), в спирте (алкозоли), в газе (аэрозоли) и др
Изоэлектрическая точка	- значение рН, при котором электрофоретическая подвижность белка равна нулю
Иониты	- твердые нерастворимые вещества, способные обменивать свои ионы на ионы из окружающей среды. Разделяются на катиониты, поглощающие катионы и аниониты, поглощающие анионы
Ионная сила	- мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе
Ионы	- частицы, представляющие собой атомы или группы химически связанных атомов, положительно (катионы) или отрицательно (анионы) заряженных
-абсолютная скорость	- отношение скорости движения иона в электрическом поле к напряженности электрического поля
-скорость движения	- скорость передвижения иона в направлении одного из электродов, выраженная в м / с
- электролитическая подвижность	- произведение абсолютной скорости движения ионов на постоянную Фарадея
Калориметр	- прибор для определения тепловых эффектов, сопровождающих химические реакции
Катализ	- изменение скорости химической реакции, благодаря присутствию в системе некоторого вещества, состояние и масса которого в конце реакции остаются неизменными
-гетерогенный	- химическая реакция идет на границе раздела фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами
- гомогенный	- катализатор образует единую фазу с реагирующими веществами

- ферментативный	- осуществляется благодаря ферментам - биологическим катализаторам белковой природы
Катализатор	- вещество, изменяющее скорость химической реакции
Квантовый выход	- отношение числа частиц, претерпевших химическое превращение, к числу поглощенных квантов
Кинетика	- учение о скорости химической реакции
Кинетическая устойчивость	- способность частиц дисперсной фазы удерживаться во взвешенном состоянии в объеме раствора
Коагуляция	- процесс слипания коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов (потеря агрегативной устойчивости) с последующей потерей кинетической устойчивости
Коалесценция	- самопроизвольное слияние капель, образующих дисперсную фазу эмульсий
Коацервация	- коагуляция растворов ВМС, совершающаяся под действием солей и сопровождающаяся образованием гетерогенной системы
Когезия	- работа, затраченная на преодоление сил сцепления между молекулами однородной жидкости
Кондуктометрическое титрование	- метод объемного анализа, индикатором в котором служит электрическая проводимость раствора, меняющаяся в процессе химической реакции после добавления очередной порции титранта
Константа	
- криоскопическая	- моляльное понижение температуры замерзания
- эбуллиоскопическая	- моляльное повышение температуры кипения
Контракция	- уменьшение объема системы (полимер + растворитель) при набухании
Коллоид	
- лиофильный	- растворы ВМС, образованные самопроизвольно, благодаря сильному взаимодействию дисперсной фазы и дисперсионной среды
- лиофобный	- системы, в которых частицы дисперсной фазы не взаимодействуют с дисперсионной средой
Коэффициент	
- активности	- мера гидратации и электростатического взаимодействия ионов в растворе
Краевой угол смачивания	- угол, образованный каплей жидкости на твердой поверхности (измеряемый в водной фазе)
Криоскопия	- измерение понижения температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем
Макромолекула	- совокупность большого числа атомов, соединенных химическими связями
Мембрана полупроницаемая	- искусственная или естественная пористая перегородка свободно пропускающая молекулы растворителя, но препятствующая проникновению молекул растворенного вещества

