

С.С. КАСЫМОВА

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

С.С. КАСЫМОВА ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

С.С. КАСЫМОВА

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

С.С. КАСЫМОВА

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

*Утвержден Министерством высшего и среднего специального образования
Республики Узбекистан в качестве учебника для студентов
медицинских и фармацевтических высших учебных заведений
5720100 – Лечебное дело*

*Издательско-полиграфический творческий дом имени Чулпан
Ташкент — 2011*

УДК: 544(075)
ББК 24.5я73+24.6я73
К28

Рецензенты:

Х.Т. Шарипов — *заведующий кафедрой аналитической химии технологии благородных металлов Ташкентского химико-технологического института, доктор химических наук, профессор,*
А.Д. Джурев — *профессор кафедры биоорганической и биологической химии стоматологического и медико-профилактического факультетов Ташкентской медицинской академии.*

Касимова, С.С.

К28

Физическая и коллоидная химия: учебник для студентов мед. и фармацевт. ВУЗов / С.С. Касимова; МВ и ССО РУз. — Т. Издательско-полиграфический творческий дом имени Чулпана, 2011. — 220 с.

ISBN 978-9943-05-412-7

Содержание учебника соответствует программе по физической и коллоидной химии для фармацевтических и медицинских ВУЗов Республики. Учебник содержит теоретические основы и экспериментальную часть важнейших разделов электрохимии, физико-химии дисперсных систем и поверхностных явлений. Рассмотрены коллигативные свойства растворов. На основе современных достижений науки изложены законы химии для раскрытия физико-химической сущности явлений, происходящих в живом организме в норме и при патологических состояниях. Показано значение физической и коллоидной химии для медицины и фармации.

Учебник предназначен для студентов медицинских и фармацевтических институтов, а также может быть использован студентами-биологами университетов и широким кругом читателей, интересующихся вопросами химии.

УДК: 544(075)

ББК 24.5я73+24.6я73

ISBN 978-9943-05-412-7

© Касимова, С.С., 2011

© Издательско-полиграфический творческий дом имени Чулпана, 2011

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время в Узбекистане идет становление новой системы образования, ориентированной на вхождение в мировое образовательное сообщество. Концепция развития медицинской науки и улучшения здравоохранения предусматривает глубокую фундаментальную подготовку специалистов. В связи с этим необходима научно-обоснованная система обучения студентов фундаментальным дисциплинам.

Химия — это одна из естественных наук, изучающая окружающий нас мир со всем богатством его форм и многообразием происходящих в нем явлений, то есть химия — это наука о превращениях веществ. Она изучает состав и строение веществ, зависимость свойств веществ от их состава и строения, условия и пути превращения одних веществ в другие. Будучи фундаментальной наукой, тесно связанной почти с любым проявлением наших контактов с материальным миром, химия представляет собой неотъемлемую часть общечеловеческой культуры.

Химические изменения всегда сопровождаются изменениями физическими. Поэтому химия тесно связана с физикой. Химия также связана с биологией, поскольку биологические процессы сопровождаются непрерывными химическими превращениями. Однако, химические явления не сводятся к физическим процессам, а биологические — к химическим и физическим: каждая форма движения материи имеет свои особенности.

Химия играет исключительно важную роль в современной жизни человека. Нет ни одной отрасли производства, не связанной с применением химии. У природы мы получаем лишь исходное сырье — руду, древесину, нефть, газ и др. Подвергая природные материалы химической переработке, мы получаем разнообразные вещества, необходимые человеку: пластмассы, металлы, краски, удобрения, мыло, соду, лекарственные вещества и так далее.

Связь химии с профессиональными задачами имеет очень большое значение, и это — уже достаточное основание для ее изучения.

Будущая деятельность студентов-медиков связана с применением химических знаний. Химия необходима, прежде всего, для понимания

основ материалистического естествознания, а это возможно лишь при глубоком знании основ современной химии, ее теоретического фундамента. В связи с этими возросшими требованиями к теоретической подготовке бакалавров предусмотрено соответствие и интеграция с курсами общетеоретических и клинических дисциплин.

Тесная связь между медициной и химией устанавливалась на протяжении многовековой истории развития естествознания. В настоящее время происходит глубокое взаимопроникновение этих наук, что приводит к появлению новых научных направлений, изучающих молекулярную природу отдельных физиологических процессов, молекулярные основы патогенеза болезней, молекулярные аспекты фармакологии и т. п.

Необходимость познания процессов жизнедеятельности на молекулярном уровне объяснима, «ибо живая клетка — настоящее царство больших и малых молекул, непрерывно взаимодействующих, возникающих и исчезающих» (Ю.А. Овчинников) и «мы никогда не победим болезни и смерть, пока не изучим химию нашего тела» (Лауреат Нобелевской премии Т. Сведберг). Вот почему химия является одной из важных дисциплин при подготовке врача, и она предусматривает глубокую фундаментальную подготовку студентов. А так как медицина включает в себя проблемы возникновения заболеваний, проблемы экологии, токсикологии, биотехнологии, а в ближайшее время и нанотехнологии и др., то это требует наличия хорошего исходного уровня знаний по химии. Можно заключить, что химия стала краеугольным камнем, который лежит в основе всех наук о жизни.

Бионеорганическая, физическая и коллоидная химия, биохимическая химия являются основой таких дисциплин, как биохимия, фармакология, нормальная физиология, многих клинических дисциплин, поэтому изучению химии уделяется большое внимание в медицинских учебных заведениях и выделено значительное количество часов для ее усвоения.

В учебнике изложены коллигативные свойства растворов, так как методы криометрии и эбуллиометрии широко применяются в медицинской практике.

Кроме того, рассмотрены электрохимические методы исследования, применяемые в медицине, явления и процессы, протекающие в тканях и жидкостях организма при прохождении через них электрического тока. Приводится физико-химия дисперсных систем и поверхностных явлений. На основе современных достижений науки изложены законы химии для раскрытия физико-химической сущности явлений, происходящих в живом организме в норме и при патологии.

ческих состояниях. Показано значение физической и коллоидной химии для медицины и фармации.

За последние 15–20 лет коллоидная химия, и особенно учение о ВМС, получили настолько значительное развитие, что изменились многие принципы и основные положения этой науки. ВМС весьма широко применяются в медицине как материалы для протезирования зубов, сосудов, клапанов сердца и т. д.

Важной проблемой современной коллоидной химии является широкое применение адсорбции для получения особо чистых веществ (в частности лекарственных препаратов). Одним из новых направлений в адсорбции является гемосорбция, имеющая важное значение для медицины. Она помогает выводить из крови больных те лекарства, которые выполнили свою функцию и дальнейшее пребывание которых в организме нежелательно.

Адсорбция применяется для очистки окружающей среды (например, из космического корабля и подводной лодки вредные газы выводятся с помощью специальных поглотителей), для очистки питьевой воды от примесей органических и неорганических веществ, а также микроорганизмов. Кроме того, адсорбция используется для удаления ядов и передозированных лекарств из желудочно-кишечного тракта, для удаления токсичных продуктов обмена из крови.

Важно знать и учитывать общие закономерности физико-химии дисперсных систем, так как реальный окружающий нас мир, как и мы сами, состоим из дисперсных систем. Необходимо также разбираться в современной классификации дисперсных систем, иметь представление об их устойчивости, мицеллообразовании, свойствах порошков, суспензий, эмульсий, аэрозолей и др.

Весь сложный процесс обмена веществ и способность организма ассимилировать все необходимое для его развития и отбрасывать все вредное и ненужное невозможно познать без глубокого знания законов растворения, адсорбции, осмоса, диализа, механизма проникновения растворенных веществ через мембраны и т. д. Все эти понятия, получаемые студентом на лекциях и закрепляемые через практические навыки в лаборатории, и дальше используются ими для объяснения целого ряда явлений в терапии, кардиологии, гистологии, микробиологии, фармакологии, физиологии и др.

В настоящем учебнике большое внимание уделено изложению физико-химических методов анализа (криоскопия, кондуктометрия, потенциометрия, хроматография, электрофорез, электроосмос и др.).

Каждое занятие завершается разделом, представляющим профессиональные аспекты. Здесь находят отражение многочисленные связи

химии с биологией, биохимией, экологией, медициной. И далее дается экспериментальная часть, т. е. лабораторные работы, которые должен выполнить студент самостоятельно. Проводимые лабораторные работы позволяют студентам овладеть современной техникой лабораторного исследования, умением самостоятельно ставить вопросы и находить пути их теоретического и экспериментального решения и успешно использовать приобретенные навыки и приемы в своей практической деятельности. Большое количество контрольных вопросов и задач позволяют студенту углубленно изучить предмет и целенаправленно подготовиться к занятию, а наличие обучающе-контролирующих тестов будет способствовать лучшему усвоению материала и успешной подготовке к итоговому контролю.

Учебник отличается от всех предыдущих учебников по физической и коллоидной химии своей профильной направленностью, учитывающей будущую специальность бакалавра, и содержит много медицинских сведений, связанных с химией.

Автор приносит глубокую благодарность доценту кафедры Х.С. Таджиевой за просмотр рукописи и ценные замечания.

Автор с большой благодарностью примет предложения и критические замечания, направленные на дальнейшее улучшение учебника.

Всякий раствор состоит, по крайней мере, из двух компонентов: вещества-растворителя и растворяемого вещества. Например, в 3 % растворе сахара в воде сахар является растворенным веществом, а вода — растворителем. Эти понятия имеют реальный смысл для сильно разбавленных растворов, т. к., например, высококонцентрированные растворы солей представляют собой растворы воды в раздвинутой и разупорядоченной кристаллической решетке электролита. Например, в концентрированной H_2SO_4 содержится 96% H_2SO_4 и только 2 % воды. Здесь вода — растворенное вещество.

Растворителем обычно является жидкость или твердое вещество, а растворяемым — вещество в любом агрегатном состоянии: жидком, твердом или газообразном.

Раствор — это гомогенная физико-химическая система, образованная из двух или более компонентов (соотношение которых может быть переменным) и достигшая энергетически устойчивого равновесного состояния в результате возможных взаимодействий между частицами, ее составляющими.

§ 1. РОЛЬ РАСТВОРОВ В ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ ОРГАНИЗМОВ. ВОДА КАК РАСТВОРИТЕЛЬ

Растворы имеют важное значение в жизни и практической деятельности человека. Так, процессы усвоения пищи человеком и животными связаны с переводом питательных веществ в раствор. Любая живая клетка содержит в себе сложный раствор. С помощью растворов совершаются сложные процессы в организме. Растворами являются все важные биологические жидкости — кровь, лимфа, протоплазма, моча и т. д.

Вообще там, где есть жизнь, есть растворы. Все химические процессы, лежащие в основе жизнедеятельности и растений, и животных — это, прежде всего, процессы в растворах.

Каждый земной организм может рассматриваться как водный раствор.

Вода океанов представляет собой водный раствор, содержащий сотни компонентов: ионы металлов и неметаллов, комплексные неорганические ионы, множество различных органических веществ. Именно в этом растворе впервые развились живые организмы, и из этого раствора они получали ионы и молекулы, необходимые для их роста и жизни. С течением времени живые организмы развивались и изменялись, что позволило им покинуть водную среду и перейти на сушу и затем подняться в воздух. Они приобрели эту способность, сохранив в своих организмах водный раствор в виде жидкой составляющей ткани, плазмы крови и межклеточных жидкостей, содержащих необходимый запас ионов и молекул.

Бактерии на 81 % состоят из воды, а их споры — на 50 %. Ткани человека содержат до 70 % воды, кровь даже 92 %, а лимфа 96 %. Трехдневный человеческий зародыш содержит 97 %, трехмесячный 91 %, а восьмимесячный — 81 % воды.

Все живое вещество нашей планеты на 2/3 состоит из воды. На углерод живого вещества приходится лишь 10 %, а 90 % падает на водород и кислород, причем, на последний только 25 %. Без воздуха (кислорода) жизнь возможна (анаэробные организмы), без воды нет. Недаром академик Вернадский считал, что «вода и живое вещество — генетически связанные части организованности земной коры», а выдающийся немецкий физиолог Эмиль Дюбуа Раймон (1818–1896) писал: «Жизнь — это одушевленная вода».

Вода — самое распространенное на Земле вещество. Академик В.И. Вернадский — один из основоположников геохимии писал, что ни одно вещество не может сравниться с водой по своему влиянию на ход основных самых грандиозных процессов на земной поверхности. Примерно $\frac{3}{4}$ земной поверхности покрыто водой. Вода встречается в природе в трех агрегатных состояниях: жидкая вода заполняет океаны, моря, реки и озера; в воздухе она содержится в парообразном состоянии; твердая вода встречается в виде снега и льда.

Вода играет огромную роль в биологических и геологических процессах. Организм содержит от 50 % до 90 % воды и эта вода не пассивное вещество, а среда, деятельно участвующая в процессах обмена.

Большая часть воды в организме находится внутри клеток (70 %), около 23 % внеклеточной воды омывает клетки (межклеточная вода), а остальная (7 %) находится внутри кровеносных сосудов и в составе плазмы крови. В клеточной воде находятся в основном катионы калия и анионы фосфата. Межклеточная жидкость содержит катионы натрия и хлорид- и гидрокарбонат-ионы. В плазме крови, кроме этих

ионов, содержатся макромолекулярные ионы белков. Необходимо отметить, что в организме происходит непрерывный обмен воды и растворенных в ней веществ.

Вследствие испарения воды с поверхности кожи человеческий организм избегает перегрева. Суточная потребность в воде взрослого человека составляет в среднем 2,5 л. При этом необходимо учитывать, что вода образуется в организме в процессе его жизнедеятельности. Так, при окислении 100 г углеводов получается 55 мл воды, а 100 г жиров — 107 мл воды. Для удаления вредных отходов жизнедеятельности организма необходимо около 500 мл воды.

Исключительно важная роль воды в процессах жизнедеятельности обусловлена особенностями ее структуры и свойств. Вода обеспечивает всасывание и механическое передвижение питательных веществ, продуктов обмена в организме. Участвуя в процессах набухания, осмоса и других, она создает определенную величину онкотического давления в крови и тканях. Высокие значения теплоемкости, теплопроводности и удельной теплоты испарения воды способствуют поддержанию температуры у теплокровных животных. Являясь высокополярным соединением, вода вызывает диссоциацию электролитов, принимает непосредственное участие в гидролитическом распаде веществ, реакциях гидратации и во многих других физико-химических процессах.

§ 2. РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ

При контакте газов с жидкостями жидкости поглощают (абсорбируют) их, образуя растворы газов. Растворимость газов выражают числом 1 см³ газа, растворяющегося при 0 °С и атмосферном давлении в 1 (или 1000) см³ растворителя и характеризуют коэффициентом абсорбции α , либо числом граммов газа, растворяющихся в 100 г растворителя при определенной температуре и парциальном давлении данного газа, равном 101,3 кПа (1 атм).

Растворимость газов в жидкостях зависит от природы растворителя и газа, температуры, давления, наличия в растворе других растворимых веществ. Газы, не испытывающие взаимодействия с растворителем, растворяются в значительно меньшей степени. При тех же условиях в 1 л Н₂О растворяется О₂ — 48,9 мл; N₂ — 23,5 мл; Н₂ — 21,7 мл.

Растворимость газов в жидкостях зависит от давления: давление способствует росту растворимости газов. Эта зависимость для малорастворимых веществ выражается законом Генри (1802 г.):

«Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над раствором».

$$\alpha = K \cdot P,$$

где α — коэф. абсорбции, выражающий растворимость газа в жидкости, P — давление, K — коэффициент, зависящий от природы веществ.

Растворимость газов, находящихся в смеси, описывается законом Генри-Дальтона:

«Растворимость α_k в жидкости данного компонента газовой смеси пропорциональна его парциальному давлению P_i и зависит от его природы», т.е.

$$\alpha_k = K_i \cdot P_i,$$

где P_i — парциальные давления компонентов смеси газа.

Это уравнение имеет такой же вид, как и уравнение закона Генри $\alpha = K \cdot P$, но значения величин относятся не ко всему газу, а к любому его компоненту.

Увеличение температуры снижает растворимость газов и наоборот — снижение температуры повышает их растворимость. Удаление растворенных газов из жидкостей достигается кипячением.

§ 3. КЕССОННАЯ БОЛЕЗНЬ

Кессонная болезнь развивается при быстром переходе от повышенного давления к нормальному (атмосферному). Возникновение кессонной болезни связано с тем, что с повышением давления увеличивается количество растворенных в крови газов воздуха. Так, если при нормальном атмосферном давлении в 100 см³ крови растворено 1,8 см³ азота, то при 4 атмосферах это количество будет удвоено (3,9 см³). Азот воздуха, поступая в кровь, из нее переходит в ткани, причем наибольшей способностью поглощать его обладают жировая ткань и белое вещество мозга. При переходе от повышенного давления к нормальному азот вследствие разности в парциальном давлении переходит из ткани к местам его элиминации (элиминация — исключение) и выделяется в основном через легкие. Однако, десатурация (сатурация — насыщение, наполнение газом, газирование) газа через легкие может происходить только в определенных количествах в единицу времени. Установлено, что через стенки легочных альвеол в минуту диффундирует 150 см³ азота. Поэтому при быстрой декомпрессии азот не успевает выделиться через легкие из крови и тканей. Вместе с тем, резкое падение давления приводит к уменьшению величины раство-

римости азота в крови, азот из растворенного состояния переходит в газообразное. При этом появляются пузырьки газа. Эти циркулирующие в крови и остающиеся в капиллярах тканей пузырьки азота и вызывают кессонную болезнь.

§ 4. ЗАКОН И.М. СЕЧЕНОВА

Присутствие в растворе твердых веществ или растворенных веществ уменьшает растворимость газов. На основании многочисленных опытов И.М. Сеченов (1873–1892 гг.) показал, что «Растворимость газа в растворе соли меньше, чем в чистой воде».

Формула закона Сеченова:

$$\ln N/N_0 = KC,$$

где N_0 — растворимость газа в воде; N — растворимость газа в растворе электролита при той же температуре и давлении; C — концентрация электролита в растворе, моль/л; K — константа, зависящая от температуры, природы газа и электролита.

§ 5. ОСМОС И ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Осмоз впервые наблюдал в 1748 г. Нолле. Профессор Боннского университета немецкий ученый Вильгельм Пфеффер (1845–1920 гг.) исследовал явление осмоса в растениях (1887).

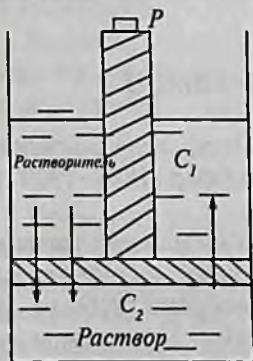
Мысли Пфеффера были заняты одним вопросом: почему завявшее растение оживает, и восстанавливается его нормальное состояние, если его полить водой? Факт был известен, но объяснения не было. Да, растение впитывает воду в свои клетки. Но почему? Какие силы заставляют воду поступать в клетки? Проведенные Пфеффером анализы показали, что минеральный состав завявшего и ожившего растений совершенно одинаков. Ожившее растение содержит больше воды. Анализ воды, в которой стояли растения, показал, что вода также не обогатилась новыми солями. Это значит, что вещества, содержащиеся в клетках, остались в них, а вода проникла через оболочку клетки внутрь, от него клетка набухла. Но ведь оболочка клетки служит для того, чтобы сохранять содержимое клетки. Неужели вода прошла через нее? Значит, клеточная оболочка обладает особым свойством, она пропускает воду внутрь клетки, а вещества, находившиеся в клетке, оставляет «запертыми» в ней — они не могут выйти наружу. Это означает, что оболочка клеток представляет собой какую-то особую полупроницаемую перегородку. Если два раствора одного и того же веще-

ства, но различной концентрации ($C_2 > C_1$) разделить в сосуде поршнем с полупроницаемой перегородкой, то через некоторое время поршень поднимется в результате перехода молекул растворителя из менее концентрированного в более концентрированный. При этом концентрации обоих растворов постепенно выравниваются. Такое явление называется осмосом.

Осмоз (от греческого слова *osmos* — толчок, давление) — явление медленного проникновения (диффузии) в раствор растворителя через тонкую перегородку, непроницаемую для растворенных веществ.

За счет ударов тех молекул, которые не пропускаются мембраной, возникает одностороннее давление на нее — **осмотическое**. У человека и животных оно достигает $8,08 \cdot 10^5$ Па, у рыб — до $15,15 \cdot 10^5$, у растений пустыни до $100 \cdot 10^5$, а у семян — до $404 \cdot 10^5$ Па.

Осмотическое давление возникает на границе растворов разной концентрации (или на границе раствора и растворителя) при наличии между ними полупроницаемой перегородки. В качестве такой перегородки могут быть использованы: пленка целлофана, коллоидная пленка,

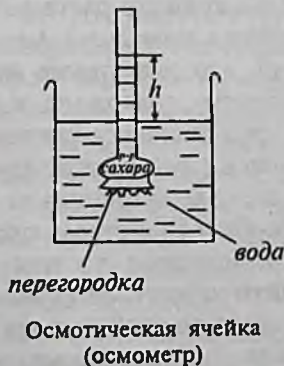


специальным образом обработанная керамика и др. Свойством полупроницаемости обладают некоторые ткани животных и растений (бычий пузырь, плавательный пузырь рыб, свиной мочевого пузырь, протоплазма живых клеток). Молекулы растворителя диффундируют через перегородку в прямом и обратном направлениях. Однако, число их не одинаково вследствие различной скорости.

Для удержания поршня в первоначальном состоянии необходимо приложить силу P , компенсирующую действие осмотических сил, возникающих на границе между растворами.

Осмотические силы, отнесенные к единице площади их действия, называются **осмотическим давлением**.

Следовательно, вода проникает в ячейку с определенным давлением, называемым **осмотическим давлением**. Вода поднимается по трубке воронки до определенной высоты h , при которой гидростатическое давление столба жидкости становится равным осмотическому давлению. Следовательно, высота столба



жидкости h является мерой осмотического давления. Осмотическое давление возрастает с температурой.

§ 6. ЗАКОН ВАНТ-ГОФФА

Между осмотическим давлением разбавленных растворов не электролитов (т.е. растворов, не проводящих электрический ток) и газовым давлением существует количественная аналогия — к осмотическому давлению приложимы все законы газового давления. Эта аналогия выражается законом Вант-Гоффа (1887 г.):

«Осмотическое давление раствора численно равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно находилось при данной температуре в газообразном состоянии и занимало объем, равный объему раствора».

Зависимость осмотического давления от объема раствора, количества растворенного вещества и температуры выражается уравнением, аналогичным уравнению Клапейрона-Менделеева для газов:

$$PV = nRT, \quad (1)$$

где P — осмотическое давление раствора; V — объем раствора; n — число молей растворенного вещества; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Переписываем уравнение (1) следующим образом:

$$\frac{PV}{n} = RT.$$

При замене в этом уравнении n/V , т.е. числа молей растворенного вещества в единице объема, на C , получим выражение:

$$P = CRT, \quad (2)$$

где C — молярная концентрация. Это уравнение осмотического давления P , т.е. осмотическое давление прямо пропорционально концентрации C и абсолютной температуре T , а константа R должна иметь то же значение, что и для газов.

Концентрация растворенного вещества C может быть выражена также через массу растворенного вещества m и его молекулярную массу M :

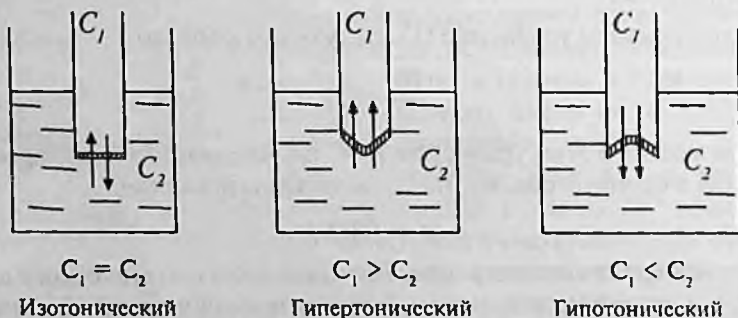
$$C = \frac{m}{M}.$$

Тогда, подставив это выражение в формулу (2), получим формулу, удобную для вычисления молекулярной массы растворенного вещества:

$$P = \frac{m}{M} RT. \quad (3)$$

Закон Вант-Гоффа наиболее точно описывает разбавленные растворы при некоторой бесконечно малой концентрации растворенного вещества, исключаяющей взаимодействие между его частицами. Состояние и поведение растворов в этом случае можно уподобить идеальному газу, поэтому такие растворы называются **идеальными**.

Осмотическое давление зависит не от природы растворенного вещества и растворителя, а от числа частиц, находящихся в единице объема раствора (тезис, подтверждающий физическую теорию растворов). Например, 1 моль мочевины (60 г) и 1 моль глицерина (92 г), будучи растворены в равных количествах одного и того же растворителя, создают одинаковое давление. Отсюда следует, что **эквимолекулярные** растворы (растворы одинаковой молярной концентрации) имеют одно и то же осмотическое давление. Такие растворы называются **изотоническими**, т.е. это растворы с одинаковым осмотическим давлением независимо от состава растворенных веществ, обуславливающих это давление. Жидкость крови, в которой взвешены красные кровяные тельца, — плазма крови является изотонической жидкостью, находящейся в красных кровяных тельцах и других клетках организма.



Когда в организм в терапевтических целях необходимо ввести водные растворы, эти растворы должны иметь осмотическое давление, равное осмотическому давлению плазмы крови, т.е. должны быть изотоническими с ней. Осмотическое давление жидкостей организма человека равно давлению 0,86 % (0,015 моль/л) раствора NaCl (физиологический раствор). Сейчас создаются более совершенные физиологические растворы, содержащие смесь солей (KCl, CaCl₂, MgCl₂, MgSO₄ и др.). Такой состав сходен с составом морской воды. Клетки организмов хладнокровных животных являются изотоническими с более

разбавленными растворами NaCl (у лягушек 0,6 % раствором). Жидкости организмов низших морских животных имеют осмотическое давление, почти равное осмотическому давлению морской воды.

Следовательно, растворы с осмотическим давлением, равным осмотическому давлению раствора, взятого за стандарт, называются **изотоническими** (изос — по гречески равный, tonos — напряжение, давление). Растворы с осмотическим давлением более высоким, чем в стандарте, называются **гипертоническими** (гипер — сверх, над), с меньшим давлением — **гипотоническими** (гипо — ниже, под).

В организм человека и животных можно вводить в больших количествах только изотонические растворы. Такие растворы вводят иногда больным по несколько литров в сутки, например, после тяжелых операций для возмещения потерь жидкости с кровью.

В клинической практике применяются и гипертонические растворы. Небольшие количества их вводят внутривенно, например, при глаукоме, характеризующейся повышенным внутриглазным давлением, чтобы «оттянуть» избыточное количество влаги из передней камеры глаза.

В хирургии широко применяют гипертонические повязки, представляющие собой марлевые полоски, смоченные в гипертонических растворах NaCl и введенные в гнойные раны; согласно законам осмоса ток раневой жидкости направляется по марле наружу, что способствует постоянному очищению раны от гноя, микроорганизмов, продуктов распада и пр.

Используемые в качестве слабительных средств плохо всасываемые в желудочно-кишечном тракте соли $MgSO_4$ и Na_2SO_4 применяются также в виде гипертонических растворов. Это вызывает переход больших количеств воды из слизистой оболочки в просвет кишечника, что способствует послабляющему действию сульфатов.

§ 7. РОЛЬ ОСМОСА И ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ. ПЛАЗМОЛИЗ И ГЕМОЛИЗ

Осмос играет очень важную роль в биологических системах. Силы осмоса во многом определяют жизнь. Осмос имеет большое значение в жизнедеятельности растительных и животных организмов. Осмотическое давление внутри организма является важным фактором, определяющим распределение воды между различными частями организма. На этом явлении основаны процессы всасывания и поглощения питательных веществ организмом. К стенкам живой клетки прилегает слой протоплазмы, который играет роль полупроницаемой перегород-

ки, и благодаря осмотическим явлениям возможны процессы проникновения в клетку одних веществ и вывода других. Когда растение соприкасается непосредственно с водой, то молекулы ее проникают внутрь клетки. При этом растительная ткань приобретает прочность и упругость — **тургор**. Тургорное давление клетки уравнивается эластическим напряжением клеточных стенок. Без воды клетки отмирают, протоплазма теряет свои функции, растение лишается упругости и увядает.

В нашем организме постоянное осмотическое давление обеспечивают минеральные соли, они поддерживают неизменным солевой состав крови, от осмотического давления зависит количество воды в крови и тканях. Например, оболочка эритроцитов не проницаема для ряда компонентов (Na^+ и K^+), хотя свободно пропускает анионы и воду. Поддерживать необходимое осмотическое давление в организме — главная обязанность натрия.

Осмотическое давление в организме поддерживается постоянным за счет работы почек, удаляющих избыток воды и солей. Постоянство осмотического давления носит название «**изоосмия**». В нормальных условиях осмотическое давление внутренних сред человеческого организма постоянно. Нарушение изоосмии является губительным для организма.

Рассмотрим что же такое **плазмолиз** и **гемолиз**. Поскольку мембраны красных кровяных телец полупроницаемы, то при попадании красных кровяных телец в гипертонический (по отношению к внутриклеточной жидкости) раствор, из них вытекает вода (рис. 2). В результате красные кровяные тельца сморщиваются.

Этот процесс называется **кренацией** или **плазмолизом**. Когда красные кровяные тельца попадают в гипотонический (по отношению к

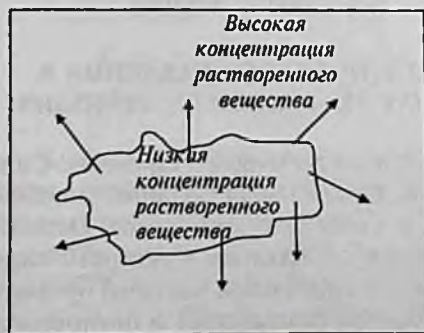
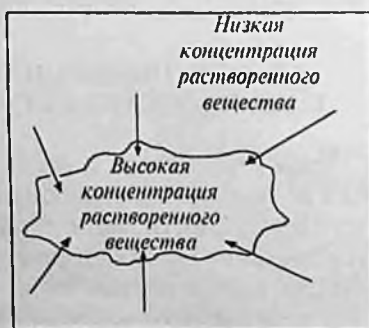


Рис. 2. Плазмолиз, вызванный удалением воды из клетки



Гемолиз, обусловленный проникновением воды в клетку

внутриклеточной жидкости) раствор, в них начинает поступать вода. Это приводит к разрыву красных кровяных телец. Такой процесс называется гемолизом (гемо — кровь, лиз — разрушение).

Больным, нуждающимся в возмещении потерь жидкостей тела или во введении питания, которое они не могут получить перорально, назначают внутривенные вливания растворов. Чтобы предотвратить кренацию (плазмолиз) или гемолиз красных кровяных телец, больным вводят внутривенно изотонические по отношению к внутриклеточной жидкости растворы.

Свойствами полупроницаемости обладает большинство тканей организмов. Поэтому осмотические явления имеют громадное значение для жизни. Процессы усвоения пищи, обмена веществ и т. д. тесно связаны с различной проницаемостью тканей для воды и тех или иных растворенных веществ. Явления осмоса объясняют некоторые вопросы, связанные с отношением организма к среде. Например, ими обусловлено то, что пресноводные рыбы не могут жить в морской воде, а морские — в речной.

Хорошим объектом для наглядной иллюстрации осмоса может служить человеческий глаз. Общая концентрация растворенных веществ в глазной ткани выше их концентрации в пресной воде и ниже их концентрации в морской. Поэтому при контакте с пресной водой глазная ткань несколько «разбухает» (что сопровождается ощущением рези в глазах), а при контакте с морской водой — несколько «усыхает» (что при достаточно длительном контакте проявляется в виде некоторого покраснения глазного яблока, но протекает безболезненно).

Можно привести много интересных примеров осмоса. Огурцы в концентрированном растворе соли теряет воду и сильно сморщиваются. Морковь при хранении на воздухе теряет влагу и становится вялой, однако, если такую морковь положить в воду, под действием осмотического давления вода проникает в морковь, которая при этом вновь становится твердой.

У людей, потребляющих много соленой пищи, в клетках тканей и межклеточном пространстве задерживается избыточное количество воды и в результате развивается болезненная отечность и одышка (эдема). Желая сохранить на продолжительный срок мясо, его солят, а во фрукты с этой же целью добавляют сахар. В результате осмоса бактерии на поверхности засоленного мяса или засахаренных фруктов теряют воду, сморщиваются и погибают.

Известно, что в растворе в процессе осмоса вода перемещается из области с большой концентрацией воды (низкой концентрацией растворенного вещества) в область с низкой концентрацией воды (высо-

кой концентрацией растворенного вещества). Этот процесс происходит самопроизвольно. Сквозь стенки биологических клеток, являющихся мембранами, перемещается не только вода, но и ряд других веществ. В результате в клетки поступают питательные вещества, а из клеток удаляются продукты жизнедеятельности. В некоторых случаях возникает необходимость в перемещении веществ из области с их низкой концентрацией в область с высокой концентрацией. Такое перемещение называется **активным транспортом**. Оно осуществляется не самопроизвольно, а требует затраты энергии клеткой.

Вывод. Итак, вы получили очень важные для будущего врача знания, включающие в себя понятие о растворах и осмосе. Важность заключается в том, что сам человек — это раствор и, кроме того, в нем содержатся разные биологические среды, свойства которых вам необходимо знать и использовать при изучении медико-биологических дисциплин. Кроме того, много различных растворов используется в медицинской практике и, конечно, надо знать, как их приготовить или что означает их концентрация.

Осмотическое давление внутри организма является важным фактором, определяющим распределение воды между различными частями организма. Осмотическое давление клеточного содержимого (тургор или тургорное давление клетки) уравнивается эластическим напряжением клеточных стенок. В нормальных здоровых клетках их содержимое должно быть гипертоничным по отношению к внешней среде. При смешивании крови с гипертоническим раствором клетки крови сжимаются, наступает плазмолиз клетки. Обратное явление — гемолиз — наблюдается при смешивании крови с гипотоническим раствором. В этом случае вода проникает в клеточные элементы крови — эритроциты; последние набухают и разрываются, гемоглобин переходит в раствор и окрашивает его в красный цвет.

Контрольные вопросы и задания

1. Как вы можете связать дыхание человека с растворимостью газов в жидкости?
2. Во всех ли случаях растворимость газов с увеличением температуры понижается?
3. Какие типы растворов используются в терапевтических целях?
4. Что такое гипертонические повязки?
5. В каких случаях используются изотонические растворы?
6. Какую роль играет осмос в биологических системах?
7. Что такое плазмолиз?
8. Что такое гемолиз?
9. Объясните явление осмоса на примере человеческого глаза.

§ 8. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

1. Коллигативные свойства ионных растворов

Присутствие в растворе молекулярных веществ сказывается на некоторых его физических свойствах. Введение в раствор ионных веществ также влияет на температуры замерзания и кипения раствора и вызывает появление осмотического давления, однако в данном случае имеется некоторая особенность. Следует учесть, что при растворении 1 моля NaCl в растворе появляются 2 моля ионов, а ионы каждого типа оказывают независимое действие на раствор, обуславливая его коллигативные свойства, подобно молекулам растворенных молекулярных веществ.

Поэтому следует ожидать, что в разбавленных водных растворах NaCl и MgCl₂ коллигативные свойства, вычисленные по закону Вант-Гоффа, должны проявляться соответственно вдвое и втрое сильнее, чем, например, у раствора сахара в воде, так как число частиц в растворе в 2 и 3 раза больше, чем если бы NaCl или MgCl₂ находились в нем в виде молекул NaCl или MgCl₂. Таким образом, особенности водных растворов электролитов, противоречащие с первого взгляда законам Вант-Гоффа и Рауля, были объяснены на основе этих же законов.

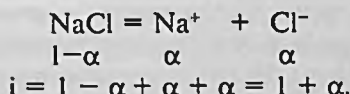
Поэтому Вант-Гофф исправил уравнение $P = CRT$, введя в него коэффициент «*i*» (изотонический коэффициент), который зависит от типа молекулы электролита:

$$P_{\text{осм}} = iCRT.$$

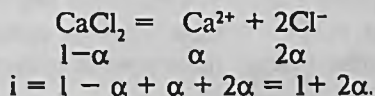
Изотонический коэффициент Вант-Гоффа обладает коллигативными свойствами (от лат. colligative — собирать), так как является суммой всех частиц в растворе.

Изотонический коэффициент находится следующим образом.

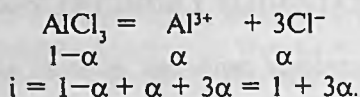
Для 2-х ионного электролита:



Для 3-х ионного электролита:



Для 4-х ионного электролита:



Для любого электролита:

$$i = 1 + m\alpha.$$

Отсюда $\alpha = (i-1)/m$.

Некоторые физические свойства разбавленных растворов (давление паров над раствором, температура кипения и замерзания) зависят от концентрации растворенных веществ в растворе. Поэтому коллигативными свойствами являются: понижение давления паров, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания и осмотическое давление раствора.

2. Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором

Давление насыщенного пара жидкости при данной температуре является постоянной величиной. Опыт показывает, что давление насыщенного пара над жидкостью при постоянной температуре понижается, если в ней растворить некоторое количество другого вещества. Это объясняется действием ван-дер-ваальсовых сил между молекулами растворителя и растворенного вещества. Растворяя небольшое количество какого-либо вещества в растворителе, мы понижаем концентрацию последнего в единице объема и тем самым уменьшаем число молекул растворителя, покидающих поверхность раствора в единицу времени.

В результате — давление пара над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем. При этом понижение давления пара тем больше, чем больше концентрация растворенного вещества в растворе.

Если в некотором растворителе растворяют нелетучее вещество, равновесное давление паров растворителя при этом понижается. Например, растворы сахара или NaCl в воде имеют более низкое давление паров, чем чистая вода. Экспериментально установлено, что понижение давления паров зависит от концентрации частиц растворенного вещества.

Например, добавление 1 моля какого-либо неэлектролита, скажем глюкозы, или 0,5 моля NaCl к определенному количеству воды приводит к практически одинаковому понижению давления паров. В обоих

растворах содержится по 1,0 молю растворенных частиц, потому что при растворении 0,5 моля NaCl образуется 0,5 моля ионов Na^+ и 0,5 моля ионов Cl^- . Количественное описание давления паров растворов, содержащих нелетучие растворенные вещества, дает закон Рауля.

Обобщая результаты экспериментальных данных, французский физик Рауль (1887 г.) установил, что давление насыщенного пара растворителя над раствором равно его давлению над чистым растворителем, умноженному на молярную долю растворителя в растворе, т.е.

$$P = P_0 \frac{n_0}{n+n_0},$$

где P_0 — давление насыщенного пара над чистым растворителем; P — давление насыщенного пара над раствором; n_0 — число молей растворителя; n — число молей растворенного вещества. На практике чаще всего применяют другую форму закона Рауля:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n+n_0}. \quad (1)$$

Выражение $(P_0 - P)/P_0$ называется **относительным понижением давления пара над раствором**. Закон Рауля формулируется следующим образом:

«Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества в растворе».

Для сильно разбавленных растворов n по сравнению с n_0 очень мало, им можно пренебречь, и формула (1) примет вид:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n_0}. \quad (2)$$

Относительное понижение давления пара для данного раствора не зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также от температуры. Оно зависит от концентрации раствора.

На основании закона Рауля можно вычислить молекулярные массы растворенных веществ.

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n+n_0} = \frac{m_1/M_1}{m_1/M_1 + m/M} = \frac{M \cdot m_1}{mM_1 + Mm_1},$$

$$\text{откуда,} \quad M_1 = M \cdot \frac{m_1}{m} \cdot \frac{P}{P_0 - P}, \quad (3)$$

где P_0 — давление насыщенного пара над чистым растворителем; P — давление насыщенного пара над раствором, содержащим m_1 граммов растворенного вещества; M_1 — молекулярная масса растворенного вещества, г; M — молекулярная масса растворителя, г; m — масса растворителя, г.

3. Понижение температуры замерзания растворов

Температура замерзания растворов отличается от температуры замерзания чистых растворителей. М.В. Ломоносов обнаружил, что растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Понижение температуры замерзания раствора связано с понижением давления пара растворителя над раствором. Известно, что жидкости замерзают при той температуре, при которой давление пара вещества в твердом состоянии становится равным давлению пара этого же вещества в жидком состоянии. Например, при 273,16 К давление пара льда (613,3 Па) равно давлению пара воды. Лед и вода могут одновременно сосуществовать друг с другом при температуре, которая носит название температуры замерзания.

Понижение температуры замерзания растворов прямо пропорционально его моляльной концентрации, т.е. чем выше концентрация раствора, тем при более низкой температуре он замерзает. Математически это можно выразить так:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_B, \quad (4)$$

где $\Delta T_{\text{зам}}$ — понижение температуры замерзания раствора; K — криоскопическая постоянная (она представляет собой величину, характерную для данного растворителя, и показывает понижение температуры замерзания, вызываемое растворением 1 моля вещества (неэлектролита) в 1 кг этого растворителя); C_B — моляльная концентрация — число молей вещества, содержащееся в 1 кг растворителя.

Это уравнение представляет собой **II криоскопический закон Рауля** (kryos — холод, skoreo — смотрю).

Численные значения криоскопических констант некоторых растворителей приведены ниже:

Вода H_2O	1,84	Уксусная кислота CH_3COOH	3,9
Бензол	4,9	Анилин $C_6H_5NH_2$	5,9
Нитробензол	6,9	Фенол C_6H_5OH	7,4

Криоскопические константы различных растворителей изменяются в довольно широких пределах. У фенола $K = 7,4$, т.е. одномоляльный раствор какого-либо вещества в феноле замерзает на $7,4^\circ C$ ниже,

чем чистый фенол. Уравнение (4) позволяет рассчитывать температуру замерзания раствора. Так, одномоляльные растворы глюкозы и мочевины в воде будут замерзать при $t = -1,84\text{ }^{\circ}\text{C}$, а полумоляльные растворы — при $t = -0,92\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Измерение понижения температуры замерзания раствора позволяет решать целый ряд вопросов, касающихся свойств данного раствора и растворенного вещества. Метод исследования, основанный на измерении понижения температуры замерзания растворов, называется **криоскопическим методом**. Этим методом часто пользуются при определении молекулярной массы вещества. Формула для определения молекулярной массы растворенного вещества криоскопическим методом выглядит так:

$$M = K \frac{1000 \cdot m_1}{\Delta T_{\text{зам}} \cdot m}, \quad (5)$$

где M — молекулярная масса растворенного вещества; m_1 — масса растворенного вещества; m — масса растворителя; $\Delta T_{\text{зам}}$ — понижение температуры замерзания раствора; K — криоскопическая постоянная.