Мицелла	- структурная электронейтральная единица гидрофобного коллоида, состоит из нерастворимого в данной среде ядра окруженного стабилизирующей оболочкой адсорбированных ионов и молекул растворителя
Молекулы	- наименьшая частица простого или сложного вещества, обладающая его основными химическими свойствами
-активные	- обладающие избыточной энергией, необходимой для химического взаимодействия
-дифильные	- состоящие из двух частей: полярной группы и неполярного углеводородного радикала
Молекулярный «чаokoл»	- вертикальное расположение дифильных молекул в поверхностном слое жидкости при высоких концентрациях вещества
Моляльность	- количество растворенного вещества (моль) в 1 кг растворителя
Молярная доля	- отношение количества вещества (моль) к сумме всех компонентов раствора(моль)
Набухание	- самопроизвольный процесс поглощения ВМС больших объемов низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся значительным увеличением объема ВМС
-неограниченное	-последовательно переходящее через все четыре стадии в полное растворение с образованием однофазной системы
-ограниченное	-не переходящее в полное растворение, а останавливающееся на второй или третьей стадии
Нефелометрия	- метод исследования коллоидных систем, основан на сравнении интенсивности светорассеяния
Осмометр	- прибор для определения осмотического давления
Параметры	- величины, характеризующие какое-либо макроскопическое состояние системы
- интенсивные	- величина которых не зависит от размера системы
- экстенсивные	- величина которых зависит от размера системы
Парциальное давление	- то давление идеального газа в смеси, как если бы он один занимал весь объем
Пены	- высококонцентрированные грубодисперсные системы, в которых дисперсионная среда – жидкость, а дисперсная фаза – газ
Пептизатор	-вещество, вызывающее расщепление агрегатов, возникших при коагуляции дисперсных систем, на первичные частицы
Пептизация	- метод получения коллоидных растворов, основанный на применении пептизатора
- непосредственная	- пептизатор непосредственно адсорбируется на поверхности коллоидной частицы
- посредственная	- на поверхности коллоидной частицы адсорбируется продукт взаимодействия пептизатора с веществом дисперсной фазы
Первое начало термодинамики	- в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна; при их взаимопревращениях энергия не теряется и не создается вновь
Плазмолиз	- состояние клетки, обусловленное осмотическим высасыванием воды из клетки в более концентрированный внешний раствор

Поверхностно - активные вещества	- вещества, добавление которых к растворителю снижает его поверхностное натяжение
Поверхностно – инактивные вещества	- вещества, добавление которых к растворителю повышает его поверхностное натяжение
Поверхностное натяжение	- отношение величины свободной поверхностной энергии к единице поверхности
Полидисперсность	- наличие в коллоидных системах частиц или молекул различных размеров
Порог коагуляции	- минимальная концентрация электролита, которая вызывает коагуляцию
Потенциал	
- протекания	- возникновение разности потенциалов при движении жидкости относительно неподвижной твердой фазы
-седиментации	- возникновение разности потенциалов при движении частиц в неподвижной жидкости
-электродный	- ЭДС элемента, составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода
Потенциалопределяющие ионы	- создающие заряд на поверхности ядра мицеллы благодаря адсорбции из раствора электролита
Потенциометрия	- метод анализа физико-химических характеристик электролитов, основан ный на измерении электродных потенциалов и ЭДС гальванических элементов
Правило	
– Панета - Фаянса	- на поверхности кристаллического твердого тела из раствора адсорбируется тот из ионов, который входит в состав кристаллической решетки или может образовывать с одним из ионов решетки малорастворимое соединение
- Траубе	- в любом гомологическом ряду при малых концентрациях удлинение углеродной цепи на СН – группу увеличивает поверхностную активность в 3-3,5 раза
- Шульце - Гарди	- коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду потенциалопределяющих ионов мицеллы, причем его когулирующая способность выражается, тем сильнее, чем выше заряд
Превращение	
- обратимое	- если система бесконечно медленно переходит из одного состояния равновесия в другое через непрерывный ряд промежуточных равновесных состояний
- необратимое	- если в результате протекания процесса в прямом или обратном направлениях в системе или в окружающей среде остаются не исчезающие изменения
Принцип	

- Ле Шателье	- если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то из направлений процесса, течение которого ослабляет влияние произведенного воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении
Проводимость	
- молярная	- электролитическая проводимость объема раствора, содержащего 1 кмоль растворенного вещества и помещенного между электродами, находящимися на расстоянии 1 м друг от друга
- удельная	- величина, обратная удельному сопротивлению проводника
- электрическая	- металлическая проводимость, обусловленная подвижностью электронов, являющихся носителем заряда
- электролитическая	- проводимость жидкостей, вызванная направленным движением катионов и анионов к противоположно заряженному электроду при наложении на раствор внешнего электрического поля
Противоионы	- ионы, входящие в состав двойного электрического слоя мицеллы и противоположные по знаку потенциалопределяющим ионам
Процесс	
- изобарный	- осуществляется при постоянном давлении
- изотермический	- осуществляется при постоянной температуре
- изохорный	- осуществляется при постоянном объеме
- каталитический	- осуществляется в присутствии катализатора
- экзотермический	- система выделяет тепловую энергию в ходе реакции в окружающую среду
- эндотермический	- система поглощает тепловую энергию в ходе реакции из окружающей среды
Пыль	- аэрозоль с твердой дисперсной фазой, размер частиц которой составляет 10^{-7} - 10^{-9} м
Работа	- разность потенциальных энергий двух состояний системы
Равновесие	
- адсорбционно-десорбционное	- динамическое равновесие, осуществляющееся при том условии, что скорость адсорбции равна скорости десорбции
- динамическое	- сохраняется во времени не вследствие прекращения процесса, а вследствие протекания его одновременно в двух противоположных направлениях с одинаковой скоростью
- фазовое	- характерно для гетерогенной системы, находящейся при постоянной температуре и давлении, в которой нет химического взаимодействия, а имеются лишь фазовые переходы вещества
-электро-химическое	- устанавливается в системе при условии, что скорость перехода ионов с электрода в раствор равна скорости перехода ионов из раствора на электрод
Равновесное состояние	- термодинамическое состояние системы, которое не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена протеканием какого-либо внешнего процесса

Раствор	- гомогенная многокомпонентная система, любая часть которой характеризуется одинаковым химическим составом и физическими свойствами
Растворение	- самопроизвольный динамический процесс распределения молекул или ионов одного вещества среди молекул или ионов другого вещества, связанный с различными взаимодействиями химического и физического характера
Растворимость	- достижение предельной концентрации насыщенного раствора какого-либо вещества
- неограниченная	- наблюдается при растворении полярных молекул вещества в полярном растворителе
- ограниченная	- наблюдается при растворении полярных и неполярных веществ
Растворитель	- химические соединения или смеси, способные растворять различные вещества и присутствующие в растворе в значительно большем количестве по сравнению с другими компонентами
Растворов	
- высаливание	- понижение растворимости вещества в присутствии солей
- замерзание	- наблюдается при температуре, при которой в результате охлаждения раствора происходит образование кристаллов
- компоненты	- простейшие составные части раствора, которые могут быть выделены в чистом виде и смешением которых можно получить растворы любого возможного состава
- разбавление	- величина обратная концентрации называется разведением или разбавлением раствора, и показывает объем раствора данной концентрации, в котором содержится 1 моль растворенного вещества
- свойства	- определяются взаимодействием компонентов, которое зависит не только от вида сил, действующих между частицами, но и от формы и размеров частиц
Раствор (ы)	- однородная смесь, состоящая из двух или большего числа веществ, состав которой в некоторых пределах может непрерывно изменяться без скачкообразных изменений свойств
- бесконечно разбавленные	- в них можно пренебречь взаимодействием между частицами растворенного вещества и взаимодействием между частицами растворенного вещества и растворителем
- высокомолекулярных соединений	- термодинамически обратимые гомогенные молекулярные системы, способные сохранять агрегативную устойчивость без стабилизатора в двухкомпонентном растворе
- гипертонические	- растворы, осмотическое давление которых выше, чем внутри клеток и тканей
- гипотонические	- растворы, осмотическое давление которых ниже, чем внутри клеток и тканей
- идеальные	- смеси, в процессе образования которых отсутствуют тепловые и объемные эффекты. Свойства идеальных растворов не зависят от природы растворенного вещества, а определяются только его концентрацией
- изотонические	- растворы, осмотическое давление которых одинаково с осмотическим давлением клеток и тканей
- кислые	- если концентрация ионов – гидроксония выше 10^{-6} моль/м