4. Повышение температуры кипения растворов

Закон Рауля позволяет установить количественную зависимость температуры кипения ($T_{\text{кип}}$) раствора от его концентрации. Поскольку каждый растворитель кипит при «своей» температуре, удобнее устанавливать связь с концентрацией не непосредственно $T_{\text{кип}}$, а величины повышения $T_{\text{кип}}$ раствора над $T_{\text{кип}}$ растворителя. Эту величину обозначают символом $\Delta T_{\text{кип}}$. **Повышение температуры кипения раствора прямо пропорционально его моляльной концентрации, т.е. чем выше концентрация растворенного вещества, тем выше температура кипения раствора.**

Связь $\Delta T_{\text{кип}}$ с концентрацией совсем простая:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_B, \quad (6)$$

где: C_B — моляльная концентрация; E — эбуллиоскопическая константа (от латинского *ebullio* — выкипать, *skopeo* — смотрю) соответствует повышению $T_{\text{кип}}$ раствора, содержащего 1 моль вещества в 1000 г растворителя. Соотношение (6) известно как **II эбуллиоскопический закон Рауля**.

Каждый растворитель характеризуется своей, присущей только ему эбуллиоскопической постоянной, которая зависит от природы раство-

рителя, но не зависит от природы растворенного вещества. Она характерна для данного растворителя и показывает, на сколько градусов повышается температура кипения при растворении 1 моля неэлектролита в 1 кг растворителя.

Численные значения эбуллиоскопических констант кипения приведены ниже:

Вода	0,53	Этиловый спирт	1,2
Бензол	2,6	Уксусная кислота	3,1
Анилин	3,69	Четыреххлористый углерод	5

Например, если в 1000 г воды растворен 1 моль глюкозы $C_6H_{12}O_6$ (т.е. 180 г), а во втором случае в том же количестве воды растворен 1 моль мочевины (т.е. 60 г), то оба раствора будут кипеть при $100,53^\circ C$ ($T_{\text{кип}}$ чистого растворителя + эбуллиоскопическая постоянная). Нетрудно увидеть, что если бы в 1000 г воды было растворено 0,5 моля вещества (т.е. 90 г глюкозы или 30 г мочевины), то раствор кипел бы при температуре $100,265^\circ C$ ($T_{\text{кип}}$ чистой воды + $E \cdot 0,5 = 100 + 0,53 \cdot 0,5 = 100,265$).

Измерение повышения температуры кипения растворов позволяет решать ряд вопросов, касающихся свойств данного раствора и растворенного вещества. Метод, основанный на измерении повышения температуры кипения растворов, получил название **эбуллиоскопического метода**.

Этим методом пользуются для определения молекулярной массы растворенного вещества по формуле:

$$M = E \frac{1000 \cdot m_1}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m} \quad (7)$$

Температура кипения растворов зависит от давления пара над ними. Растворы кипят при более высокой температуре, чем чистые растворители. Как известно, жидкость закипает при той температуре, при которой давление ее насыщенного пара становится равным атмосферному давлению.

Так, вода кипит при $373,16\text{ K}$ ($100^\circ C$). Стоит растворить в воде какое-либо вещество, как давление ее пара понизится. Чтобы раствор закипел, необходимо нагреть его до температуры выше температуры кипения воды, ибо только при более высокой температуре давление пара станет равным атмосферному давлению. Чем больше концентрация растворенного вещества, тем при более высокой температуре будет кипеть раствор.

5. Взаимосвязь между коллигативными свойствами растворов и осмотическим давлением. Определение осмотического давления криоскопическим методом

Непосредственное определение осмотического давления связано с целым рядом трудностей. Обычно осмотическое давление измеряется и определяется косвенным путем, например методом криоскопии. В основе этого определения лежат законы Вант-Гоффа и Рауля, то есть $P_{\text{осм}} = 1000 \text{ CRT}$ и $\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_{\text{в}}$, где $C_{\text{м}}$ — молярная концентрация раствора (в моль/л раствора); $C_{\text{в}}$ — моляльная концентрация раствора (в моль на 1 кг растворителя). Для разбавленных растворов можно без большой погрешности принять, что $C_{\text{м}} = C_{\text{в}}$; подставив в уравнение закона Вант-Гоффа вместо C равное значение $\Delta T_{\text{зам}}/K$ из закона Рауля, найдем

$$P_{\text{осм}} = 1000 \cdot \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{K} \cdot R \cdot T. \quad (8)$$

После замены буквенных выражений R , T и K их численными значениями (для разбавленных растворов) получим окончательное уравнение для вычисления осмотического давления криоскопическим методом:

$$P_{\text{осм}} = \frac{8,3 \cdot 273 \cdot 10^3}{1,86} \cdot \Delta T_{\text{зам}} = 1,22 \Delta T_{\text{зам}}, \text{ МПа} \quad (9)$$

Все коллигативные свойства растворов находятся в тесной взаимосвязи. Зная повышение температуры кипения раствора определенной моляльности, можно заранее сказать, какими будут понижение температуры замерзания, относительное понижение давления, относительное понижение давления насыщенного пара и осмотическое давление для полученного раствора. Если, например, водный раствор какого-либо электролита имеет температуру кипения $100,129^\circ\text{C}$ и его моляльность равна $0,129/0,516 = 0,25$ моль/кг, то можно утверждать, что он будет замерзать при $0 - 1,84 \cdot 0,25 \approx -0,463^\circ\text{C}$, и относительное понижение давления насыщенного пара для него составит

$\frac{0,25}{0,25 + 1000/18} = 0,004485$. Давление насыщенного пара над этим раствором при 100°C $P = 1013 - 0,004485 \cdot 1013 = 1009$ гПа, а осмотическое давление при 25°C (полагая, что $0,25$ моль/кг ≈ 250 моль/м³) $P_{\text{осм}} = 250 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-6} \approx 0,62$ МПа.

Экспериментально определяемое понижение температуры замерзания плазмы крови человека обычно составляет $0,56^\circ\text{C}$, т. е. отвечает

моляльности растворенных в ней веществ $0,56 : 1,84 = 0,304$ моль/кг = 304 моль/м³ и осмотическому давлению при 37°C , равному $0,304 \cdot 8,314 \cdot 310 \cdot 10^{-3} = 0,78$ МПа. У большинства млекопитающих животных понижение температуры замерзания обычно находится на уровне $0,58^\circ\text{C}$ и отвечает несколько большему осмотическому давлению $0,58 : 1,84 \cdot 8,314 \cdot 310 \cdot 10^{-3} = 0,81$ МПа.

6. Применение криоскопии и эбуллиоскопии

Методы криоскопии и эбуллиоскопии широко используются при физико-химическом изучении биологических объектов. Если, например, мы занимаемся синтезом какого-то нового и не описанного еще вещества. В результате продолжительных экспериментов новое вещество получено, выделено и очищено. Путем сравнительно несложных реакций химик устанавливает, что в состав соединения входят С, Н и О, т. е. это органическое соединение. С помощью количественного анализа устанавливаем, что в состав соединения входит 40 % С, 6,7 % Н₂ и 53,3 % О₂, а отсюда вытекает, что в полученном соединении соотношение элементов таково С : Н : О = 1 : 2 : 1. Следовательно, это может быть формальдегид СН₂О. Но под это же соотношение подходит и уксусная кислота С₂Н₄О₂, а также глюкоза С₆Н₁₂О₆, т. е. имеется много химических соединений, которые удовлетворяют найденному соотношению элементов.

Следовательно, необходимо определить другое свойство, например, молекулярную массу, т. к. эти соединения сильно различаются по молекулярной массе: у формальдегида 30, у уксусной кислоты 60, а у глюкозы 180. В этом случае нам помогает криоскопия — универсальный метод определения молекулярных масс:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_B,$$

где C_B — количество молей вещества в 1000 г растворителя, а количество молей — это частное от деления массы вещества на его молекулярную массу, т. е. C_B/M . Поэтому понижение температуры замерзания или молекулярную массу можно определять по следующим формулам:

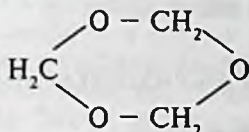
$$\Delta T_{\text{зам}} = K \frac{C_B}{M} \quad \text{или} \quad M = K \frac{C_B}{\Delta T_{\text{зам}}}.$$

По этой формуле и определяют молекулярную массу. Отвешивают определенное количество вещества, например 50 г, растворяют в 1000 г воды и затем определяют $T_{\text{зам}}$ полученного раствора. Эксперимент пока-

зал, что раствор замерзает при температуре $-1,02^{\circ}\text{C}$. Температура замерзания чистого растворителя — воды 0°C , следовательно, $\Delta T_{\text{зм}} = 1,02$. Криоскопическая константа воды равна 1,84. Тогда

$$M = 1,84 \frac{50}{1,02} = 90.$$

Итак, точная формула соединения, которое мы получили $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ — триоксан



Криоскопия как метод определения молекулярных масс открыта примерно 150 лет назад. С тех пор криоскопический метод определения молекулярных масс остался неприкосновенным. Этим методом так увлекались, что Аррениус, благодаря которому криоскопия вошла в арсенал физико-химических методов исследования, с гордостью писал: «В Европе снова наступил ледниковый период...».

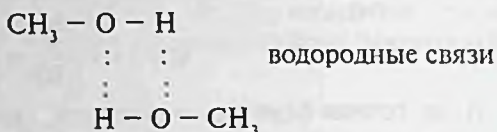
Этот метод оказался особенно удобным для определения очень высоких молекулярных масс. Именно при помощи этого метода Адером была впервые в 1925 г. достоверно определена молекулярная масса гемоглобина (68000), затем подтверждена данными измерений, произведенных с использованием ультрацентрифуги.

В состав крови, лимфы и тканевых жидкостей, омывающих все клетки и ткани тела, кроме белка входят (около 1 %) неорганические катионы и анионы, которые в основном определяют осмотическую концентрацию (концентрацию частиц) и связанное с ней осмотическое давление. От последнего зависит форма и деятельность клеток. Величина осмотического давления крови или раствора может быть определена криоскопическим методом.

Криоскопический метод дает возможность определять молекулярные массы таких веществ, которые разлагаются при нагревании (например, взрывчатых) или существенно изменяют свое состояние (например, белков, свертывающихся при нагревании). Благодаря этому криоскопический метод стал одним из универсальных методов исследования. Все, что касалось криоскопического метода, может быть перенесено и на эбуллиоскопическое уравнение.

Кроме того, криоскопия и эбуллиоскопия позволяет изучать молекулярное состояние веществ в растворе. Благодаря криоскопии найдено, что многие вещества в растворах могут находиться в ассоцииро-

ванном состоянии, образуя димеры (парные молекулы), тримеры (объединение трех молекул), тетрамеры (союз четырех молекул), а ассоциация



это первая ступенька в цепочке превращений, которая привела к возникновению живого вещества.

§ 9. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1. Гемолиз эритроцитов.

Приборы и реактивы: штатив с пробирками, 0,2 % раствор NaCl, 0,85 % раствор NaCl и 4 % раствор NaCl, кровь.

В три пробирки налить: в одну 2 мл 0,2 % раствора NaCl, в другую 2 мл 0,85 % изотонического раствора NaCl и в третью — 2 мл 4 % раствора NaCl. В каждую пробирку внести по 2 капли крови и встряхнуть.

Наблюдать, в какой пробирке произошел гемолиз, т. е. разрушение их оболочки и переход гемоглобина в раствор. Дать объяснение наблюдаемому явлению.

Работа 2. Определение молекулярной массы криоскопическим методом.

Для проведения работы необходимо подготовить криоскоп марки ОХ-9, весы лабораторные, термометр Бекмана, пипетку на 10 или 20 мл, охлаждающую смесь (лед + NaCl), бензол, испытуемое вещество, растворимое в бензоле.

Задание. Определить температуру замерзания бензола и раствора нафталина в бензоле. Вычислить молекулярную массу нафталина, зная понижение температуры замерзания раствора.

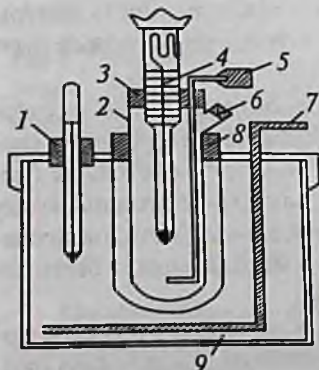


Рис. 2. Криоскоп.

Методика выполнения работы. Для определения температуры замерзания растворителя и раствора используются криоскопом марки ОХ-9 (рис. 2), который состоит из широкой пробирки 2 с боковым отверстием 6, вставленной в широкую пробирку — кожух 8. В пробирку 2 с пробкой 3 вставлены термометр Бекмана 4 и мешалка 5. Пробирка с кожухом вставлена в сосуд 9 с мешалкой 7 и контрольным термометром 1. Сосуд 9 заполнить охлаждающей смесью.

Отмерить пипеткой 20 мл бензола, перенести в пробирку 2 и закрыть пробкой с термометром Бекмана и мешалкой. Укрепить термометр так, чтобы он не касался ни стенок,

ни дна пробирки. Шарик термометра должен быть весь погружен в растворитель. Пробирку вставить в кожух и, непрерывно помешивая растворитель мешалкой, охладить до появления кристаллов. Если растворитель не был переохлажден, то с появлением кристаллов падение температуры прекращается, а отсчет, сделанный по термометру, дает «ориентировочную» температуру замерзания растворителя. Если же, несмотря на перемешивание, растворитель переохлаждается, то при появлении кристаллов температура быстро поднимается и подъем ее прекращается при температуре замерзания. Определив «ориентировочную» температуру замерзания растворителя, пробирку вынимают и нагревают рукой до полного исчезновения кристаллов, затем снова вставляют ее в кожух и в охладительную смесь и, не перемешивая, переохлаждают растворитель на $0,2-0,4^{\circ}\text{C}$ ниже «ориентировочной» температуры замерзания, потом энергичным перемешиванием вызывают кристаллизацию. За счет теплоты кристаллизации температура поднимается до точки замерзания и в течение продолжительного времени остается постоянной. Эта температура, отсчитанная с точностью до $0,005$, и является искомой температурой замерзания растворителя.

Теперь необходимо отвесить на лабораторных весах $0,2-0,3$ г вещества, молекулярную массу которого нужно определить. Навеску высыпать в сосуд с растворителем. Перемешивая, растворить навеску, затем так же, как для чистого растворителя, определить температуру замерзания раствора. Молекулярную массу рассчитать по формуле (5). Значение криоскопической постоянной, зависящей от природы растворителя, берется из справочной литературы. Все полученные экспериментальные и рассчитанные данные внести в табл. 1.

Таблица 1

$V_{\text{растворителя}}$ мл	$T_{\text{зм}}$ растворителя, $^{\circ}\text{C}$	Навеска вещества, г	$T_{\text{зм}}$ раствора, $^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{\text{зм}}$ $^{\circ}\text{C}$	К	М

На данном занятии рекомендуется из новых педагогических технологий использовать метод «Черный ящик».

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА «ЧЁРНЫЙ ЯЩИК»

Метод предусматривает совместную деятельность и активное участие в занятии каждого студента, преподаватель работает со всей группой. Каждый студент достает из «Черного ящика» кратко изложенный неизвестный вопрос, написанный на карточке. Варианты вопросов изложены ниже. Студент должен дать подробно обоснованный ответ. На обдумывание каждого ответа студенту дается 3 минуты. Когда все студенты выступают, ответы

обсуждаются. Студенты дополняют ответы. В завершение метода преподаватель комментирует правильность ответов, их обоснованность, учитывает степень активности студентов и оценивает их знания.

Варианты аннотаций:

1. Что такое осмос и как возникает осмотическое давление?
2. Закон Вант-Гоффа для растворов электролитов. Изотонический коэффициент.
3. Коллигативные свойства растворов.
4. Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором. Закон Рауля.
5. Гипо-, гипер- и изотонические растворы. Применение их в медицине.
6. Плазмолиз и гемолиз.
7. Понижение температуры замерзания растворов. Второй криоскопический закон Рауля.
8. Повышение температуры кипения растворов. Второй эбуллиоскопический закон Рауля.
9. Определение молекулярной массы вещества криоскопическим методом. Написать формулу.
10. Определение молекулярной массы растворенного вещества эбуллиоскопическим методом. Написать формулу.
11. Взаимосвязь между коллигативными свойствами растворов и осмотическим давлением.
12. Применение криоскопии и эбуллиоскопии в медицине.

РЕШЕНИЕ СИТУАЦИОННЫХ ЗАДАЧ

Задача № 1. Вычислить давление пара раствора, содержащего 34,23 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 45,05 г воды при 65 °С, если давление паров воды при этой температуре равно $2,5 \cdot 10^4$ Па.

Решение: Для решения воспользуемся формулой (1): $\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + n_0}$.

Моль сахара = 342,30 г;

Моль H_2O = 18 г.

1. Найдем число молей растворенного вещества:

$$n = 34,23/342,3 = 0,1 \text{ моля.}$$

2. Теперь находим число молей растворителя:

$$n_0 = 45,05/18 = 2,5 \text{ моля.}$$

3. Вычислим давление пара над раствором:

$$P = P_0 - P_0 \cdot \frac{n}{n + n_0} = 2,5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4 \cdot (0,1/2,5 + 0,1) =$$

$$2,5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4 \cdot 0,0385 = 2,5 \cdot 10^4 - 0,096 \cdot 10^4 = 2,4 \cdot 10^4 \text{ Па.}$$

Ответ: $P = 2,4 \cdot 10^4$ Па.

Задача № 2. Насколько давление насыщенного пара воды над плазмой крови, общее содержание в которой растворенных веществ можно принять равным 0,31 моль/л, при температуре человеческого тела (≈ 310 К) ниже, чем над чистой водой при той же температуре (61,78 гПа)?

Решение.

а) в 1 л плазмы растворенного вещества $n = 0,31$ моль, а растворителя (воды)

$$n_0 = \frac{1000}{18} \approx 55,5 \text{ моль};$$

б) по уравнению (2)

$$\frac{61,78 - P}{61,78} = \frac{0,31}{55,5} = 0,005, \text{ откуда } P = 61,78 - 0,005 \cdot 61,78 \approx 61,43 \text{ гПа},$$

т.е. давление насыщенного пара воды над плазмой крови на

$$\frac{61,78 - 61,43}{61,78} 100 \approx 0,6 \% \text{ меньше, чем над чистой водой.}$$

Задача № 3. Рассчитать молекулярную массу неэлектролита, если 28,5 г этого вещества, растворенного в 785 г воды, вызывают понижение давления пара воды над раствором на 52,37 Па при 40 °С. Давление водяного пара при этой температуре равно 7375,9 Па.

Решение: Для решения воспользуемся формулой (3):

$$M_1 = M \frac{m_1}{m} \cdot \frac{P}{P_0 - P},$$

$$M = 18; m_1 = 28,5 \text{ г}; m = 785 \text{ г}; P_0 = 7375,9 \text{ Па}; P_0 - P = 52,37 \text{ Па};$$

$$\text{а } P = 7375,9 - 52,37 = 7323,53 \text{ Па.}$$

$$M_1 = 18 \cdot \frac{28,5}{785} \cdot \frac{7323,53}{52,37} = 91,58 \text{ г.}$$

Ответ: Молекулярная масса неэлектролита равна 92.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое давление пара растворителя над раствором? Закон Рауля.
2. Что такое повышение температуры кипения раствора? Что вы знаете о втором эбуллиоскопическом законе Рауля и эбуллиометрии?
3. Что такое понижение температуры замерзания раствора и что вы знаете о втором криоскопическом законе Рауля и криоскопии?
4. Раскройте понятие об активной концентрации электролита и величине « i » для сильных электролитов.
5. Что называется диффузией и осмосом? В чем их отличие? Каково биологическое значение диффузии и осмоса?

6. Что называется осмотическим давлением? Опишите методы измерения осмотического давления.
7. Что называется изотоническим, гипотоническим и гипертоническим растворами? Как ведет себя клетка в этих растворах?
8. Что называется плазмолизом и гемолизом?
9. Как изменяется величина осмотического давления при воспалительных процессах?
10. Как осуществляется осморегуляция в организме человека?
11. Какова величина осмотического давления важнейших биологических жидкостей?
12. Сформулируйте законы осмотического давления.
13. Найдите величину поправочного коэффициента Вант-Гоффа для CaCl_2 , если степень его диссоциации равна 78 %.
14. Какое осмотическое давление может выдержать эритроцит, если гемолиз наблюдается в 0,3 %-ном растворе поваренной соли?
15. Вычислите осмотическое давление физиологического раствора NaCl при температуре 37°C и $\alpha = 1$.
16. Будут ли изотоничны 5 %-ные растворы сахарозы, глюкозы, хлорида кальция и сульфата натрия? Найдите осмотическое давление этих растворов при 0°C . Степень электролитической диссоциации хлорида кальция и сульфата натрия равна 1.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА № 1

Задача № 1. Раствор, содержащий 0,162 г серы в 20 г бензола, кипит при температуре на $0,081^\circ\text{C}$ выше, чем чистый бензол. Рассчитать молекулярную массу серы в растворе. Сколько атомов содержится в одной молекуле серы?

Ответ: Молекулярная масса серы равна 257. Число атомов в 1 молекуле серы – 8.

Задача № 2. Чему равно при 0°C осмотическое давление неэлектролита, если понижение температуры замерзания раствора равно $1,86^\circ$?

Ответ: $P_{\text{осм}} = 2,27 \text{ МПа}$.

Задача № 3. Определить осмотическое давление крови, если $\Delta T = 0,58$.

Ответ: $P_{\text{осм}} = 0,7 \text{ МПа}$.

Задача № 4. Рассчитать осмотическое давление при 0°C 1% раствора альбумина, если понижение температуры замерзания раствора равно $0,00028$.

Ответ: $P_{\text{осм}} = 0,034 \text{ МПа}$.

Задача № 5. Давление пара над раствором 10,5 г неэлектролита в 200 г ацетона равно $21854,4 \text{ Па}$. Давление пара ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ при этой температуре равно $23939,35 \text{ Па}$. Найти молекулярную массу неэлектролита.

Ответ: Молекулярная масса неэлектролита равна 32.

Задача № 6. При некоторой температуре давление пара над раствором, содержащим 62 г фенола C_6H_5OH в 60 молях эфира, равно $0,507 \cdot 105$ Па. Найти давление пара эфира при этой температуре.

Ответ: $P_0 = 0,513 \cdot 105$ Па.

Задача № 7. Давление пара воды при $50^\circ C$ равно 12334 Па. Вычислить давление пара раствора, содержащего 50 г этиленгликоля $C_2H_4(OH)_2$ в 900 г воды.

Ответ: $P = 12140$ Па.

§ 10. ОБУЧАЮЩЕ-КОНТРОЛИРУЮЩИЕ ТЕСТЫ

1. Укажите 4 характерных признака явления осмоса:

- 1) наблюдается при наличии полупроницаемой перегородки между раствором и растворителем;
- 2) на стенке сосуда будет оказываться давление, называемое осмотическим;
- 3) наблюдается на любой границе раздела фаз;
- 4) это явление двусторонней диффузии между раствором и растворителем;
- 5) объемы раствора и растворителя остаются постоянными;
- 6) раствор и растворитель оказывают друг на друга давление, называемое осмотическим;
- 7) при этом объем раствора увеличивается;
- 8) это явление односторонней диффузии растворителя в раствор.

2. Укажите 3 фактора, от которых зависит величина осмотического давления:

- 1) параметров сосуда;
- 2) объем раствора;
- 3) количества растворителя;
- 4) от внешнего давления;
- 5) температуры;
- 6) количества растворенного вещества.

3. Укажите 3 зависимости, выражающие закон Вант-Гоффа:

- 1) растворимости газов от концентрации;
- 2) растворимости газов в жидкости от температуры;
- 3) осмотического давления от температуры;
- 4) осмотического давления от объема раствора;
- 5) осмотического давления от количества растворенного вещества;
- 6) растворимости газов от внешнего давления.

4. Выберите 3 ответа, формулирующие закон Вант-Гоффа:

- 1) определяет величину осмотического давления;
- 2) осмотическое давление равно тому давлению, которое производило бы то же вещество в газообразном состоянии, если бы оно занимало тот же объем, что и раствор;
- 3) осмотическое давление определяется как давление, оказываемое жидкостью на стенки сосуда;
- 4) определяет величину растворимости газов в воде;

- 5) растворы электролитов имеют меньшее осмотическое давление, чем растворы неэлектролитов;
 - 6) растворы электролитов имеют более высокое осмотическое давление, чем растворы неэлектролитов.
- 5. Укажите 4 характеристики явления гемолиза в организме:**
- 1) происходит при вливании в кровь гипертонического раствора;
 - 2) осмотическое давление внутри клетки ниже, чем вне клетки;
 - 3) происходит разрыв клетки;
 - 4) осмотическое давление внутри клетки выше, чем вне клетки;
 - 5) молекулы воды мигрируют из клетки в раствор;
 - 6) происходит сморщивание клетки;
 - 7) молекулы воды мигрируют из окружающего раствора в клетку;
 - 8) происходит при вливании в кровь гипотонического раствора.
- 6. Укажите 4 характеристики явления плазмолиза в организме:**
- 1) происходит при вливании в кровь гипертонического раствора;
 - 2) осмотическое давление внутри клетки меньше, чем вне клетки;
 - 3) происходит разрыв клетки;
 - 4) молекулы воды мигрируют из раствора в клетку;
 - 5) происходит при вливании в кровь гипотонического раствора;
 - 6) осмотическое давление внутри клетки выше, чем вне клетки;
 - 7) происходит сморщивание клетки;
 - 8) молекулы воды мигрируют через стенки клетки в окружающий раствор.
- 7. Выберите 3 формулировки изотонического, гипотонического и гипертонического растворов:**
- 1) гипертонический — имеет осмотическое давление ниже стандартного;
 - 2) гипотонический — имеет осмотическое давление ниже стандартного;
 - 3) гипотонический — имеет осмотическое давление такое же, что и стандартный;
 - 4) изотонический — имеет осмотическое давление выше стандартного;
 - 5) гипертонический — имеет осмотическое давление выше стандартного;
 - 6) изотонический — имеет то же осмотическое давление, что и стандартный раствор.
- 8. Укажите 4 фактора, объясняющие суть закона Рауля:**
- 1) применим для растворов электролитов;
 - 2) относительное понижение давления насыщенного пара над раствором равно молярной доле растворенного вещества;
 - 3) применяется для характеристики давления насыщенного пара над раствором;
 - 4) относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворителя;
 - 5) применим для растворов неэлектролитов;
 - 6) давление насыщенного пара растворителя над раствором меньше, чем над чистым растворителем;
 - 7) давление насыщенного пара растворителя над раствором выше, чем над чистым растворителем;

8) применяется для характеристики растворимости газов в воде.

9. Выберите 5 правильных ответов, характеризующих законы криоскопии и эбуллиоскопии:

- 1) любая жидкость кипит при температуре, при которой давление ее насыщенного пара равно внешнему давлению;
- 2) раствор кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель;
- 3) раствор замерзает при более низкой температуре, чем чистый растворитель;
- 4) повышение температуры кипения прямо пропорционально моляльности раствора;
- 5) понижение температуры замерзания прямо пропорционально моляльности раствора;
- 6) любая жидкость кипит при температуре, когда давление насыщенного пара ниже внешнего давления;
- 7) раствор кипит при температуре более низкой, чем чистый растворитель;
- 8) раствор замерзает при температуре более высокой, чем чистый растворитель;
- 9) повышение температуры кипения обратно пропорционально моляльности раствора;
- 10) понижение температуры замерзания обратно пропорционально моляльности раствора.

10. Выберите 3 ответа, характеризующие изотопический коэффициент:

- 1) показывает во сколько раз измеренное осмотическое давление превышает расчетное значение;
- 2) для электролитов он равен единице;
- 3) показывает во сколько раз рассчитанное осмотическое давление превышает наблюдаемое;
- 4) для неэлектролитов он больше единицы;
- 5) для неэлектролитов он равен единице;
- 6) для электролитов он больше единицы.

11. Выберите 3 физических свойства разбавленных растворов, зависящие от концентрации растворенных веществ в растворе:

- 1) давление паров над раствором;
- 2) температура плавления;
- 3) температура кипения;
- 4) твердость;
- 5) объем;
- 6) температура замерзания.

12. Назовите 3 условия, при которых происходит явление осмоса:

- 1) наличие двух растворов с неравными концентрациями;
- 2) наличие между двумя растворами полупроницаемой перегородки;
- 3) проникновение молекул растворителя через мембрану из разбавленного в концентрированный раствор;

- 4) наличие между раствором и растворителем непроницаемой перегородки;
- 5) наличие двух растворов равных концентраций;
- 6) проникновение молекул растворенного вещества из концентрированного в разбавленный раствор.

13. Укажите 3 физических свойства разбавленных растворов, зависящие от концентрации растворенных веществ в растворе:

- 1) давление паров растворителя над раствором;
- 2) температура плавления;
- 3) температура кипения;
- 4) агрегатное состояние;
- 5) удельная теплоемкость;
- 6) температура замерзания.

14. Перечислите 4 коллигативных свойства растворов:

- 1) химическая стойкость;
- 2) понижение давления паров растворителя над раствором;
- 3) повышение температуры кипения;
- 4) понижение температуры замерзания;
- 5) осмотическое давление раствора;
- 6) вязкость;
- 7) гидравлическое давление;
- 8) электропроводность.

15. Укажите 3 параметра, от которых зависит относительное понижение давления пара растворителя над раствором:

- 1) оптическая плотность;
- 2) удельная теплота испарения;
- 3) электропроводность;
- 4) давление насыщенного пара над чистым растворителем;
- 5) число молей растворителя;
- 6) число молей растворенного вещества.

16. Назовите 3 метода исследования разбавленных растворов, основанных на коллигативных свойствах растворов:

- 1) криоскопия;
- 2) фотометрия;
- 3) эбуллиоскопия;
- 4) калориметрия;
- 5) тензиметрия;
- 6) осмометрия.

17. Укажите 3 компонента в составе крови, с наличием которых связано осмотическое давление крови:

- 1) ионы натрия;
- 2) ионы калия;
- 3) ионы кальция;
- 4) молекулы белков;
- 5) молекулы углеводов;
- 6) молекулы жиров.

18. Укажите 3 компонента в составе крови, с наличием которых связано онкотическое давление:

- 1) молекулы белков;
- 2) молекулы углеводов;
- 3) ионы натрия;
- 4) ионы калия;
- 5) молекулы жиров;
- 6) ионы кальция.

19. Укажите 4 параметра, учитываемые при определении молекулярной массы вещества методом криоскопии:

- 1) относительное понижение температуры замерзания;
- 2) относительное повышение температуры кипения;
- 3) плотность раствора;
- 4) давление насыщенного пара растворителя над раствором;
- 5) природа растворителя;
- 6) масса растворенного вещества;
- 7) объем растворителя;
- 8) масса растворителя.

20. Укажите 4 параметра, учитываемые при определении молекулярной массы вещества методом эбуллиоскопии:

- 1) относительное понижение температуры замерзания;
- 2) относительное повышение температуры кипения;
- 3) природа растворителя;
- 4) масса растворенного вещества;
- 5) объем растворителя;
- 6) масса растворителя;
- 7) плотность раствора;
- 8) давление насыщенного пара растворителя над раствором.

21. Укажите 3 свойства плазмы крови человека:

- 1) понижение $t_{\text{ры}}$ замерзания $0,56\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 2) повышение $t_{\text{ры}}$ замерзания $0,56\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 3) отвечает молярности растворенных в ней веществ $0,304\text{ моль/кг}$ или 304 моль/м ;
- 4) отвечает молярности $0,5\text{ моль/л}$;
- 5) при $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеет осмотическое давление $0,78\text{ МПа}$;
- 6) при $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеет осмотическое давление $1,56\text{ МПа}$.

22. Укажите 3 фактора, от которых зависит повышение $t_{\text{кип}}$ раствора:

- 1) соответствует повышению температуры кипения раствора, содержащего 2 моля вещества в 1000 г раствора;
- 2) прямо пропорционально молярной концентрации эквивалента;
- 3) прямо пропорционально молярной концентрации раствора;
- 4) от криоскопической константы;
- 5) от эбуллиоскопической константы;
- 6) соответствует повышению $t_{\text{кип}}$ раствора, содержащего 1 моль вещества в 1000 г растворителя.

§ 1. ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

В первой половине XIX века бурно развились две области естественных наук — химия и учение об электричестве. К этому же времени относится и возникновение электрохимии. Развитие электрохимии связано с именами А. Ампера, который открыл законы взаимодействия электрических токов (1820 г.); Г. Ома, который доказал пропорциональность тока и напряжения (1827 г.), а позже и электролиза (1833 г.); М. Фарадея, который открыл электромагнитную индукцию (1831 г.); Дж. Джоуль, который обнаружил тепловыделение при прохождении тока (1843 г.); Г. Дэви, проводившего работы по электролизу водных растворов и расплавов солей (1807 г.) и других.

В настоящее время электрохимия — наука, устанавливающая количественные закономерности между химическими, поверхностными и электрическими свойствами различных систем, т.е. электрохимия — это наука о взаимном превращении электрической и химической энергий. Электрохимия — область химии, изучающая процессы, которые либо сопровождаются возникновением электрического тока, либо вызваны электрическим током. Преобразование химической энергии реакции в электрическую осуществляется в гальванических элементах. Химические же превращения за счет внешней электрической энергии происходят в электролитических ваннах или электролизерах. Электрохимия тесно связана со многими разделами науки. Электрохимические представления начали использовать не только в промышленности, но и для объяснения ряда важнейших биологических процессов, т.к. различные электрохимические явления играют исключительную роль в важнейших биологических процессах. Например, в транспорте ионов через клеточные мембраны, в превращении энергии на молекулярном уровне, в распространении нервных импульсов, в восприятии зрительного изображения и многих других. Биоэлектрохимия — один из самых молодых, но один из важнейших разделов электрохимии. Высокая точность и быстрота измерений привели к широкому использованию электрохимических методов количественного и качественного химического анализа, который можно использовать для периодического или

непрерывного определения содержания ряда веществ в газообразных или жидких средах. Например, определение содержания оксидов углерода в атмосфере, кислорода в биологических жидкостях и т. д.

В электрохимии, в отличие от электростатики, учитывают не только электростатические, но и химические свойства свободных зарядов. Электрический ток в проводнике — это направленное перемещение свободных зарядов под влиянием приложенного электрического поля. В зависимости от вида зарядов проводимость может быть электронной и ионной.

Для того чтобы произошло взаимодействие между электрическим током и веществом, электричество должно проходить через среду, в которой происходит процесс, то есть среда должна проводить ток. Самыми лучшими проводниками электрического тока являются металлы, в которых электрический ток создается исключительно движением «свободных» электронов. Они являются **проводниками первого рода**. Кроме того, к проводникам первого рода относятся металлические сплавы, уголь, графит и другие вещества. Электрический ток в проводниках этого рода вызывает лишь нагревание тела без каких-либо химических превращений. Вещества, которые при прохождении через них электрического тока претерпевают химические превращения, называются **проводниками второго рода**. К ним относятся электролиты — водные растворы солей, кислот, оснований; расплавленные оксиды металлов, основания и соли. В электролитах проводниками электрического тока служат противоположно заряженные ионы.

Электрохимические методы исследования, применяемые в биологии и медицине, можно объединить в две большие группы. К первой группе относятся методы, требующие внешнего источника тока. Они изучают явления и процессы, протекающие в тканях и жидкостях организма при прохождении через них электрического тока. К ним относятся кондуктометрия, основанная на неспецифических электродных процессах и вольтамперометрия (полярография), позволяющая определять многие вещества на основе специфических электродных реакций окисления-восстановления, протекающих под действием внешнего потенциала.

Ко второй группе относятся методы без использования внешнего источника тока. Они основаны на измерении ЭДС гальванических элементов — составляемых электрохимических систем, в которых за счет изменения внутренней энергии генерируется электрический ток. В гальваническом элементе самопроизвольно происходит окислительно-восстановительная (редокс-) реакция и вырабатывается электрический ток (работа производится системой).

В кондуктометрических исследованиях основной экспериментальной величиной, получаемой при прямых измерениях, является сопротивление раствора электролита. **Способность раствора проводить электричество характеризуется сопротивлением.** Сопротивление проводника R пропорционально его длине ℓ и обратно пропорционально поперечному сечению S :

$$R = \rho \frac{\ell}{S}, \text{ Ом.} \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности, равный сопротивлению проводника при расстоянии между двумя параллельными электродами $\ell = 1$ см и площади поперечного сечения проводника $S = 1 \text{ см}^2$, называется **удельным сопротивлением** ρ (Ом · см).

В медицине обычно измеряют удельное сопротивление биологических жидкостей (табл. I). Из таблицы видно, что, например, для нормальной плазмы крови человека удельное сопротивление $\rho = 0,65\text{--}0,74$ Ом · м, для желудочного сока $\rho = 0,9$ Ом · м. Однако, при рассмотрении различных закономерностей поведения проводников II рода чаще пользуются величиной, обратной сопротивлению и называемой **электропроводимостью** I , то есть

$$I = \frac{1}{R}, \text{ Ом}^{-1} \text{ (или См - Сименс).} \quad (2)$$

Таблица I

Удельное сопротивление ряда биологических жидкостей

№ п/п	Название жидкости	Удельное сопротивление ρ , Ом · м	t, °C
1	Плазма крови человека	0,65–0,74	37
2	Плазма крови коровы	0,65	40
3	Спинномозговая жидкость человека	0,64–0,65	24,5
4	Спинномозговая жидкость кошки	0,61–0,65	24,5
5	Спинномозговая жидкость кролика	0,51–0,62	39
6	Сыворотка крови собаки	0,98 – 1,78	37
7	Сыворотка крови теленка	0,90	20
8	Желчь коровы и свиньи	0,60	37
9	Моча коровы и свиньи	0,30	37
10	Кровь собаки	1,35	38
11	Кровь человека	1,48–1,76	37
12	Кровь коровы	1,45	30
13	Желудочный сок человека	0,90	37

Единицей измерения электропроводимости по Международной системе единиц СИ является Сименс ($\text{См} = \text{Ом}^{-1}$). Сименс равен электрической проводимости проводника сопротивлением в 1 Ом.

Подставив значение R в уравнение (2), получим:

$$I = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{\ell}, \text{ Ом}^{-1}(\text{См}). \quad (3)$$

Обратная величина удельного сопротивления ($1/\rho$) называется удельной электропроводимостью и обозначается κ (каппа). Тогда

$$I = \kappa \frac{S}{\ell}, \text{ См}. \quad (4)$$

Единицей измерения удельной электропроводимости в системе СИ является $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ (Сименс на метр). Допускается также использование $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Удельная электропроводимость раствора электролита представляет собой электропроводимость 1 см^3 раствора, помещенного между параллельными электродами площадью 1 см^2 при расстоянии между ними 1 см. Из уравнений (2) и (4) находим:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{S}, \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}. \quad (5)$$

Таким образом, для определения κ необходимо измерить сопротивление проводника и отношение его длины ℓ к площади поперечного сечения S .

Для сравнения способности различных электролитов проводить электрический ток используется молярная электропроводимость λ :

$$\lambda = \frac{\kappa}{C(1/z \cdot X)}, \text{ См см}^2 \text{ моль}^{-1}, \quad (6)$$

где $C(1/z \cdot X)$ — молярная концентрация эквивалента раствора электролита.

Молярной электропроводимостью λ называется электропроводимость такого объема раствора, который содержит 1 моль электролита и заключен между параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 см. Для молярной электропроводимости единицей измерения в системе СИ является $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, допускается также $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Удельная и молярная электропроводимости зависят от природы электролитов, свойств растворителя (диэлектрической проницаемости, вязкости), температуры, концентрации.

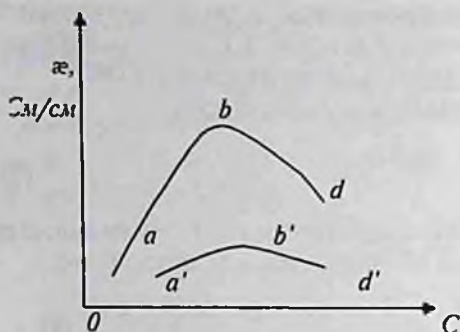


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводимости от концентрации электролита

На рис. 1 представлена зависимость удельной электропроводимости от концентрации сильного (кривая abd) и слабого (кривая $a'b'd'$) электролитов.

Возрастание удельной электропроводимости на участках ab и $a'b'$ связано с увеличением общей концентрации ионов в растворе. Дальнейшее увеличение концентрации приводит в случае сильных электролитов к значительному усилению межмолекулярного взаимодействия и снача-

ла препятствует росту электропроводимости, затем способствует ее снижению (участок bd). У слабых электролитов с увеличением концентрации раствора заметно снижается степень ионизации, что также вызывает снижение удельной электропроводимости (участок $b'd'$).

Зависимость молярной электропроводимости от концентрации раствора более наглядно может быть представлена на рис. 2, если в качестве аргумента выбрать величину, обратную концентрации ($1/C$), часто называемую **разведением**.

Как видно, и в случае слабого электролита, и сильного электролита, молярная электропроводимость возрастает с увеличением $1/C$, достигая предельного значения λ_{∞} . Эту величину принято называть **предельной молярной электропроводимостью**. Предельные молярные электропроводимости ионов приведены ниже (табл. 2).

Можно получить простое соотношение между удельной и молярной электропроводимостями, если учесть, что между электродами помещается определенный объем ($V \text{ м}^3$) раствора, содержащего 1 молярную концентрацию эквивалента, а электропроводимость 1 м^3 раствора — это удельная электропроводимость, поэтому:

$$V = \frac{1000}{C}, \text{ см}^3, \quad (7)$$

где C — молярная концентрация эквивалента раствора электролита, моль/л. Тогда

$$\lambda = \frac{1000}{C \cdot \kappa}, \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}. \quad (8)$$

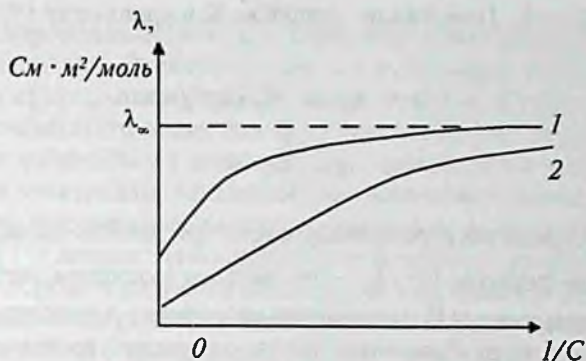


Рис. 2. Зависимость молярной электропроводимости от обратной концентрации (разведения).

1 — слабый электролит; 2 — сильный электролит

Как уже указывалось выше, величина V , обратная концентрации, называется разведением. Так как с уменьшением концентрации растет объем, то увеличивается разведение. Молярная электропроводимость определяется из измерений λ и всегда возрастает с увеличением разведения. При этом растет степень диссоциации α , так как увеличивается число носителей тока. Поэтому по значениям молярной электропроводимости можно рассчитать степень диссоциации слабых электролитов.

Соответственно возрастанию степени диссоциации слабого электролита при разведении пропорционально увеличивается и молярная электропроводимость, достигая максимального значения λ_{∞} при диссоциации всех молекул электролита:

$$\lambda = K \cdot \alpha, \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}, \quad (9)$$

где K — константа диссоциации.

Степень диссоциации α выражают в процентах (от 0 до 100 %) или в долях единицы (от 0 до 1). Степень диссоциации неэлектролитов равна 0. Степень диссоциации электролитов меньше или равна единице и зависит от природы электролита, природы растворителя, от температуры и концентрации раствора. Чем больше разбавлен раствор, тем более полно происходит процесс диссоциации электролита. В бесконечно разбавленном растворе достигается полная диссоциация молекул ($\alpha = 1$) и взаимодействие между ионами отсутствует, тогда молярная электропроводимость достигает предельного значения λ_{∞} , т.е. $\lambda = \lambda_{\infty}$. В свою очередь, из уравнения (9) следует, что

при $\alpha = 1$, $\lambda = K$. Подставив значение K в уравнение (9), получим, что $K = \lambda_{\infty}$:

$$\lambda = \lambda_{\infty} \cdot \alpha, \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}, \quad (10)$$

откуда
$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}, \quad (11)$$

где λ — молярная электропроводимость при данном разведении, вычисляется по формуле (8); λ_{∞} — предельная молярная электропроводимость. Уравнение (11) называется уравнением Аррениуса.

В бесконечно разбавленном растворе каждый из ионов движется независимо от других и молярная электропроводимость в этом случае может быть представлена как сумма электропроводимостей ионов. Молярная электропроводимость, приходящаяся на ионы одного вида, называется подвижностью иона.

Следовательно, предельная молярная электропроводимость λ_{∞} раствора будет равна сумме предельных подвижностей ионов:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty A} + \lambda_{\infty K}, \quad (12)$$

где $\lambda_{\infty A}$ и $\lambda_{\infty K}$ — соответственно предельные подвижности анионов и катионов.

Эта зависимость установлена Кольраушом в 1879 г. и формулируется следующим образом:

«Величина молярной электропроводимости бесконечно разбавленного раствора электролита представляет собой сумму предельных подвижностей ионов» (закон Кольрауша). В табл. 2 приведены значения подвижностей некоторых ионов в водных растворах при 18 °С.

Таблица 2

Предельная молярная электропроводимость
ионов в воде (18 °С)

Катионы	$\lambda_{\infty K}$ См·см ² /моль	Анионы	$\lambda_{\infty A}$ См·см ² /моль
H ⁺	315,0	OH ⁻	171,0
Na ⁺	42,8	Cl ⁻	66,0
K ⁺	63,9	Br ⁻	68,0
NH ₄ ⁺	63,9	I ⁻	66,5
Ag ⁺	53,5	NO ₃ ⁻	62,3
1/2Mg ²⁺	45,0	CH ₃ COO ⁻	35,0
1/2Ca ²⁺	50,7	1/2CO ₃ ²⁻	60,5
1/2Ba ²⁺	54,6	1/2SO ₄ ²⁻	68,4
1/2Pb ²⁺	60,5		

Электропроводимость электролита есть сумма вкладов всех видов ионов электролита. Электрический ток в растворах электролитов зависит от их природы, природы растворителя, температуры и концентрации растворенного вещества. Величина скорости движения ионов также будет изменяться в зависимости от разности потенциалов, приложенной к электродам. Абсолютными скоростями ионов называются их скорости, выраженные в метрах в секунду при разности потенциалов в 1 В на 1 м длины. Наибольшими величинами скоростей обладают ионы водорода и гидроксильные ионы (см. табл. 2). Этим и объясняется лучшая электрическая проводимость сильных кислот и оснований по сравнению с проводимостью растворов солей.

Степень диссоциации слабых электролитов α рассчитывается по уравнению Аррениуса $\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}$ (11). Используя закон разведения Оствальда и уравнение Аррениуса, можно выразить константу ионизации слабого электролита через данные кондуктометрических исследований:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)}. \quad (13)$$

Данное выражение справедливо для слабых электролитов типа CH_3COOH (однозарядные ионы).

К электрохимическим методам химического анализа относятся: кондуктометрия, кулонометрия, вольтамперометрия, потенциометрия. В данном разделе будут рассмотрены кондуктометрия и потенциометрия.

На измерении удельной электропроводимости исследуемых растворов основаны кондуктометрические методы анализа, которые позволяют без больших затруднений проводить определения не только в прозрачных, но и в окрашенных и мутных растворах, в том числе и в биологических жидкостях, а также в присутствии окислителей и восстановителей, ограничивающих применение органических индикаторов в других методах. Кроме того, эти методы позволяют широко использовать разнообразные типы реакций, сопровождающихся изменением электропроводимости анализируемых растворов, просто и точно определить конечную точку титрования по пересечению двух прямых и соответственно определить точку эквивалентности, производить дифференцированное титрование смесей электролитов.

Наиболее широко применяемым кондуктометрическим методом анализа является **кондуктометрическое титрование**. Кондуктометрией называют электрохимический метод анализа, основанный на изуче-

нии электрической проводимости проводников ионного типа, т.е. проводников электричества второго рода. Электропроводимость раствора при известных условиях пропорциональна концентрации электролита и зависит от характера электролита, его температуры и концентрации растворенного вещества. Пользуясь методом титрования, основанным на измерении электропроводимости, можно с достаточной точностью построить кондуктометрические кривые титрования. Точку эквивалентности фиксируют по резкому излому кривой титрования, отражающей изменение электропроводимости исследуемого раствора по мере прибавления титранта в процессе титрования.

Кривые кондуктометрического титрования отражают изменение удельной электропроводимости раствора при добавлениях титранта. Для построения кондуктометрической кривой используют значения удельной электропроводимости раствора, получаемые измерениями после добавления каждой порции титранта. Кондуктометрические определения возможны только при условии, что в конечной точке титрования кривые титрования имеют четкий излом. При титровании индивидуального вещества на кривой титрования наблюдается один излом, а при титровании смесей электролитов число изломов соответствует числу определяемых компонентов. Точка эквивалентности на кондуктометрических кривых устанавливается графическим методом.

Изменение электропроводимости раствора при титровании может носить различный характер. При титровании сильной кислоты сильным основанием очень подвижные ионы водорода заменяются менее подвижными ионами металла. Поэтому электропроводимость раствора понижается до минимума в эквивалентной точке, а при дальнейшем титровании появляется избыток ионов металла и подвижных ионов OH^- , и электропроводимость возрастает (рис. 3).

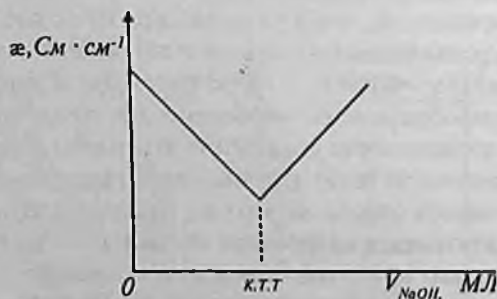


Рис. 3. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

При титровании слабой кислоты сильным основанием изменение электропроводности происходит вследствие повышения концентрации ионов, так как вместо слабо диссоциированной кислоты образуется ее полностью диссоциированная соль. Электропроводность повышается до эквивалентной точки постепенно, а затем — резко вследствие накопления ионов металла и OH^- ионов (рис. 4).

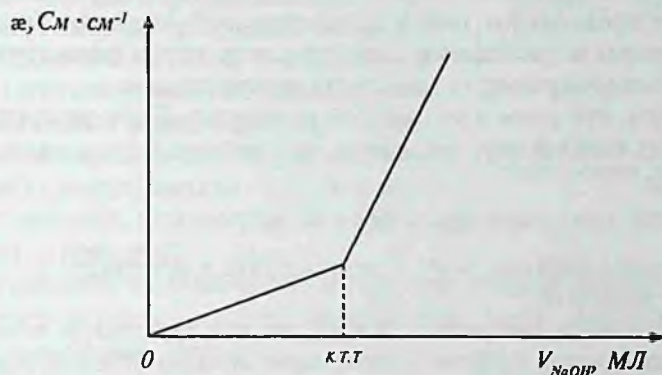


Рис. 4. Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием

При титровании смеси сильной и слабой кислот сначала нейтрализуется сильная, а затем слабая кислоты. Поэтому электропроводность сначала понижается до минимума в эквивалентной точке сильной кислоты, а затем постепенно повышается до эквивалентной точки слабой кислоты, после чего резко возрастает (рис. 5).

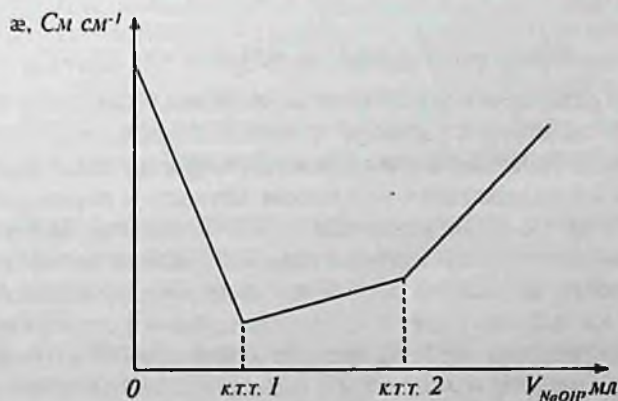


Рис. 5. Кривая титрования смеси сильной и слабой кислот сильным основанием

§ 2. ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

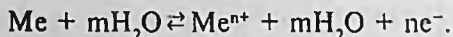
Электрохимические процессы относятся к окислительно-восстановительным. В окислительно-восстановительных реакциях электроны непосредственно переходят от восстановителя к окислителю. Если же процессы окисления и восстановления пространственно разделить, а электроны направить по металлическому проводнику, то такая система будет представлять собой гальванический элемент. Причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность электродных потенциалов.

Поясним, что такое электродный потенциал. Если пластинку какого-нибудь металла опустить в воду, то в металле будет существовать равновесие:



где Me — атом металла; Me^{n+} — ион металла в электроде; n — заряд иона; e^{-} — электрон.

Если мы погрузим металл в воду, то под действием полярных молекул воды ионы поверхностного слоя металла отрываются и переходят в жидкость. В результате такого перехода жидкость заряжается «+», а металл — «-» из-за появления на нем избытка электронов. По мере перехода ионов металла в водную среду увеличивается как «-» заряд металла, так и «+» заряд раствора, при этом все чаще и чаще ионы металла притягиваются обратно на металлическую пластинку. Накопление ионов металла в растворе начинает тормозить дальнейшее растворение металла. В результате устанавливается равновесие:



Состояние равновесия зависит как от активности металла, так и от концентрации его ионов в растворе. В случае активных металлов (Zn , Fe , Cd , Ni) взаимодействие с полярными молекулами воды оканчивается отрывом от поверхности «+» ионов металла и переходом их в раствор (рис. 6, а), т.е. происходит **окисление**. С увеличением концентрации катионов у поверхности происходит обратный процесс — **восстановление** ионов металла. В результате электрохимического притяжения между катионами в растворе и избыточными электронами на поверхности образуется двойной электрический слой. На границе соприкосновения металла и жидкости возникает разность потенциалов. Разность потенциалов, возникающую между металлом и окружающей его водной средой, называют электродным потенциалом.

Для неактивных металлов равновесная концентрация ионов металла в растворе очень мала. При погружении такого металла в раствор соли с большой концентрацией ионов этого металла, имеющиеся в растворе Me^{n+} ионы, выделяются на металле первоначально с большей скоростью по сравнению с переходом ионов из металла в раствор. В результате поверхность металла получит **положительный заряд**, а раствор — **отрицательный заряд** из-за избытка анионов соли. На границе металл — раствор возникает двойной электрический слой и, следовательно, разность потенциалов (рис. 6, б).

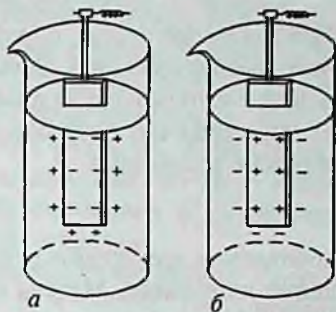


Рис. 6. Схема возникновения электродного потенциала

Потенциал, возникающий на границе раздела металл — раствор соли этого металла, называют **электродным**. Его величина φ определяется уравнением Нернста:

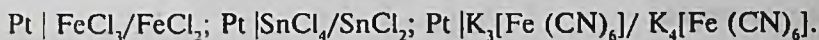
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_i, B, \quad (14)$$

где: φ^0 — стандартный потенциал электродной реакции (при $t = 298$ К и активности иона металла $\alpha = 1$; n — число электронов, теряемых атомом металла при образовании катиона; R — универсальная газовая постоянная; F — постоянная Фарадея.

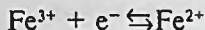
Потенциал каждого электрода зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе и температуры. При погружении металла в раствор его соли, содержащий 1 моль металла в 1 л (т.е. активность которого $\alpha = 1$), электродный потенциал будет постоянной величиной при данной температуре и давлении. Этот потенциал будет называться нормальным или стандартным электродным потенциалом.

Окислительно-восстановительные системы и потенциалы создаются погружением инертного металла (платина, золото, палладий, иридий и др.) в раствор, в котором протекает окислительно-восстановительная реакция.

Так, окислительно-восстановительные электроды можно представить в следующем виде:



Раствор, содержащий одновременно окисленную и восстановленную формы вещества, образует **окислительно-восстановительную систему (редокс-систему)**. Всякая редокс-система обуславливает возникновение потенциала на помещенном в нее индифферентном электроде. Причина его возникновения заключается в том, что например, согласно уравнению



добавление электронов в эту систему сместит реакцию вправо, а удаление их – влево. Металл электрода может отдавать свои свободные электроны редокс-системе или, наоборот, принимать их. В случае избытка окисленной формы, например, Fe^{3+} , железо восстанавливается в Fe^{2+} , а электрод, теряя электроны, приобретает положительный заряд. Наоборот, при избытке восстановленной формы Fe^{2+} идет процесс ее окисления, причем электрод заряжается отрицательно. В результате реакция смещается в ту или иную сторону до наступления динамического равновесия. Стандартные потенциалы восстановления относятся к концентрации раствора 1 моль/л. В лабораториях же обычно работают с растворами меньшей концентрации и потенциалы восстановления изменяются в зависимости от концентрации растворов, помещенных в электрохимические ячейки. Эта зависимость описывается уравнением Петерса:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{окисленная форма}]}{[\text{восстановленная форма}]} \quad (15)$$

где E – разность потенциалов между двумя полужайками (полуэлементами), E^0 – стандартный электродный потенциал, R (универсальная газовая постоянная) = 8,314 Дж/моль К; T – температура (К); z – число электронов, участвующих в реакции; F (число Фарадея) = 96500 Кл/моль; [окисленная форма] и [восстановленная форма] – концентрации (точнее активности) соответствующих форм вещества.

Если [окис] / [восст] = 1, то $E = E^0$. Отсюда можно сказать, что величина E^0 представляет собой редокс-потенциал данной пары, когда [окисл]/[восст] = 1.

Величины окислительно-восстановительных потенциалов ряда систем, особенно органических и биологических, зависят также от концентрации ионов водорода или рН среды. Такие редокс-системы, потенциалы которых зависят от рН среды, называются **сложными редокс-системами**.

Окислительно-восстановительные свойства системы определяются величиной редокс-потенциала: чем выше значение редокс-потенциала и больше положительное значение потенциала данного электрода, тем выше концентрация окисленной формы и большими окислительными свойствами обладает данная система. Равновесный окислительно-восстановительный потенциал возрастает при увеличении активности (концентрации) окисленной формы и уменьшении активности (концентрации) восстановленной формы.

Как видно из табл. 3, величина редокс-потенциала системы $\text{Pt}|\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$ $E^0 = +0,154$, а $\text{Pt}|\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ $E^0 = +0,771$. На основании этих данных можно заранее (не проводя реакции) предсказать, что окислительно-восстановительная реакция $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ пройдет слева направо, так как величина E^0 системы $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ более положительная по сравнению с E^0 системы $\text{Pt}|\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$. Чем ближе E^0 обеих пар, т.е. чем меньше ΔE^0 , тем заметнее обратимость реакции. Таким образом, сравнивая между собой величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов различных систем, можно заранее предположить возможность протекания данной окислительно-восстановительной реакции.

Таблица

Некоторые стандартные потенциалы восстановления
в водных растворах (298 K)

Полуреакция восстановления	E^0 , В
$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	- 0,41
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+ 0,154
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+ 0,36
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771
$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+ 0,536
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,51
$\text{O}_2(\text{газ}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+ 0,40

Если полуреакция представляет собой пару ион металла/металл, то активность твердого металла принимается за единицу и уравнение (15) упрощается:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln [M^{n+}]. \quad (16)$$

Реакции в полужайках представлены в *табл. 3*. Все реакции записаны как реакции восстановления, поэтому величины E^0 называются **стандартными потенциалами восстановления**. Положительная величина E^0 означает, что восстановление термодинамически более выгодно по сравнению с восстановлением ионов H^+ в H_2 , а отрицательная величина E^0 говорит о том, что предпочтительнее восстановление ионов водорода. Окисленные формы в полужайках указаны на левой стороне уравнения реакции, а восстановленные — на правой.

В *табл. 4* приводится ряд стандартных окислительно-восстановительных потенциалов пар некоторых молекул, наблюдающихся в биологических системах.

Таблица 4

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых биологических молекул при 298 К и рН = 7

Система	E^0 , В
Cu^{2+}/Cu^+ гемоцианин	+ 0,540
Fe^{3+}/Fe^{2+} гемоглобин	+ 0,17
Fe^{3+}/Fe^{2+} миоглобин	+ 0,046
Fe^{3+}/Fe^{2+} ферредоксин	- 0,432
Пируват/Лактат	- 0,185
Ацетат/Пируват	- 0,70
Ацетальдегид/Этанол	- 0,197
ФАД/ФАДН ₂	- 0,219
НАД ⁺ /НАДН	- 0,320
НАДФ ⁺ /НАДФН	- 0,324

Таким образом, по стандартным потенциалам восстановления можно предсказать термодинамическую возможность протекания реакции.

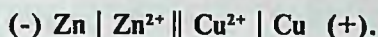
§ 3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Для измерения потенциала электрода составляют гальваническую цепь. Два металла, погруженные в растворы их солей, соединенные между собой электролитическим ключом, образуют **гальванический элемент**. Гальванический элемент — это ячейка, в которой самопроизвольно происходит окислительно-восстановительная (редокс-) реакция и вырабатывается электрический ток (работа производится системой).

Возникновение электрического тока в гальваническом элементе обусловлено разностью электродных потенциалов взятых металлов и сопровождается химическими превращениями, протекающими на элект-

тродах. Например, если взять медно-цинковый элемент (рис. 7), то в нем происходит процесс:

$\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$ (анодный процесс); $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ (катодный процесс). Гальванический элемент записывается в виде схемы:



Здесь одна черта означает границу между электродом и раствором, две черты — границу между растворами, в скобках знаки ионов. Всегда анод записывается слева, катод — справа.

Для работы гальванического элемента необходимым условием является наличие разности потенциалов его электродов. Она называется ЭДС гальванического элемента.

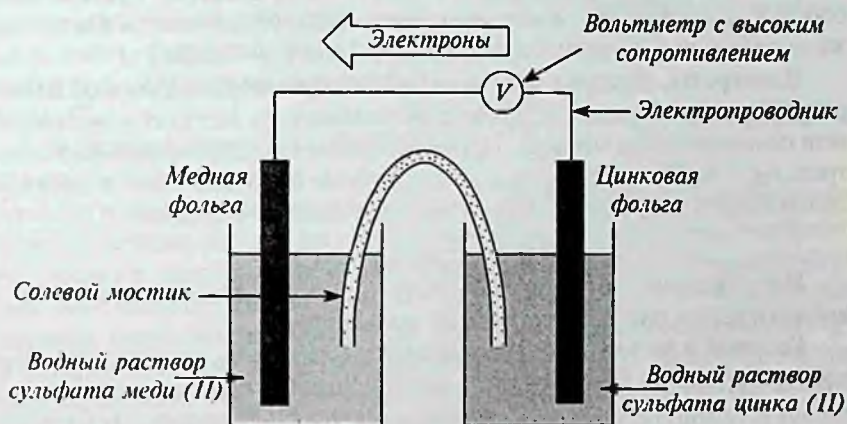
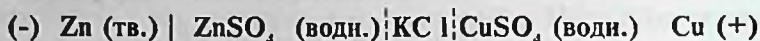


Рис. 7. Медно-цинковый гальванический элемент Даниэля-Якоби

На рис. 7 показан гальванический элемент Даниэля-Якоби, состоящий из двух полуэлементов или полуячеек. Одна полуячейка содержит медную пластинку, погруженную в водный раствор CuSO_4 , а другая содержит цинковую пластинку, помещенную в водный раствор ZnSO_4 . Солевой мостик соединяет оба раствора друг с другом. Контакт проводников II рода, осуществляемый посредством солевого мостика, обозначается sdвоенной вертикальной чертой $\parallel$. Солевой мостик содержит желатин с раствором KCl или KNO_3 , что позволяет ионам перемещаться между двумя полуячейками и не способствует слишком быстрому перемешиванию растворов, содержащих ионы Cu^{2+} и Zn^{2+} . Металлические пластинки соединяются проволокой и в цепь подключается вольтметр.

Границы раздела проводник I рода — проводник II рода обозначаются одной вертикальной чертой $|$, двух проводников II рода — пунктирной вертикальной чертой $||$. Например, запись гальванического элемента Даниэля-Якоби, следующая:



Потенциал восстановления определяется по формуле (15).

§ 4. ТИПЫ ЭЛЕКТРОДОВ

Гальванические элементы могут быть построены с применением электродов различного типа.

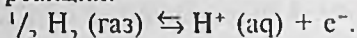
Металлические электроды. Металлический электрод представляет собой кусок металла в контакте с раствором, содержащим ионы того же металла, как, например, в элементе Даниэля-Якоби.

Электроды, образованные металлом и нерастворимой солью. Электрод такого типа получают, покрывая поверхность металла нерастворимой солью этого же металла. Примером является хлорсеребряный электрод $\text{Ag} | \text{AgCl}$, который работает, будучи погруженным в раствор, содержащий хлориды. В полужайке происходит реакция:



Направление реакции зависит от природы другого электрода и концентрации растворов в каждой полужайке.

Газовый электрод. К газовым электродам относится водородный электрод (рис. 8). Газообразный водород пропускается через трубку в раствор кислоты. В полужайке происходит реакция:



Указанная реакция идет на поверхности платины. Металлическая платина действует как катализатор разложения H_2 на атомы, т.е. в реакции $\frac{1}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}$, после которой идет электродная реакция $\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^+ + e^-$. Кроме того, она служит проводником для соединения с внешней цепью.

Стекланный электрод. Измерение активной концентрации ионов водорода в растворе представляет собой определенные трудности. Из существующих методов наиболее точным является потенци-

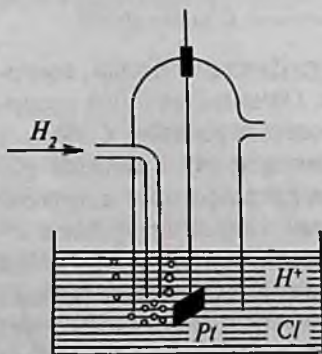


Рис. 8. Водородный газовый электрод

ометрический, основанный на измерении ЭДС гальванической пары, потенциал одного из электродов которой зависит от концентрации ионов водорода. От концентрации ионов водорода зависит потенциал водородного, хингидронного, сурьмяного, стеклянного электродов. Другим электродом служит электрод сравнения (хлорсеребряный, кадмиевый и др.)

Стеклянный электрод (рис. 9) представляет собой стеклянную трубочку, заканчивающуюся шариком с толщиной стенки 0,01 мм. Шарик заполняют жидкостью с постоянным pH (например 0,1 н. HCl) и помещают туда вспомогательный электрод (его называют также внутренним электродом) - хлорсеребряный Ag/AgCl.

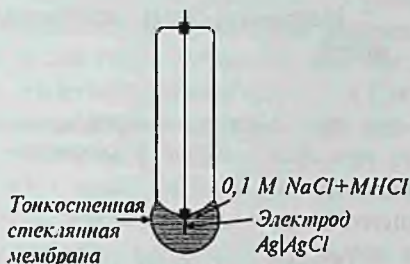


Рис. 9. Стеклянный электрод

Действие стеклянного электрода можно объяснить, например, при помощи ионообменной теории, предложенной Б.П. Никольским: между поверхностным слоем стеклянной мембраны и раствором, в который погружается электрод, происходит обмен ионами. Стекло отдает катионы Na^+ , получая взамен ионы H^+ . В результате устанавливается равновесие, определяемое концентрацией этих ионов в стекле и растворе, и коэффициентом их распределения в этих двух фазах. В кислых растворах ионы Na^+ в стекле почти полностью вытесняются ионами H^+ и стеклянный электрод работает подобно водородному. В щелочных растворах, наоборот, в стекле преобладают ионы Na^+ , электрод действует как натриевый.

Таким образом, на границе раздела стеклянная мембрана — исследуемый раствор возникает потенциал, величина которого зависит от концентрации водородных ионов (и, следовательно, pH) в растворе. Чем больше активность ионов H^+ , тем больше переходит ионов H^+ в стекло и больше скорость ионного обмена, и разность потенциалов на границе стекло — раствор.

Стеклянный электрод — универсальный. Он надежен, имеет высокую точность измерений, прост в обращении. Им можно пользоваться в большом интервале значений pH — от 2 до 12.

Особенно широко используются стеклянные электроды, которые являются примером ионоселективных электродов, и специфичны для ионов H^+ .

Гальванический элемент со стеклянным электродом и электродом сравнения (внешний электрод) составляют по следующей схеме:

Внутренний электрод	Внутренний раствор	Стеклянная мембрана	Внешний раствор	Внешний электрод
стеклянный электрод				

Например, схема стеклянно-хлоросеребряного гальванического элемента:

Ag	AgCl, HCl $a_{H^+} = \text{Const}$	Стеклянная мембрана	Исследуемый раствор		KCl, AgCl насыщ. р-р	Ag
$a_{H^+} = X$						

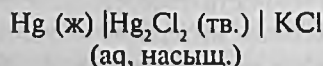
Схема стеклянно-каломельного гальванического элемента:

Ag	AgCl, HCl $a_{H^+} = \text{Const}$	Стеклянная мембрана	Исследуемый раствор		KCl, Hg ₂ Cl ₂ насыщенный раствор	Hg
$a_{H^+} = X$						

При проведении измерений со стеклянным электродом чаще всего пользуются рН-метрами и иономерами, шкала которых обычно градуируется как в мВ, так и в единицах рН.

Каломельный электрод. Потенциал каломельного электрода измеряется относительно водородного электрода. Однако пользоваться газовым электродом в практическом отношении неудобно, поэтому в качестве электродов сравнения используют другие электроды. Наиболее распространенным является каломельный электрод (рис. 10). Боковая трубка наполняется насыщенным раствором KCl в агар-агаре. Этот солевой мостик вводится в другой раствор для измерения ЭДС.

Электродная система имеет вид:



А реакция полуэлемента следующая:

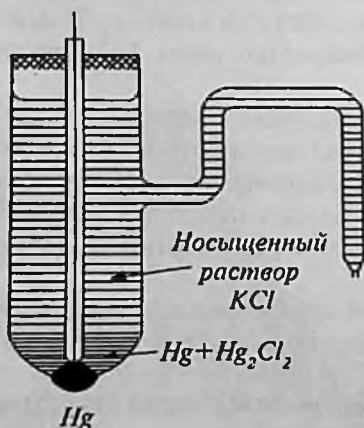
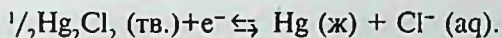


Рис. 10. Каломельный электрод



Ионоселективный электрод. В силу многих причин не все металлы могут быть использованы для изготовления электродов, измеряющих активность их катионов. В этом случае часто используются мембранные электроды, способные давать, зависящие от активности ограниченного числа ионов, а в некоторых случаях — только одного типа ионов. Такие электроды называют ионоселективными электродами. Целый ряд электродов, специфичных для таких катионов, как Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , и анионов, например галогениды, S^{2-} и CN^- разработан лишь в последние годы. Стекланный электрод был первым ионоселективным электродом, потенциал которого зависит от активности ионов H_3O^+ . Затем появились хингидронный, водородный и др. Поскольку с помощью этих электродов можно легко и точно измерять ЭДС, их используют для определения различных ионов в медицине, окружающей среде и других областях науки.

В настоящее время разработаны электроды с жидкими мембранами, позволяющими определять ионы Ca^{2+} , K^+ и др., нашедшие широкое применение в медицине. **Ионно-металлический электрод**, представляющий собой металл, опущенный в раствор соли этого металла, функционирует как **электрод первого рода**, если его потенциал зависит от активности катиона в растворе. Если же металлический электрод покрыт электролитически нанесенным слоем малорастворимой соли этого металла, то он функционирует как **электрод второго рода**, так как отражает активность аниона, образующего эту малорастворимую соль.

§ 5. ЭЛЕКТРОХИМИЯ В МЕДИЦИНЕ

Современное применение электрохимии в медицине чрезвычайно разнообразно: от миниатюрных батареек, регулирующих сердцебиение людей, страдающих сердечными заболеваниями, до водородных топливных элементов, обеспечивающих электроэнергией космические корабли. Электрохимические методы анализа применяются для очистки воды, для анализа загрязняющих микропримесей, содержащихся в воздухе и воде, и контроля окружающей среды, для регулирования содержания в мозговых тканях веществ, которые ответственны за возникновение таких заболеваний, как, например, болезнь Паркинсона. Болезнь Паркинсона, проявляющаяся в заметном непроизвольном дрожании конечностей и головы, обусловлена недостаточным содержанием допамина в мозге больных. *Допамин* относится к числу так называ-

емых *нейротрансмиттеров* — химических веществ, выделяемых нервными клетками мозга. С помощью этих веществ осуществляется передача *сигналов мозга*. Профессор химического факультета Университета штата Индиана (США) Р.М. Уайтмен обнаружил, что *содержание нейротрансмиттеров поддается прямым измерениям с помощью электрохимических методов*. Это может привести к успешному лечению болезни Паркинсона путем возмещения недостаточного содержания допамина. Кроме того, профессор Р.М. Уайтмен использовал электрохимические электроды для измерения содержания различных химических веществ в мозге крыс. На основании данных, полученных в этих экспериментах, электрофизиологи изучают, каким образом химические вещества, содержащиеся в мозге, осуществляют свое действие. Эти сведения могут, в конце концов, привести к новым методам контроля или предотвращения некоторых заболеваний, связанных с деятельностью мозга.

Созданы электрические шагомеры для страдающих сердечными заболеваниями. Легкость автоматизации, избирательность и чувствительность электрохимических методов привели к созданию электрохимических датчиков для обнаружения большинства загрязняющих примесей в воздухе и природных водах, а также других средах, оказывающих влияние на жизнь человека и его окружение.

Биологические среды представляют собой сложные многокомпонентные системы, содержащие низкомолекулярные вещества (ионы, молекулы), макромолекулы (белки, нуклеиновые кислоты), надмолекулярные структуры и клеточные элементы. К биологическим средам могут быть отнесены сыворотка и плазма крови, моча, профильтрованный желудочный сок, спинномозговая жидкость, пот, цитоплазма клеток.

Изучение явлений, возникающих в биологических системах, при протекании через них электрического тока имеет большое значение для медицины. Различные диагностические и терапевтические методы электрофизиологии и физиотерапии основаны на свойствах жидкостей и тканей организма проводить электрический ток. *Электродиагностика* используется при ряде заболеваний нервной и мышечной системы с целью определения изменения реакций мышц и двигательных нервов на раздражение их электрическим током. Изменение электровозбудимости как двигательного нерва, так и снабжаемых им мышц, происходит при некоторых заболеваниях нервно-мышечного аппарата и благодаря этому удастся установить область и степень нарушения нервно-мышечного аппарата. Широко применяется в лечебной практике электрический ток и электромагнитные поля. Так, элек-

тротерапевтическими методами лечения являются электростимуляция, гальванизация, лечебный электрофорез, диатермия, индуктометрия, ультравысокочастотная терапия и др.

Измерение электропроводимости растворов слабых электролитов позволяет определить их важнейшие характеристики — степень и константу диссоциации. Этим же методом можно измерить концентрацию некоторых электролитов в растворе, растворимость и произведение растворимости плохо растворимых солей, основность органических кислот, степень минерализации вод, почв и грунтов.

Биологические ткани и жидкости содержат значительное количество электролитов и обладают довольно высокой электропроводимостью. Наличием электролитов в организме частично определяется осмотическое давление и коллоидное состояние белков клеток и межклеточного пространства. Электролиты усиливают окислительно-восстановительные процессы, способствуют нейтрализации токсических продуктов, а также росту, размножению и кроветворению. Со степенью диссоциации связано бактерицидное и дезинфицирующее действие солей тяжелых металлов. Многие лекарственные препараты являются электролитами и фармакологическое действие обусловлено ионами, входящими в их состав.

При диссоциации и количественном изменении содержания некоторых электролитов в организме развиваются различные патологические изменения. Изучение электролитических нарушений при многих заболеваниях и их своевременная коррекция иногда являются решающими для успешного лечения больных.

Организм человека — это своеобразный топливный элемент, превращающий химическую энергию продуктов питания в электрическую, а затем в механическую энергию. В основе этих процессов лежат различные окислительно-восстановительные биологические реакции.

В живых системах наиболее важными донорами электронов служат атомы водорода органических молекул, а наиболее важным акцептором электронов является кислород. Однако, в живых системах непосредственного присоединения водорода к кислороду не происходит. При помощи переносчиков электронов, имеющих промежуточный окислительно-восстановительный потенциал, осуществляется сложная последовательность реакций. Склонность к участию в окислительно-восстановительных реакциях может быть определена путем измерения окислительно-восстановительных потенциалов. Величина окислительно-восстановительного потенциала какого-нибудь вещества есть мера способности принимать электроны от другого вещества или отдавать их.

Поскольку ионы воздействуют на организм не только качественно, но и количественно, то будущим медикам важно знать закономерности, определяющие ту или иную степень диссоциации электролита, также причины, обуславливающие распад молекул электролита на ионы.

Биологические жидкости организма, внутри — и межклеточная жидкость содержат большие количества сильных и слабых электролитов, играющих большую роль в функционировании живых систем. Многие биохимические процессы в организме протекают при непосредственном участии электролитов. Ионы металлов, являясь активаторами многих ферментов, регулируют скорость биохимических процессов (регуляторная функция). Одной из важных функций ионов в организме является *биоэлектрическая функция*.

Возникновение разности потенциалов на клеточных мембранах связано с особым распределением ионов Na^+ и K^+ . Изменение отношения концентраций этих ионов лежит в основе передачи нервного импульса.

Проницаемость биологических мембран во многом определяется концентрацией электролитов. Поддержание электролитного фона на постоянном уровне имеет чрезвычайно важное значение для нормального функционирования организма в целом. Определение содержания электролитов в тканях и жидкостях позволяет проводить диагностику некоторых патологических состояний.

Кондуктометрические методы анализа используются для контроля различных химико-фармацевтических препаратов (антибиотиков, алкалоидов, аминокислот, пептидов, анальгетиков и многих других лекарственных веществ), для контроля процессов очистки и качества воды, оценки загрязненности сточных вод в санитарно-гигиеническом анализе, для определения концентрации солевых растворов, содержания солей в минеральной, морской и речной воде и т. д.

Методы кондуктометрии весьма эффективны при экспрессной оценке клинического состояния организма. Так в норме удельная электропроводимость мочи человека колеблется в пределах $(165-229) \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. При заболеваниях почек (нефрит, нефросклероз, гломерулонефрит) величина электропроводимости мочи уменьшается до $(86,5-138,0) \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Уменьшение электропроводимости мочи связано с уменьшением концентрации NaCl и увеличением содержания белка. При диабете электропроводимость мочи также понижена из-за повышенного содержания сахара, являющегося неэлектролитом. Исследования, проведенные на желудочном соке, показали, что электропроводимость желудочного сока и общая кислотность при наличии свободной HCl величины связанные. При 18°C удельная электропро-

водимость менее $80 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ указывает на бескислотность, $(100-125) \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ — на нормальную кислотность и свыше $125 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ — гиперкислотность. При заболевании костного мозга, связанном с перепроизводством форменных элементов крови, сопротивление сгустка цельной крови увеличивается. Уменьшение электропроводимости крови наблюдается при пневмонии и диабете, уремии и желтухе.

Методы кондуктометрии, кроме того, применяются при исследовании крови. Например, происходит увеличение сопротивления крови человека с возрастанием гематокритного числа. В процессе свертывания крови, то есть при изменении ее агрегатного состояния, меняется ее электропроводимость. Электропроводимость начинает падать с появлением в крови фибрина и затем кровяного сгустка.

Уменьшение электропроводимости продолжается до тех пор, пока не начнется ретракция и фибринолиз, при которых выделяется сыворотка из сгустка и происходит растворение сгустка. После этого электропроводимость крови увеличивается.

Кондуктометрический метод широко применяется для оценки суммарного содержания электролитов. Например, при анализе вод минеральных источников, сточных вод промышленных предприятий, при контроле качества питьевой воды.

Кондуктометрическое титрование находит широкое применение при определении концентрации электролитов в окрашенных и мутных средах. В частности, в биологических средах, а также в растворах, содержащих сильные окислители и восстановители, когда затруднено использование обычных индикаторов. Преимуществом кондуктометрического титрования является возможность автоматизации процесса.

Следовательно, широкое внедрение кондуктометрических методов в практику медицинских исследований может обеспечить повышение точности и чувствительности многих видов измерений, упрощение и унификацию процедур по извлечению диагностически и терапевтически важной информации, повышение информативности известных методик и получение совершенно новых сведений о свойствах биологических объектов.

Методом потенциометрии можно определять рН растворов. Измерение рН является одной из наиболее важных и часто используемых в биохимии, так как от величины рН зависят многие важные свойства и активность биологических макромолекул, а также поведение клеток в организме. В настоящее время трудно себе представить хоть одну клиническую лабораторию, в которой бы не использовали рН-метры для получения диагностически важной информации. Преимущество

этого метода измерения рН перед другими (колориметрическими) в возможности использования его при работе с белковыми, а также с окрашенными и мутными растворами.

Потенциометрическим методом можно определять стандартные термодинамические величины. Измерение ЭДС гальванических цепей широко используется как очень точный и надежный метод определения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, констант равновесия химических и биохимических реакций и других термодинамических функций. Не менее важным является потенциометрическое определение по ЭДС окислительно-восстановительных потенциалов. Так как большинство реакций в организме является окислительно-восстановительными, то, зная и сопоставляя нормальные окислительно-восстановительные потенциалы для различных систем при равных концентрациях, можно предсказать, в каком направлении протекает та или иная реакция. В результате самых различных превращений в ходе обмена веществ в организме в норме и при различных патологических состояниях равновесие постоянно нарушается и смещается в сторону его установления. Без окислительно-восстановительных потенциалов невозможно понять сущность процессов тканевого дыхания в организме и многих обменных окислительно-восстановительных процессов.

§ 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЗАНЯТИЕ № 1

Тема: Определение степени и константы диссоциации слабых электролитов методом измерения электропроводимости.

Цель занятия: Освоить методику измерения электропроводимости водных растворов электролитов и расчета степени и константы ионизации слабых электролитов. Методы определения электропроводимости широко используются в медицине, так как существует определенная связь между различными патологическими изменениями в организме человека и электропроводимостью крови, мочи, желудочного сока и других биологических жидкостей.

Работа № 1. Определение степени и константы диссоциации 0,01 н. раствора CH_3COOH .

Измерение электропроводимости раствора производится с помощью реохордного моста Р-38. Верхняя панель реохордного моста Р-38 приведена на *рис. 11*.

Для проведения опыта необходимо:

1. Промыть электролитическую ячейку дистиллированной водой, затем исследуемым раствором и заполнить ее заданным 0,01 н. раствором

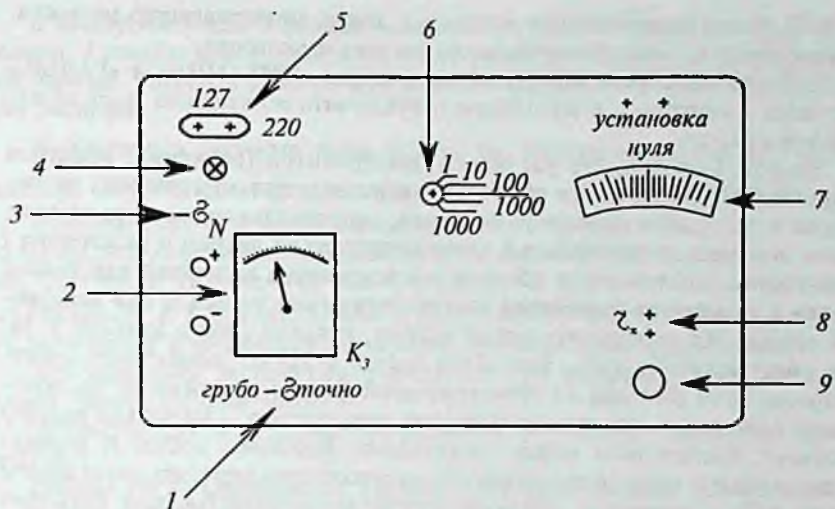


Рис.11. Схема верхней панели реохордного моста.