- насыщенный	- тот, в котором достигнута предельная для данной температуры концентрация растворенного вещества, при которой число молекул, поступающих в раствор и уходящих из раствора в единицу времени, становится равным
- нейтральные	- если концентрации ионов гидроксония и гидроксид-ионов равны
- неэлектролитов	- образованы веществами не способными к диссоциации, вследствие чего не проводят электрический ток
- нулевые	- концентрация электролита такова, что на поверхности электрода не возникает двойной электрический слой
- пересыщенные	- т.е. такие, в которых концентрация выше концентрации насыщенного раствора при этом система находится в неустойчивом равновесии
- реальные	- образование которых сопровождается тепловыми и объемными эффектами
- щелочные	- если концентрация ионов гидроксония ниже 10^{-6} кмоль/м
- электролитов	- образованы веществами способными к диссоциации, проводят электрический ток
Реагенты	- исходные вещества, вступающие в процесс химического превращения
Реакции	
- бимолекулярные	- такие, элементарный акт которых осуществляется при столкновении двух молекул (различных или одинаковых)
- гетерогенные	- протекающие на границе раздела фаз
- гомогенные	- протекающие в пределах одной фазы
- каталитические	- связаны с образованием активированного комплекса, в который помимо реагентов входят вещества, стехиометрически не являющиеся реагентами
- константа скорости	- множитель k , показывающий, с какой скоростью идет химический процесс при концентрации реагирующих веществ, равных единице
- молекулярность	- определяется по числу молекул, которые, согласно экспериментально установленному механизму, участвуют в одном элементарном химическом акте
- мономолекулярные	- такие, в которых происходит химическое превращение одной молекулы
- обратимые	- такие, у которых в состоянии химического равновесия скорости прямой и обратной реакций равны
- промежуточные	- те, в которых участвуют промежуточные вещества, образующиеся в одних стадиях химического процесса и расходуемые в других стадиях этого же процесса
-сенсibilizированные	- в которых принимает участие сенсibilизатор
- скорость	- определяется как изменение концентрации веществ в единицу времени и в единице объема
- сложные	- протекающие более, чем в одну элементарную стадию

- сопряженные	- две реакции, одна из которых, будучи самопроизвольной, вызывает протекание в этой же системе второй химической реакции, неосуществимой в отсутствие первой
- темновые	- те, в которых активация молекул осуществляется за счет передачи энергии в форме теплоты
- тримолекулярные	- в которых элементарный акт осуществляется при столкновении трех молекул
- ферментативные	- в которых принимают участие ферменты
- фотохимические	- происходящие под действием света
Ряд	
- лиотропный	- катионы и анионы, расположенные в ряд по мере уменьшения их высаливающего действия
- напряжений	- стандартные электродные потенциалы всех электродов, измеренные относительно нормального водородного электрода, и расположенные в ряду по мере увеличения их потенциалов
Светорассеяние	- способность дисперсных систем, степень дисперсности которых равна или больше степени дисперсности коллоидных растворов, рассеивать свет
Седиментация	- процесс оседания коллоидных частиц в растворе под действием силы тяжести
Сенсибилизатор	- вещество, поглощающее энергию излучения и передающее ее при столкновении превращающимся молекулам
Синерезис	- уменьшение объема студня за счет упрочения связи между молекулами ВМС с одновременным выделением молекул растворителя, образующих новую макрофазу
Система	- часть физического мира, всякий материальный объект, обособленный физическими или воображаемыми границами раздела от окружающей среды и подвергнутый теоретическому и (или) экспериментальному изучению
- грубодисперсная	- частицы дисперсной фазы, которой имеют размеры в пределах от 10^{-2} до 10^{-6} м
- дисперсная	- та, в которой одно вещество в виде частиц различной величины распределено в другом веществе
- закрытая	- если она может обмениваться с окружающей средой энергией и не может обмениваться веществом
- изолированная	- та, в которой исключен какой бы то ни было обмен веществом или энергией с окружающей средой
- коллоидная	- частицы дисперсной фазы, которой имеют размеры в пределах от 10^{-7} до 10^{-9} м
- открытая	- если она может обмениваться веществом и энергией с окружающей средой
Скорость	
- абсолютная	- отношение скорости движения иона в электрическом поле к напряженности электрического поля
- движения иона	- скорость его передвижения в направлении одного из электродов, выраженная в м/с
Сольватация	- процесс интенсивного взаимодействия частиц растворяемого вещества с молекулами растворителя