5 — гнездо для подключения прибора в сеть; 2 — гальванометр; 1 — переключатель гальванометра; 8 — клеммы для подключения сосуда для измерения сопротивления; 6 — переключатель плеча сравнения; 7 — шкала реохорда; 9 — ручка для регулирования величины отношения плеч реохорда; 4 — индикаторная лампочка; 3 — переключатель питания

CH_3COOH так, чтобы пластинки электродов были полностью погружены в раствор (для этого достаточно 50 мл раствора). Затем подключить ячейку к клеммам Γ_X .

2. Убедившись в том, что электрошнур правильно присоединен к мосту (стрелка на приборе должна быть против цифры «220» на соединительной колодке электрошнура), включить вилку в осветительную сеть. Лампочка на приборе должна загореться.

3. Подвести к гнездам питания прибора напряжение переменного тока 220 В с частотой 50 Гц и поставить переключатель «ПИТАНИЕ» в положение «~». Во избежание электролиза растворов работа проводится на переменном токе.

4. Переключатель плеча сравнения установить в положение «УСТАНОВКА НУЛЯ» и, установив переключатель «ГАЛЬВ.» в положение «ТОЧНО», вращением корректора на гальванометре установить стрелку в нулевое положение. Корректор гальванометра без преподавателя не вращать.

5. Установить переключатель «ГАЛЬВ.» в положение «ГРУБО» и уравновесить мост вращением рукоятки плеча сравнения и реохорда, затем перевести переключатель «ГАЛЬВ.» в положение «ТОЧНО» и вращением рукоятки реохорда доуравновесить мост.

6. Искомое сопротивление раствора r_x равно сопротивлению магазина, умноженному на найденное значение на шкале реохорда.

7. После окончания измерений выключатели «ПИТАНИЕ» и «ГАЛЬВ.» поставить в нейтральное положение и отключить реохордный мост от источника питания.

Электропроводимость растворов электролитов (величина, обратная сопротивлению) зависит от природы и концентрации электролита, температуры и др., Кроме указанных факторов, сопротивление раствора зависит также от площади электродов S электролитической ячейки и расстояния l между ними. Соотношение l/S является постоянной величиной для данной ячейки и называется постоянной электролитической ячейки K или константой сосуда. Для электролитической ячейки, используемой в приборе Р-38, она имеет величину 0,05. Константа сосуда отражает зависимость электропроводности раствора от геометрической формы и взаимного расположения электродов, так как ток проводит весь раствор, а не только раствор в объеме, заключенном между электродами. Константу сосуда K определяют, измеряя электропроводимость раствора стандартного электролита (чаще KCl) с известной удельной электропроводимостью при двух-трех концентрациях:

$$K = x \cdot R, \text{ См}^{-1}, \quad (1)$$

где R — сопротивление стандартного раствора.

8. Произвести отсчет значений сопротивления сравнительного плеча « R » и отношения « m » (по шкале), определить значение определяемого сопротивления r_x по формуле:

$$r_x = m \cdot R, \text{ См}^{-1}, \quad (2)$$

где m — отсчет по шкале реохорда; R — сопротивление плеча сравнения.

Опыт провести 3 раза и все последующие расчеты вести по среднеарифметическому значению.

9. Рассчитать удельную электропроводимость (величина обратная удельному сопротивлению):

$$x = K/r_x, \text{ См/см} \quad (3)$$

Рассчитанные данные удельной электропроводимости занести в табл. 1.

Таблица 1.

№	$V_{\text{CH}_3\text{COOH}},$ мл	$R,$ Ом	m	$r_x,$ Ом	$x,$ См/см	$\lambda,$ См см ² /моль	α	K
1	50							
2	50							
3	50							
Среднее значение								

В электролитической ячейке параллельно на расстоянии между электродами / впаины платиновые электроды площадью S , покрытые платиновой чернью. Удельная электропроводимость сильно зависит от концентрации раствора.

10. Пользуясь данными *табл. 2* (стр. 46), рассчитать λ_{∞} для 0,01 н. раствора CH_3COOH , затем произвести расчет α и данные внести в *табл. 1*.

Зная значения α и концентрацию раствора слабого электролита, можно вычислить константу диссоциации K по формуле (13) – закон разведения Оствальда. Полученные данные внести в *табл. 1*. По полученным величинам α и K сделать вывод о силе данного электролита. Сравнить эту величину с константами ионизации других слабых электролитов.

По окончании эксперимента отключить все электроприборы, помыть посуду, убрать рабочее место.

Оформить протокол лабораторной работы и сдать на подпись преподавателю.

Работа № 2. Определение удельной электропроводимости сыворотки крови с помощью реохордного моста Р-38.

Для выполнения работы:

1. Наполнить электролитическую ячейку прибора раствором сыворотки крови.

2. Произвести по прибору отсчет значений сопротивления сравнительного плеча «R» и отношения « n » (по шкале). Рассчитать значение измеряемого сопротивления по формуле:

$$r_x = n \cdot R, \text{ См}^{-1}.$$

3. Вычислить удельную электропроводность раствора сыворотки крови по формуле:

$$\kappa = K / r_x,$$

где K – постоянная электролитической ячейки (ее значение дается преподавателем).

Контрольные вопросы и задания

1. Что изучает электрохимия? В чем заключается ее значение для медицины?
2. Что такое проводники первого и второго рода?
3. Что такое слабые и сильные электролиты? Раскройте понятие об активности и связь ее с концентрацией.
4. Что такое электропроводимость растворов электролитов, как она определяется и в каких единицах выражается? Как определяется удельная и молярная электропроводимости?
5. От каких факторов зависит электропроводимость растворов электролитов?
6. Что такое абсолютная скорость и подвижность ионов? Приведите закон Кольрауша.

7. Каково влияние разведения на удельную и молярную электропроводимость? Что гласит закон разведения Оствальда?
8. Опишите определение степени и константы диссоциации слабых электролитов по величине электропроводимости и их значение для характеристики силы электролита.
9. Перечислите методы измерения электропроводимости. Что такое постоянная сосуда? Как находят ее величину, для каких целей она используется?
10. Что такое константа электролитической ячейки? Ее определение.
11. Расскажите об электропроводимости биологических жидкостей и тканей в норме и патологии и об использовании в медицине их способности проводить электрический ток.
12. Объясните связь между различными патологическими изменениями в организме человека и электропроводимостью крови, мочи, желудочного сока и других биологических жидкостей.

Задача № 1. Предельная молярная электропроводимость CH_3COONa (18°C) равна $78,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$, а подвижность иона натрия $\lambda_{\text{Na}^+} = 50,1 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$. Найти предельную электрическую проводимость уксусной кислоты λ_∞ , если подвижность иона водорода $\lambda_{\text{H}^+} = 315 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.

Ответ: $350 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.

Задача № 2. Удельная электрическая проводимость раствора пропионовой кислоты с концентрацией $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH} = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ равна $1,21 \cdot 10^{-4} \text{ См см}^{-1}$. Вычислить степень и константу диссоциации пропионовой кислоты ($T = 298 \text{ K}$),

Ответ: $\alpha_{\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}} = 4\%$; $K_{\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}} = 1,31 \cdot 10^{-5}$.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА № 1

Решить следующие задачи и ответить на вопросы:

Задача 1. Определить степень и константу диссоциации $0,01 \text{ н.}$ раствора NH_4OH , если для этого раствора молярная электропроводимость равна $11,2 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.

Задача 2. Определить значение pH желудочного сока человека, если молярная электропроводимость при температуре 37°C равна $370 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$, а удельное сопротивление $\rho = 0,90 \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

Задача 3. Удельная электропроводимость 15% раствора KNO_3 при 18°C равна $0,1186 \text{ См/см}$, плотность раствора $1,096 \text{ г/см}^3$. Вычислить молярную электропроводимость.

Задача 4. Вычислить молярную электропроводность C_6H_5COOH при бесконечном разведении, если значения λ_∞ для электролитов $NaBr$, HBr и C_6H_5COONa при $t = 25^\circ C$ соответственно равны 128,5; 428,2 и 82,5 $См \cdot см^2 / моль$.

Задача 5. Сопротивление сыворотки крови, измеренное при 298 К в ячейке с $l/S = 0,99 см^2$, составляет 1000 Ом. Вычислить удельную электропроводимость сыворотки.

Вопрос 1. Почему при бесконечном разведении раствора скорости движения различных ионов не будут зависеть друг от друга?

Вопрос 2. Почему подвижность ионов H^+ и OH^- значительно больше, чем у всех других ионов?

ЗАНЯТИЕ № 2

Тема: Кондуктометрическое титрование

Цель занятия: Ознакомиться с методикой кондуктометрического определения концентрации растворов электролитов (кислот, щелочей, солей и их смесей), так как эта методика широко используется для экспрессной оценки клинического состояния организма человека, в фармацевтической промышленности, для оценки загрязненности сточных вод в санитарно-гигиеническом анализе и т. д.

Работа № 1. Количественное определение концентрации раствора методом кондуктометрического титрования.

Измерение электропроводимости раствора производится с помощью реохордного моста Р-38. Для проведения опыта необходимо:

1. Промыть электролитическую ячейку дистиллированной водой, затем залить исследуемым раствором электролита так, чтобы пластинки электродов были полностью погружены в раствор. Для этого достаточно 40–50 мл раствора.

2. Подключить электроды ячейки к клеммам $г_x$ и измерить исходное сопротивление исследуемого раствора, как описано в занятии № 1.

3. Из заранее приготовленной бюретки с нулевой отметкой рабочего раствора 0,1 н. $NaOH$ к исследуемому раствору приливать его порциями по 1 мл, как показано на *рис. 12*.

4. После каждого прибавления раствора титранта раствор перемешивать мешалкой и измерять сопротивление раствора. Сопротивление вначале возрастает, а затем уменьшается (*рис. 13*). Титрование продолжать до тех пор, пока после максимума сопротивления не будет проведено не менее 3–4 измерений.

5. Полученные, а также рассчитанные данные внести в *табл. 1*.

По полученным данным на миллиметровой бумаге построить кривую в координатах $\alpha - V_{\text{раб. р-ра}}$, по которой определить точку эквивалентности.

6. Рассчитать нормальную концентрацию исследуемого раствора по формуле:

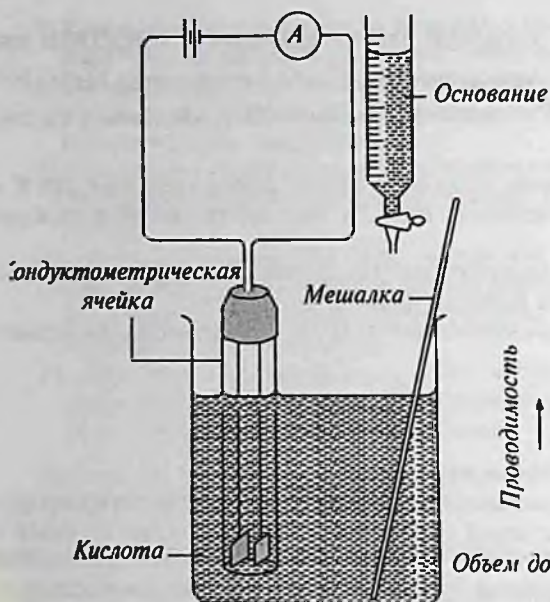


Рис. 12. Кондуктометрическое титрование



Рис. 13. Кривые кондуктометрического титрования сильной и слабой кислот сильным основанием

$$N_{\text{исслед р-ра}} = \frac{N_{\text{рабочего р-ра}} \cdot V_{\text{рабочего р-ра}}}{V_{\text{исследуемого р-ра}}}, \text{ моль/л.}$$

Полученные данные внести в табл. 1.

7. По окончании эксперимента отключить все электроприборы, помыть посуду, убрать рабочее место.

8. Оформить протокол лабораторной работы и сдать на подпись преподавателю.

Контрольные вопросы и задания

1. В чем состоит принцип и методика кондуктометрического титрования?
2. Какие особенности имеет метод кондуктометрического титрования?
3. Объясните, почему изменяется электропроводимость растворов при титровании.
4. Как найти эквивалентную точку и рассчитать концентрацию раствора?
5. Как изменяется электропроводимость при титровании растворов сильной кислоты сильным основанием? Как изменяется электропроводимость при титровании слабой кислоты сильным основанием?

Таблица 1

№ опы-та	Иссле-дуемый раствор, мл	$V_{\text{NaOH}}, \text{мл}$	$R_{\text{м}}, \text{Ом}$	m	$r_x = R_{\text{м}} m$	$\kappa, \text{См/см}$	V_{NaOH} в точке эквивалентности, мл	$N, \text{моль/л}$
1	HCl	0		0,9	0	5,5		
2		1		1,2	1,2			
3		2		1,5	1,5			
4		3		3	3,0			
5		4		2,3	2,3			
6		5		1,7	1,7			
7		6		1,9	1,9			
8		7		1,1	1,1			
1	CH ₃ COOH	0						
2		1						
3		2						
4		3						
5		4						
6		5						
7		6						
8		7						

6. Как изменяется электропроводимость при титровании смеси сильной и слабой кислот сильным основанием?

8. Перечислите величины, которые необходимо знать для определения степени и константы диссоциации слабого электролита.

Задача № 1. Одинакова ли электропроводимость растворов уксусной кислоты и ацетата натрия с концентрациями 0,025 моль/л; растворов серной кислоты и сульфата натрия с концентрациями 0,1 моль/л? Ответ пояснить.

Задача № 2. Сопротивление 0,01 н. KCl в сосуде для измерения электропроводимости при 18 °С равно 408 Ом. Если этот же сосуд заполнить дистиллированной водой и включить сопротивление 50 000 Ом, то отсчет по мостику, соответствующий сопротивлению сосуда с водой, составит 71,4 см. Вычислите удельную электропроводимость воды.

Ответ: $3,995 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}$.

Задача № 3. При кондуктометрическом титровании 25 мл HCl 5 н. КОН были получены следующие данные:

Объем 5 н. КОН, мл	0,32	0,60	0,92	1,56	2,0	2,35
Уд. электропроводимость, См/м	3,2	2,56	1,86	1,64	2,38	2,96

Определить нормальность HCl.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА № 2

Решить следующие задачи и ответить на вопросы:

Задача 1. Найти константу диссоциации раствора NH_4OH , если удельная электропроводимость 0,1 н. раствора его равна $2,38 \cdot 10^{-3}$ См/см.

Задача 2. Найти кажущуюся степень диссоциации раствора KNO_3 , если сопротивление 0,001 н. раствора этой соли равно 400 См⁻¹. Постоянная сосуда равна 0,05.

Задача 3. Найти концентрацию раствора электролита, если степень диссоциации $\alpha = 0,6$, а константа диссоциации равна $9 \cdot 10^{-3}$.

Задача 4. Определить константу диссоциации уксусной кислоты, если степень диссоциации ее 0,001 н. раствора равна 0,1.

Задача 5. Найти константу диссоциации уксусной кислоты, если удельная электропроводимость 0,1 н. раствора его равна 0,0215 См/см.

Вопрос 1. Как определяют молярную электропроводимость сильных и слабых электролитов при бесконечном разведении?

Вопрос 2. Что такое точка эквивалентности и как рассчитать нормальную концентрацию раствора HCl?

Вопрос 3. Как рассчитывается степень диссоциации растворов слабых электролитов по величине электропроводимости?

Вопрос 4. Для каких определений применяется метод кондуктометрического титрования в медицине?

Работа № 2. Количественное определение концентрации раствора NH_4OH методом кондуктометрического титрования с помощью реохордного моста Р-38.

Для выполнения работы необходимо:

1. Залить в электролитическую ячейку прибора 40 мл раствора NH_4OH и измерить исходное сопротивление, записать его значение в таблицу.

2. Из заранее подготовленной бюретки с рабочим раствором 0,1 н. HCl приливать его к исследуемому раствору NH_4OH в электролитическую ячейку порциями по 1 мл. После добавления каждой порции измерять сопротивление. Результаты титрования записывать в *табл. 2*.

3. Провести расчеты γ_x и α , внести в *табл. 2*. По полученным данным на миллиметровой бумаге построить кривую в координатах $\alpha - V_{\text{HCl}}$, по которой определить точку эквивалентности. Затем рассчитать нормальную концентрацию и титр раствора NH_4OH по формулам:

$$N_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{NH}_4\text{OH}}}, \text{ моль/л};$$

Таблица 2

№ опы-та	Раствор NH_4OH , мл	$V_{\text{исл}}$, мл	R_m , см^{-1}	m	$r_x = R \cdot m$, см^{-1}	α , $\text{см}/\text{см}$	$V_{\text{исл}}$ в точке эквивалентности, мл	NH_4OH , моль/л
1	40	0						
2		1						
3		2						
4		3						
5		4						
6		5						
7		6						
8		7						
9		8						

$$T_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{N_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot \Theta_{\text{NH}_3}}{1000}, \text{ г/мл.}$$

4. Оформить протокол лабораторной работы и сдать на подпись преподавателю.

ЗАНЯТИЕ № 3

Тема: Равновесие с переносом электрона, измерение редокс-потенциала.

Цель: Ознакомиться с методикой определения окислительно-восстановительных потенциалов, так как изучение закономерностей возникновения окислительно-восстановительных потенциалов и их зависимости от различных факторов в простейших физико-химических системах позволяет понять закономерности многих сложных биохимических процессов, протекающих в организме, в частности процессы биологического окисления.

Работа 1. Измерение окислительно-восстановительного потенциала системы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

1. Для измерения потенциала электрода составляют гальваническую цепь, состоящую из измерительного электрода, электрода сравнения и раствора электролита, в который помещают электроды. ЭДС гальванического элемента измеряют с помощью высокоомного вольтметра (иономер ЭВ-74), шкала которого проградуирована в милливольты и единицах pH.

Перед снятием показаний прибор включают в сеть и прогревают в течение 30 минут. Устанавливают температуру исследуемого раствора. Для этого нажимают клавишу одного из узких диапазонов измерения: $-1\frac{1}{4}$, $4\frac{1}{4}$, 9, $9\frac{1}{4}$, 14 или $14\frac{1}{4}$ 19 (рис. 14). Затем нажимают клавишу «t» и ручкой «Температура раствора» по шкале I устанавливают стрелку прибора на значении, соответствующем температуре раствора.

Далее, в маленький стаканчик налить 10 мл 0,01 н. раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ и 1 мл 0,01 н. раствора $K_4[Fe(CN)_6]$, смесь перемешать. К полученной смеси добавить 5 мл 2 н. раствора KCl. В стаканчик опустить промытый дистиллированной водой платиновый электрод и соединить со стандартным хлорсеребряным электродом через насыщенный раствор KCl с помощью солевого мостика. Полученную таким образом цепь подключают к иономеру ЭВ-74.

Для измерения ЭДС нажимают клавишу «mV». Знак ЭДС (направление тока в цепи) определяется величиной измеряемого потенциала по сравнению с потенциалом электрода сравнения: если потенциал измерительного электрода больше потенциала электрода сравнения, то знак ЭДС положительный (клавиша «±» не нажата) и наоборот. Нажимают клавишу ($-1\frac{1}{4}$ 19) и с нижней шкалы снимают приблизительное значение ЭДС (в мВ), которое равно показанию стрелки, умноженному на 100. Для определения точного значения ЭДС нажимают клавишу того диапазона измерений, в который входит приблизительное значение ЭДС. По одной из шкал — 2 или 3 — снимают показания прибора.

При использовании узких диапазонов $4\frac{1}{4}$ 9, $9\frac{1}{4}$ 14 или $14\frac{1}{4}$ 19 к показанию стрелки прибавляют значение нижнего предела диапазона (4, 9 или 14). Эта величина, умноженная на 100, дает точное значение ЭДС в мВ. После окончания измерения все клавиши выводят в свободное (не нажатое) положение, кроме клавиш «t» и ($-1\frac{1}{4}$ 19).

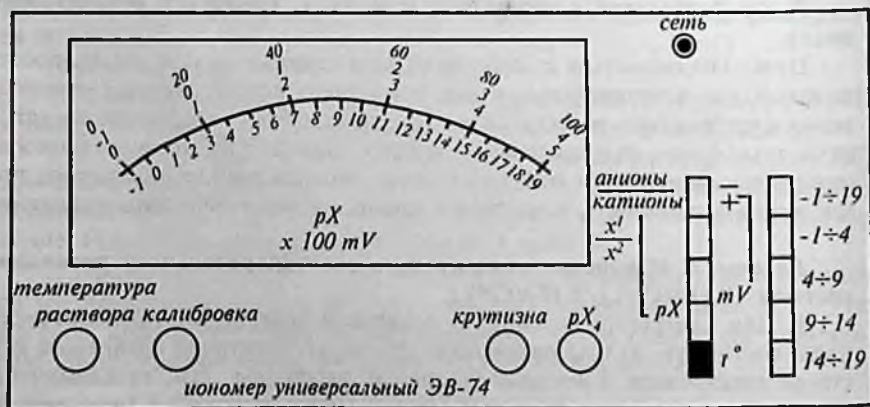
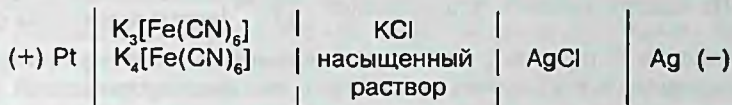


Рис. 14. Вид передней панели иономера универсального ЭВ-74

Схема гальванического элемента



Величину потенциала измерительного электрода Φ_r , в зависимости от знака заряда измерительного электрода по отношению к заряду электрода сравнения, находят по уравнениям:

$$\Phi_r = E - \Phi_{\text{CP}} \text{ или } \Phi_r = \Phi_{\text{CP}} - E,$$

где E — ЭДС составленного гальванического элемента; Φ_{CP} — потенциал электрода сравнения.

Окислительно-восстановительный потенциал Φ_r определяется по экспериментальной величине ЭДС и равновесного потенциала хлорсеребряного электрода $\Phi_{\text{ХС}}$. Так как ЭДС составленной цепи равна $E = \Phi_r - \Phi_{\text{ХС}}$, а значение E находят опытным путем, то Φ_r вычисляют по формуле:

$$\Phi_r = E + \Phi_{\text{ХС}},$$

где E — ЭДС составленного гальванического элемента; Φ_r — редокс-потенциал изучаемой системы; $\Phi_{\text{ХС}}$ — потенциал хлорсеребряного электрода, равный 0,201 В. Теоретическое значение редокс-потенциала рассчитывают по формуле Нернста (15).

Измерить ЭДС цепи, т.е. E , как указано выше, с указанными в таблице объемными соотношениями окисленной и восстановленной форм изучаемой системы, и полученные данные внести в табл. 1.

Таблица 1

№ опыта	0,01н. р-р $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ мл	0,01 н. р-р $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ мл	2 н. р-р KCl , мл	H_2O мл	E , мВ	Φ_r , экспериментальное	Φ_r , теоретическое	Ошибка Р, %
1	10,0	1,0	5,0	-				
2	1,0	10,0	5,0	-				
3	5,5	5,5	5,0	-				
4	5,5	5,5	5,0	16				

Рассчитать теоретические значения окислительно-восстановительного потенциала для первой и второй редокс-систем, пользуясь уравнением Петерса (15).

Не следует забывать, что слагаемое $\frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{окисленная форма}]}{[\text{восстановленная форма}]}$

в уравнении Петерса имеет единицы измерения (В), поэтому при вычислении потенциала в мВ нужно пользоваться следующей упрощенной формой уравнения:

$$\varphi_x = \varphi_x^0 + 59 \lg \frac{a(\text{ox})}{a(\text{red})},$$

2. Измерить ЭДС цепи, т.е. Е, как показано выше, с указанными в табл. 1 объемными соотношениями окисленной и восстановленной форм изучаемой системы и полученные данные внести в таблицу. Отметить зависимость редокс-потенциала от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм и от разведения редокс-системы. Вычислить теоретические значения редокс-потенциала по формуле (15) и сравнить с экспериментальными значениями. Вычислить ошибку эксперимента (Р) по формуле:

$$P = \frac{\varphi_{\text{теоретическое}} - \varphi_{\text{экспериментальное}}}{\varphi_{\text{теоретическое}}} 100\%.$$

Выяснить влияние разбавления на редокс-потенциал изучаемой системы и объяснить наблюдаемые закономерности.

По окончании всех измерений прибор выключить, сполоснуть электроды, платиновый электрод сдать лаборанту.

Выполненная работа записывается в журнал и сдается преподавателю.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие системы называют окислительно-восстановительными и как они классифицируются?
2. Как объясняется механизм возникновения окислительно-восстановительного потенциала?
3. Что называют стандартным окислительно-восстановительным потенциалом? Каков его физический смысл?
4. Какова роль инертного металла при измерении окислительно-восстановительного потенциала системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ при условии, что $C_{\text{Fe}^{2+}} \gg C_{\text{Fe}^{3+}}$?
5. Как заряжается инертный металл, погруженный в окислительно-восстановительную систему, в которой преобладает восстановленная форма?
6. Зависит ли величина окислительно-восстановительного потенциала от природы инертного металла?
7. Изменяется ли окислительно-восстановительный потенциал редокс-системы при разведении раствора?
8. Зависит ли редокс-потенциал от рН?
9. Как изменяется потенциал редокс-электрода с увеличением температуры?
10. Каким металлом можно заменить платину в редокс-электроде?

11. Объясните порядок записи электродов в схеме гальванического элемента.
12. Напишите химические реакции, протекающие на электродах хингидронно-водородного элемента.
13. Приведите примеры окислительно-восстановительных систем, имеющих биологическое значение. В чем заключается роль редокс-потенциала в биологических процессах?

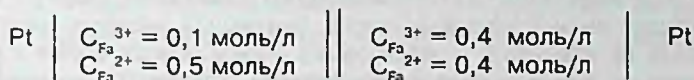
Задача № 1. Как изменится редокс-потенциал в системе Гемоглобин (Fe^{3+}) – Гемоглобин (Fe^{2+}), если под действием нитрита натрия окислится 5 % гемоглобина ($t = 37^\circ\text{C}$)?

Задача № 2. У моллюсков роль переносчика кислорода выполняет гемоцианин – металлопротеид, содержащий ион Cu^+ . Рассчитайте, какая часть гемоцианина подверглась окислению, если измеренный редокс-потенциал в системе гемоцианин (Cu^{2+}) – гемоцианин (Cu^+) составил 0,57 В ($t = 25^\circ\text{C}$).

Задача № 3. Рассчитать теоретическое значение редокс-потенциала для системы, содержащей по 10 см³ раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с концентрациями 0,01 моль/л и 0,05 моль/л соответственно.

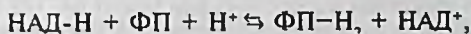
САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА № 3

Задача № 1. Вычислить при 298 К ЭДС концентрационного элемента:



Ответ: ЭДС солей этих ионов равен 0,783 В при 298 К.

Задача № 2. Известно, что в ходе биологического окисления протекает реакция



где НАД – никотинамидадениндинуклеотид; НАД^+ – окисленная форма кофермента; НАД-Н – восстановленная форма кофермента; ФП – флавопротеин-I – это фермент, «отнимающий» водород у НАД-Н.

Найдите константу равновесия реакции при 25°C .

Ответ: Константа равновесия реакции равна $5,7 \cdot 10^8$.

ЗАНЯТИЕ № 4

§ 7. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Потенциометрией называют совокупность методов исследования и определения различного рода величин, основанных на измерении ЭДС гальванических элементов. **Потенциометрическое титрование** – метод оп-

ределения концентрации веществ титрованием до эквивалентной точки, которая устанавливается по изменению ЭДС гальванических элементов. Изменение ЭДС цепи происходит вследствие изменения либо концентрации ионов при реакциях нейтрализации и осаждения, либо редокс-потенциала при реакциях окисления-восстановления. Например, при нейтрализации кислоты щелочью концентрация ионов водорода понижается сначала медленно, в эквивалентной точке — резко, а при дальнейшем титровании — опять медленно. В соответствии с этим изменяется и ЭДС цепи.

Потенциометрическое титрование применяют при исследовании растворов, окрашенных и мутных, многокомпонентных, с малой концентрацией, слабых электролитов и других, визуальное титрование которых затруднено. Виды потенциометрического титрования: ацидиметрическое, алкалиметрическое, йодометрическое и другие, основанные на реакциях осаждения, окисления, восстановления и комплексообразования в водных и неводных растворах.

В методе потенциометрического титрования устанавливают зависимость разности потенциалов электрода определения и электрода сравнения от объема добавленного титранта. Построение кривых титрования с помощью потенциометра аналогично построению кривых кислотно-основного титрования с использованием рН-метра.

Электроды, потенциалы которых зависят от активности определяемого иона, называются **индикаторными (измерительными) электродами**. В каждом конкретном случае необходимо правильно подобрать соответствующий индикаторный электрод, потенциал которого заметно бы реагировал на изменение концентрации определяемых ионов в растворе. Например, при реакциях нейтрализации, электроды, потенциал которых зависит от величины рН (водородный $\text{Pt} | \text{H}_2$), хингидронный ($\text{Pt} | \text{X}^- | \text{H}^+$), стеклянный ($\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{HCl}$) и др., при реакциях окисления и восстановления используют электроды из индифферентного металла (платиновый и др.).

Электродом сравнения может быть как внешний, так и внутренний электрод, погруженный вместе с индикаторным в исследуемый раствор. В качестве электродов сравнения часто используют хлорсеребряный ($\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{HCl}$), каломельный ($\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$) электроды, потенциалы которых известны относительно стандартного водородного электрода (табл. I).

Потенциометрическое титрование проводят **компенсационным и некомпенсационным методами**. При компенсационном методе во время титрования определяют электродвижущую силу (ЭДС) гальванической цепи, а при некомпенсационном методе — силу тока гальванической цепи.

Если инертный металл (например, Pt) опущен в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы одного и того же вещества, на границе раздела фаз возникает потенциал, который называют окислительно-восстановительным или редокс-потенциалом. Его величина φ , определяется соотношением активностей окисленной и восстановленной форм:

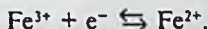
Потенциалы электродов сравнения при различных температурах

Название электрода	Потенциал, В 291 К	293 К	298 К	303 К	310 К
Каломельный	0,337	0,337	0,337	0,336	0,336
с KCl = 0,1 моль/лс	0,285	0,284	0,283	0,282	0,278
с KCl = 1 моль/л	0,248	0,447	0,244	0,241	0,236
насыщенный					
Хлорсеребряный					
с KCl = 0,1 моль/л	—	0,290	0,290	—	—
с KCl = 1 моль/л	—	0,237	0,238	—	—
насыщенный	0,199	0,200	0,201	0,202	0,204

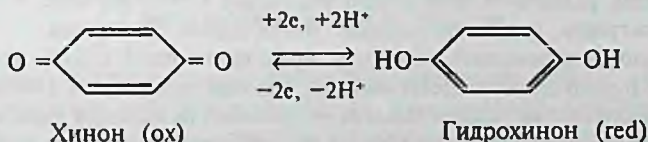
$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \text{ В,}$$

где: φ_r^0 — стандартный редокс-потенциал; n — число электронов, передаваемых с донора (red) на акцептор (ox) в элементарном акте; α_{ox} и α_{red} — активности окисленной и восстановленной форм соответственно.

Существуют два типа окислительно-восстановительных систем. В системах первого типа осуществляется перенос только электронов. Например,



В системах второго типа наряду с переносом электронов осуществляется и перенос протонов:



Потенциал редокс-электродов, опущенного в систему второго типа, будет определяться не только соотношением активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм, но также и pH среды. При приближенных расчетах вместо активностей можно подставить концентрации; чем меньше концентрация раствора, тем меньше будет и допустимая при этом приближении ошибка.

Если же границей раздела фаз служит мембрана, которая способна избирательно обменивать, входящие в ее состав ионы, с электролитом, то возникнет **мембранный потенциал**. Потенциалы в системе СИ измеряют в Вольтах (В).

В организме человека химическая энергия продуктов питания превращается в электрическую, а затем в механическую энергию. В основе этих процессов лежат различные окислительно-восстановительные биохимические реакции. В живых системах наиболее важными донорами электронов служат атомы водород-органических молекул, а наиболее важным акцептором электронов является кислород. Однако в живых системах непосредственного присоединения водорода к кислороду не происходит. При помощи переносчиков электронов, имеющих промежуточный окислительно-восстановительный потенциал, осуществляется, сложная последовательность реакций. Каждое звено этой цепи соответствует той или иной редокс-системе, характеризующейся определенным окислительно-восстановительным потенциалом. Склонность к участию в окислительно-восстановительных реакциях может быть определена путем измерений окислительно-восстановительных потенциалов. Величина окислительно-восстановительного потенциала какого-нибудь вещества есть мера способности принимать электроны от другого вещества или отдавать их.

Потенциометрические методы основаны на измерении потенциалов электродов, являющихся функцией активности ионов в растворе. Так как измерить абсолютное значение потенциала отдельно взятого электрода невозможно, то измеряют ЭДС гальванического элемента, составленного из **измерительного электрода**, потенциал которого зависит от активности определяемого иона, и **электрода сравнения**, потенциал которого известен. Зачастую электродами сравнения являются каломельный и хлорсеребряный, потенциалы которых при разных значениях концентрации внутреннего электролита (0,1 моль/л, насыщенный раствор) приводятся в справочниках.

Основной задачей в потенциометрии является правильный выбор измерительного электрода, который воспроизводимо отражал бы свойства раствора (в частности, активность ионов). По механизму возникновения потенциала различают ионно-металлические (сюда же относятся и газовые) электроды, редокс-электроды, мембранные электроды.

Ионно-металлический электрод, представляющий собой металл, погруженный в раствор соли этого металла, функционирует как **электрод первого рода**, если его потенциал зависит от активности катиона в растворе. Если же металлический электрод покрыт электролитически нанесенным слоем малорастворимой соли этого металла, то он функционирует как **электрод второго рода**, т.к. отражает активность аниона, образующего эту малорастворимую соль.

В силу многих причин не все металлы могут быть использованы для изготовления электродов, измеряющих активность их катионов. В этом случае часто используются мембранные электроды, способные давать потенциалы, зависящие от активности ограниченного числа ионов, а в некоторых случаях — только одного типа ионов. Такие электроды называют **ионоселективными электродами**. Примером ионоселективного электрода является стеклянный электрод, потенциал которого зависит от активнос-

ти ионов H_3O^+ . В настоящее время разработаны электроды с жидкими мембранами, позволяющими определять ионы Ca^{2+} , K^+ и др., нашедшие широкое применение в медицине.

Прямые потенциометрические методы определения концентрации тех или иных ионов требуют предварительного построения градуировочного графика.

Косвенные потенциометрические методы чаще всего используются для определения точки эквивалентности в титриметрических методах, когда применение обычных индикаторов затруднено. В основе потенциометрического титрования могут лежать те же реакции, что применяются и в классических методах: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осадительные, комплексообразования.

Точка эквивалентности определяется по резкому скачку потенциала измерительного электрода, более точно — по максимуму первой производной dE/dV или по изменению знака второй производной d^2E/dV^2 (рис. 15).

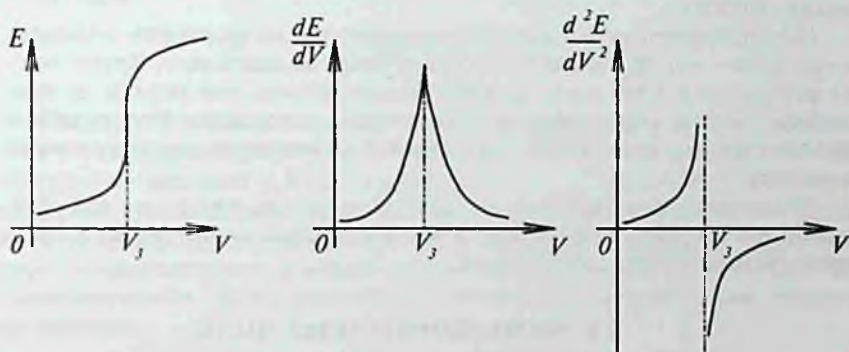


Рис. 15. Определение точки эквивалентности в потенциометрическом титровании

Измерение биопотенциалов лежит в основе таких ценных диагностических методов как электрокардиография, электроэнцефалография и др.

Значения окислительно-восстановительных потенциалов позволяют делать выводы о направлении различных биологических процессов. Для измерения активностей ионов в разнообразных биологических системах широко применяется прямой потенциометрический метод. В биологических средах для измерения активности ионов in vitro и in vivo используются ионоселективные электроды, содержащие стеклянные и ионообменные мембраны. Биологические срезы и ткани, в которых с помощью ионоселективных стеклянных электродов различных типов можно измерять активности ионов, многообразны. Так, например, в плазме и сыворотке определяются активности ионов H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , желудочный сок анализируется на содержание ионов H^+ , Cl^- , Ca^{2+} .

Измерение активной концентрации ионов водорода в растворе представляет собой определенные трудности. Из существующих методов наиболее точным является потенциометрический, основанный на измерении ЭДС гальванической пары, потенциал одного из электродов которой зависит от концентрации ионов водорода. От концентрации ионов водорода зависит потенциал водородного, хингидронного, сурьмяного, стеклянного электродов. Другим электродом служит электрод сравнения (хлорсеребряный, каломельный и др.)

С другой стороны, потенциометрия — незаменимый во многих случаях метод определения концентрации физиологически активных ионов (H_3O^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^- и др.) в биологических жидкостях (крови, спинномозговой жидкости и др.) и тканях организма. Миниатюрные ионоселективные электроды позволяют проводить исследования на клеточном уровне.

Потенциометрическое титрование используется для определения концентрации биологически активных и лекарственных веществ в биологических объектах.

Потенциометрический метод определения pH по сравнению с колориметрическим методом является более точным и надежным. Кроме того, он используется в тех случаях, когда колориметрические методы не применимы (окрашенные и мутные среды, кровь, суспензии бактериальных клеток, системы, содержащие агрессивные по отношению к индикаторам вещества).

Эти достоинства потенциометрического метода измерения pH обусловили его широкое применение в биохимических, клинических и санитарно-гигиенических лабораториях.

§ 8. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЗАНЯТИЕ № 5

Тема: Потенциометрическое титрование.

Цель: Ознакомиться с методами потенциометрического титрования. Этот метод применяется в биохимических, клинических и санитарно-гигиенических лабораториях для определения pH крови, спинномозговой жидкости, суспензии бактериальных клеток, систем, содержащих агрессивные по отношению к индикаторам вещества и др. Он также используется для определения концентрации биологически активных и лекарственных веществ в биологических объектах.

Работа 1. Определение концентрации раствора кислоты методом потенциометрического титрования.

В стакан для титрования внести 30 мл раствора HCl неизвестной концентрации. Промытые дистиллированной водой стеклянный и хлорсеребряный электроды погрузить в стакан с раствором кислоты и измерить

исходные значения ЭДС (Е) или рН раствора на рН-метре или иономере ЭВ-74. Затем раствор кислоты титровать 0,1 н. раствором щелочи, приливая непосредственно в стакан титрант из бюретки порциями по 0,5 мл и раствор перемешивать магнитной мешалкой. Изменение ЭДС или рН раствора после добавления каждой порции титранта фиксируется после того, как показания прибора примут установившиеся значения. Наибольшее значение ЭДС или рН соответствует точке эквивалентности (скачок титрования). После скачка титрования добавить еще 4–5 порций титранта. Результаты внести в *табл. 1*.

Для определения точки эквивалентности построить обычную (интегральную) кривую титрования в координатах $E(pH) - V_{NaOH}$ и дифференциальную в координатах $\Delta E/\Delta V (\Delta pH/\Delta V) - V_{NaOH}$. Точка эквивалентности на первой кривой определяется как середина вертикального участка (скачка титрования), на второй кривой — как максимум. Из кривых определить точку эквивалентности и объем титранта (V_{NaOH}), соответствующий точке эквивалентности. Затем рассчитать нормальную концентрацию кислоты по формуле:

$$N_{\text{кислоты}} = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{\text{кислоты}}}, \text{ моль/л.}$$

Для определения точки эквивалентности построить обычную (интегральную) кривую титрования в координатах $E(pH) - V_{NaOH}$ и дифференциальную в координатах $\Delta E/\Delta V (\Delta pH/\Delta V) - V_{NaOH}$. Точка эквивалентности на первой кривой определяется как середина вертикального участка (скачка титрования), на второй кривой — как максимум. Из кривых определить точку эквивалентности и объем титранта (V_{NaOH}), соответствующий точке эквивалентности. Затем рассчитать нормальную концентрацию кислоты по формуле:

$$N_{\text{кислоты}} = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{\text{кислоты}}}, \text{ моль/л.}$$

После окончания работы выключить прибор, ополоснуть электроды и опустить их в дистиллированную воду. Оформленную работу сдать на подпись преподавателю.

Контрольные вопросы и задания

1. На чем основано потенциометрическое титрование? Перечислите типы химических реакций, лежащие в основе потенциометрического титрования.
2. Назовите методы потенциометрического титрования.
3. Для чего применяют индикаторные электроды и электроды сравнения, применяемые в потенциометрическом титровании? В чем заключается принцип выбора электродов?
4. Простые и дифференциальные кривые титрования. Как определяют эквивалентный объем при потенциометрическом титровании?

Таблица 1

№	Исследуемый раствор	$V_{\text{NaOH}}, \text{мл}$	pH	ΔpH	$\Delta \text{pH} / \Delta V$	R	ΔE	$\Delta E / \Delta V$
1	HCl							
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
1	CH ₃ COOH							
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								

5. По какому уравнению рассчитывают концентрацию исследуемого раствора?
6. Как в потенциометрическом титровании измеряется эквивалентный объем?
7. Когда следует заканчивать потенциометрическое титрование?
8. В каких координатах строится дифференциальная кривая титрования?
9. Почему при потенциометрическом титровании пользуются грубым диапазоном измерений ЭДС ионмера ЭВ-74?

10. Нарисуйте и объясните ход простой (интегральной) кривой потенциометрического титрования.
11. Почему вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение потенциала индикаторного электрода, погруженного в титруемый раствор?
12. От каких факторов зависит величина скачка при потенциометрическом титровании?
13. Каковы преимущества дифференциальной кривой потенциометрического титрования перед интегральной кривой?
14. Приведите пример использования ионоселективного электрода для потенциометрического титрования.
15. Опишите устройство хлорсеребряного электрода.
16. В чем заключается разница между прямыми и косвенными потенциометрическими методами?

Задача № 1. Найти рН раствора, в котором потенциал хингидронного электрода при 298 К равен 0,400 В.

Задача № 2. ЭДС хингидронного-каломельного (насыщенного) элемента при 298 К равна 0,121 В. Написать схему данного элемента и рассчитать значение рН раствора.

Работа 2. Измерение рН растворов различной концентрации с помощью стеклянного электрода.

Приготовить прибор — иономер ЭВ-74 к работе, аналогично тому, как это было описано ранее. После установки нужной температуры нажимают клавишу предполагаемого рода работ: анионы/катионы и рХ. Настроить прибор по стандартному буферному раствору с известным значением рН.

Составить гальванический элемент из стеклянного электрода, опущенного в исследуемый раствор HCl, и электрода сравнения, входящего в комплект ЭВ-74 (например, хлорсеребряный электрод). Подключить гальванический элемент к ЭВ-74 и измерять рН исследуемого раствора при различной концентрации, как указано в табл. 2. Перед измерением произвести корректировку шкалы прибора по буферному раствору.

Для этого необходимо налить в стаканчик буферный раствор, опустить хлорсеребряный и стеклянный электроды в этот раствор и подключить электроды к прибору. Далее нажимают клавишу интервала «1'/4,19» и ручкой «калибровка» подвести стрелку к известному значению рН стандартного раствора на нижней шкале (№ 4). Если значение рН стандартного раствора меньше 4, нажать клавишу «-1'/4» и стрелку вновь подвести к точному значению рН стандартного раствора по средней из трех верхних шкал (№ 2). Если же значение рН стандартного буферного раствора больше 4, определить узкий диапазон, в который попадет это значение, нажать нужную клавишу (4'/9 или 9'/4,14) и стрелку подвести к точному значению, равному рН-4 или рН-9) соответственно по нижней шкале из трех верхних шкал (№ 3).

Заполнить стакан исследуемым раствором (предварительно ополоснув им электроды и стакан), опустить в него электроды и измерить приблизительное значение рН, для этого нажать клавишу «1'/19» и снять показания стрелки по шкале № 4. После этого определить точное значение рН исследуемого раствора, нажав клавишу того узкого диапазона измерений, в который входит приблизительное значение рН, и по шкале № 2 или № 3 определить точное значение рН. При этом необходимо учесть, что для диапазона «1'/4» (шкала № 2) показание стрелки уже соответствует самому значению рН. Шкала № 3 используется для двух остальных узких диапазонов «4'/9» и «9'/14».

Для отсчета рН по этой шкале к начальному значению диапазона прибавляют показание стрелки. Студенты должны определить рН двух-трех растворов по указанию преподавателя. Полученные данные внести в табл. 2.

Сделать выводы, записать в журнал.

Таблица 2

№	Концентрация исследуемого раствора, моль/л	рН исследуемого раствора		
		НСl	NaOH	CH ₃ COOH
1	1			
2	0,5			
3	0,1			
4	0,01			
5	0,001			

После окончания работы прибор выключить, сполоснуть электроды и опустить их в дистиллированную воду. Полученные данные сдаются преподавателю на подпись.

МЕТОД «КРУГЛОГО СТОЛА»

В качестве новых педагогических технологий предлагается использовать метод «Круглого стола». Ценность метода заключается в отработывании и закреплении учебного материала.

По кругу пускается лист бумаги с заданием. Каждый студент записывает свой вариант ответа и свою фамилию и передает лист другому студенту. Все записывают свои ответы. Затем листы собираются, и начинается обсуждение ответов.

Неправильные ответы зачеркиваются. По количеству правильных ответов оценивают знания студента.

Этот метод можно проводить и в письменной, и в устной форме, а также с использованием приведенных ниже обучающе-контролирующих тестов по рассматриваемой теме.

Примеры возможных заданий.

Задание № 1.

Объясните как возникает равновесный потенциал при погружении металла в раствор его собственной соли.

Задание № 2.

Объясните как возникает равновесный потенциал на границе Pt — раствор, если в растворе содержатся ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Задание № 3.

Объясните механизм возникновения равновесного потенциала для водородного электрода.

Задание № 4.

Как изменится равновесный потенциал электродов $\text{Cu} | \text{CuSO}_4$ и $\text{Pt} | \text{FeSO}_4, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ при добавлении к электролиту воды?

Задание № 5.

Объясните зависимость равновесного потенциала различных электродов от температуры и концентрации электролита.

Задание № 6.

Объясните в каком случае равновесный окислительно-восстановительный потенциал будет равен стандартному потенциалу.

Задание № 7.

Какие электроды применяют в качестве электродов сравнения?

Задание № 8.

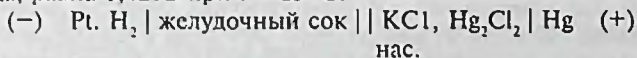
Назовите электроды, при помощи которых можно измерить pH раствора.

Задание № 9.

Объясните как изменится потенциал хлорсеребряного электрода при уменьшении концентрации ионов хлора.

Задание № 10.

Определите кислотность желудочного сока, если ЭДС элемента, составленного из насыщенного каломельного электрода и водородного электрода, равна 0,421В при $t = 25^\circ\text{C}$.



Кислотность желудочного сока в норме $\text{pH} = 1,5-2,5$.

Задание № 11.

Объясните как изменится равновесный потенциал водородного электрода в буферном растворе $\text{Pt. H}_2 | \text{NH}_4\text{OH}$ при добавлении к раствору соли NH_4Cl .



Задание № 12.

Объясните как изменится равновесный потенциал хлорсеребряного электрода $\text{Ag} | \text{AgCl, HCl}$ при добавлении воды к раствору.

Контрольные вопросы и задания

1. Какова сущность потенциометрического титрования?
2. Какие электроды, обладающие водородной функцией, применяют для определения pH раствора?

3. Напишите схему гальванического элемента, составленного для измерения pH .
4. На какой границе раздела в стеклянном электроде возникает потенциал, зависящий от pH раствора?
5. Опишите устройство стеклянного электрода и механизм возникновения потенциала на стеклянном электроде.
6. Изложите принцип работы стеклянного электрода и укажите его значение в биологических исследованиях.
7. Назовите электроды, используемые в качестве электрода сравнения при определении pH .
8. Расскажите, что собой представляет внутренний электрод сравнения.
9. Напишите схему гальванического элемента с использованием стеклянного электрода и электрода сравнения.
10. Какой прибор используется для измерения ЭДС при определении pH потенциометрическим методом?
11. Сравните водородный и стеклянный электроды как индикаторные электроды для измерения pH . Укажите их достоинства и недостатки.
12. В чем преимущества потенциометрических методов определения pH по сравнению с колориметрическими?
13. Приведите примеры других, кроме стеклянного, ионоселективных электродов.

Задача № 1. Вычислите ЭДС гальванического элемента (при 25 °С), составленного из двух стеклянных электродов, погруженных в растворы HCl с $pH = 1$ и $pH = 3$. Считать, что мембраны стеклянных электродов идентичны.

Задача № 2. Гальванический элемент составлен из каломельного ($C_{KCl} = 1$ моль/л) электрода и водородного электрода, погруженного в желудочный сок. ЭДС элемента = 340 мВ при 37 °С. Вычислите pH желудочного сока.

Задача № 3. Для определения pH биологических объектов были составлены гальванические цепи из водородного электрода и электрода сравнения. Вычислите по приведенным в табл. 3 данным pH биообъектов.

Таблица 3

Объект	Электрод сравнения	ЭДС	Температура, при которой проводилось измерение, °С
1. Желчь (из протоков)	Хлорсеребряный	702 мВ	20
2. Желчь из пузыря	с $KCl = 1$ моль/л		
3. Купфферовские клетки печени	Хлорсеребряный	0,577 В	25
	с $KCl = 1$ моль/л		
4. Сок поджелудочной железы	Каломельный	0,675 В	37
	с $KCl = 1$ моль/л		

5. Слезная жидкость	Каломельный		
	Насыщенный	0,707 В	30
	Каломельный		
	с $C_1 = 0,1$ моль/л	764 мВ	18

§ 8. ОБУЧАЮЩЕ-КОНТРОЛИРУЮЩИЕ ТЕСТЫ

1. Укажите 5 ответов, дающих характеристику электропроводимости:

- 1) способность раствора электролита проводить электрический ток;
- 2) обратна электрическому сопротивлению;
- 3) зависит от длины проводника;
- 4) зависит от площади поперечного сечения проводника;
- 5) зависит от удельного сопротивления;
- 6) способность растворов электролитов к диссоциации;
- 7) обратна напряжению проводника;
- 8) обратна силе тока;
- 9) зависит от напряжения проводника;
- 10) зависит от потенциала.

2. Укажите 3 ответа, характеризующих удельную электропроводимость:

- 1) обратна удельному сопротивлению;
- 2) это электропроводимость 1 см^3 раствора при $l = 1 \text{ см}$ и $S = 1 \text{ см}^2$;
- 3) единица измерения – См/см или $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$;
- 4) равно половине удельного сопротивления;
- 5) это электропроводимость 1 мл раствора при $l = 10 \text{ см}$ и $S = 10 \text{ см}^2$;
- 6) единица измерения Ом/см .

3. Укажите 3 ответа, характеризующих молярную электропроводимость:

- 1) это электропроводимость одного моля вещества между электродами с $l = 1 \text{ см}$;
- 2) прямо пропорциональна удельной электропроводимости;
- 3) единицей измерения является $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$ или $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$;
- 4) это величина электропроводимости 1 см^3 раствора с $l = 1 \text{ см}$ и $S = 1 \text{ см}^2$;
- 5) это электропроводимость 1 см^2 поверхности раствора;
- 6) прямо пропорциональна сопротивлению.

4. Выберите 4 проводника первого рода:

- | | |
|---------------|--------------------------|
| 1) металлы; | 2) металлические сплавы; |
| 3) уголь; | 4) графит; |
| 5) соли; | 6) кислоты; |
| 7) основания; | 8) оксиды. |

5. Выберите 5 проводников второго рода:

- | | |
|-------------------------------|-----------------------------|
| 1) раствор соляной кислоты; | 6) кусок железа; |
| 2) раствор гидроксида натрия; | 7) проволока из меди; |
| 3) раствор хлорида натрия; | 8) уголь; |
| 4) расплав оксида кальция; | 9) графит; |
| 5) расплав сульфата меди; | 10) сплав золота и серебра. |

- 5) кривая имеет скачок титрования;
- 6) уменьшается число ионов металла — кривая имеет пологий спуск
- 7) в т.э. электропроводимость изменяется постепенно;
- 8) после т.э. электропроводимость уменьшается постепенно.

17. Выберите 4 ответа, отражающие изменения кривой кондуктометрического титрования слабой кислоты сильным основанием:

- 1) кривая имеет четкий излом в точке эквивалентности (т.э.);
- 2) до т.э. постепенно увеличивается электропроводимость раствора за счет появления более сильного электролита — соли вместо слабой уксусной кислоты;
- 3) в т.э. присутствуют ионы соли и воды;
- 4) после т.э. появляются подвижные ионы OH^- — кривая резко поднимается вверх;
- 5) кривая имеет резкий скачок титрования;
- 6) уменьшается число ионов металла — кривая имеет пологий спуск;
- 7) в т.э. электропроводимость изменяется постепенно;
- 8) после т.э. электропроводимость увеличивается постепенно.

18. Выберите 4 ответа, отражающие изменения кривой при титровании смеси сильной и слабой кислот:

- 1) кривая титрования имеет два излома;
- 2) кривая падает резко вниз за счет титрования сильной кислоты до первой т.э.;
- 3) кривая постепенно поднимается за счет титрования слабой кислоты до т.э.;
- 4) кривая резко идет вверх за счет появления избытка подвижных ионов OH^- ;
- 5) кривая имеет один четкий излом;
- 6) кривая постепенно поднимается вверх за счет уменьшения H^+ ионов;
- 7) кривая постепенно падает вниз за счет увеличения H^+ ионов;
- 8) кривая резко идет вверх за счет катионов металла.

19. Укажите 4 ответа с данными об электропроводимости биологических жидкостей при различных заболеваниях:

- 1) при сахарном диабете электропроводимость в моче и в крови уменьшается;
- 2) при пиелонефрите электропроводимость мочи уменьшается за счет увеличения количества белков;
- 3) при увеличении кислотности в желудке электропроводимость увеличивается;
- 4) при уменьшении кислотности в желудке электропроводимость уменьшается;
- 5) при сахарном диабете электропроводимость крови и мочи увеличивается;
- 6) при пиелонефрите электропроводимость мочи увеличивается за счет увеличения концентрации различных ионов;
- 7) при повышенной кислотности в желудке электропроводимость падает;

8) при пониженной кислотности электропроводимость в желудке увеличивается.

20. Укажите 3 ответа со значениями электропроводности при различном состоянии кислотности в желудке:

- 1) при пониженной — $(80-100) \cdot 10^{-2}$ См/см;
- 2) при нормальной — $(100-125) \cdot 10^{-2}$ См/см;
- 3) при повышенной — $>125 \cdot 10^{-2}$ См/см;
- 4) при пониженной — $>125 \cdot 10^{-2}$ См/см;
- 5) при нормальной — $<125 \cdot 10^{-2}$ См/см;
- 6) при повышенной — $<100 \cdot 10^{-2}$ См/см.

21. Укажите 5 видов и характеристику потенциалов, возникающих на границах раздела фаз:

- 1) контактный — на границе металл — раствор;
- 2) контактный — на границе металл — металл;
- 3) диффузный — на границе раствор — раствор;
- 4) диффузный — на границе раствор — твердое вещество;
- 5) мембранный — на границе металл — биологическая жидкость;
- 6) мембранный — на границе клеточных мембран;
- 7) электрохимический — на границе металл — раствор его соли;
- 8) редокс-потенциал — на границе инертный металл раствор окисленной и восстановленной форм соединения;
- 9) электрохимический — на границе раствор — раствор;
- 10) редокс-потенциал — на границе любой металл — окислительно-восстановительная система.

22. Укажите 3 ответа, характеризующие электроды:

- 1) электрод — это токопроводящая система, состоящая из металла, погруженного в раствор своей соли;
- 2) металл заряжается положительно, если он активен;
- 3) металл заряжается отрицательно, если он пассивен;
- 4) электрод — это металл, через который пропускается поток электронов;
- 5) металл заряжается отрицательно, если он пассивен;
- 6) металл заряжается отрицательно, если он активен.

23. Укажите 3 фактора, от которых зависит величина электродного потенциала:

- | | |
|--------------------|---|
| 1) объем раствора; | 4) природа металла; |
| 2) температура; | 5) активная концентрация ионов металла; |
| 3) давление; | 6) напряжение. |

24. Выберите 4 металла, поверхность которых в растворе своей соли заряжается положительно:

- | | | |
|--------------|-------------|-------------|
| 1) медь; | 2) никель; | 3) иридий; |
| 4) алюминий; | 5) цинк; | 6) платина; |
| 7) железо; | 8) серебро. | |

25. Выберите 4 металла, поверхность которых при погружении в раствор своей соли заряжается отрицательно:

- 1) серебро; 2) железо; 3) иридий; 4) платина;
5) медь; 6) алюминий; 7) никель; 8) цинк.
26. Укажите 3 ответа, отражающие смысл уравнения Нернста:
- 1) потенциал зависит от температуры;
 - 2) потенциал зависит от активной концентрации ионов металла;
 - 3) применяется для расчета редокс-потенциала;
 - 4) потенциал зависит от давления;
 - 5) потенциал зависит от природы растворителя;
 - 6) применяется для расчета электродных потенциалов.
27. Укажите 4 электрода первого рода:
- 1) $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$;
 - 2) $\text{H}_2/\text{Pt}/\text{H}^+$;
 - 3) Cu/CuSO_4 ;
 - 4) Ag/AgNO_3 ;
 - 5) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$;
 - 6) Zn/ZnSO_4 ;
 - 7) Fe/FeCl_2 ;
 - 8) $\text{Pt}/\text{XГ}$.
28. Укажите 3 электрода второго рода:
- 1) $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$;
 - 2) Cu/CuSO_4 ;
 - 3) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$;
 - 4) $\text{Me}/\text{MeA}/\text{A}^+$;
 - 5) Ag/AgNO_3 ;
 - 6) Zn/ZnSO_4 .
29. Укажите 3 электрода сравнения, используемые при измерении редокс-потенциалов:
- 1) платиновый;
 - 2) хингидронный;
 - 3) каломельный;
 - 4) хлорсеребряный;
 - 5) стеклянный;
 - 6) водородный.
30. Укажите 3 измерительных электрода, применяемых при измерении редокс-потенциалов:
- 1) платиновый;
 - 2) каломельный;
 - 3) хингидронный;
 - 4) хлорсеребряный;
 - 5) иридиевый;
 - 6) водородный.
31. Укажите 3 составные части хлорсеребряного электрода:
- 1) металлическая серебряная проволока;
 - 6) вода.
 - 2) металлическая платиновая проволока;
 - 3) нерастворимый хлорид платины;
 - 4) нерастворимый хлорид серебра;
 - 5) насыщенный раствор хлорида калия;
32. Укажите 3 составные части каломельного электрода:
- 1) ртуть;
 - 2) оксид ртути;
 - 3) сульфат ртути;
 - 4) хлорид ртути (I);
 - 5) хлорид калия (насыщенный);
 - 6) органический растворитель.
33. Укажите 3 электрода, потенциалы которых зависят от концентрации водородных ионов в растворе:
- 1) хингидронный;
 - 2) платиновый;
 - 3) иридиевый;
 - 4) водородный;
 - 5) стеклянный;
 - 6) хлорсеребряный.
34. Укажите 3 примера сложных редокс-систем:
- 1) $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$;
 - 2) хинон-гидрохинон;
 - 3) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$;
 - 4) $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$;
 - 5) $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$;
 - 6) $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$.
35. Укажите 4 характеристики водородного электрода:
- 1) это платиновая пластинка, опущенная в раствор соляной кислоты;
 - 2) это серебрянная пластинка, восстановленная водородом;
 - 3) это платиновая пластинка, покрытая порошком платины (платиновой чернью);

- 4) это платиновая пластинка, опущенная в 1 М раствор серной кислоты;
- 5) это платиновая пластинка, восстановленная водородом;
- 6) это платиновая пластинка, омываемая током чистого водорода;
- 7) потенциал водородного электрода больше 1;
- 8) потенциал водородного электрода принят равным нулю.

36. Укажите 4 типа электродов и их правильные характеристики:

- 1) первого рода, обратимые относительно аниона;
- 2) второго рода, обратимые относительно своего катиона;
- 3) первого рода — обратимые относительно своего катиона;
- 4) второго рода, обратимые относительно аниона;
- 5) индикаторные — с постоянным значением потенциала;
- 6) индикаторные — измеряющие потенциал;
- 7) сравнения — с известным и постоянным значением потенциала;
- 8) сравнения — измеряющие потенциалы.

37. Укажите 4 ответа, показывающие составные части гальванических элементов:

- 1) раствор с большой концентрацией
- 2) измерительный электрод;
- 3) электрод сравнения
- 4) проволока или солевой мостик с KCl;
- 5) анализируемый раствор
- 6) всего один электрод;
- 7) раствор для создания рН среды
- 4) раствор с малой концентрацией.

38. Выберите 4 редокс-системы, потенциал которых можно измерить платиновым электродом:

- | | |
|--|--|
| 1) $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$; | 5) $\text{SnCl}_2/\text{SnCl}_4$; |
| 2) Cu/CuSO_4 ; | 6) Zn/ZnCl_2 ; |
| 3) Fe/FeCl_2 ; | 7) Ag/AgNO_3 ; |
| 4) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; | 8) $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-; \text{H}^+$. |

39. Выберите 4 редокс-системы, встречающиеся в организме:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1) хлорид меди (I) — хлорид меди (II); | 2) хинон — гидрохинон; |
| 3) гексацианоферрат (II) калия — гексацианоферрат (III) калия; | |
| 4) цистеин — цистин; | |
| 5) хлорид олова (II) — хлорид олова (IV); | |
| 6) оксид азота (II) — оксид азота (IV); | |
| 7) гем — гематин; | 8) пероксид водорода — вода. |

40. Укажите 3 ответа с правильно указанными электрохимическими схемами каломельного, хлорсеребряного и водородного электродов:

- | | | |
|---|--|--|
| 1) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$; | 2) Hg/HgNO_3 ; | 3) $\text{Ag}/\text{AgNO}_3, \text{KCl}$; |
| 4) $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}$; | 5) $\text{H}_2/\text{Ag}/\text{H}^+$; | 6) $\text{H}_2/\text{Pt}/\text{H}^+$. |

41. Укажите изменение 4-х параметров, наблюдаемых при разбавлении растворов электролитов:

- 1) возрастает степень диссоциации;
- 2) увеличивается количество ионов;

- 3) значение молярной электропроводности приобретает максимальное значение;
- 4) понижается степень диссоциации;
- 5) понижается константа диссоциации;
- 6) уменьшается количество ионов;
- 7) значение молярной электропроводности приобретает минимальное значение;
- 8) возрастает константа диссоциации.

42. Укажите 3 физико-химических величины, являющиеся предметом изучения электрохимии:

- 1) электрохимический потенциал;
- 2) пластичность проводника;
- 3) электрохимическая адсорбция;
- 4) сопротивление проводника;
- 5) электропроводность;
- 6) химическая природа проводника.

43. Укажите 3 способа применения электрохимических методов в медицине:

- 1) электрокомпенсация;
- 2) электродиспергирование;
- 3) электрофорез;
- 4) электроосмос;
- 5) электрофильтрация;
- 6) электростимуляция.

44. Укажите 3 примера взаимопревращения химической и электрической энергии:

- 1) электролиз;
- 2) работа гальванического элемента;
- 3) возникновение биотоков;
- 4) адсорбция;
- 5) коагуляция;
- 6) осаждение.

45. Назовите 3 примера редокс-систем, потенциал которых зависит от концентрации водородных ионов:

- 1) $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$;
- 2) $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$;
- 3) $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^{4+}$;
- 4) хинон — гидрохинон;
- 5) $\text{Mn}^{2+} / \text{MnO}_4^-$;
- 6) $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

46. Назовите 4 условия для измерения редокс-потенциала:

- 1) наличие иономера или pH-метра;
- 2) наличие растворов 2-х разных концентраций;
- 3) наличие электрода сравнения;
- 4) наличие окрашенных растворов;
- 5) наличие реостата;
- 6) наличие раствора, содержащего окисленную и восстановленную форму одного и того же вещества;
- 7) наличие электрода из инертного металла;
- 8) наличие водородного электрода.

47. Укажите 3 условия для возникновения электрохимического потенциала:

- 1) наличие пластинки металла, который служит электродом;
- 2) наличие раствора соли металла, из которого изготовлен электрод;
- 3) наличие инертного электрода;
- 4) наличие окислителя;
- 5) наличие восстановителя;
- 6) наличие границы раздела металл — раствор.

Глава III. ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Коллоидная химия — это наука, изучающая свойства гетерогенных высокодисперсных систем и протекающих в них процессов.

Первые работы по коллоидной химии были проведены итальянским ученым Ф. Сельми в 1845 году. Затем К. Нэгели вводит понятие «мицелла» и, чтобы отличить системы, содержащие мицеллы, от растворов, в которых растворенное вещество находится в виде отдельных молекул, К. Негели назвал мицеллосодержащие системы «золями». Затем в 1857 г. М. Фарадей изучил оптические свойства золей золота. Украинский ученый Г.И. Борщов одним из первых предсказал большую роль, которую может сыграть изучение коллоидных систем в развитии биологии и медицины.

Коллоидная химия как наука возникла в 1861 г., когда было проведено систематическое изучение коллоидных систем английским ученым Т. Грэмом. Он установил критерий, характеризующий принадлежность веществ к коллоидам. С помощью ультрамикроскопа удалось вычислить размеры частиц в золях и проверить теорию броуновского движения, разработанную А. Эйнштейном и М. Смолуховским в 1905—1906 гг. Исследования, проведенные Р. Зигмонди, Ж. Перреном, Т. Сведбергом, показали, что на свойства коллоидных систем влияют размеры частиц распределенного в них вещества. Этому же мнения придерживались русский ученый П.П. Веймарн и немецкий ученый В. Оствальд, но они ошибочно полагали, что при изучении коллоидных систем надо исходить только из одного признака — размеров частиц. Несостоятельность их взглядов была вскрыта Н.П. Песковым, который показал, что свойства коллоидных систем зависят не только от размеров частиц, но в гораздо большей мере — от наличия поверхностей раздела. П. Песков отделил понятие кинетической устойчивости, обусловленной скоростью оседания частиц (зависящей от их размеров), от устойчивости частиц к взаимному слипанию, которую он назвал агрегативной устойчивостью. Изучение явлений, связанных с агрегативной устойчивостью, П. Песков считал важнейшим направлением коллоидной химии. Далее, начало развиваться учение об адсорбции (М.С. Цвет, Б.А. Шишковский, И. Ленгмюр, Г. Фрейнд-

дких, Н.А. Шилов и др.). Большой вклад в развитие коллоидной химии внесли российские ученые П.А. Ребиндер, В.А. Каргин, Б.В. Дерягин, А.И. Русанов, узбекский академик К.С. Ахмедов и др. Э. Фервейем и Я. Овербеком в 1937 г. была разработана и в дальнейшем усовершенствована теория устойчивости коллоидных систем. Понимание роли вандерваальсовых сил в коллоидных системах дано Е.М. Лифшицем в 1956 г.

Важной проблемой современной коллоидной химии является широкое применение адсорбции для получения особо чистых веществ (в частности, лекарственных препаратов), для очистки окружающей среды (например, из подводных лодок и космических кораблей вредные газы выводят с помощью специальных поглотителей). Одно из новых направлений коллоидной химии — это гемосорбция. Она помогает вывести из крови больных те лекарства, которые выполнили свою функцию и дальнейшее пребывание которых в организме нежелательно.

В медицине широко применяют различные методы очистки коллоидных растворов — биологических жидкостей. Например, для определения не связанного с белками, т.е. свободного, сахара в сыворотке крови проводят ее диализ против изотонического солевого раствора, содержащего различные концентрации сахара. В том растворе, где концентрация сахара равна концентрации свободного сахара в сыворотке крови, в ходе диализа концентрация сахара не изменяется. Этот метод позволил выявить в крови присутствие глюкозы и мочевины в свободном состоянии.

Немаловажную роль в медицине играют такие явления как электрофорез, явление привыкания, коллоидная защита. Будущий врач должен иметь представление об этих явлениях, знать их механизм и действие в организме.

Все вещества организма человека представляют собой коллоидные системы. Коллоиды поступают в организм в виде пищевых веществ и в процессе пищеварения превращаются в специфические, характерные для данного организма коллоиды. Можно смело сказать, что человек — это ходячий коллоид, а все органы и системы организма — дисперсная система в их связи с поверхностными явлениями.

Очень интересна и перспективна в фармакологии идея практического использования липосом для лечения ряда заболеваний. Эта идея основана на достижениях в изучении коллоидных свойств веществ, в частности билипидных слоев.

На основе твердых коллоидов можно создавать защитные оболочки из белковых тел. Таким способом в капсуле наночастиц удалось бы с потоком крови доставить нерастворимые в крови лекарства к месту

действия. Особенно полезными были бы такие нанокapsулы, которые благодаря дополнительному помещению в них какого-нибудь антигена были бы адресными и целенаправленно могли посылаться к определенному типу клеток. При такой форме применения лекарственное средство действует только в очаге заболевания, так что достаточно лишь незначительной дозы препарата. Кроме того, такие наночастицы так малы, что могут проходить через большинство барьеров, например через стенки кишечника.

Коллоиды в медицине способны на большее. Например, в эндоскопии покрывают кабель-зонд из стекловолокна коллоидным гелем. Гель то разбухает, то снова сжимается, когда накладывается переменное напряжение. В результате кабель продвигается вперед. Сейчас в Японии проводят опыты по внедрению таких искусственных роботов — «дождевых червей» в хирургию минимального вмешательства в организм. Большим преимуществом метода является то, что не нужно с усилием проталкивать эндоскоп через сосуды, он сам себе прокладывает путь.

При патологических изменениях в организме в коллоидном состоянии находятся белки отечной жидкости (транссудаты) или белки воспалительных экссудатах. Нарушение коллоидных свойств указанных сред организма приводят в крови к образованию тромбов, и как следствие развитие инсультов и инфарктов. В желчи и моче при этом образуются камни, в суставной ткани — выпадение солей мочевой кислоты (подагра). Таким образом, коллоидные системы суть и основа химического состояния всех веществ, из которых построены клетки, ткани и органы организма человека. Этим и обусловлено многообразие функций, которые обеспечивают в организме коллоидные системы.

Коллоидная химия поможет нам создать предпосылки для получения новых лекарственных препаратов — зольей, мазей, суспензий, а также соединений, применяемых в качестве кровезаменителей, стабилизаторов, эмульсий, основы для мазей, оболочки для таблеток и т.д.

§ I. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Коллоидная химия изучает свойства высокодисперсных гетерогенных систем на основе поверхностных явлений, а также физико-химические свойства высокомолекулярных соединений и их растворов. Коллоидные растворы и растворы ВМС имеют ряд общих свойств, обусловленных близкими размерами их частиц. Дисперсные системы

обладают сильно развитой поверхностью, и поэтому в таких системах проявляется все многообразие поверхностных явлений. К поверхностным явлениям относятся процессы, происходящие на границе раздела фаз, в межфазном поверхностном слое и возникающие в результате взаимодействия сопряженных фаз. Поверхностные явления играют важную роль в биологии, прежде всего на клеточном и молекулярном уровнях организации живых систем. Поверхностные явления проявляются сильнее всего в телах с высокоразвитой поверхностью, которая придает им новые важные свойства. В качестве дисперсных систем можно назвать тела растительного и животного мира, почву, кожу, ткани, продукты питания и др.

Наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах является теоретической основой получения новых материалов с заданными свойствами: сорбентов, катализаторов, полимеров, пищевых продуктов, лекарственных веществ и др. Поверхностные явления имеют большое значение в биологии и медицине, так как все биопроцессы происходят на поверхности раздела фаз — ферментативные реакции, синтез белка и др. Изучение поверхностных явлений является важным для врача и биолога, так как каждая живая система состоит из большого количества поверхностей раздела: стенок сосудов, поверхности клеток, клеточных ядер и вакуолей, коллоидных частиц и протоплазмы и, наконец, поверхности раздела между организмом и средой. Благодаря поверхностным явлениям, например, холесовые кислоты и их соли обуславливают транспорт и усвоение жиров в организме.

— Среди поверхностных явлений наибольшее значение имеет адсорбция, открытая русским ученым Т. Ловицем. В биологии и медицине адсорбция — это концентрирование, вследствие поверхностной активности, биологически активных веществ на границах раздела клеток и внутриклеточных поверхностях. *Адсорбция* обуславливает возможность интенсивного течения процессов ферментативного катализа, обмена веществ, или, например, фармакологическое действие многих лекарств. Большинство реакций в живом организме совершаются при непосредственном участии ферментов-катализаторов. Первые стадии действия любого фермента сводятся к адсорбции субстрата на поверхности ферментного комплекса, и только после этого фермент начинает свое специфическое каталитическое действие. В то же время высокая адсорбируемость некоторых ферментов может привести к мгновенной смерти человека. Например, цианистые соединения, адсорбируясь на активных центрах железосодержащих ферментов, вызывают их блокаду. Смачивание, адгезия, адсорбция изменяют биосовместимость крови с полимерными материалами, применяемыми для протезирования

кровеносных сосудов. Адсорбция белков и липидов — важнейшая стадия в функционировании клеточных мембран. Растекание органических жидкостей по поверхности воды — одна из основных причин загрязнения естественных водоемов.

Адсорбция газов и паров сопровождает многие природные процессы. Питание растений углекислым газом из воздуха связано с предварительной и обязательной стадией адсорбции газа на листьях. С поглощением кислорода из воздуха и выделением CO_2 и водяных паров связано дыхание животных и человека, которое протекает благодаря предварительной адсорбции кислорода на поверхности легких. Поверхность легочных альвеол человека составляет около 90 м^2 .

Роль и значение адсорбционных процессов, протекающих в организме, легко понять, например, при рассмотрении адсорбционных возможностей эритроцитов крови человека. Эритроциты являются переносчиками различных веществ, в том числе аминокислот, которые они разносят и передают клеткам и различным тканям организма. Количество эритроцитов в крови взрослого человека составляет примерно $5.000.000$ в 1 мм^3 . В среднем на 1 кг веса у здоровых мужчин приходится 450 млрд эритроцитов или 27 триллионов на весь организм. Зная диаметр эритроцита ($7-8 \text{ мк}$), можно подсчитать общую поверхность эритроцитов в крови человека, которая составляет примерно 32000 м^2 . Общая длина капилляров в человеческом теле достигает $100\,000 \text{ км}$. Представляете сколько в них заключено поверхности! Все это говорит о больших адсорбционных возможностях организма, так как все адсорбционные процессы это прежде всего процессы на поверхности.

Явления адсорбции и адсорбционной хроматографии стали в последние годы важнейшими методами препаративного разделения и очистки многих лекарственных веществ: антибиотиков, алкалоидов, гормонов, антигистаминных веществ. Адсорбция различных веществ элементами крови и протоплазмой клеток влияет на обмен веществ, поэтому большое значение при лечении острых отравлений имеют адсорбционная терапия и гемосорбция. При адсорбционной терапии больному вводят адсорбент для поглощения вредных веществ. Например, карболен (активированный уголь) используется для связывания ядов, попавших в желудочно-кишечный тракт, и для адсорбции газов, которые накапливаются в кишечнике. Ученые работают над созданием иммуносорбентов, способных удалять из организма антитела, бактериальные токсины и др. антигены. Иммуносорбенты найдут широкое применение при лечении микробных интоксикаций, столбняка, газовой гангрены, аллергии.

Процессы адсорбции играют большую роль в охране окружающей среды, так как промышленными предприятиями в атмосферу выбрасываются десятки миллионов тонн различных газов (оксиды серы и азота, сероуглерод, сероводород и др.), которые улавливаются адсорбционными установками, и в результате создаются необходимые санитарные условия для жизни человека.

§ 2. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Важнейшие свойства коллоидных и микрогетерогенных систем обусловлены наличием поверхности раздела между частичками дисперсной фазы и дисперсионной среды. **Удельную поверхность дисперсной системы** составляет поверхность единицы объема частичек дисперсной фазы. Чем меньше размер частичек дисперсной фазы, тем больше удельная поверхность системы, т.е. величина удельной поверхности дисперсной или коллоидной системы обратно пропорциональна линейным размерам частичек дисперсной фазы. С уменьшением размеров частичек, величина удельной поверхности в дисперсных, и особенно в коллоидных системах, быстро возрастает. Этого нельзя сказать о телах, имеющих большие размеры и небольшую поверхность единицы объема, для которых явления, происходящие на поверхности раздела фаз, не имеют большого значения. Поэтому явления адсорбции, смачивания и др., которые происходят на поверхности раздела фаз и называются поверхностными, имеют огромное значение.

Не все молекулы, занимающие объем тела, в равной мере определяют его свойства. Так, молекулы, находящиеся в тонких поверхностных слоях на границе раздела фаз, ведут себя иначе, чем в объеме каждой фазы. Например, если молекула находится в объеме жидкости (рис. 1, а), она притягивается молекулами, попадающими в сферу ее воздействия, и равнодействующая сила равна нулю вследствие симметрии силового поля. Если молекула находится от поверхности на расстоянии, меньшем радиуса взаимодействия, то притяжение, испытываемое молекулой со всех сторон, неодинаково; у молекулы вблизи поверхности ослаблены силы притяжения, действующие в сторону поверхности раздела, в результате силы не скомпенсированы полностью, и появляется результирующая сила (рис. 1, б), которая стремится «втянуть» молекулу обратно в объем жидкости. Эта сила максимальна, когда молекула находится на поверхности (на нее действуют только силы, направленные внутрь) (рис. 1, в). Следовательно, для перемеще-

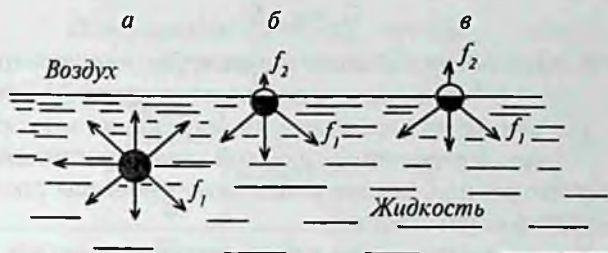


Рис. 1. Схема образования поверхностных сил. В объеме жидкости молекулярные силы скомпенсированы, на поверхности — свободны

ния молекулы из объема на поверхность жидкости надо совершить работу против сил, стремящихся вернуть ее обратно в объем.

Для перемещения молекулы жидкости из объема в поверхностный слой необходимо затратить работу, связанную с преодолением внутреннего давления. Известно, что затрачиваемая внешняя работа приводит к увеличению энергии системы, которая в данном случае затрачивается на увеличение энергии молекул, перемещаемых из объема жидкости в поверхностный слой. Вследствие нескомпенсированности молекулярных сил поверхностный слой имеет избыточную свободную энергию по сравнению с объемом жидкости. Этот избыток, отнесенный к единице поверхности, называется **удельной свободной поверхностной энергией** и обозначается буквой σ . Величину σ называют также **поверхностным натяжением**, так как удельная свободная поверхностная энергия численно равна поверхностному натяжению (только в случае однокомпонентной жидкости). Ее можно определить как работу, затраченную на образование 1 см² поверхности раздела фаз ($T = \text{const}$).

С увеличением температуры поверхностное натяжение жидкостей уменьшается за счет ослабления молекулярных сил приблизительно по прямолинейному закону, и температурный коэффициент — $d\sigma/dT$ имеет почти постоянное отрицательное значение вплоть до температур, близких к критической.

При критической температуре исчезает различие между граничащими фазами, и поверхностное натяжение становится равным 0. Это относится не только к системе жидкость — пар, но и к системе жидкость — жидкость, когда поверхностное натяжение исчезает при критической температуре растворимости.

Свободная поверхностная энергия G гетерогенной системы определяется как произведение площади поверхности раздела фаз на поверхностное натяжение:

$$G = \sigma \cdot S,$$

где G — свободная поверхностная энергия, Дж; σ — поверхностное натяжение, Дж/м²; S — площадь поверхности раздела фаз, м².

Величина G определяет возможность протекания многих процессов и является важной термодинамической характеристикой.

Все естественные или самопроизвольные процессы происходят с уменьшением свободной энергии.

В связи с этим жидкость, не испытывающая действие внешних сил, всегда стремится принять форму шара — это наименьшая поверхность, ограничивающая объем, и поверхностная энергия системы при этом будет минимальная.

Согласно второму закону термодинамики, всякая свободная энергия стремится к минимуму. Этим стремлением к уменьшению свободной поверхностной энергии объясняется термодинамическая неустойчивость дисперсных систем (самопроизвольное слияние капель при их контакте, коагуляция коллоидных растворов и т. д.).

Высказанные соображения о поверхностном натяжении применимы не только к поверхностям жидкостей, но и твердых тел. И в этом случае силы взаимодействия для «поверхностных молекул» не будут скомпенсированы, что обусловит возникновение поверхностного натяжения. Так как силы взаимодействия в твердых телах очень велики, то и поверхностное натяжение в них имеет гораздо более высокое значение, чем в жидкостях. На границе между твердым телом и жидкостью и на границе двух несмешивающихся жидкостей также существует поверхностное натяжение.

В этом случае оно вызвано неполной компенсацией сил взаимодействия поверхностных молекул, притяжение которых к этим веществам неодинаково.

Поверхностное натяжение пропорционально внутреннему давлению и, следовательно, чем сильнее межмолекулярные взаимодействия, тем выше поверхностное натяжение.

Для определения поверхностного натяжения на границе жидкость — газ или жидкость — пар применяют методы капиллярного поднятия, взвешивания или счета капель, максимального давления в пузырьке, отрыва кольца и ряд других методов.

Для твердых тел измерение поверхностного натяжения связано со значительными трудностями и, как правило, определяется косвенными методами.

В табл. 1 приведены значения σ некоторых веществ в жидком состоянии на границе с воздухом или паром этой же жидкости.

Таблица 1

Поверхностное натяжение некоторых веществ в жидком состоянии на границе с воздухом или паром

Жидкость	Температура измерения, °С	σ , мДж/м ²	Жидкость	Температура измерения, °С	σ , мДж/м ²
Ртуть	20	485	Гексан	20	18,5
Вода	20	72,75	Золото	1200	1120
Глицерин	20	66,0	Олово	900	5110
Этиленгликоль	38	46,7	Хлорид натрия	811	113
Сыворотка крови человека	20	46—47	Кислород	-198	17
Анилин	20	42,9	Водород	-252	2
Бензол	20	28,9	Гелий	-270	0,24
Хлороформ	20	27,1	Цитоплазма амёб		
Этиловый спирт	20	21,6	(на границе с маслом)	20	0,5—1,5

§ 3. АДсорбция и Поверхностное Натяжение

Чем больше развита поверхность вещества, тем интенсивнее протекают процессы, связанные с поверхностными явлениями и, в первую очередь, адсорбция. Впервые явления адсорбции газов древесным углем наблюдал в 1777 году Д. Фонтана, затем Т.Е. Ловиц использовал эту способность угля для очистки растворов. Дальнейшим исследованием природы адсорбционных явлений и их практическим применением занимались русские и зарубежные ученые М.С. Цвет, Н.Д. Зелинский, Н.А. Шилов, М.М. Дубинин, Дж. Гиббс, И. Ленгмюр, Г.Фрейндлих и др.

Адсорбция (от латинского *ad* — на, при и *sorbeo* — поглощаю) — это самопроизвольный изотермический процесс сгущения массы растворенного вещества в поверхностном слое, вызванный избытком свободной энергии и сопровождающийся уменьшением поверхностного натяжения. Адсорбция в широком смысле означает всякое самопроизвольное изменение концентрации вещества в поверхностном слое, отнесенное к единице поверхности. Движущей силой адсорбции является разность химических потенциалов компонентов в объеме и на поверхности, которые со временем выравниваются. В результате наступает адсорбционное равновесие. Процесс адсорбции в одних случаях протекает очень быстро, в других — сравнительно медленно, а иногда длительное время (сутки и более).

Адсорбция представляет собой обратимый процесс. Процесс, обратный адсорбции, называется **десорбцией**. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется **адсорбентом**, а поглощаемое вещество — адсорбтивом. Уже адсорбированное вещество — **адсорбатом**. Адсорбция зависит от химической и физической природы адсорбента и адсорбтива.