Сорбция	- самопроизвольный процесс поглощения каким либо веществом других веществ
Состояние	
- равновесное	- система находится в состоянии термодинамического равновесия, если значения параметров одинаковы в любой точке системы и остаются одинаковыми во времени
- стандартное	- это физическое состояние, в котором вещество наиболее устойчиво при давлении 101,3 кПа и температуре 298 К
Старение золей	- самопроизвольный процесс укрупнения частиц дисперсной фазы в лиофобных золях
Стандартная ЭДС	- разность стандартных электродных потенциалов, т.е. потенциалов, возни кающих на электродах при активности электродного электролита, равной единице
Степень	
- дисперсности	- величина обратная диаметру частиц дисперсной фазы
- диссоциации	- отношение числа распавшихся на ионы молекул к общему числу растворенных молекул
Студни	- гомогенные системы, пространственные сетки которых образованы макромолекулами ВМС
Сублимация	- процесс перехода вещества из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое
Субстрат	- вещество, на которое действует фермент
Суспензия	- гетерогенная система, в которой твердые частицы дисперсной фазы, размером 10 - 10 м, равномерно распределены в дисперсионной среде. Неустойчивы, в них самопроизвольно протекают процессы агрегирования частиц, которые могут быть остановлены добавлением стабилизатора
Температура	- один из важнейших термодинамических параметров, который характеризует тепловое состояние системы
- абсолютная	- соответствует 273,15 °К, температуре таяния льда
- замерзания	температура не выше комнатной при которой начинается кристаллизация раствора
- кипения	- т.е. температура, при которой давление насыщенного пара жидкости становится равным нормальному атмосферному давлению: 101,3 кПа, 1 атм
Теплоемкость	- количество теплоты, соответствующее изменению температуры единицы количества вещества на 1 °К
- молярная	- количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моль вещества на 1К
- удельная	- количество теплоты, необходимое для нагревания 1 г вещества на 1 К
Теплота	- энергетическая характеристика процесса теплообмена, измеряемая количеством энергии, которое получает или отдает в этом процессе система
Термометр Бекмана	- точность измерения температуры 0,005 С, используется в криоскопии
Термопреципитация	- процесс осаждения частиц аэрозоля на холодных поверхностях

Термохимия	- раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты, сопровождающие химические реакции
Термофорез	- движение частиц аэрозоля в направлении снижения температуры
Тиксотропия	- явление обратимого изотермического перехода золь – гель
Титрование	
-кондуктометрическое	- метод анализа, сущность которого заключается в измерении электрической проводимости раствора, меняющейся в процессе химической реакции после добавления очередной порции титранта
-потенциометрическое	- метод анализа, основанный на фиксировании точки эквивалентности по резкому изменению потенциала индикаторного электрода в процессе реакции нейтрализации
Третье начало термодинамики	- энтропия чистых веществ, существующих в виде идеальных кристаллов, при температуре абсолютного нуля равна нулю
Туманы	- аэрозоли с жидкой дисперсной фазой
Тургор	- состояние осмотического напряжения клетки, обусловленное повышенным осмотическим давлением
Удельная	
- поверхностная энергия	- величина энергии, приходящейся на единицу площади поверхности
- электрическая проводимость	- электрическая проводимость объема раствора, заключенного между электродами, имеющими площадь сечения 1 м и находящимися на расстоянии 1 м друг от друга
Ультрамикроскопия	- метод исследования коллоидных систем, основанный на использовании эффекта Тиндаля
Ультра-фильтрация	- процесс отделения дисперсной фазы от дисперсионной среды путем фильтрования коллоидных растворов через полупроницаемые мембраны
Ультрацентрифугирование	- метод отделения дисперсной фазы от дисперсионной среды при использовании значительной по величине центробежной силы
Универсальная газовая постоянная	- работа расширения 1 моль идеального газа при повышении температуры на один градус при постоянном давлении
Фаза	- однородная часть системы, обладающая одинаковым составом, физическими и химическими свойствами и которая может быть удалена из системы чисто механическим путем
Ферменты	- биологические катализаторы белковой природы, участвующие практически во всех биохимических процессах, обладают большой активностью и специфичностью действия
Физическая химия	- важная область химической науки, использующая все достижения физики для исследования, объяснения, установления закономерностей химических явлений
Флуоресценция	- метод определения типа эмульсий, основанный на том, что эмульсии масла в воде под действием ультрафиолетового излучения приобретают видимую в темной камере окраску, в отличие от эмульсии воды в масле, которые обычно не флуоресцируют