Адсорбционное равновесие является динамическим, и его положение зависит как от концентрации поглощаемого вещества в соприкасающейся с адсорбентом среде, так и от температуры. Увеличение концентрации адсорбтива усиливает адсорбцию, а повышение температуры вызывает десорбцию, так как процесс адсорбции является экзотермическим. Адсорбционное равновесие обычно устанавливается очень быстро. Если же процесс адсорбции связан с другими поверхностными явлениями (например абсорбцией или хемосорбцией), то установление равновесия заметно замедляется.

Когда молекулы газообразного или парообразного вещества диффундируют в толщу адсорбента, образуя с ним однородную массу, то этот процесс поглощения адсорбтива называется **абсорбцией**. Процесс растворения любого газа в жидкости является примером абсорбции. Следовательно, абсорбция — явление объемное, а адсорбция — чисто поверхностное.

В некоторых случаях, когда поглощаемое вещество химически взаимодействует с адсорбентом, такой процесс в отличие от физической адсорбции называется **хемосорбцией**. Хемосорбция может протекать и в поверхностном слое, и в толще всего адсорбента. Отличительные черты хемосорбции — необратимость, высокие тепловые эффекты (сотни кДж/моль), активированный характер.

Все эти понятия — адсорбция, абсорбция и хемосорбция объединяются общим названием **сорбция** и характеризуют процессы поглощения газов, паров и растворенных веществ твердыми телами и жидкостями. Адсорбция может происходить на любой поверхности раздела фаз: жидкость — газ, жидкость — жидкость, твердое тело — газ, твердое тело — жидкость.

Адсорбция обозначается греческой буквой Γ (*гамма*). Величина адсорбции Γ (количество адсорбированного вещества) определяется обычно избытком вещества на границе раздела фаз, отнесенная к единице площади поверхности, и выражается в моль/см² или кмоль/м². Когда поверхность адсорбента неизвестна, то количество адсорбированного вещества относят к единице массы адсорбента и выражают в моль/г. При растворении какого-либо вещества в жидкости ее поверхностное натяжение изменяется. Адсорбция сопровождает процесс ра-

створения и влияет на распределение частичек растворенного вещества между поверхностным слоем растворителя и внутренним его объемом. Вещества, понижающие поверхностное натяжение, адсорбируются поверхностным слоем, т. е. сосредотачиваются в нем в большей концентрации, чем в остальном объеме раствора, и тем самым еще сильнее снижают поверхностное натяжение. Вещества же, повышающие поверхностное натяжение, наоборот, находятся в поверхностном слое в меньшей концентрации, чем в объеме раствора.

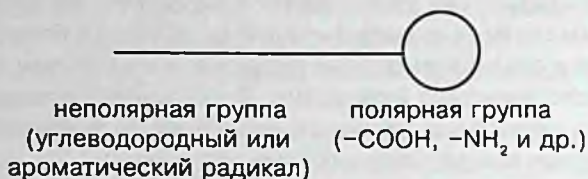
§ 4. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНО-ИНАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Растворенные вещества изменяют поверхностное натяжение жидкости: те, которые значительно понижают поверхностное натяжение, называются **поверхностно-активными веществами (ПАВ)**, а те, которые несколько увеличивают поверхностное натяжение, называются **поверхностно-инактивными веществами (ПИВ)**.

Молекулы поверхностно-активных веществ способны концентрироваться в поверхностном слое, и при этом происходит **положительная адсорбция**, т. е. $\Gamma > 0$. Поверхностно-активные вещества, во-первых, имеют поверхностное натяжение меньше поверхностного натяжения растворителя (в противном случае накопление вещества в поверхностном слое термодинамически невыгодно) и, во-вторых, обладают сравнительно малой растворимостью (так как при хорошей растворимости они стремились бы уйти с поверхности в глубь жидкости). Взаимодействие между молекулами растворителя и поверхностно-активного вещества всегда меньше взаимодействия между молекулами растворителя, и поверхностно-активные вещества будут в основном вытесняться из объема раствора на поверхность. На поверхности раствора происходит накопление молекул этих веществ, которые слабо взаимодействуют друг с другом. В результате уменьшения межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое поверхностное натяжение падает.

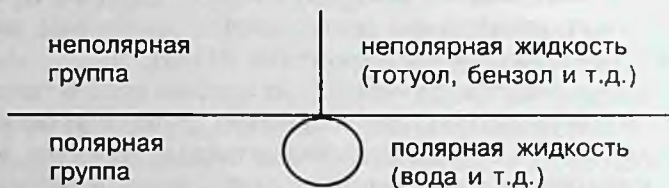
Поверхностно-активными веществами (ПАВ) являются органические соединения, молекулы которых построены асимметрично и одновременно содержат: активную полярную гидрофильную группу, хорошо взаимодействующую с молекулами воды, типа $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{COONa}$ и др. и неполярную гидрофобную группу — углеводородный радикал. Так, в молекуле масляной кислоты $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ полярной группой является $-\text{COOH}$, а неполярной — углеводородная цепь. Поэтому такие

молекулы называются дифильными («любящими» два растворителя — полярный и неполярный). Дифильные молекулы обычно изображают символом



где кружок соответствуем полярной группе, а черточка — неполярному радикалу.

При растворении ПАВ как в полярном, так и неполярном растворителе, молекуле энергетически более выгодно перейти из объема в поверхностный слой (подобное растворяется в подобном).



При этом образуется адсорбционный слой определенной структуры. В этих слоях молекулы ПАВ ориентируются полярными группами в сторону полярной среды (воды), а гидрофобной неполярной частью — в сторону менее полярной фазы (воздуха, углеводородной жидкости). При заполнении поверхности раздела вода — воздух молекулами ПАВ поверхностное натяжение на этой границе резко снижается.

Сравнительное изучение действия, которое оказывают на поверхностное натяжение различные члены какого-нибудь гомологического ряда, провели Дюкло в 1878 году и Траубе И. в 1884—86 гг. Исследуя поверхностное натяжение водных растворов органических соединений, они показали, что одинаковое уменьшение поверхностного натяжения воды может быть вызвано разными количествами вещества. Изучение зависимости поверхностного натяжения от концентрации водных растворов ПАВ, относящихся к одному гомологическому ряду, дало возможность обнаружить, что каждый последующий член ряда сильнее понижает поверхностное натяжение воды, чем предыдущий. ПАВ проявляют высокую поверхностную активность, которая зависит, главным образом, от длины углеводородного радикала. Эта важная зависимость была сформулирована в виде правила Дюкло-Траубе:

«Для низших членов гомологического ряда жирных кислот, спиртов и аминов с увеличением углеводородной цепи на группу $-\text{CH}_2-$ поверхностная активность веществ на границе жидкость — газ возрастает в 3 — 3,5 раза при одинаковой молярной концентрации». Например, молекула валериановой кислоты $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ содержит на одну группу $-\text{CH}_2-$ больше, чем молекула масляной кислоты $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$. Следовательно, поверхностная активность при переходе от раствора масляной кислоты к раствору валериановой кислоты возрастает в 3—3,5 раза (рис. 2). Качественно это правило можно объяснить уменьшением «удельной массы» полярной группы в молекуле с ростом длины цепи. С удлинением цепи в гомологическом ряду адсорбция возрастает, но для всех членов ряда кривые стремятся к одному и тому же предельному значению Γ_∞ , называемому предельной адсорбцией (рис. 2).

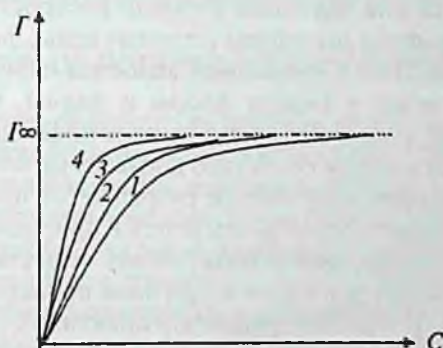


Рис. 2. Семейство изотерм адсорбции на границе раствор — газ для гомологического ряда ПАВ — органических кислот: 1 — пропионовая; 2 — масляная; 3 — валериановая; 4 — капроновая

При сравнительно высоких концентрациях растворов удельная адсорбция практически постоянна для всех членов гомологического ряда, так как при этом на поверхности раствора образуется насыщенный монослой, в котором молекулы ПАВ ориентированы перпендикулярно поверхности. При такой ориентации удельная адсорбция определяется площадью поперечного сечения молекулы ПАВ, одинаковой у всех членов одного гомологического ряда.

Это правило соблюдается в основном для истинно растворимых ПАВ и для температур, близких к комнатной. С повышением температуры поверхностная активность снижается. В результате десорбции молекул и величины поверхностной активности гомологов будут отличаться не в 3—3,5 раза, а значительно меньше, стремясь к единице.

Поверхностно-активные вещества, способные понижать межфазное поверхностное натяжение, играют важную роль в физиологических процессах, протекающих в организме. Биологические жидкости имеют поверхностное натяжение значительно меньшее, чем вода. Поэтому ПАВ (кислоты жирного ряда, стероиды) будут накапливаться у стенок сосудов, клеточных мембран, что облегчает их проникновение сквозь эти мембраны. Так, соки желчных кислот, обладающие высокой поверхностной активностью, обеспечивают самопроизвольное эмульгирование жиров и их всасывание. Наряду с этим, ПАВ, всасываясь через кожу, могут оказывать общее резервтивное действие на организм человека, а также стимулировать всасывание других ядовитых веществ, находящихся вместе с ПАВ в экзогенных загрязнениях среды. Высокие концентрации ПАВ и продолжительное их действие на организм приводят к развитию аллергического состояния.

ПАВ — это самый массовый и самый распространенный сегодня источник загрязнения биосферы (сточные воды, фабрики-прачечные и т. д.). Наличие ПАВ в природных водоемах нарушает их кислородный режим — ведет к гибели флоры и фауны, изменяет качество воды; пена ПАВ может стать источником инфекции. В связи с этим на ПАВ введены жесткие предельно допустимые концентрации (ПДК) — 0,5 мг/л, а в промышленности разрешается применять только те ПАВ, которые практически разлагаются в природных условиях.

Молекулы поверхностно-инактивных веществ стремятся уйти с поверхности жидкости в объем и при этом происходит **отрицательная адсорбция**, т.е. $\Gamma < 0$. Поверхностно-инактивные вещества, во-первых, имеют поверхностное натяжение больше поверхностного натяжения растворителя (в противном случае они накапливались бы в поверхностном слое самопроизвольно) и, во-вторых, обладают обычно высокой растворимостью (это содействует их стремлению перейти с поверхности в объем). Взаимодействие между молекулами растворителя и поверхностно-инактивных веществ всегда больше, чем взаимодействие между самими молекулами растворителя, и поверхностно-инактивные вещества всегда будут стремиться уйти с поверхности в объем раствора. Если растворителем является вода, то поверхностно-инактивными веществами в отношении нее являются кислоты, щелочи, соли — электролиты, диссоциирующие в воде на хорошо гидратирующиеся ионы (одновалентные ионы приводят к небольшому повышению поверхностного натяжения, двухвалентные — повышают его больше). В неводных растворителях неорганические электролиты также увеличивают поверхностное натяжение, и это увеличение зависит от природы растворителя. Кроме того, к поверхностно-инактивным

веществам в отношении воды относятся некоторые ионизирующиеся органические вещества, у которых неполярная часть молекулы отсутствует или очень мала. Например, муравьиная и аминокислоты.

В случае, если вещества распределяются равномерно между поверхностным слоем и объемом раствора, т.е. не влияют на поверхностное натяжение растворителя, то для них $\Gamma = 0$. Эти вещества имеют поверхностное натяжение по величине близкое к поверхностному натяжению растворителя. Например, при растворении сахаров в воде, ее поверхностное натяжение почти не изменяется. Хотя сахара мало активны в отношении воды на границе водный раствор — воздух, они могут быть поверхностно-активными на границе водный раствор — твердая фаза или водный раствор — другая жидкость. Различные вещества в крови и протоплазме клеток, адсорбируясь положительно и отрицательно, играют большую роль в живых организмах.

§ 5. ИЗОТЕРМЫ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Изотермами поверхностного натяжения являются кривые, показывающие изменение поверхностного натяжения, например, при повышении концентрации вещества, изменения температуры и др. свойств. Повышение концентрации поверхностно-активного вещества в растворе характеризуется изотермой (рис. 3, кривая 1), которая сначала круто падает (объясняется это тем, что сначала вся поверхность раздела жидкость — воздух свободна от поверхностно-активного вещества, и небольшие его количества, имеющиеся в растворе, почти целиком уходят на поверхность), затем изменяется криволинейно (этот участок говорит о том, что значительная часть поверхности уже занята молекулами поверхностно-активного вещества, и адсорбция его на границе раздела снижается) и, наконец, следует почти горизонтальный участок (показывает, что поверхностное натяжение уже мало зависит от концентрации, на поверхности жидкости образуется сплошной мономолекулярный слой поверхностно-активного вещества и дальнейшая адсорбция невозможна). При концентрировании молекул ПАВ в поверхностном слое поверхностное натяжение падает, т.к. $\sigma_{\text{ПАВ}} < \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$. На

рис. 4 (кривые 2) приведены зависимости $\sigma = f(C)$ для растворов ПАВ одного гомологического ряда. Видно, что уменьшение стремится к общему пределу, равному $\sim 20\text{--}25$ мДж/м², при достижении максимально возможной адсорбции.

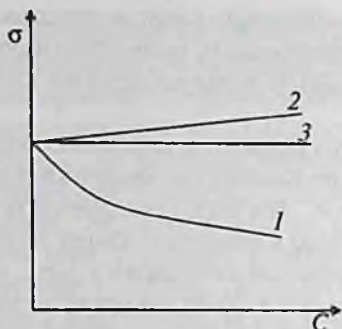


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения σ от концентрации раствора:
1 — изотерма для ПАВ;
2 — изотерма для поверхностного инактивного вещества;
3 — изотерма для вещества, не влияющего на поверхностное натяжение растворителя

Изменение поверхностного натяжения при повышении концентрации поверхностно-инактивного вещества в растворе характеризуется изотермой (рис. 3, кривая 2), которая полого поднимается, так как поверхностно-инактивные вещества, имея большое поверхностное натяжение и хорошую растворимость, стремятся уйти в объем раствора и только небольшая часть этого вещества попадает из объема раствора на границу раздела жидкость-воздух в результате диффузии.

При повышении в растворе концентрации веществ, не влияющих на изменение поверхностного натяжения изотерма (рис. 3, кривая 3) имеет вид прямой, параллельной оси концентраций.

Поверхностное натяжение жидкости обычно уменьшается с увеличением температуры (рис. 5, кривая 1). Если же мы имеем дело с поверхностно-активным веществом, то с повышением температуры на кривой $\sigma - t$ появляется максимум, так как в определенном интервале температур происходит процесс десорбции, что приводит к увеличению поверхностного натяжения (рис. 5, кривая 2). После достижения максимума при более высокой температуре снова снижается.

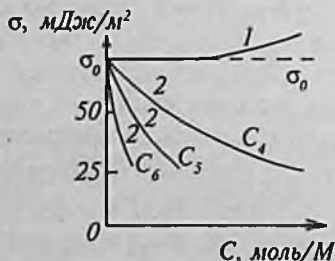


Рис. 4. Зависимость $\sigma = f(C)$ водных растворов веществ:
1 — поверхностно-инактивного;
2 — ПАВ (C_4 — масляной;
 C_3 — валериановой и
 C_6 — капроновой кислот)

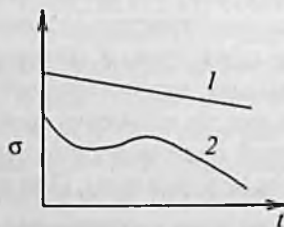


Рис. 5. Зависимость поверхностного натяжения от температуры.
1 — индивидуальная жидкость;
2 — раствор поверхностно-активного вещества

§ 6. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ – ГАЗ И ЖИДКОСТЬ – ЖИДКОСТЬ

Адсорбцию можно характеризовать зависимостью количества адсорбированного вещества от равновесного давления или концентрации при постоянной температуре. Зависимости $\Gamma = f(P)$ и $\Gamma = f(C)$ при постоянной температуре называются **изотермами адсорбции**. На рис. 2 представлено семейство изотерм адсорбции на границе жидкость – газ для гомологического ряда ПАВ – органических кислот. При низких концентрациях количество адсорбированного вещества прямо пропорционально концентрации адсорбтива, адсорбция возрастает резко, что говорит о наличии еще свободной поверхности адсорбента. При больших концентрациях адсорбтива кривая стремится к прямой параллельной оси абсцисс, и показывает полную насыщенность поверхности адсорбента адсорбтивом и достижение предельного значения Γ_{∞} , которое соответствует наиболее плотной упаковке молекул в адсорбционном слое (см. рис. 2).

Уравнение Ленгмюра. Факт постоянства Γ_{∞} для всех членов гомологического ряда позволил американскому ученому И. Ленгмюру в 1915 г. выдвинуть представления о структуре поверхностных слоев и ориентации адсорбированных молекул в поверхностном слое. Он сформулировал **принцип независимости поверхностного действия**, состоящий в том, что при адсорбции на поверхности раздела фаз дифильные молекулы поверхностно-активных веществ ориентируются, их полярные группы обращены к более полярной, а неполярные – к менее полярной фазе (рис. 6). При этом образуется мономолекулярный слой, так называемый «часокол Ленгмюра», обладающий плотнейшей «упаковкой». Слой является мономолекулярным, при ориентации молекул в поверхностном слое происходит уменьшение свободной поверхностной энергии, которая ограничивает размеры слоя толщиной в одну молекулу. Такой слой называется **мономолекулярным**.

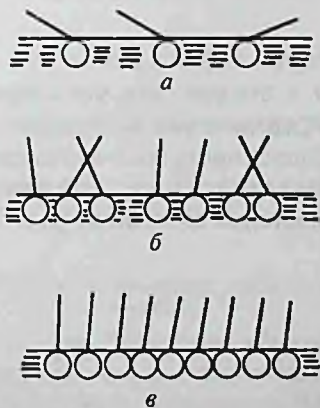


Рис. 6. Строение поверхностного слоя при адсорбции поверхностно-активного вещества на границе раздела фаз вода – воздух
а, б – ненасыщенный адсорбционный слой;
в – насыщенный адсорбционный слой

Уравнение Ленгмюра. Процессы адсорбции из газовой среды (предельную адсорбцию-насыщение) хорошо описывает уравнение адсорбции(1), предложенное в 1919 г. И. Ленгмюром:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K+C}, \quad (1)$$

где Γ_{∞} — предельная величина адсорбции (предельная концентрация газа на 1 м² поверхности), кмоль/м²; C — равновесная концентрация газа, т. е. концентрация газа, оставшегося свободным после достижения адсорбционного равновесия, кмоль/м³; K — коэффициент адсорбции, зависящий от природы адсорбента и адсорбируемого вещества.

Уравнение (1) показывает, что если концентрация адсорбируемого газа C мала, то ею в знаменателе можно пренебречь, и уравнение принимает вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K}, \quad (2)$$

т. е. между величиной адсорбции и концентрацией существует прямая пропорциональность. Если концентрация велика, то можно пренебречь относительно малой величиной K в знаменателе уравнения (1), тогда

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{C} \quad \text{или} \quad \Gamma = \Gamma_{\infty}, \quad (3)$$

т. е. это означает, что количество адсорбированного вещества достигло предела и уже не зависит от концентрации. График, показывающий зависимость количества адсорбированного вещества от концентрации, называется **изотермой адсорбции**. Уравнению Ленгмюра соответствует изотерма адсорбции (рис. 7).

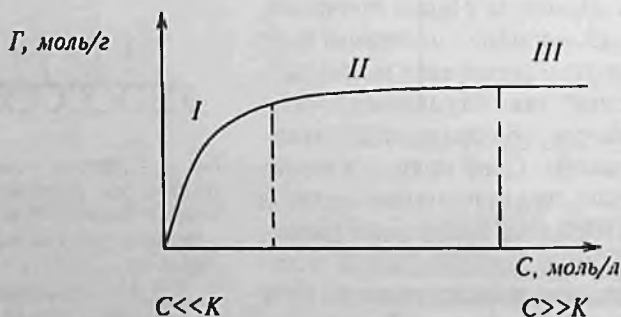


Рис. 7. Изотерма адсорбции И. Ленгмюра

На изотерме можно выделить три участка. В области малых концентраций (участок I) количеству адсорбированного вещества пропорционально растет его концентрация в растворе. При дальнейшем повышении концентрации рост количества адсорбированного вещества отстает от роста концентрации (участок II). Участок III соответствует насыщению поверхности адсорбента молекулами адсорбируемого вещества.

Уравнение Гиббса. Количественное соотношение между концентрацией растворенного вещества в растворе C , адсорбцией Γ (избыток вещества в поверхностном слое) и поверхностным натяжением на границе раствор — газ (рис. 8) вывел в 1878 г термодинамическим путем Дж. У. Гиббс. Он предложил уравнение, названное его именем:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_T,$$

где C — концентрация вещества в моль/л или кмоль/м³; T — абсолютная температура, К; R — газовая постоянная, рав-

ная 8,3146 Дж (К⁻¹ моль⁻¹); $\left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_T$ —

поверхностная активность, показывающая изменение поверхностного натяжения раствора с концентрацией, Дж/м².

Знак и величина адсорбции растворенного вещества на поверхности разбавленного раствора определяются производной $\left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_T$. Адсор-

бция положительна ($\epsilon' > 0$) при $\left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_T < 0$, т.е. с повышением концентрации растворенного вещества поверхностное натяжение убывает. Это справедливо для веществ менее полярных, чем растворитель, и понижающих поверхностное натяжение. В разбавленных растворах ПАВ концентрация в поверхностном слое может увеличиваться на порядок и более в результате адсорбции, особенно для таких биологически-активных веществ как белки. Это имеет большое значение, т.к. в соответствии с законами кинетики можно во много раз увеличить скорость ферментативных процессов, идущих на границах раздела фаз. При добавлении веществ более полярных, чем растворитель, поверх-

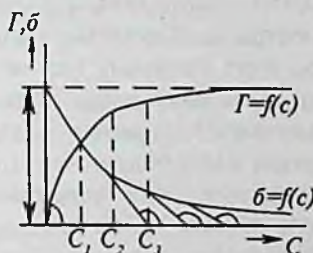


Рис. 8. Кривые $\Gamma, \sigma - C$.

ностное натяжение увеличивается $\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_T > 0$, в этом случае имеет место отрицательная адсорбция ($\Gamma < 0$) и концентрация более полярного вещества в поверхностном слое меньше, чем в объеме раствора.

Если растворенное вещество не изменяет поверхностное натяжение растворителя $\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_T = 0$, то величина адсорбции $\Gamma = 0$, и вещество равномерно распределяется между поверхностным слоем и объемом раствора.

Уравнение Гиббса позволяет вычислять адсорбцию по экспериментальным данным зависимости поверхностного натяжения от концентрации. Оно имеет и философское значение, т.к. обычные процессы идут в сторону выравнивания интенсивных факторов (Р, С, Т и др.), а в коллоидно-химических и биологических системах процесс адсорбции направлен в сторону самопроизвольного увеличения градиентов концентрации на границах раздела фаз (за счет сопряженных процессов), и такая система сможет совершать полезную (осмотическую) работу за счет градиента химического потенциала. На поверхности раздела жидкость — жидкость также действуют силы поверхностного натяжения.

Адсорбция в таких случаях также протекает в направлении уменьшения поверхностного натяжения.

В этом случае также может наблюдаться определенная ориентация молекул в поверхностном слое, которая оказывает существенное влияние на поверхностные свойства жидкостей. Адсорбция на поверхности раздела жидкость — жидкость по сравнению с газовой адсорбцией осложняется тем, что сорбируется не только растворенное вещество, но и сам растворитель, занимая участки поверхности.

Поэтому изотермы адсорбции растворенных веществ из растворов в общем по своему виду аналогичны адсорбционным изотермам для газов (рис. 9), но в силу изложенных обстоятельств встречаются различного рода искажения обычного вида изотерм.

Адсорбция на границе раздела жидкость — газ и жидкость — жидкость сильно зависит от температуры. При повышении температуры адсорбция понижается, что говорит об экзотермичности процесса за счет понижения свободной энергии поверхности. Увеличение давления газа или концентрации вещества в растворе приводит к возрастанию адсорбции до определенного предела, т. е. до насыщения поверхности адсорбента.

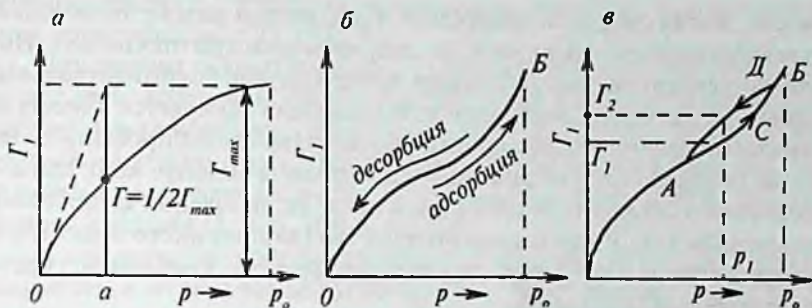


Рис. 9. Изотермы адсорбции газов:
 а — Ленгмюра; б — S-образная; в — с гистерезисной петлей
 (Давление газа P ограничено давлением насыщенного пара P_0)

§ 7. АДсорбция на ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ГАЗ И ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ЖИДКОСТЬ (РАСТВОР)

Адсорбция на твердых телах может происходить из газовой фазы и из растворов. Адсорбция на твердой поверхности была известна уже в конце XVIII века. В 1789 году русский академик Т.Е. Ловиц применил уголь для очистки веществ методом адсорбции.

Твердые вещества всегда способны адсорбировать своей поверхностью молекулы, атомы или ионы из окружающей среды. Механизм адсорбции состоит в том, что значительная неуравновешенность частиц, образующих поверхность раздела, создает свободную энергию поверхности, которая распределена неравномерно, так как граница раздела со стороны газа или жидкости в силу своей подвижности в большей степени подвержена релаксации. Поэтому особенностью твердой поверхности является то, что не все ее участки обладают одинаковыми адсорбционными свойствами: имеются участки малой и высокой активности. Более активными являются различные микровыступы, микродефекты, трещины и т.п. Такие участки обычно называют активными центрами. Они составляют незначительную часть общей поверхности твердого тела. На активных центрах адсорбция идет особенно сильно. Так, выступы на частицах угля в 4,5 раза интенсивнее адсорбируют кислород, чем углубления на его поверхности. Каждый активный центр может адсорбировать только одну молекулу, так как адсорбция определяется остаточными валентностями. Скорость адсорбции пропорциональна давлению газа и свободной активной поверхности адсорбента. Адсорбция будет максимальной ($\Gamma_{\max}$) при заполнении всех активных центров. Затем наступает динамическое адсорбционное рав-

новесие, когда скорости адсорбции и десорбции равны. Взаимодействие между адсорбированными молекулами зачастую отсутствует. При количественной оценке адсорбции поверхностная энергия отдельных центров, естественно, усредняется, и адсорбция измеряется в молях на единицу поверхности. Абсолютное количество адсорбированного вещества определяют по разности между первоначальным количеством адсорбтива и оставшимся свободным после установления адсорбционного равновесия. Равновесное количество поглощенного вещества X , приходящееся на 1 см^2 адсорбирующей поверхности S , называется **удельной адсорбцией** (моль/см²).

$$\Gamma_{уд} = \frac{X}{S}. \quad (1)$$

Однако точно измерить поверхность адсорбента очень трудно, поэтому чаще относят массу или объем адсорбированного вещества к единице массы адсорбента и выражают через A :

$$A = \frac{x}{m}, \quad (2)$$

где x — равновесное количество поглощенного вещества, моль; m — количество адсорбента, г. Удельная адсорбция A и адсорбция связаны между собой следующей зависимостью:

$$A = \Gamma \cdot S_0, \quad (3)$$

где S_0 — поверхность 1 г адсорбента.

На поверхности твердых тел при их контакте с газом или паром происходит положительная адсорбция, т.е. при термодинамическом равновесии системы концентрация газа на поверхности выше, чем в объеме газа. Количество вещества, адсорбированного 1 см^2 поверхности адсорбента, зависит от химической природы адсорбента и адсорбтива, от состояния поверхности адсорбента, от концентрации адсорбтива и от температуры.

Обычно адсорбенты получают в строго контролируемых технологических условиях и поэтому они обладают более или менее постоянной удельной поверхностью. Так, например, внутренняя поверхность пор 1 г активированного угля достигает $400\text{--}900 \text{ м}^2$. В качестве других адсорбентов можно назвать силикагель, кварцевый песок, каолин и др. Адсорбция тем больше, чем больше поверхность твердого тела. Активированный уголь адсорбирует значительное количество газов, на этом основано его применение в противогазах для извлечения отдельных компонентов из газовых смесей. Н.Д. Зелинский впервые предложил применять активированный уголь для поглощения отрав-

ляющих веществ. Степень извлечения при адсорбции на активированном угле составляет 95 – 99 %.

При прочих равных условиях, сильнее адсорбируются те газы, которые легче конденсируются в жидкость или обладают более высокой температурой кипения в жидком состоянии. Процесс избирательной адсорбции используется в противогазе, так как активированный уголь хорошо адсорбирует примеси, но мало задерживает воздух, т.к. температуры кипения O_2 и N_2 очень низкие.

Количественно процесс адсорбции из газовой фазы и из растворов выражается эмпирическим уравнением Г. Фрейндлиха.

$$\Gamma = \frac{x}{m} = KC^n, \quad (4)$$

где x – количество адсорбированного вещества, г; m – количество

адсорбента, г; $\frac{x}{m}$ – количество вещества, адсорбированного единицей массы адсорбента; C – концентрация раствора при достижении равновесия; K и n – эмпирические константы. Константа K показывает количество вещества, адсорбированное 1 г адсорбента при $C = 1$ моль/л. Для каждого адсорбтива K имеет свое численное значение при одном и том же адсорбенте, т.е. она характеризует способность данного адсорбтива адсорбироваться определенным адсорбентом. Константа n также имеет различные значения для разных веществ, адсорбирующихся одним и тем же адсорбентом.

Уравнению (4) соответствует изотерма адсорбции Г. Фрейндлиха (рис. 10).

При адсорбции газов и паров на поверхности адсорбентов может образовываться не только мономолекулярный, но и полимолекулярный адсорбционный слой. Адсорбция может не ограничиваться заполнением адсорбентом только слоя толщиной в одну молекулу. В ряде случаев при относительно высоких давлениях газа возможно образование нескольких таких слоев из адсорбированного вещества, расположенных друг над другом.

Такая адсорбция называется полимолекулярной, т.е. в этом случае могут заполняться слои толщиной в 2, 3 и более молекул. Она начи-

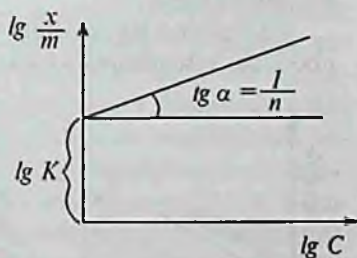


Рис. 10. Изотерма адсорбции Г. Фрейндлиха

нается после насыщения молекулами адсорбирующегося вещества первого слоя на поверхности адсорбента и по своей природе родственна процессу конденсации газов. Для многослойной или полимолекулярной адсорбции уравнение И. Ленгмюра не пригодно, так как согласно концепции М. Поляни (1914–1916 гг.) адсорбционные силы действуют на расстояниях, превышающих размеры молекул. В этом случае изотермы адсорбции имеют S-образную форму (рис. 11).

Уравнение изотермы для такой адсорбции получено в 1938 году С. Брунауэром, П. Эмметом и Дж. Теллером. По начальным буквам фамилий исследователей, впервые ее получивших, она называется изотермой БЭТ. На рис. 11 участок ОА S-образной кривой отвечает образованию монослоя и соответствует изотерме адсорбции И. Ленгмюра, дальнейший подъем на участке АВ отвечает полимолекулярной адсорбции. При обратимой адсорбции изотермы прямого и обратного процессов совпадают.

На протекание адсорбции на границе твердое тело – жидкость влияет природа адсорбента и адсорбтива, температура, концентрация раствора и время адсорбции. Адсорбция на границе твердое тело – жидкость идет медленнее, чем на границе твердое тело – газ, так как в граничном слое уменьшение концентрации восполняется только за счет диффузии, которая в жидкостях идет гораздо медленнее. Адсорбция из растворов обычно уменьшается с повышением температуры, но меньше, чем при адсорбции газов. При прочих равных условиях из раствора лучше адсорбируются те вещества, которые обладают лучшей растворимостью.

Адсорбция на границе твердое тело – жидкость более сложный процесс, чем адсорбция на границе твердое тело – газ, так как наряду с силовым полем твердой фазы необходимо учитывать межмолекулярные взаимодействия в жидкой фазе. Кроме того, из жидкой фазы адсорбируются, по меньшей мере, два компонента – растворитель и растворенное вещество – и возникает конкуренция между ними за места в поверхностном слое.

Уравнение Гиббса показывает, что чем больше вещество понижает поверхностное натяжение (а, следовательно, и поверхностную энергию) на границе твердое тело – жидкость, тем больше оно должно адсорбироваться на твердой поверхности.

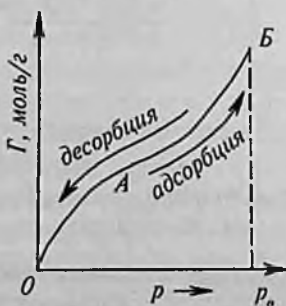


Рис. 11. Изотерма полимолекулярной адсорбции (изотерма БЭТ)

Общих уравнений изотермы адсорбции на границе твердое тело — жидкость пока не существует, но закономерности процессов адсорбции для них ближе к границе жидкость — газ, чем к границе твердое тело — газ, т.к. основную роль, видимо, играют взаимодействия в жидкой фазе. Однако, к процессу адсорбции твердое тело — жидкость можно применить **правило Дюкло-Траубе: во многих случаях происходит увеличение адсорбционной способности в 3—3,5 раза при удлинении цепи в гомологическом ряду на одно звено.** Адсорбционная способность будет больше для адсорбирующегося вещества с большей молекулярной массой. В качестве примера можно указать на многие ферментативные процессы (например, при расщеплении пептидов пепсином), в которых продукты распада оказываются менее поверхностно-активными, чем исходные вещества и уступают место в поверхностном слое все новым и новым макромолекулам субстрата на поверхности фермента.

Благоприятные условия для адсорбции на границе твердое тело — жидкость именно растворенного вещества (а не растворителя) создаются, если дисперсная фаза и дисперсионная среда сильно различаются по поверхностям и взаимодействие между ними будет незначительно, а поверхностная энергия — велика. Чем больше свободная поверхностная энергия, которая пропорциональна разности полярностей на межфазной границе, тем больше вероятность снижения ее за счет адсорбции растворенного вещества, обладающего промежуточной полярностью. Таким образом, для преимущественной адсорбции растворенного вещества необходимо создавать условия, тогда из более полярной фазы на неполярной поверхности адсорбируется менее полярное вещество; чтобы оно вытеснялось и из менее полярной фазы, оно должно быть по сравнению с последней более полярным. Например, для адсорбции бензойной кислоты из водного раствора необходимо использовать неполярный адсорбент — уголь, для адсорбции ее из раствора в бензоле — полярный адсорбент, например, силикагель. Условия, для адсорбции молекул бензойной кислоты окажутся неблагоприятными, если использовать силикагель для водного раствора, т.к. в этом случае произойдет адсорбция полярных молекул воды.

Для оценки адсорбируемости веществ и условий выбора того или иного адсорбента в конкретных случаях П.А. Ребиндер в 1927 году предложил **правило уравнивания полярностей**, заключающееся в том, что вещество может адсорбироваться на поверхности раздела фаз, если в результате его адсорбции будет уравниваться разность полярностей этих фаз, т. е. по полярности это вещество должно занимать промежуточное положение между веществами, определяющими фазы. Или бо-

лес кратко можно сформулировать так: процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей.

Адсорбция из растворов имеет огромное значение для большинства физико-химических процессов, происходящих в растительных и животных организмах. Явления химических превращений при усвоении пищи обычно начинаются с накопления реагирующих веществ у поверхности ферментов. Проникновение веществ через полупроницаемые перегородки в организме также обычно начинается с явления адсорбции, происходящего на поверхности раздела.

Такие твердые поверхности, смачиваемые водой, называются **гидрофильными**, то есть любящими воду. Гидрофильные поверхности имеют такие минералы, как кварц, кальцит и др. Поверхности, на которых вода не растекается и образует тупой краевой угол, называются **гидрофобными**, т.е. боящимися воды. Такие поверхности имеют сажа, парафин, жиры, сера, графит, листья растений, хитиновый покров насекомых, кожа животных и др.

Адсорбция растворенных веществ твердыми адсорбентами зависит от смачивания, и чем лучше данный растворитель смачивает поверхность адсорбента, тем меньше адсорбция молекул растворенного вещества из данного растворителя на этой поверхности, и наоборот, если растворитель плохо смачивает данную твердую поверхность, то адсорбция молекул растворенного вещества на ней будет велика.

Растворитель сильно понижает поверхностное натяжение адсорбента, если он хорошо смачивает его поверхность. В этом случае поверхность адсорбента покрывается слоем адсорбированных молекул растворителя, и на поверхности адсорбента не остается места для молекул растворенного вещества. Если же растворитель не смачивает поверхность адсорбента, то для адсорбции растворенного вещества на его поверхности остается достаточно места.

При необходимости гидрофильную поверхность можно сделать гидрофобной, а гидрофобную — гидрофильной с помощью ПАВ. Например, поверхности кожи рук, столовой посуды, белья от загрязнения жировыми веществами перестают смачиваться водой и становятся гидрофобными. Использование мыла делает эти поверхности вновь гидрофильными.

При контакте, например, крови с твердыми поверхностями, ее свертывание начинается с прилипания тромбоцитов к твердой поверхности. Поэтому при отборе крови и при изучении тромбоцитов стеклянные поверхности, для придания им гидрофобности, обрабатывают специальными кремнийорганическими соединениями.

§ 8. ОРИЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ И СТРУКТУРА БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕМБРАН

Огромный интерес в настоящее время представляют клеточные мембраны, принимающие участие в основных жизненных функциях организма. Мембрана — основной элемент поверхностной и внутренней структуры клетки, то есть являемся структурным элементом большого числа клеточных образований. Она окружает клетку и ядро, формирует митохондрии. Клеточные мембраны являются основой возникновения и функционирования живых организмов и встречаются во всех клетках растительных и животных организмов. Масса мембран может достигать 80 % массы клетки. В клетках протекают биохимические процессы, состоящие из тысяч отдельных реакций, которые должны быть отграничены друг от друга. Здесь как раз и помогают мембраны, они делят клетки на отдельные участки, фазы, в которых и протекают различные реакции. Эти участки и фазы имеют различные значения pH, концентраций ионов; они отличаются наличием разных ферментов, количеством воды, кислорода и др. Именно способность мембран создавать границы раздела способствует протеканию различных биохимических реакций. Клеточные мембраны обеспечивают сцепление клеток друг с другом, обуславливая существование ткани.

При заболеваниях организма, особенно связанных с изменением гормонального и витаминного баланса, происходит нарушение нормального состояния мембран клетки. Например, наблюдается увеличение проницаемости мембран лизосом и выход в цитоплазму лизосомных ферментов при авитаминозе, при гипоксии, действии ионизирующих излучений и т.п. Наоборот, использование препаратов кортизона и гидрокортизона приводит к стабилизации мембран лизосом и, видимо, является одной из причин их противовоспалительного действия.

Во всем комплексе свойств, определяющих роль биологических структур в процессах жизнедеятельности, мембранные структуры имеют первостепенное значение. Они ограничивают клетки и отделяют их от соседних клеток и окружающей среды. Поэтому перенос всех веществ из среды в клетку или из клетки в окружающую среду может происходить лишь при непосредственном участии клеточных мембран. Именно наличие материального переноса веществ, обусловленного жизнедеятельностью клетки, принципиально определяет любую живую клетку или организм как открытую систему и лежит в основе самого ее существования.

Мембранные структуры, непосредственно связанные с переносом веществ, могут достигать в живом организме огромного развития. Общая

поверхность мембранных структур различного вида может достигать десятков тысяч квадратных метров.

Биологическая активность и специфичность многих биохимических процессов требует соответствующей структурной организации. Агрегация липидов с превращением их в мембрану обеспечивает один из уровней организации молекул, причем эта агрегация обратима. Выдающийся физико-химик Ф. Доннан отмечает: «Ориентацию молекул и ионов на поверхности раздела мы можем воспринимать как первые признаки организованной структуры жизни».

В 1925 году К. Портер и Грендель установили, что липидный компонент мембраны образует двойной слой, в котором углеводородные хвосты липидов за счет гидрофобных взаимодействий удерживаются друг возле друга в вытянутом состоянии во внутренней полости, образуя двойной углеводородный слой. Этот гидрофобный скелет придает мембране важное свойство — она делается нерастворимой в воде. Полярные группы липидов располагаются на внешней поверхности двойного слоя. В составе липидов могут происходить значительные колебания, и в различных мембранах разной природы находят неодинаковые компоненты липидных слоев. Двойные липидные слои покрыты с каждой наружной стороны белковым слоем. К наружной среде мембрана обращена группами — COOH , $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ белковых молекул. В ряде случаев белок заменяется на сложные полисахариды. Такая модель впервые была предложена в 1931 году Д.Ф. Даниэлли, Давсоном и Д. Робертсоном (рис. 12, а).