Фотосинтез	- фотохимическая реакция синтеза углеводов из диоксида углерода и воды, протекающая в растениях за счет энергии солнечного света, поглощаемого ими
Фотофорез	- процесс перемещения частиц дисперсной фазы при их одностороннем освещении
Функция состояния	- термодинамическая функция, значение которой зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от процессов, приводящих к этим состояниям
Хемосорбция	- химическая адсорбция, осуществляется только путем химического взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом
Хлорофилл	- хромофоры, поглощающие свет в видимой области спектра
Число переноса	- отношение скорости движения данного иона к сумме скоростей движения катиона и аниона
Эбуллиоскопия	- метод определения молекулярной массы растворенного вещества, основанный на измерении повышения температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем
Экстракция	- метод разделения веществ, кипящих в узком диапазоне температур или обладающих малой летучестью паров и высокой температурой кипения, основанный на добавлении к раствору растворителя, не смешивающегося с первым растворителем
Электрод	
- водородный	- в котором газообразный водород находится при давлении 101,3 кПа и насыщает платиновую пластину
- второго рода	- металл покрыт слоем малорастворимой соли этого металла и находится в растворе, насыщенном этой солью и содержащем легкорастворимую соль с тем же анионом, что и в составе малорастворимой соли
- индикаторный	- электроды первого рода, позволяют определять активность ионов металлов путем измерения их потенциалов
- каломельный	- ртутный электрод, помещенный в раствор KCl определенной концентрации и насыщенный каломелью (Hg_2Cl_2)
- окислительно-восстановительный	- система, состоящая из инертного металла, опущенного в раствор двух солей содержащих одноименные катионы или анионы переменной степени окисленности
- первого рода	- состоят из металлической пластинки, опущенной в раствор соли этого же металла
- сравнения	- имеет известную величину электродного потенциала
- стеклянный	- ионоселективный электрод мембранного типа, потенциал которого зависит только от активности определяемого иона по обе стороны мембраны
ЭДС	- электродвижущая сила, которая равна равновесной разности потенциалов между двумя электродами
Электродиализ	- метод очистки коллоидных систем, основанный на применении полупроницаемой мембраны при наложении внешнего электрического поля
Электролиты	- соединения, которые существуют в растворе в виде ионов независимо от прохождения или непрохождения через раствор электрического тока
- бинарные	- вещества, которые в растворе распадаются на два иона