Молекулы белков соединены с мембраной по-разному. Некоторые молекулы белков вытянуты от одной поверхности мембраны до другой и могут обеспечивать перенос молекул и ионов через мембрану из внешней среды внутрь клетки или в обратном направлении. Значительная же часть белков в мембранах находится не в растянутом виде, а в виде глобулярных структур. При этом заметное количество полярной поверхности липидных структур свободно, не контактирует с белками, а находится на поверхности мембран в контакте с водой. Поэтому, с учетом новых экспериментальных данных, Капальди и Д. Грином была предложена универсальная жидкостно-мозаичная модель биомембраны (рис. 12, б). Она предполагает, что мембранные белки встроены в жидкую липидную бислойную основу таким образом, что их гидрофобные участки погружены во внутреннюю полость мембраны, а ионизированные остатки аминокислот находятся на ее поверхности. Один из авторов этой модели представлял мембрану в виде липидного моря, в котором плавают белковые айсберги. В 1972 году Сингер и Николсон предложили модель мембраны с мозаичной ук-

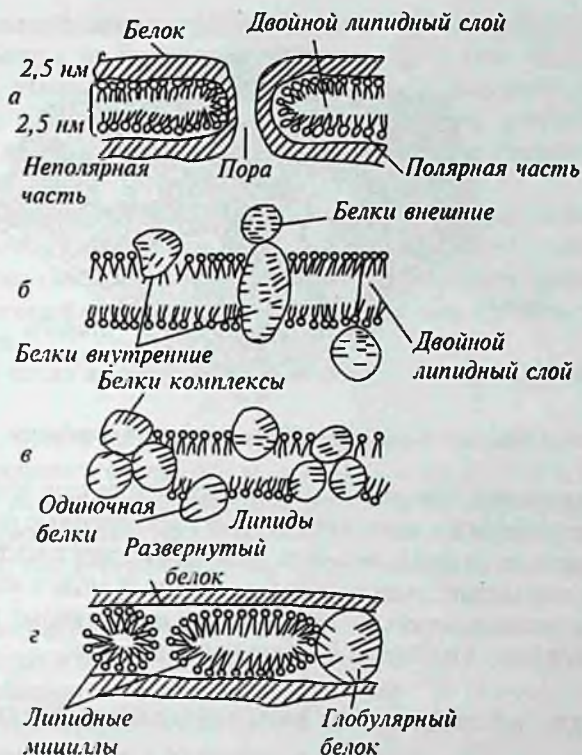


Рис. 12. Модели биологических мембран.

а — первая модель единичной мембраны Д. Даниэллы, Давсона и Д. Робертсона; *б* — универсальная модель мембраны Капальди и Д. Грина; *в* и *г* — субъединичные модели мембраны

ладкой: мембрана состоит из неплотно упакованных глобулярных белков, свободное пространство между которыми заполнено липидными молекулами (рис. 13). Несомненно, в зависимости от биологических функций, выполняемых биомембраной, ее структура может сильно отличаться от этой модели, но она всегда содержит элементы жидкостно-мозаичной модели. А сочетание гидрофобных и гидрофильных свойств делает мембрану ценным и универсальным материалом природы.

Существует также модель глобулярных субъединиц (рис. 12, в, г), когда мембрана строится многократным повторением субъединиц, представляющих собой липопротеидные мицеллы в форме цилиндрических колонн. Тесное взаимодействие глобулярных субъединиц приво-

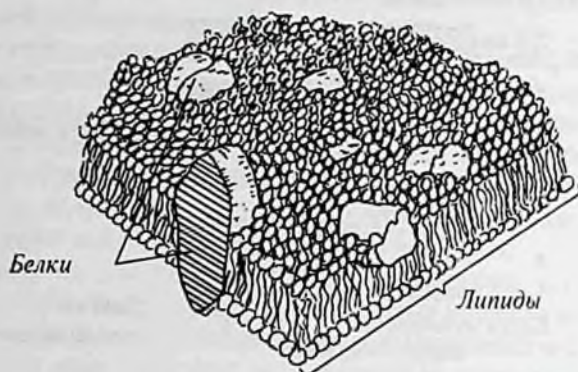
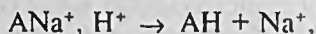


Рис. 13. Мозаичная модель клеточной мембраны

дит к образованию гидрофильных областей или каналов, через которые может проникать вода и некоторые растворенные вещества. Диаметр субъединиц и интенсивность взаимодействия соседних белковых оболочек определяет размер каналов, который может изменяться под действием разных веществ, специфически влияющих на проницаемость мембраны для молекул различных размеров.

§ 9. АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Сильные электролиты в водных растворах практически полностью диссоциированы на ионы. Поэтому наряду с нейтральными молекулами из растворов могут адсорбироваться ионы, которые несут на поверхность адсорбента электрические заряды. Так как поверхность адсорбента посылает в раствор ионы этого же знака, то при ионообменном процессе эти заряды исчезают:



где A — адсорбент, содержащий ионы Na^+ .

Заряды на данной поверхности могут сохраняться или нейтрализоваться в результате притягивания из раствора ионов противоположного знака. Это приводит к образованию сложных слоев на поверхности адсорбента. Явление ионного обмена впервые обнаружено в 1850 году и оно широко распространено в живой и неживой природе.

Адсорбция ионов из растворов электролитов называется **ионной**. Ионная адсорбция — более сложное явление, чем молекулярная. Она обусловлена химическими и электростатическими силами. Адсорбция ионов в значительной степени зависит от природы адсорбента. Ионы,

способные поляризоваться, адсорбируются обычно поверхностью веществ, состоящих из полярных молекул или ионов. Микроучастки поверхности, имеющие тот или иной заряд, адсорбируют только противоположно заряженные ионы. Противоионы накапливаются вблизи поверхности адсорбента, но не адсорбируются ею, а образуют двойной электрический слой.

Особенность ионной адсорбции — неравенство адсорбции катиона и аниона. Почти всегда один из ионов адсорбируется избирательно. Поэтому ионная адсорбция относится к **избирательной адсорбции**, при которой адсорбция одного из веществ значительно превосходит адсорбцию другого.

Избирательная адсорбция ионов подчиняется правилу Панета-Фаянса:

«На поверхности твердых веществ преимущественно адсорбируются ионы, входящие в состав его кристаллической решетки, или имеющие общую с поверхностью твердого тела атомную группировку».

Таким образом, ионную адсорбцию можно рассматривать как кристаллизацию, т.е. достройку кристаллической решетки твердого вещества.

Согласно правилу Панета — Фаянса, на поверхности хлорида серебра AgCl , полученного при реакции между AgNO_3 и NaCl , избирательно адсорбируются только ионы Ag^+ или Cl^- , так как они содержатся в кристаллической решетке, но не ионы Na^+ , NO_3^- (рис. 14).

Ионы одинаковой валентности адсорбируются тем лучше, чем больше их радиус в кристаллической решетке, так как степень гидратации с увеличением радиуса уменьшается. Наличие гидратной оболочки

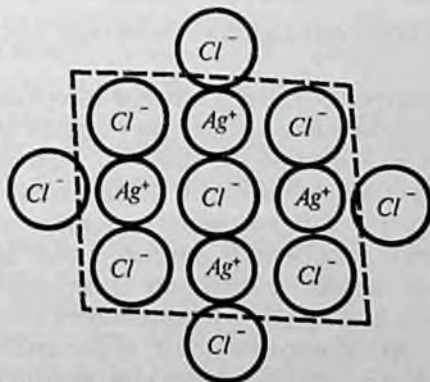
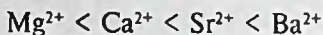
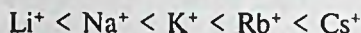


Рис. 14. Достройка кристалла AgCl в растворе NaCl

уменьшает электростатические взаимодействия ионов и препятствует адсорбции.

Ионы, расположенные в порядке возрастания (или уменьшения) адсорбционной способности, образуют ряды, называемые **лиотропными рядами** или рядами Гофмейстера. Так, гидратированные катионы металлов I и II групп главных подгрупп могут быть расположены в следующие лиотропные ряды:



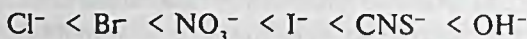
Увеличение степени гидратации



Увеличение адсорбционной способности



Для некоторых одновалентных анионов лиотропный ряд имеет вид:



Увеличение адсорбционной способности



Многовалентные ионы адсорбируются значительно лучше одновалентных, почти независимо от природы адсорбента:



Увеличение адсорбционной способности



Это имеет большое значение для коагуляции коллоидных растворов электролитами.

Наиболее распространенный вид ионной адсорбции — **ионнообменная адсорбция**. Она заключается в том, что твердый адсорбент (ионит) обменивается ионами с раствором (рис. 15), причем обмен происходит в эквивалентных количествах и подчиняется закону действия масс. В последнее время синтезированы разнообразные ионнообменные смолы — **иониты**, содержащие определенные активные группы, способные к обмену ионов с раствором электролита. По характеру действия ионнообменные смолы подразделяются на катиониты и аниониты. Катиониты обменивают катионы, аниониты — анионы. Если с высокомолекулярным каркасом ионита ковалентно связаны анионы, заряды которых уравновешены подвижными катионами, то такой ионит

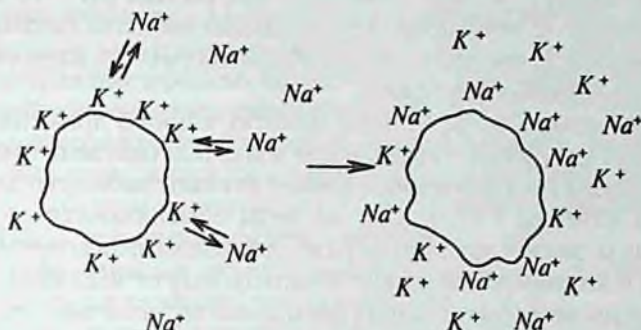
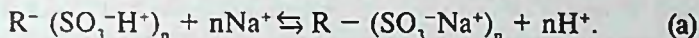
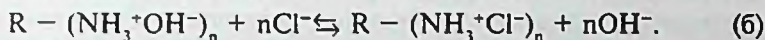


Рис. 15. Схема ионообменной адсорбции

называют **катионитом**, так как при контакте с раствором электролита происходит обмен катионов между раствором и ионитом:



Здесь R означает каркас молекулы ионита, не участвующего в обмене. В **анионитах** ковалентно связанные катионы уравниваются подвижными анионами, которые при соприкосновении с раствором электролитов способны к обмену:



Количественная зависимость между обменивающимися ионами с рядами n_1 и n_2 определяется по уравнению Б.П. Никольского:

$$\frac{x_1^{1/n_1}}{x_2^{1/n_2}} = K \frac{a_1^{1/n_1}}{a_2^{1/n_2}}, \quad (3)$$

где x_1 и x_2 — масса адсорбированных ионов при равновесии; a_1 и a_2 — активности (или концентрации) этих ионов при равновесии; K — константа ионного обмена (константа равновесия процессов (a) или (б)).

Основная характеристика ионита — количество поглощаемых им ионов — называется **обменной емкостью**. Обменная емкость ионитов выражается в молях извлекаемых из раствора ионов в расчете на 1 г сухого ионита.

Обменная емкость зависит от температуры, валентности ионов, их размеров, pH среды, природы ионита, концентрации обменивающихся ионов. Иониты обладают кислотными или основными свойствами, поэтому при обмене ионов играет роль pH среды. У катионов, обладающих свойствами сильных кислот, ионы H^+ легко обмениваются на другие катионы, а у проявляющих свойства слабых кислот — имеют

малую обменную емкость, особенно при низких рН. То же самое можно сказать об анионитах, проявляющих свойства сильных и слабых оснований. С увеличением рН обменная емкость катионитов увеличивается, а анионитов падает.

Ионообменная адсорбция на ионитах широко применяется, например, для умягчения и опреснения воды. Жесткая вода фильтруется через катионит (искусственные алюмосиликаты щелочных металлов), при этом катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} из воды обмениваются на катионы щелочных металлов катионита. Если последовательно применять катиониты и аниониты, то можно очистить воду от всех примесей. Такая адсорбционная дистилляция воды более экономична, чем обычная перегонка, и с ее помощью можно опреснять морскую воду, воду соленых озер и колодцев. Особенно это важно в теплосиловых установках для предотвращения накипи на стенках котлов, для получения высококачественной воды для медицинских и фармацевтических целей. Ионный обмен имеет большое значение для очистки сточных вод от органических и неорганических веществ, для разработки безотходных производств и борьбы с загрязнением окружающей среды. В промышленности широко применяют твердые адсорбенты для избирательного поглощения из воздуха веществ, вредных для здоровья людей (например, сероуглерода в резиновой промышленности; летучих растворителей в производстве лаков, целлулоида, киноплёнки и др.).

В пищевой промышленности ионообменная адсорбция применяется для очищения воды в пивоваренном производстве, для удаления из вина излишнего количества ионов Fe^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , вызывающих помутнение вин, для получения ионитного молока с уменьшенным количеством солей кальция для детского питания, для удаления солей из сахарных сиропов, растворов фруктозы, дубильных веществ.

Иониты используются для очистки различных лекарственных препаратов, пепсина, трипсина, антител, гормонов, антибиотиков, витаминов, алкалоидов. С помощью ионитов производится удаление ионов кальция из плазмы крови перед консервацией, разделение пуриновых и пиримидиновых оснований, фракционирование белков и нуклеиновых кислот, беззондовое определение кислотности желудочного сока, регулирование состава ионной среды в желудочно-кишечном тракте. Амфотерные иониты пригодны для разделения смесей аминокислот. В организме человека наблюдается избирательная адсорбция токсинов и других ядовитых веществ различными тканями и клетками. Так, токсины возбудителей столбняка, ботулизма и др. поражают, прежде всего, клетки центральной нервной системы. Токсины возбудителей дизентерии действуют, прежде всего, на вегетативную нервную систему.

Иммунные белки (антитела), соединяющиеся только со строго определенными для каждого антитела чужеродными белками (антигенами), имеют высокую избирательность: антитела адсорбируются на поверхности брюшнотифозных бактерий только на отдельных участках. Именно избирательной адсорбцией объясняется хорошее окрашивание щелочных белков клеточных ядер, имеющих в нейтральной среде положительный заряд, кислыми красителями, заряженными отрицательно, а кислых белков протоплазмы (отрицательно заряженных) — основными (положительно заряженными) красителями.

С ионообменной адсорбцией связано функционирование биологических структур и мембран, эритроцитов крови и т. д.

При **эквивалентной адсорбции** происходит эквивалентное поглощение катионов и анионов. Механизм эквивалентной адсорбции можно представить следующим образом. Лучше адсорбируемый ион электролита притягивает свой парный, менее адсорбируемый, ион на поверхность адсорбента. При этом адсорбируемость второго иона возрастает, а первого уменьшается. В результате оба иона поглощаются (адсорбируются) эквивалентно.

§ 10. ХРОМАТОГРАФИЯ, ЕЕ СУЩНОСТЬ И ПРИМЕНЕНИЕ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Одна из важных задач современной химии — надежный и точный анализ органических веществ, часто близких по строению и свойствам. Без этого невозможно проведение химических, биохимических и медицинских исследований. На этом в значительной степени базируются экологические методы анализа окружающей среды, криминалистическая экспертиза, а также химическая, нефтяная, газовая, пищевая, медицинская отрасли промышленности и многие другие отрасли экономики.

Один из наиболее чувствительных методов — хроматографический анализ, впервые предложенный российским ботаником М.С. Цветом в начале XX века и к концу века превратившийся в мощнейший инструмент, без которого не обходятся и медики. Пропуская раствор хлорофилла через колонку с адсорбентом (оксид алюминия) М.С. Цвет установил, что различные компоненты сложного раствора адсорбируются на разном уровне высоты колонки. После нескольких циклов промывания растворителем, в колонке обнаруживаются расположенные одна над другой по-разному окрашенные зоны, располагающиеся сверху вниз в порядке уменьшения адсорбционной способности. В соответствии с этим, разделение веществ в результате сорбционных

процессов при направленном движении одной из фаз называли **хроматографией**. Хроматография в переводе с греческого означает цветописание (*хромос* — цвет, *графо* — пишу), хотя сам М.С. Цвет указывал на возможность разделения этим методом и бесцветных веществ. Этот метод анализа называется **хроматографическим разделением**. Колонка с твердым адсорбентом называется **хроматографической колонкой**, а само распределение в колонке по-разному окрашенных компонентов — **хроматограммой**.

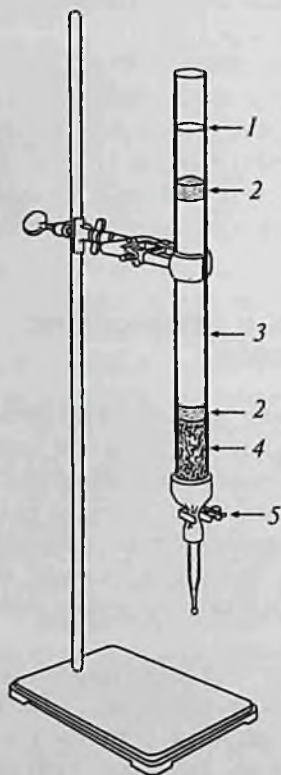


Рис. 16. Хроматографическая колонка:

- 1 — уровень жидкости (минимум);
- 2 — песок;
- 3 — Al_2O_3 ;
- 4 — стеклянная вата;
- 5 — зажим

Метод хроматографии и различные методы разделения и определения компонентов сложных смесей основаны на явлении адсорбции. Хроматография — это физико-химический метод, основанный на способности адсорбента избирательно и последовательно поглощать растворенные вещества. Суть ее заключается в том, что отдельные компоненты смеси по-разному удерживаются веществом — адсорбентом, способным избирательно поглощать те или иные молекулы или ионы. Особенностью данного метода является возможность разделения сложных смесей на составные части без изменения химического состава веществ, составляющих эти смеси. В этом методе разделения компоненты подвижной фазы (смеси газов, раствора) двигаются относительно другой неподвижной фазы (слоя сорбента). При фильтрации, например, раствора смеси веществ, через колонку адсорбента растворенные вещества адсорбируются послойно в порядке уменьшения адсорбируемости: в верхней части колонки — хорошо адсорбирующиеся, в нижней — менее поглощаемые данным адсорбентом (рис. 16). По высоте колонки образуются различные цветные зоны. Из каждой адсорбционной зоны компоненты выделяются соответствующей обработкой. Чем толще слой адсорбента, тем лучше будет идти разделение.

Так как на одном и том же адсорбенте различные вещества адсорбируются по-разному, то разделение в хроматографическом методе определяется природой адсорбируемых веществ и природой адсорбента.

Хроматографические методы различаются по следующим признакам:

- по механизму разделения — молекулярно-адсорбционная, распределительная, ионообменная, осадочная хроматография и гель-фильтрация;

- по агрегатному состоянию системы, в которой проводится разделение смеси на компоненты — газовая, жидкостная и газо-жидкостная хроматография;

- по методике проведения — колоночная, капиллярная, плоскостная (тонкослойная хроматография и хроматография на бумаге);

- по способу передвижения компонентов смеси вдоль неподвижной фазы — проявительная, вытеснительная и фронтальная.

Наиболее часто используют газовую и жидкостную хроматографии, которые именуются таким образом в зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы. Если подвижной фазой является газ, то такую хроматографию называют **газовой**, если же подвижная фаза жидкость — **жидкостной**. С помощью газовой хроматографии обычно разделяют летучие вещества с молекулярной массой до 300, и термически стойкие соединения, с помощью жидкостной — разделяют нелетучие вещества с молекулярной массой от 300 до 2000, неорганические ионы и термически нестойкие соединения. В свою очередь, газовая хроматография подразделяется на **газо-адсорбционную** (неподвижная фаза — твердый адсорбент) и **газо-жидкостную** (распределительную) хроматографию. В этом случае поры твердого инертного носителя заполняют жидкостью, и при распределении происходит абсорбция газа жидкостью. А жидкостная хроматография подразделяется на **жидкостно-адсорбционную** (неподвижная фаза — твердый адсорбент) и **жидкостно-жидкостную**, когда обе фазы жидкие.

Достоинствами хроматографического метода являются его универсальность, так как с его помощью разделяются практически любые вещества; обеспечение высокой степени разделения, которую можно регулировать; позволяет разделять даже микроколичества вещества; простота проведения анализа и его надежность.

С помощью метода хроматографии можно изучать термодинамику адсорбционных процессов, определять коэффициенты диффузии, удельные поверхности адсорбентов, катализаторов, молекулярные массы веществ. Он позволяет разделять сложные смеси биологических веществ на отдельные компоненты, производить очистку растворов биополимеров от примесей, концентрирование биологических веществ из сильно

разбавленных растворов, качественный и количественный анализ исследуемого вещества.

В биологии и медицине широко применяют ионообменную хроматографию для разделения и определения белков, аминокислот в тканевых экстрактах, физиологических жидкостях и т.д. Для ионообменной хроматографии белков и других биологических веществ применяются синтетические иониты на целлюлозной основе — целлюлозо-иониты (анионит — диэтиламиноэтилцеллюлоза ДЭАЭЦ и катионит — карбоксиметилцеллюлоза КМЦ).

В настоящее время иониты в медицине используют для выявления некоторых вирусов, для связывания в желудочно-кишечном тракте ядовитых веществ и токсинов, для диагностики острых и хронических заболеваний печени и т. п. Печень участвует в белковом обмене и регуляции в поддержании постоянства аминокислотного состава плазмы. Поэтому при различных заболеваниях печени наблюдается изменение содержания отдельных свободных аминокислот. Анализ аминокислот с помощью ионообменной хроматографии позволяет быстро ставить диагноз и правильно применять методику лечения больных. Так, повышение содержания цистина, аспарагиновой и глутаминовой кислот и снижение количества лизина указывает на заболевание вирусным гепатитом. Иониты и различные сорбенты применяются в аппарате «Искусственная почка» (АИП). В фармакологии хроматографические методы позволяют разделять и очищать различные лекарственные вещества, витамины, гормоны, аминокислоты, вирусосодержащие материалы для препаративного получения очищенного вируса гриппа. Хроматографические методы позволяют определять содержание различных элементов и веществ в пищевых продуктах, кормах и окружающей среде. Например, с помощью ионообменной хроматографии можно обнаружить следы меди в молоке, зернах пшеницы и вине, свинца в сахарных сиропах, ртути в семенах огурцов и т. п. Хроматография используется для деминерализации воды и очистки сточных вод, для качественного и количественного анализа многих смесей веществ, включая определение загрязнителей окружающей среды (вредных газов и паров, токсических веществ, пестицидов и др.).

§ 11. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЗАНЯТИЕ № 1

Тема. Качественные опыты по адсорбции. Хроматография.

Цель занятия: Ознакомиться с адсорбционными процессами и хроматографическими методами анализа, широко используемыми в медицине.

Работа 1. Адсорбция электролитов углем.

В три пробирки налить по 5 мл разбавленных 0,05%-ных растворов CuSO_4 , KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, добавить в каждую пробирку по 0,25 г порошкообразного активированного угля, многократно взболтать и отфильтровать через бумажный фильтр. В результате адсорбции окрашенных ионов Cu^{2+} , MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на угле фильтрат становится заметно светлее. Сделать вывод об адсорбционной способности угля и объяснить различную адсорбируемость указанных ионов на угле.

Работа 2. Адсорбция ионов свинца углем.

В две пробирки налить по 5 мл 0,05%-ного раствора нитрата свинца. В одну пробирку добавить небольшое количество раствора йодида калия для доказательства наличия ионов Pb^{2+} в растворе. В другую пробирку добавить 0,25 г активированного угля и взбалтывать в течение 5 мин. Отфильтровать раствор и проверить отсутствие ионов Pb^{2+} в фильтрате (проверяется реакцией с KI). Доказать, что ионы свинца адсорбируются углем.

Работа 3. Влияние природы растворителя на адсорбцию.

В одну пробирку налить 10 мл слабо окрашенного водного раствора фуксина, в другую такое же количество спиртового раствора фуксина. В обе пробирки внести по 0,25 г угольного порошка, взбалтывать в течение 5 мин и отфильтровать растворы. Наблюдать, в каком из растворов наблюдается адсорбция и объяснить, почему в одном из растворов происходит адсорбция, а в другом — нет.

Работа 4. Разделение ионов железа и меди при помощи адсорбционной хроматографии.

Через колонку с сухим оксидом алюминия (высота столба адсорбента 2,5 см, диаметр 0,8 см) пропускают 3 мл смеси растворов 0,05 % CuSO_4 и 0,05 % FeCl_3 . Скорость вытекания должна составлять 1 мл за 10 мин. Качественной реакцией с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ подтвердить отсутствие в элюате ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} . В зависимости от адсорбируемости и скорости движения, железо и медь распределяются на разных уровнях колонки. Для их выявления через колонку пропускают 3 мл 1%-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, появляются синяя и коричневая зоны. Объясните, чем это вызвано и напишите формулы реакций.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое свободная поверхностная энергия и поверхностное натяжение, их размерности?
2. Как понизить поверхностную энергию на границе раздела жидкость — газ?
3. За счет каких процессов происходит уменьшение свободной поверхностной энергии?
4. Как меняется поверхностное натяжение при адсорбции вещества на поверхности раздела?

5. Какова зависимость поверхностного натяжения от концентрации, температуры, природы фаз, образующих поверхность раздела?
6. Расскажите о методах определения поверхностного натяжения.
7. Что такое изотермы поверхностного натяжения?
8. Какова роль поверхностных явлений в биологии и медицине?
9. Какова роль и значение адсорбционных процессов в организме?
10. Что называется адсорбцией на границе раздела двух фаз?
11. В чем суть сорбционных процессов. На какой границе раздела фаз может происходить адсорбция? Какова размерность адсорбции?
12. Какая разница между адсорбцией и абсорбцией?
13. Перечислите виды хроматографии.

Задача № 1. Определите число частиц, суммарную поверхность и свободную поверхностную энергию, если при дроблении $0,2 \text{ см}^3$ ртути получили частицы правильной шарообразной формы с радиусом $8 \cdot 10^{-6} \text{ см}$. Плотность ртути $13,55 \text{ г/см}^3$. Поверхностное натяжение ртути на границе с воздухом равно 485 мДж/м^2 .

Ответ: $1,15 \cdot 10^{17}$.

Задача № 2. Допуская, что в коллоидном растворе серебра каждая частица представляет собой куб с длиной ребра $4 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ и плотностью $10,5 \text{ г/см}^3$, рассчитайте:

- а) сколько коллоидных частиц может получиться из $0,1 \text{ г}$ серебра?
- б) чему равна общая поверхность всех серебряных частиц?

Задача № 3. Определите величину адсорбции (поверхностный избыток) в кмоль/м^2 при 15°C для водного раствора, содержащего 29 г/м^3 ацетона, если поверхностное натяжение раствора $59,4 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$. Поверхностное натяжение воды при этой температуре равно $73,49 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

Ответ: $7,32 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль/м}^2$.

Задания для самостоятельной работы

1. Определите число частиц и их суммарную поверхность, если при дроблении 1 г серы получили частицы:

- а) кубической формы с длиной ребра, равной 10^{-5} см ;
- б) шарообразной формы с радиусом 10^{-6} см ;

Плотность серы $d = 2,07 \text{ г/см}^3$.

Ответ: $1,15 \cdot 10^{17}$.

2. Определить свободную поверхностную энергию всех частиц, образующихся при дроблении $0,2 \text{ г}$ BaSO_4 , на правильные кубики с длиной ребра $3 \cdot 10^{-6} \text{ см}$. Поверхностное натяжение кристалла BaSO_4 равно 1250 мДж/м^2 , а плотность $-2,2 \text{ г/см}^3$.

Ответ: $2,275 \cdot 10^8 \text{ эрг}$.

3. Определите величину адсорбции (поверхностного избытка) при 10°C для раствора, содержащего 50 мг/л пеларгоновой кислоты $\text{C}_9\text{H}_7\text{COOH}$.

Поверхностное натяжение воды при данной температуре $74,22 \cdot 10^{-3}$ эрг/см², а исследуемого раствора — $57 \cdot 10^{-3}$ эрг/см².

Ответ: $\Gamma = 7,32 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м².

4. К 50 мл раствора CH_3COOH при 20 °С добавили 3 г активированного угля. Количества кислоты до и после адсорбции определяются титрованием 50 мл раствора 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. Найти соотношение x/m в уравнении Фрейндлиха для раствора кислоты, используя данные титрования:

количество 0,1 н. NaOH , израсходованное на титрование кислоты до адсорбции, равно 5,5 мл

количество 0,1 н. NaOH , израсходованное на титрование кислоты после адсорбции, 1,2 мл

Ответ: $x/m = 0,0086$.

ЗАНЯТИЕ № 2

Тема. Адсорбция на неподвижной поверхности раздела.

Цель занятия. Ознакомиться с адсорбцией на границе раствор — твердый адсорбент. Построить изотерму адсорбции уксусной кислоты активированным углем.

Работа 1. Изотерма уксусной кислоты на угле.

а) в четыре чистые и сухие склянки с притертой крышкой внести по 0,5 г активированного угля (измельченного) и с помощью пипетки по 15 мл раствора уксусной кислоты, указанной в таблице нормальности (0,025; 0,05; 0,1; 0,2 н.). Склянки закрыть пробкой и оставить на 20–25 минут, время от времени встряхивая. После чего растворы уксусной кислоты отфильтровать через фильтровальную бумагу в отдельные четыре колбочки. Фильтраты используются для определения равновесной концентрации (C_p) раствора уксусной кислоты (пункт в).

б) определить начальную концентрацию C_0 раствора уксусной кислоты. Для этого пипеткой на 10 мл отобрать растворы уксусной кислоты вышеуказанной нормальности, перенести в четыре чистые конические колбы, прибавить по 2–3 капли индикатора фенолфталеина и титровать 0,1 н. раствором NaOH до появления бледно-розового цвета. Количество щелочи, пошедшее на титрование раствора уксусной кислоты, записать в таблицу, выражая концентрацию объемом 0,1 н. NaOH на 100 мл раствора уксусной кислоты. Например, если на титрование 10 мл 0,025 н. раствора уксусной кислоты расходуется 2,5 мл; 0,05 н. — 5,3 мл; 0,1 н. — 10,5 мл и 0,2 н. — 20,6 мл 0,1 н. раствора NaOH , тогда начальная концентрация растворов уксусной кислоты C_0 соответственно будет равна: 25 мл, 53 мл, 105 мл и 206 мл. Полученные цифры записать в таблицу (стр. 136).

в) определить равновесную концентрацию (C_p) раствора уксусной кислоты, т.е. концентрацию уксусной кислоты после адсорбции углем (пункт а). Для этого отобрать пипеткой 10 мл раствора уксусной кислоты (из фильтрата после адсорбции активированным углем), перенести в от-

№ опыта	Концентрация уксусной кислоты, моль/л	Количество мл 0,1 н. NaOH на 100 мл раствора уксусной кислоты			Количество адсорбированного вещества X, ммоль	Удельная адсорбция X/м. Ммоль/г
		C _о	C _р	C _о - C _р		
1	0,025					
2	0,05					
3	0,1					
4	0,2					

дельные чистые конические колбочки, прибавить по 2–3 капли индикатора фенолфталеина и титровать 0,1 н. раствором NaOH до бледно-розовой окраски раствора. Количество щелочи, пошедшее на титрование раствора уксусной кислоты записать в таблицу, выражая концентрацию в объемах 0,1 н. NaOH на 100 мл раствора уксусной кислоты. Полученные цифры записать в таблицу.

г) для каждой концентрации по формуле (2) определить количество адсорбированной кислоты X:

$$X = \frac{(C_o - C_p)V}{m} \cdot 1000, \quad (2)$$

где X – количество уксусной кислоты, адсорбированной 1 г адсорбента, C_о – концентрация раствора до адсорбции, моль/л; C_р – концентрация раствора после адсорбции (равновесная концентрация), моль/л; V – объем раствора, взятого для адсорбции, л; 1000 – переводной множитель (для перевода измеряемой величины в ммоль/г).

д) на миллиметровой бумаге построить изотерму адсорбции. Для этого по оси абсцисс отложить значения исходных концентраций, указанных в таблице, моль/л, а по оси ординат – значения удельной адсорбции x/m ммоль/г. Полученная изотерма адсорбции будет иметь вид, показанный на рис. 7.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие вещества относятся к поверхностно-активным и какие – к поверхностно-инактивным? Примеры.
2. Назовите гидрофобные и гидрофильные группы в молекулах ПАВ. Каково количественное соотношение между изменением поверхностного натяжения и величиной адсорбции с изменением концентрации ПАВ в растворе?
3. При каких условиях величина адсорбции прямо пропорциональна концентрации ПАВ и не зависит от концентрации ПАВ?

- а) $C \gg K$; б) $C \ll K$.
4. Что вы знаете о поверхностной активности ПАВ, о правиле Дюкло-Траубе?
 5. Как зависит поверхностная активность вещества от длины углеводородного радикала?
 6. Какой вид имеет изотерма адсорбции Ленгмюра при низкой и высокой концентрациях?
 7. Какое соединение обладает большей поверхностной активностью:
а) $C_{13}H_{27}COOH$ или $C_{15}H_{31}COOH$;
б) $CH_3(CH_2)_{12}SO_3Na$ или $CH_3(CH_2)_8SO_3Na$?
 8. Расскажите об адсорбции на границе раздела жидкость — газ и жидкость — жидкость. Напишите уравнения Ленгмюра и Гиббса.
 9. Расскажите об ориентации молекул в поверхностном слое и структуре биологических мембран. Какие известны модели мембран?
 10. Что вы знаете об адсорбции на границе раздела твердое тело — газ, твердое тело — жидкость и о факторах, от которых она зависит? Расскажите об изотерме адсорбции Фрейндлиха.
 11. Что вы знаете о явлении смачивания, его избирательности, и о краевом угле?
 12. Приведите правило Панета-Фаянса и дайте его объяснение на основе строения кристаллической решетки адсорбента.
 13. Расскажите об ионитах и их классификации, о катионитах и анионитах, об избирательности и специфичности ионитов, о применении их в медицине.
 14. Почему адсорбцию электролитов называют избирательной?

Задача № 1. Определить величину адсорбции для раствора, содержащего 0,012 г/л уксусной кислоты при $t = 20^\circ C$, величина $\Gamma_{\text{макс}} = 5,1 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м² и коэффициент адсорбции равен $K = 250$ м³/кмоль.

Задача № 2. Определить площадь, занимаемую одной молекулой уксусной кислоты на угле, если величина адсорбции $\Gamma_{\text{макс}} = 5,8 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м².

Задача № 3. Вычислить по уравнению Ленгмюра величину предельной адсорбции Γ_{∞} при $37^\circ C$ для желчи, если при концентрации 0,1 кмоль/м³ величина адсорбции $\Gamma = 6,8 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м² ($K = 0,03$).

Задача № 4. Определить площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ и ее длину на поверхности раздела вода-воздух, если величина предельной адсорбции равна $8,7 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м². Плотность и молекулярная масса ПАВ равны соответственно 950 кг/м³ и 112 а. е.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Вычислите по уравнению Ленгмюра величину адсорбции Γ при $292 K$ для раствора изоамилового спирта при:

$C = 0,5$ кмоль/м³, $\Gamma_{\infty} = 8,7 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м², $K = 0,0238$.

2. Вычислите длину молекулы масляной кислоты (молекулярная масса $M = 88$) на поверхности раздела вода — воздух, если площадь, занимаемая одной молекулой в поверхностном слое, равна $S = 3,2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$ ($d = 978 \text{ кг/м}^3$).

3. Сколько граммов никеля останется в 500 мл 0,05 н. раствора NiSO_4 , если в него опустили 10 г катионита? Объемная емкость катионита равна 1,4 ммоль/г. Атомная масса никеля 58,7.

4. Расскажите о жизни и научной деятельности М.С. Цвета.

ЗАНЯТИЕ № 3

Тема. Адсорбция на подвижной поверхности раздела.

Цель занятия. Ознакомиться с адсорбцией на границе жидкость — воздух. Установить зависимость поверхностного натяжения на границе раствор — воздух от концентрации растворенного вещества.

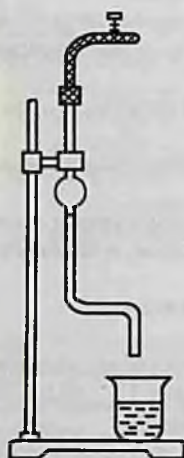


Рис. 17.
Сталагмометр

Работа 1. Адсорбция спирта на поверхности раздела раствор — воздух.

Так как уравнение Гиббса ($\Gamma = -C/RT \cdot d\sigma/dC$) определяет связь между величиной адсорбции и поверхностной активностью адсорбента и его концентрацией, то измеряя при постоянной температуре поверхностное натяжение растворов какого-либо ПАВ, обладающих известными различными концентрациями, можно получить функцию $\sigma = f(C)$. Из этой функции можно рассчитать адсорбцию Γ или ее связь с концентрацией раствора, т.е. получить другую функцию $\Gamma = f(C)$. Таким образом, экспериментальное определение поверхностного натяжения растворов ПАВ различной концентрации позволяет построить две изотермы: а) поверхностного натяжения, б) адсорбции.

Для выполнения данного опыта избран сталагмометрический метод (метод отсчета капель). Сталагмометр представляет собой стеклянную трубку с расширением в средней части и капилляром в нижней (рис. 17.). На трубке нанесены две круговые метки (выше и ниже расширения).

Для проведения опыта сталагмометр закрепляют в штативе. Надевая резиновую трубку на верхний конец, засасывают жидкость выше верхней отметки. Отсчитывают число капель, вытекающих из объема V от верхней до нижней метки. Измерения проводят 3—4 раза и берут среднее арифметическое вначале со стандартной жидкостью (водой), затем водными растворами спирта следующих концентраций: 0,50; 0,25; 0,10; 0,05 н. Поверхностное натяжение рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{n_0 d_x}{n_x d_0},$$

где d_0 и d_x — плотности воды и исследуемой жидкости,

σ_0 и σ — поверхностное натяжение стандартной и исследуемой жидкост.

n_0 и n_x — число капель воды и исследуемой жидкости.

Значения σ_0 и d_0 берутся из справочника ($d_{H_2O} = 1 \text{ г/см}^3$, $\sigma_{H_2O} = 72,56 \text{ эрг/см}^2$ при 20°C). Полученные результаты занести в нижеприведенную таблицу.

№	Концентрация спирта, моль/л	Среднее число капель n_x , шт	Поверхностное натяжение, эрг/см ²	K, эрг/см ²	Г
1	0,50				
2	0,25				
3	0,10				
4	0,05				

По данным таблицы построить кривую изотермы поверхностного натяжения откладывая на оси ординат σ , а на оси абсцисс — концентрацию C . Пользуясь изотермой натяжения рассчитать Γ по уравнению Гиббса. Для этого к кривой $\sigma = f(C)$ в нескольких точках провести касательные до пересечения их с осью ординат, провести также прямые параллельные оси абсцисс до пересечения их с осью ординат (рис. 18).

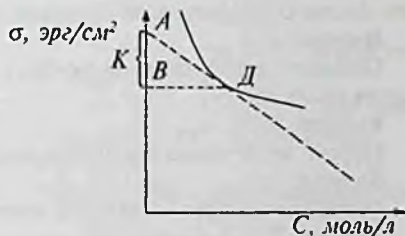


Рис. 18. Изотерма поверхностного натяжения

Из треугольника ABD найти $\operatorname{tg} \alpha = -AB/BD$, $\operatorname{tg} \alpha = -d\sigma/dC$. Каждой концентрации соответствует отрезок K на оси ординат между касательной и горизонтальной прямой, проведенный через ту же точку. Длина отрезка, выраженная в единицах поверхностного натяжения равна $K = -C d\sigma/dC$. Подставив полученные значения K в уравнение Гиббса, получим $\Gamma = K/RT$. Используя значение K для ряда концентраций, рассчитать адсорбцию Γ . Начертить изотерму адсорбции, отложив на оси абсцисс концентрацию, а на оси ординат — адсорбцию.

КОНКУРС «КОТ В МЕШКЕ»

В качестве новых педагогических технологий предлагается использовать конкурс «Кот в мешке». Данный метод способствует активному участию каждого студента и позволяет легко установить уровень знаний сту-

дентов. Преподаватель заблаговременно готовит карточки с вариантами заданий. Участники этого конкурса наугад вытягивают карточки из мешочка. В течение 5 минут студенты письменно отвечают на вопрос в своей карточке. После выполнения задания студент сдает свой ответ преподавателю.

Каждый вопрос и ответ на него обсуждается преподавателем с участием студентов. Студенты должны указать на правильность или неправильность ответа и в случае неправильного ответа дать свой вариант ответа. Преподаватель оценивает знания и активность участия студента в игре.

Варианты заданий:

Вариант 1.

Расскажите о дисперсных системах, дисперсной фазе и дисперсионной среде.

Вариант 2.

Приведите классификацию дисперсных систем в зависимости от размеров частиц.

Вариант 3.

Приведите классификацию дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Вариант 4.

Опишите технологию получения золей с помощью различных химических реакций.

Вариант 5.

Перечислите методы очистки золей.

Вариант 6.

Опишите процесс адсорбции электролитов углем. Приведите примеры.

Вариант 7.

Расскажите о таком веществе, как суспензия. Приведите примеры.

Вариант 8.

Расскажите об электрофорезе и его использовании в медицине.

Вариант 9.

Приведите правило Шульце-Гарди.

Вариант 10.

Расскажите о явлении привыкания, коллоидной защите и ее значении в медицине.

Вариант 11.

Расскажите об эмульсиях. Раскройте понятие, приведите примеры.

Вариант 12.

Расскажите о пороге коагуляции и коагулирующей способности различных электролитов.

Вариант 13.

Расскажите о хроматографии и ее видах.

Вариант 14.

Напишите уравнение Гиббса.

Вариант 15.

Напишите уравнение Ленгмюра.

Вариант 16.

Напишите уравнение Фрейндлиха.

Вариант 17.

Расскажите об адсорбции и ее видах.

Вариант 18.

Опишите процесс адсорбции ионов свинца углем.

Вариант 19.

Приведите правило Панета-Фаянса.

Вариант 20.

Проведите адсорбцию электролитов углем и объясните опыты с точки зрения гидрофильности и гидрофобности.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое лиотропные ряды?
2. В чем сущность ионообменной адсорбции?
3. На каком явлении основан метод ионообменного разделения на ионитах?
4. Что такое объемная емкость ионита? Как зависит объемная емкость ионита от природы иона?
5. В чем отличие избирательной и ионообменной адсорбции?
6. При каком значении $pH = 4$ или $pH = 2$ катионит будет иметь большую обменную емкость, если он находится в H^+ форме?
7. При каком значении pH ($pH > pK_{изт}$ или $pH < pK_{изт}$) следует проводить разделение смеси аминокислот на колонках с катионитом?
8. Чем отличаются катиониты от анионитов?
9. Какие ионы Na^+ , Ba^{2+} , Bg^- , NO_3^- адсорбируются на поверхности кристалла бромида серебра?
10. Какой ион электролита $NaNO_3$ адсорбируется ионом, содержащим группы $-SO_3H$? К какому типу относится данный ионит?
11. Изложите принцип и методы хроматографического анализа. Дайте классификацию хроматографических методов. Какова природа явлений при разделении?
12. На каком явлении основан метод распределительной хроматографии?
13. Перечислите факторы, от которых зависит скорость перемещения и R_f в бумажной хроматографии.