- сильные	- вещества, которые в растворе содержатся только в виде ионов
- слабые	- вещества, молекулы которых в растворе диссоциируют не полностью
Электроосмос	- явление переноса жидкости через пористые мембраны под действием приложенной разности потенциалов
Электроультрафильтрация	- ультрафильтрация в электрическом поле
Электрофорез	- перенос коллоидных частиц в электрическом поле к противоположно заряженному электроду
Электропроводность	- способность веществ проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля
- электронная	- если носителями тока являются электроны (проводники первого рода)
- ионная	- если носителями тока являются находящиеся в растворе ионы (проводники второго рода)
Электрохимия	- раздел физической химии, изучающий связь между электрическими и химическими процессами
Элемент	
- гальванический	- устройство для получения электрического тока за счет химических реакций, протекающих на электродах
- концентрационный	- устройство, состоящее из одинаковых электродов, опущенных в электролиты различной концентрации (активности), в котором работа электрического тока получается при самопроизвольном выравнивании концентрации электролитов
- обратимый	- если при прохождении электрического тока в разных направлениях на поверхности электрода протекает одна и та же химическая реакция, но в противоположных направлениях, а так же если его ЭДС лишь на бесконечно малое значение превышает приложенную к нему извне и противоположно направленную ЭДС
Эмульгатор	- вещество, введение которого в эмульсию приводит к снижению поверхностного натяжения раздела фаз, образованию пленки на поверхности и тем самым, к повышению устойчивости эмульсии
Эмульсии	- система, состоящая из жидкой дисперсной фазы которая в виде капель диспергирована в жидкой дисперсионной среде
- второго рода	- дисперсная фаза – вода, дисперсионная среда – масло
-высококонцентрированные	- содержание дисперсной фазы в которых выше 74 %.
- концентрированные	- содержание дисперсной фазы в них не более 74%, при этом сохраняется сферическая форма частиц
- первого рода	- дисперсная фаза – масло, дисперсионная среда – вода
- разбавленные	- содержание дисперсной фазы, в которых не более 0,1%.
Энергия	- общая качественная мера движения и взаимодействия всех видов материи
- активации	- избыточная кинетическая энергия, которой должны обладать молекулы для того, чтобы они могли вступить в химическое взаимодействие

- внутренняя	- полная энергия системы, которая суммируется из кинетической и потенциальной энергий, составляющих систему атомов и молекул, а также элементарных частиц, образующих атомы и молекулы, за исключением потенциальной и кинетической энергии самой системы как целого
- кинетическая	- энергия движения
- поверхностная	- обеспечена некомпенсированными силами взаимодействия молекул на разделе фаз
- потенциальная	- энергия положения и взаимодействия частиц системы
- свободная Гельмгольца	- энергия, которая может быть затрачена на совершение полезной работы в изохорно-изотермическом процессе
- свободная Гиббса	- энергия, которая может быть затрачена на совершение полезной работы в изобарно-изотермическом процессе
- связанная	- энергия, которую невозможно превратить в полезную работу
- связи	- энергия, выделяющаяся в процессе образования ковалентной связи между двумя атомами, взятыми в газообразном состоянии
- удельная поверхностная	- энергия, приходящаяся на единицу площади поверхности
Энтальпия	- функция состояния, характеризующая тепловой эффект процесса, протекающего при постоянном давлении
- образования	- изменение энтальпии, сопровождающее реакцию образования 1 моль этого соединения из элементов или простых веществ, при постоянном давлении
- образования стандартная	- соответствует стандартным условиям как для образования продуктов, так и для элементов: давление 101,3 кПа, температура 298 °К, элементы находятся в наиболее устойчивом состоянии
Энтропийный фактор	- стандартная энтропия активации
Энтропия	- функция состояния, то количество связанной энергии, которое невозможно превратить в полезную работу
- абсолютная	- энтропия вещества, находящегося при стандартных условиях: температура 298 °К, давление 101,3 кПа
- статистическая интерпретация	- энтропия системы пропорциональна логарифму вероятности ее состояния
Эффект	
- Доннана	- неравномерное распределение электролитов между клеткой и внешним раствором, что обуславливает возникновение разности потенциала
- Тиндаля	- светорассеяние частицами дисперсной фазы, вызванное дифракцией световой волны

Список литературы.

1. Алёшин С.Н. Руководство к практическим занятиям по физической и коллоидной химии (учебное пособие). Москва, изд-во ТСХА. – 1952.
2. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия. Москва, изд-во «Высшая школа». – 1983.
3. Равич-Щербо М.И., Анненков Г.А. Физическая и коллоидная химия. Москва, изд-во «Высшая школа». – 1968.
4. Руцков А.П. Краткий курс коллоидной химии. Ленинград, ГОСХИМИЗДАТ. – 1958.