Задача № 1. Определить, какой белок будет адсорбироваться при пропускании через колонку с катионитом ацетатного буфера ($pH = 4,8$), содержащего пепсин ($pK_{изт} = 2,0$) и β -глобулин ($pK_{изт} = 5,2$).

Задача № 2. В колонку с 5 г катионита залили 200 мл 0,1 н. раствора соли кальция. После установления равновесия концентрация раствора понизилась до 0,04 н. Определить объемную емкость катионита.

Задача № 3. Через колонку с катионитом — карбоксиметилцеллюлозой пропустили фосфатный буферный раствор ($pH = 6,8$), содержащий хи-

молтрипсин ($pH_{изт} = 8,6$) и миозин ($pH_{изт} = 5,0$). Определить, какой белок адсорбируется на катионите.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Расскажите об использовании процесса ионного обмена в медицине и биологии.

2. На основе опытных данных, полученных при изучении адсорбции активированным углем токсина из водного раствора при 37°C , определить графически константы α и $1/n$ в уравнении Фрейндлиха:

C, ммоль/см ³	0,006	0,025	0,053	0,118
x/m, ммоль/г.....	0,44	0,78	0,104	1,44

3. На основе опытных данных, полученных при изучении адсорбции желчи на границе вода — воздух при 37°C , определите графически константу адсорбционного равновесия K и величину предельной адсорбции Γ_{∞} в уравнении Ленгмюра:

C, ммоль/м ³	0,10	0,15	0,20	0,40
Γ , ммоль/мг ²	$5 \cdot 10^{-9}$	$5,15 \cdot 10^{-9}$	$5,6 \cdot 10^{-9}$	$5,72 \cdot 10^{-9}$

4. Исследуйте поверхностную активность гомологического ряда органических кислот. На основании полученных данных и строения молекул кислот объясните закономерность ее изменения.

§ 12. ОБУЧАЮЩЕ-КОНТРОЛИРУЮЩИЕ ТЕСТЫ

1. Укажите 4 фактора, влияющие на значение коэффициента поверхностного натяжения:

- 1) давление;
- 2) концентрация;
- 3) запас свободной поверхностной энергии (G);
- 4) температура;
- 5) объем раствора;
- 6) общая (S) и удельная поверхность (S_p) вещества;
- 7) природа веществ, составляющих границу раздела фаз;
- 8) степень дисперсности вещества.

2. Укажите 4 процесса, объединяемых под общим названием сорбция в коллоидной химии:

- | | |
|-----------------|-------------------|
| 1) адсорбция; | 5) абсорбция; |
| 2) ресорбция; | 6) хемосорбция; |
| 3) десорбция; | 7) гетеросорбция; |
| 4) гемосорбция; | 8) аквасорбция. |

3. Укажите 4 поверхности раздела, на которых наблюдается процесс адсорбции:

- 1) жидкость — газ;
- 2) газ — газ;
- 3) твердое вещество — твердое вещество;

- 4) жидкость I — жидкость II;
- 5) химическое вещество — физическое вещество;
- 6) твердое вещество — газ;
- 7) растворитель — растворенное вещество;
- 8) твердое вещество — жидкость.

4. Укажите 3 вида уравнений, используемых для количественного расчета величины адсорбции:

- 1) уравнение Гиббса;
 - 2) уравнение Вант-Гоффа;
 - 3) уравнение Фрейндлиха;
 - 4) уравнение Ленгмюра;
 - 5) уравнение Рауля;
 - 6) уравнение Гульдберга.
- 7) Укажите 3 уравнения, используемые для расчета величины адсорбции:

- 1) $\Gamma = K [A] \cdot [B]$;
- 2) $\Gamma = VCRT$;
- 3) $\Gamma = C/RT \, d\sigma / dC$;
- 4) $\frac{x}{m} = KC^{1/n}$ или $\frac{x}{m} = k \cdot p^{\frac{1}{n}}$;
- 5) $\Gamma = PCRT$;
- 6) $\Gamma = \frac{x}{m} = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{(1+bc)}$.

6. Укажите 3 ответа, поясняющих уравнение Гиббса:

- 1) характеризует адсорбцию на твердой поверхности;
- 2) показывает зависимость адсорбции от концентрации растворенного вещества;
- 3) характеризует адсорбцию на подвижной поверхности;
- 4) если адсорбтив повышает поверхностное натяжение адсорбента — адсорбция отрицательная;
- 5) если адсорбтив снижает поверхностное натяжение адсорбента — адсорбция положительная;
- 6) на поверхности жидкости независимо от величины поверхностного натяжения адсорбция имеет максимальное значение.

7. Укажите 3 ответа, поясняющие уравнение Фрейндлиха:

- 1) выражает зависимость удельной адсорбции от концентрации растворенного вещества;
- 2) справедливо для оценки адсорбции на подвижной поверхности;
- 3) выражает зависимость величины адсорбции от поверхностного натяжения жидкости;
- 4) справедливо для оценки адсорбции на твердой поверхности;
- 5) выражает зависимость адсорбции от температуры;
- 6) с увеличением концентрации растворенного вещества адсорбция возрастает.

8. Укажите 4 ответа, поясняющие уравнение Ленгмюра:

- 1) справедливо для оценки адсорбции на жидкой поверхности;
- 2) выражает зависимость удельной адсорбции от поверхностного натяжения;

- 3) выражает зависимость величины удельной адсорбции от концентрации растворенного вещества;
- 4) при любой концентрации адсорбтива величина адсорбции возрастает с ростом концентрации;
- 5) выражает зависимость адсорбции от температуры;
- 6) справедливо для оценки адсорбции на твердой поверхности;
- 7) при малых концентрациях величина адсорбции растет с ростом концентрации адсорбтива;
- 8) при больших концентрациях адсорбция имеет предельные значения.

9. Укажите 3 ответа с правильной характеристикой трех частей изотермы адсорбции Ленгмюра:

- 1) в первой части адсорбция имеет предельное значение;
- 2) во второй части адсорбция прямо пропорциональна росту концентрации вещества в растворе;
- 3) в первой части — при малых концентрациях растворенного вещества — адсорбция пропорциональна росту концентрации;
- 4) во второй части — при средних концентрациях — рост адсорбции отстает от роста концентрации вещества в растворе;
- 5) третья часть характеризует насыщение поверхности адсорбента при больших концентрациях вещества в растворе;
- 6) в третьей части адсорбция растет прямо пропорционально росту концентрации вещества.

10. Укажите 3 операции, проводимые при определении величины адсорбции на твердой поверхности:

- 1) очистка адсорбента;
- 2) смешение адсорбента с адсорбтивом и перемешивание до установления равновесия;
- 3) измерение температуры;
- 4) определение концентрации раствора до и после адсорбции;
- 5) расчет по формуле: $\Gamma = x / m = (C_0 - C_p) V / 100 m$, ммоль;
- 6) расчет по формуле $-(C/RT) \cdot (d\sigma / dC)$.

11. Выберите 5 характеристик гидрофильности или гидрофобности некоторых видов поверхности:

- | | |
|-------------------------------|---------------------------|
| 1) глина — гидрофильная; | 6) уголь — гидрофобный; |
| 2) глина — гидрофобная; | 7) парафин — гидрофобный; |
| 3) силикагель — гидрофобный; | 8) эфир — гидрофильный; |
| 4) силикагель — гидрофильный; | 9) эфир — гидрофобный; |
| 5) парафин — гидрофильный; | 10) уголь — гидрофильный. |

12. Выберите 3 правила, которым подчиняется адсорбция растворенного вещества на твердой поверхности:

- 1) чем ниже поверхностное натяжение жидкости, тем больше адсорбция;
- 2) чем выше поверхностное натяжение жидкости, тем ниже величина адсорбции;

- 3) чем ниже поверхностное натяжение жидкости, тем лучше смачивается поверхность адсорбента и тем ниже адсорбция;
- 4) чем выше поверхностное натяжение жидкости, тем меньше смачивается поверхность и тем больше величина адсорбции;
- 5) чем меньше степень дисперсности поверхности адсорбента, тем больше адсорбция;
- 6) чем больше степень дисперсности поверхности, тем больше величина адсорбции.

13. Укажите 5 примеров молекулярной и ионной адсорбции на угле:

- 1) адсорбция ацетата свинца — ионная;
- 2) адсорбция ацетата свинца — молекулярная;
- 3) адсорбция гексацианоферрата — (III) калия — молекулярная;
- 4) адсорбция фуксина — ионная;
- 5) адсорбция гексацианоферрата(III) калия — ионная;
- 6) адсорбция фуксина — молекулярная;
- 7) адсорбция йода — ионная;
- 8) адсорбция сульфата меди — молекулярная;
- 9) адсорбция йода — молекулярная;
- 10) адсорбция сульфата меди — ионная.

14. Приведите 3 примера избирательной адсорбции:

- 1) адсорбция токсинов в организме;
- 2) адсорбция ионов клетками;
- 3) адсорбция реагентов на поверхности ферментов;
- 4) адсорбция кислорода кровью;
- 5) адсорбция потенциалопределяющих ионов при образовании коллоидной частицы;
- 6) адсорбция молекул воды в организме.

15. Укажите 3 фактора, от которых зависит хроматография:

- 1) природа адсорбируемого вещества;
- 2) природа адсорбента;
- 3) температура;
- 4) давление;
- 5) концентрация;
- 6) ширина адсорбционного слоя.

16. Укажите 5 видов хроматографического метода по механизму разделения:

- 1) адсорбционная;
- 2) колоночная;
- 3) капиллярная;
- 4) распределительная;
- 5) ионно-обменная;
- 6) бумажная;
- 7) тонкослойная;
- 8) осадительная;
- 9) жидкостная;
- 10) гель-фильтрация.

17. Укажите 4 способа хроматографии по методике проведения анализа:

- 1) колоночная;
- 2) адсорбционная;
- 3) распределительная;
- 4) капиллярная;
- 5) бумажная;
- 6) ионно-обменная;
- 7) осадительная;
- 8) тонкослойная.

18. Укажите 3 способа хроматографии по агрегатному состоянию системы:

- | | |
|-----------------------|--------------------|
| 1) газовая; | 4) газожидкостная; |
| 2) распределительная; | 5) адсорбционная; |
| 3) жидкостная; | 6) тонкослойная. |

19. Укажите 3 способа хроматографии по способу передвижения компонентов смеси вдоль неподвижной фазы:

- | | |
|-------------------|--------------------|
| 1) проявительная; | 4) фронтальная; |
| 2) колоночная; | 5) адсорбционная; |
| 3) тонкослойная; | 6) вытеснительная. |

20. Укажите 5 границ раздела в организме, на которых происходит адсорбция:

- 1) стенки кровеносных сосудов;
- 2) желчные кислоты — жирные кислоты;
- 3) аминокислоты — нуклеиновые кислоты;
- 4) фосфолипиды — гликолипиды;
- 5) клетки и поверхность клеточных ядер;
- 6) поверхности коллоидных частиц в крови (лимфа);
- 7) поверхность протоплазмы;
- 8) кровь — вода;
- 9) лимфа — межклеточная жидкость;
- 10) поверхность раздела между организмом и окружающей средой.

21. Укажите 4 примера адсорбции в организме:

- | | |
|-------------------------------|-------------------------|
| 1) ферментативный катализ; | 5) всасывание лекарств; |
| 2) образование аминокислот; | 6) растворение кислот; |
| 3) образование жирных кислот; | 7) дыхание; |
| 4) обмен веществ; | 8) восприятие света. |

22. Укажите 3 примера адсорбции, наблюдаемые в природе и применяемые в технологии:

- 1) поглощение углекислого газа растениями;
- 2) расщепление жиров;
- 3) растворение кислот;
- 4) вдыхание организмом кислорода и выдыхание углекислого газа;
- 5) улавливание токсичных веществ с целью охраны окружающей среды;
- 6) растворение солей и щелочей в технологии.

23. Укажите 3 правильные характеристики сорбционных процессов:

- 1) адсорбция — это поглощение молекул одного вещества внутренними слоями другого;
- 2) хемосорбция — это разновидность адсорбции, сопровождаемой химической реакцией между адсорбентом и адсорбтивом;
- 3) абсорбция — это поглощение молекул одного вещества поверхностью другого;
- 4) абсорбция — это поглощение молекул одного вещества другим, сопровождаемое проникновением молекул поглощаемого вещества вглубь адсорбента;
- 5) хемосорбция — это химическое взаимодействие между молекулами адсорбента;

б) адсорбция — это поглощение молекул одного вещества поверхностью другого.

24. Укажите 3 фактора, от которых зависит адсорбция газов твердым адсорбентом:

- 1) давление газа;
- 2) скорость химической реакции;
- 3) число активных соударений;
- 4) температурный коэффициент;
- 5) природа адсорбента;
- 6) природа адсорбтива.

25. Укажите 3 фактора, от которых зависит адсорбция на границе твердое тело — раствор.

- 1) природа адсорбента;
- 2) степень дисперсности поверхности адсорбента;
- 3) поверхностное натяжение растворителя;
- 4) давление адсорбента;
- 5) поверхностное натяжение адсорбтива;
- 6) концентрация растворителя.

§ 1. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Законы физической химии были установлены для идеальных газов, бесконечно разбавленных (идеальных) растворов и др. идеализированных предельных систем. Окружающий нас реальный мир, в том числе и мы сами, состоит из дисперсных систем, которые изучает **коллоидная химия** (от греческого *kolla* — клей и *eidos* — вид) или химия реальных тел. Термин «коллоидная химия» несколько условен, т.к. кроме свойств типичных коллоидных систем, она рассматривает свойства грубодисперсных систем, а также свойства растворов высокомолекулярных соединений.

Дисперсными (от латинского *dispersus* — рассеянный, рассыпанный) системами называются двух- или многокомпонентные системы, в которых одно вещество (или несколько) находится в состоянии достаточно высокого раздробления в виде частиц различных размеров и равномерно распределено в другом.

Среда, содержащая вещества в раздробленном состоянии, называется дисперсионной, а раздробленное, распределенное в ней вещество — дисперсной фазой. Система, в которой диспергированное вещество не имеет поверхностей раздела с дисперсионной средой, т.е. не образует отдельной фазы, является гомогенной. Система, в которой диспергированное вещество образует отдельную фазу по отношению к дисперсионной среде, является гетерогенной. Процесс дробления одного вещества в другом называется диспергированием.

При неограниченном диспергировании гетерогенной дисперсной системы ее можно перевести в гомогенный молекулярный раствор. Молекулярными или истинными растворами называются такие, в которых размер частиц доведен до размеров молекул или ионов.

В них частицы дисперсной фазы находятся в том же состоянии, что и частицы дисперсионной среды. В истинных растворах нет поверхности раздела между составляющими их компонентами и они агрегативно устойчивы. Примером истинных растворов являются растворы электролитов в воде, растворы ВМС.

Дисперсность (раздробленность) — характеристика размеров частиц в дисперсных системах. Понятие дисперсности простирается на широ-

кую область размеров тел: от больших, чем простые молекулы, до видимых невооруженным глазом, т.е. от 10^{-7} до 10^{-2} см. Мерой раздробленности всякой дисперсной системы может служить либо поперечный размер частиц «а», либо обратная ему величина $D = 1/a$, называемая обычно просто дисперсностью, либо удельная поверхность $S_{уд}$, т.е. межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы.

Многие жидкости и плотные ткани человеческого организма относятся к дисперсным системам. Жидкие среды организма представляют собой водные системы крупных частиц, имеющих размеры 10^{-4} – 10^{-7} см. В роли таких частиц выступают макромолекулы биополимеров (белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды), частички жиров (липиды, холестерин), клетки крови (эритроциты, лейкоциты) и т. д.

Ниже приводятся наибольшие размеры частиц некоторых дисперсных фаз:

	Размер
Эритроциты крови человека	7 мкм
Кишечная палочка	3 мкм
Вирус гриппа	0,1 мкм — 100 нм
Муть в природных водах	10 — 100 нм
Дым (древесный уголь)	30 — 40 нм
Молекула гликогена	10 нм

При дроблении вещества его поверхность резко возрастает (табл. 1), что приводит к изменению свойств дисперсных систем. Дисперсные системы в зависимости от размеров частиц можно разделить на два класса:

I. Грубодисперсные (суспензии, эмульсии, порошки) с частицами размером более 1 мкм (10^{-4} – 10^{-2} см);

II. Высокودисперсные (коллоидные системы или золи) с частицами размером от 1 мкм до 1 нм (10^{-7} – 10^{-4} см).

Таблица 1

Изменение удельной поверхности при дроблении
1 см³ вещества

Длина грани кубика	Число кубиков	Площадь поверхности
1 см	1	6 см ²
$1 \cdot 10^{-3}$ (1 мм)	$1,10^3$	60 см ²
$1 \cdot 10^{-5}$ см	$1,10^5$	$6 \cdot 10^3$ см ²
$1 \cdot 10^{-5}$ (0,1 мкм)	$1,10^{15}$	$6 \cdot 10^5$ (60 м ²)
$1 \cdot 10^{-7}$ (1 нм)	$1,10^{21}$	$6 \cdot 10^7$ (6000 м ²)

Более подробная классификация систем по степени дисперсности приведена в *табл. 2*.

Таблица 2

Классификация систем по степени дисперсности

Наименование систем	Размер и характер частиц	Гетерогенность и устойчивость систем
Микрогетерогенные грубодисперсные системы (эмульсии, суспензии)	$10^{-5} - 10^{-3}$ Грубые частицы	Гетерогенны, неустойчивы
Ультрамикрогетерогенные (коллоидные) системы	$10^{-7} - 10^{-5}$ Коллоидные частицы	Микрогетерогенны, довольно устойчивы (гетерогенность обнаруживается только с помощью ультрамикроскопа)
Молекулярно- и ионно-дисперсные системы (истинные растворы): а) растворы ВМС б) растворы низкомолекулярных веществ	$10^{-7} - 10^{-6}$ см Цепные макромолекулы и макроионы 10^{-6} см Молекулы, ионы	Гомогенны, весьма устойчивы

Указание размеров частиц обычно недостаточно для полной характеристики системы, т.к. при этом не учитываются свойства дисперсной фазы и дисперсионной среды. Поэтому существует также классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Если буквами Г, Ж и Т обозначить соответственно газообразное, жидкое и твердое состояния, то будут возможны различные сочетания агрегатных состояний дисперсионной среды и дисперсной фазы (*табл. 3*, в знаменателе указано состояние дисперсионной среды).

Таблица 3

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

П/п	Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение системы	Примеры дисперсных систем
1	Газ	Газ	Г/Г	Дисперсная система невозможна

2	Жидкость	Газ	Ж/Г	Туманы, облака, аэрозоли жидких лекарств
3	Твёрдое тело	Газ	Т/Г	Дымы, пыль, порошки, аэрозоли твердых лекарств
4	Газ	Жидкость	Г/Ж	Пены, газовые эмульсии
5	Жидкость	Жидкость	Ж/Ж	Эмульсии (молоко, лекарственные эмульсии)
6	Твердое тело	Жидкость	Т/Ж	Коллоидные растворы, суспензии
7	Газ	Твердое тело	Г/Т	Твердые пены, пористые тела, хлеб, пемза, силикогель
8	Жидкость	Твердое тело	Ж/Т	Твердые эмульсии, опал, жемчуг. Гели
9	Твёрдое тело	Твердое тело	Т/Т	Твердые золи, сплавы цветные стекла, минералы

Из табл. 3 видно, что возможны девять комбинаций дисперсной фазы и дисперсионной среды в различных их состояниях. Однако, практически можно реализовать лишь восемь комбинаций, поскольку газы в обычных условиях растворимы друг в друге и образуют гомогенную систему.

Высокодисперсные системы с частицами коллоидных размеров называют **золями** (от немецкого слова *sole* — коллоидный раствор). Системы Ж/Г и Т/Г с газовой дисперсионной средой, независимо от природы газа, называются **аэрозолями**, системы Т/Ж с жидкой дисперсионной средой — **лиоэзолями** (от греческого *лиос* — **жидкость**), которые в зависимости от природы жидкости могут быть **гидрозолями** (в воде), **алкозолями** (в спирте), **бензозолями** (в бензине) и т.п.

Если твердая фаза распределена в жидкой (взвесь твердых частиц в жидкости — Т/Ж), то такие системы называют **суспензиями**. Если и дисперсная фаза и дисперсионная среда — жидкости (взвесь капелек одной жидкости в другой — Ж/Ж), то такие системы называют **эмульсиями**.

Кроме перечисленных, существуют также классификации по структуре (свободно-дисперсные и связно-дисперсные), по межфазному взаимодействию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Последняя классификация пригодна только для систем с жидкой дисперсионной средой. Взаимодействие между веществами дисперсной фазы и дис-

персионной среды за счет межмолекулярных сил на границе раздела фаз протекает всегда, но степень его проявления может быть различной. В зависимости от этого дисперсные системы с сильным межмолекулярным взаимодействием вещества дисперсной фазы со средой называются **лиофильными**, а со слабым — **лиофобными**.

§ 2. КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Русский ученый П.П. Веймарн считает, что любое вещество можно перевести в коллоидное состояние, создавая соответствующие условия. Например, мыло в воде образует коллоидный раствор, а в спирте — истинный, из которого оно может кристаллизироваться; наоборот хлорид натрия в воде дает истинный раствор, а в бензоле — коллоидный. Поэтому правильнее говорить не о коллоидном веществе, а о коллоидном состоянии вещества. В коллоидном состоянии вещество сильно раздроблено и характеризуется определенной дисперсностью. Вещество в этом состоянии диспергировано до очень малых частиц, которые являются не молекулами, а агрегатами, состоящими из множества молекул. Совокупность агрегатов образует отдельную фазу, ограниченную поверхностью раздела от среды, в которой они находятся. Молекулы среды, в которой диспергированы коллоидные частицы, составляют другую фазу. Отсюда следует, что коллоидные растворы являются, в отличие от гомогенных истинных растворов, **гетерогенными**.

Коллоидные растворы по размеру частиц дисперсной фазы занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами, поэтому они могут быть получены либо путем соединения отдельных молекул или ионов растворенного вещества в агрегаты (**конденсационные методы**), либо в результате диспергирования (*рис. 1*) сравнительно больших частиц на более мелкие (**дисперсионные методы**).

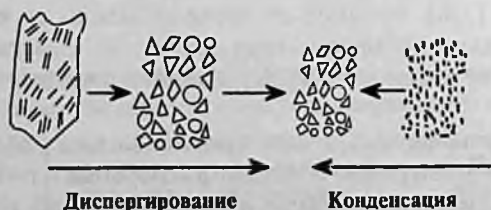


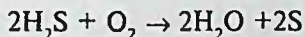
Рис. 1. Получение коллоидных систем методом диспергирования

Конденсационные методы основаны на переходе истинных растворов в коллоидные в результате следующих процессов:

а) изменение физических условий среды, реализуемое при замене растворителя, когда растворитель, в котором вещество растворяется, образуя истинный раствор, заменяется дисперсионной средой, в которой это вещество нерастворимо. Так, если истинный спиртовой раствор серы вылить в воду, образуется коллоидный раствор серы в воде, т.к. сера нерастворима в ней. Другим примером служит образование аэрозолей металлов и их оксидов в дымах металлургических печей. Этот крайне нежелательный процесс происходит при испарении металлов, например свинца, алюминия, цинка. Окисляясь, металл переходит в оксиды, которые обладают малой летучестью и образуют аэрозоли, которые отравляют атмосферу;

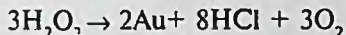
б) получение трудно растворимых веществ с помощью различных химических реакций:

окисления



Золь серы

восстановления



Золотохлоритоводородная кислота

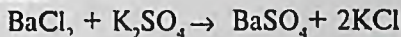
Золь золота

гидролиза



Золь гидроксида железа

обменного разложения



Золь сульфата бария

Сущность метода механического диспергирования заключается в энергичном и продолжительном растирании, размалывании и прочих механических приемах раздробления вещества.

Коллоидные растворы могут быть получены также методом пептизации, который, по сути, является процессом, обратным коагуляции. Пептизацией называется перевод осадка, полученного при коагуляции, опять в коллоидный раствор. Пептизация может происходить в результате промывания осадка, при этом из осадка удаляются коагу-

лирующие ионы, или под действием специальных веществ — **пептизаторов**, которые адсорбируются коллоидными частицами осадка, что ведет к образованию двойных электрических слоев или сольватных оболочек вокруг коллоидных частиц и к преодолению вследствие этого сил сцепления между частицами. Пептизировать осадок удастся не всегда. Очень трудно осуществить пептизацию осадка, полученного коагуляцией золя поливалентными ионами, которые очень прочно удерживаются на поверхности.

Высокоразвитая поверхность раздела между фазой и средой в коллоидных системах создает большой избыток поверхностной энергии. Из термодинамики известно, что системы, обладающие избыточной поверхностной энергией и большой удельной поверхностью, неустойчивы. Объясняется это тем, что такие системы всегда стремятся самопроизвольно уменьшить межфазную поверхность и снизить дисперсность. Поэтому частицы укрупняются, объединяются в агрегаты и оседают. Свойство коллоидных систем увеличивать размеры частиц путем их агрегации Н.П. Песков назвал **агрегативной неустойчивостью**, а дисперсные системы, в которых частицы сохраняют постоянный размер, **агрегативно устойчивыми**. Устойчивость или неустойчивость коллоидной системы определяется соотношением сил сцепления между частицами, в результате действия которых образуются агрегаты, и сил отталкивания, препятствующих коагуляции (процесс слипания агрегатов в еще более крупные под действием межмолекулярных сил).

Для сохранения устойчивости коллоидных систем в них добавляют стабилизаторы — вещества, обуславливающие устойчивость золя. Чаще всего стабилизаторами являются электролиты. Один из ионов электролита адсорбируется на поверхности коллоидных частиц, сообщая им одноименный заряд. Ионы противоположного знака находятся в дисперсионной среде вокруг частиц. Одноименный заряд коллоидных частиц препятствует их агрегированию и придает им устойчивость.

Коллоидные растворы обладают лишь относительной агрегативной устойчивостью, истинные же растворы термодинамически устойчивы. Коллоидные растворы имеют большую вязкость, чем истинные растворы. Коллоидные растворы обладают свойством дифракционного рассеяния света, поэтому коллоидные частички видны в ультрамикроскоп, в то время как истинные растворы оптически прозрачны.

В процессе получения золи обычно содержат нежелательные примеси низкомолекулярных соединений, поэтому производится их очистка различными методами.

Диализ. Очистка золь по методу, предложенному в 1861 г. Т. Грэмом, происходит в диализаторе (рис. 2). Золь заливают в сосуд, в котором дном является пористая мембрана. В качестве мембраны используют пергамент, целлофан, керамические фильтры и другие тонкопористые материалы. Во внешнем сосу-

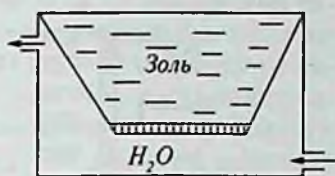


Рис. 2. Диализатор Грэма

де находится чистый растворитель. Направление потока низкомолекулярных примесей показано на рис. 2 стрелками. Степень очистки контролируется сравнением концентрации примесей в золе и во внешней среде (диализате); по мере их выравнивания растворитель обновляется. При многократном обновлении растворителя для поддержания необходимого градиента концентраций можно полностью очистить золь от всех примесей. Но иногда требуется избавиться только от части примесей. В этом случае во внешний сосуд наливают раствор тех веществ, которые нужно сохранить в системе. Например, если плазму крови нужно очистить от мочевины и хлорида натрия, сохранив в ней ионы магния, калия и глюкозу, то во внешний сосуд наливается водный раствор, содержащий указанные компоненты в той же концентрации, что и в плазме. Конструкции современных аппаратов для диализа очень сложны, но принцип действия не отличается от диализатора Грэма.

Недостатком диализа является малая скорость очистки, которая длится обычно несколько суток. Процесс очистки можно ускорить повышением температуры. Если же примесями являются электролиты, то применяют **электродиализ**. На рис. 3 показан **электродиализатор**, состоящий из трех камер, отделенных друг от друга полупроницаемыми мембранами. В боковых камерах установлены электроды. Очищаемый золь заливают в среднюю камеру. Ионы электролита, содержащегося в золе, под действием электрического поля проходят через полупроницаемые мембраны и уносятся потоком воды. Электродиализ используется обычно для опреснения морской, речной и озерной воды, очистки промышленных стоков, вакцин, сывороток и т.п.

Часто диализ используют в сочетании с другим методом очистки зольей — **ультрафильтрацией**, заключающейся в фильтровании зольей под повышенным давлением во внутренней камере через ультрафильтры. Ультрафильтрами являются те же мембраны, что и в диализе, но для того, чтобы они могли выдержать избыточное давление, их наносят на механическую опору (например, наносят коллодий на пористые материалы). При ультрафильтрации коллоидные частицы остаются на

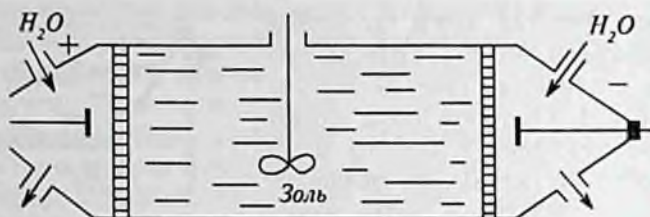


Рис. 3. Электродиализатор

филт্রে (мембране), а филтрат, содержащий электролиты, переходит в растворитель. Для ускорения очистки ультрафилтрация проводится под давлением. Разность давлений получают, создавая разрежение под филтром или оказывая давление на филтрующий раствор. Применение мембраны с определенным размером пор позволяет разделить коллоидные частицы на фракции по размерам и ориентировочно определить эти размеры. Так были найдены размеры некоторых вирусов и бактериофагов.

Примером использования сочетания диализа с ультрафилтрацией является аппарат «искусственная почка» (рис. 4), который может выполнять функции почек на время операции при острой и хронической почечной недостаточности. Оперативным путем аппарат подключают к системе кровообращения больного. Давление создается пульсирующим насосом, называемым «искусственное сердце», и кровь начинает протекать в узком зазоре между двумя мембранами, которые снаружи омываются диализирующим раствором. Мембраны имеют большую рабочую площадь (около 15000 см²), благодаря чему из крови в течение 3–4 часов удаляются «шлаки» — продукты обмена и распада



Рис. 4. Схема аппарата «Искусственная почка»

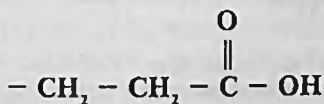
тканей (мочевина, креатинин, ионы калия и др.). Омывающий раствор содержит ионы и малые молекулы, присутствующие в плазме крови в обычных условиях, но не содержит конечных продуктов обмена, удаляемых почками. Диализная мембрана позволяет мелким частицам проникать из области с высокой концентрацией в область с низкой концентрацией. Частицы коллоидальных размеров, например гемоглобин не проникают сквозь мембрану.

У страдающих генетической болезнью, серповидноклеточной анемией, молекулы гемоглобина имеют аномально низкую растворимость, особенно в неокисленном виде. Это приводит к тому, что до 85 % гемоглобина в красных кровяных тельцах кристаллизуется из раствора. В результате происходит серповидная деформация красных кровяных телец (рис. 5).

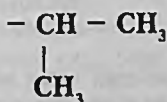


Рис. 5. Электронная микрофотография красных кровяных телец: Слева — нормальная клетка крови (увеличение 10 000 раз), справа — клетки крови больного серповидноклеточной анемией (увеличение 5000 раз)

Деформированные тельца закупоривают капилляры и тем самым выводят из строя жизненно важные органы. Серповидноклеточная анемия передается по наследству, и, если дефектные гены имеются одновременно у отца и матери, очень велика вероятность того, что у ребенка будет гемоглобин только аномального строения. Такие дети, как правило, живут всего несколько лет. Причиной нерастворимости гемоглобина при серповидноклеточной анемии является изменение структуры одной из частей его молекулы:



Нормальная
группировка



Аномальная
группировка

В нормальной молекуле гемоглобина имеется полярная группа, способная взаимодействовать с водой, что и обеспечивает растворимость гемоглобина. Аномальная группировка атомов неполярна (гидрофобна), и при наличии такой группировки происходит агрегация гемоглобина в частицы слишком большие, чтобы они могли оставаться во взвешенном состоянии в биологических жидкостях.

Гель-проникающая хроматография (или молекулярно-ситовая хроматография) — это особый вид распределительной хроматографии, где разделение или очистка основаны на различной способности молекул разного размера проникать в поры неионогенного геля. Она проводится в колонках (рис. 6), заполняемых мелкими частицами высушенного геля, который содержит маленькие поры. Гели — это сшитые полимеры, которые в общем инертны, не связываются и не реагируют с анализируемыми веществами и не имеют заряда. Обычно применяют гели на основе декстрана, агарозы и полиакриламида. Например, использование геля агарозы дает возможность с успехом фракционировать и очищать различные виды РНК и вирусов. Пространство внутри геля заполняется жидкостью, причем эта жидкость занимает большую часть объема геля. В случае, когда жидкостью является вода, этот вид хроматографии называют **гельфильтрацией**. Если исследуемый раствор, содержащий молекулы различной величины, пропускать через такую колонку, то молекулы, размер которых превышает размер пор, будут двигаться только в пространстве между частицами, и поэтому не будут задерживаться гелем. Однако, молекулы с размером меньше размера пор, диффундируют в частицы геля и обратно, причем вероятность этого повышается с уменьшением их размера, т.е. движение молекул по колонке замедляется. Если гель не адсорбирует молекул,



Рис. 6. Разделение двух типов молекул при прохождении через колонку, содержащую частицы пористого геля. Молекулы, размеры которых больше пор, увеличиваются быстрее тех молекул, размеры которых меньше, поскольку последние входят в поры и выходят из них

вероятность проникновения их в поры является основным фактором, определяющим скорость движения через колонку. Следовательно, молекулы элюируются (элюат — выходящая из колонки жидкость) с такой колонки в порядке уменьшения их размера или, если форма их приблизительно одинакова, в порядке уменьшения молекулярной массы.

Гельфилтрация широко применяется для очистки, выделения полимеров, в том числе биополимеров. Белки часто требуется освободить от содержащихся в них примесей нуклеиновых кислот. Гель агарозы задерживает все белки, тогда как нуклеиновые кислоты выходят с холостым объемом. Очистка белков обычно проводится последовательно с учетом таких свойств белка, как растворимость в некоторых растворах, величина заряда молекул, молекулярная масса и др. На стадии, где разделение проводится по размерам молекул, всегда используется гелепроникающая хроматография. Кроме того, ею пользуются при изучении метаболизма РНК, для диагностики некоторых заболеваний человека, когда требуется количественно определить различные фракции белка плазмы, для изучения связывания между белками и небольшими молекулами (определяется константа связывания). При изучении химического равновесия колонка может работать в широких пределах концентраций, pH, ионной силы и температуры элюирующего буфера, так как размер пор в геле от этих факторов не зависит.

Преимущества метода заключаются в том, что очистку можно проводить в любых условиях. Для очень лабильных веществ (например, ферментов) это означает возможность соблюдения условий максимальной стабильности. Отсутствие адсорбции не изменяет очень лабильные вещества в результате очистки. Это очень важно, так как некоторые ферменты при связывании с адсорбирующей поверхностью инактивируются или изменяют свои свойства.

Компенсационный диализ и вивидиализ являются методами, разработанными для исследования биологических жидкостей, являющихся коллоидными системами. Принцип метода **компенсационного диализа** состоит в том, что вместо чистого растворителя в диализаторе используются растворы определяемых низкомолекулярных веществ различной концентрации. Например, диализом против изотонического солевого раствора, содержащего различные концентрации сахара, определяют не связанный с белками, т.е. свободный, сахар в сыворотке крови. В этом растворе концентрация сахара в ходе диализа не изменяется. Этим методом обнаружили в крови наличие глюкозы и мочевины в свободном состоянии.

Методом **вивидиализа** прижизненно определяют в крови низкомолекулярные составные части. Для проведения анализа в концы пере-

резанного кровеносного сосуда вставляют стеклянные канюли, разветвленные части которых соединены между собой трубками из полупроницаемого материала, и всю систему помещают в сосуд, заполняемый физиологическим раствором соли или водой. Таким путем было найдено, что в крови помимо свободной глюкозы имеются свободные аминокислоты.

§ 3. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Коллоидные системы по своим молекулярно-кинетическим свойствам (броуновскому движению, диффузии, осмотическому давлению, седиментации) отличаются от растворов низкомолекулярных веществ, главным образом, лишь благодаря более значительным размерам своих частиц. Как и молекулы истинного раствора, коллоидные частицы золь находятся в непрерывном беспорядочном движении. Непрерывное самопроизвольное движение коллоидных частиц, взвешенных в жидкости или газе, называется **броуновским движением** по имени английского ботаника Роберта Броуна, который в 1827 г. впервые наблюдал такое движение, исследуя водную суспензию цветочной пыльцы.

Непрерывное движение препятствует оседанию частиц и способствует устойчивости коллоидных систем. Интенсивность движения значительно уменьшается с увеличением размера частиц. Броуновское движение можно наблюдать при работе с ультрамикроскопом. Если сосредоточить внимание на одной какой-либо частице и проследить ее путь в определенный промежуток времени, фиксируя положение частицы, например через каждые 30 с, то получится картина, показанная на *рис. 5, 6* для гуммигутовой суспензии по наблюдениям Ж. Перрена (1909 г.).

Теорию броуновского движения разработали А. Эйнштейн и М. Смолуховский в 1906 г., основываясь на молекулярно-кинетических закономерностях. Экспериментально было показано, что броуновское движение не зависит от природы вещества, а определяется размером частиц, температурой и вязкостью среды. Чем меньше частицы и вязкость и выше температура, тем энергичнее движутся частицы. Причем это движение не затухает со временем. Экспериментальные данные подтвердили, что броуновское движение коллоидных частиц вызывается беспорядочными ударами молекул окружающей среды, находящихся в состоянии оживленного теплового движения и отражает характер и законы теплового движения невидимых молекул. Изучение броуновского движения подтвердило реальность существования молекул.

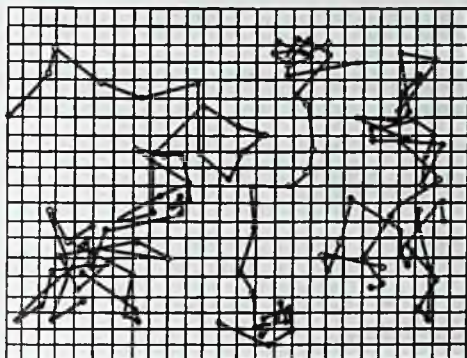


Рис. 7. Броуновское движение коллоидных частиц.

Точками показано движение частиц через определенные промежутки времени. Линии, соединяющие точки, показывают приблизительный характер зигзагообразного поступательного движения коллоидных частиц в растворе

У большинства грубых дисперсий размеры частицы слишком велики и действие всех ударов взаимно уравнивается и никаких перемещений частицы наблюдать нельзя.

Броуновское движение является причиной диффузии частиц в коллоидных системах. **Диффузия** — самопроизвольно протекающий процесс выравнивания концентраций в любых дисперсных системах, частицы которых находятся в беспорядочном тепловом движении. Скорость диффузии обратно пропорциональна размеру диффундирующих частиц и вязкости дисперсионной среды.

Она также зависит от температуры и увеличивается с повышением температуры. Эта зависимость была предложена А. Эйнштейном в 1906 году:

$$D = \frac{RT}{N_A \cdot 6\pi\eta r},$$

где D — скорость диффузии; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; N_A — постоянная Авогадро; r — радиус диффундирующих молекул или частиц, представленных в

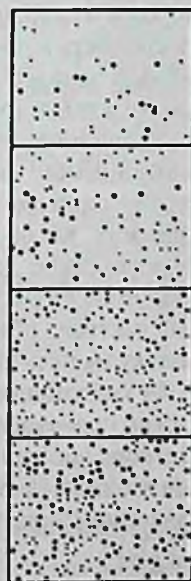


Рис. 8. Схематическое изображение данных Перрена по распределению частиц гуммигута на различной глубине

виде шариков; η — вязкость растворителя, дисперсионной среды или газа.

В коллоидных системах частицы обладают значительно большими размерами и большей массой, чем молекулы растворенного вещества в истинном растворе, поэтому скорость теплового движения коллоидных частиц будет во много раз меньше скорости движения молекул. Следовательно, чем крупнее частицы и чем соответственно меньше скорость их движения, тем меньше и скорость их диффузии. С помощью формулы А. Эйнштейна, зная скорость диффузии, можно определить размеры диффундирующих частиц и молекулярную массу вещества дисперсной фазы.

Для коллоидных растворов, как и для истинных, характерно осмотическое давление. Если коллоидный раствор и чистая жидкость разделены мембраной, непроницаемой для коллоидных частиц и проницаемой для молекул жидкости, то наличие мембраны ограничивает свободное передвижение коллоидных частиц по направлению чистой жидкости. Появляющееся различие в концентрации раствора по обе стороны мембраны путем свободной диффузии не выравнивается. Неспособность к прохождению через полупроницаемые мембраны, являющаяся одним из характерных отличий коллоидных систем от растворов низкомолекулярных веществ, используется в методах диализа и ультрафильтрации для очистки и концентрирования растворов. Для выравнивания содержания растворителя в обеих фазах и получения равновесной системы, необходимо приложить к раствору избыточное давление, которое и называется осмотическим давлением раствора. Осмотическое давление зависит от числа частиц в единице объема коллоидного раствора и не зависит от их природы. Так как коллоидные частицы обладают большими размерами и большей массой, чем молекулы истинных растворов, то при одной и той же массовой доле (в %) коллоидного и истинного растворов в единице объема коллоида частиц содержится намного меньше, чем в единице объема истинного раствора (молярная концентрация), поэтому и осмотическое давление коллоидных растворов должно быть очень небольшим (осмотическое давление 1% раствора сахара — $6,8 \cdot 10^4$ Па, а 1% раствора золя As_2S_3 — 3,5 Па).

В связи с тем, что коллоидные растворы нельзя получить в больших концентрациях, их осмотическое давление очень незначительно, что затрудняет наблюдения в обычных условиях. Малые значения осмотического давления коллоидных растворов, обусловленные относительно малой их концентрацией, приводят к ничтожно малым изменениям всех других свойств: понижение давления пара, понижение

температуры замерзания, повышение температуры кипения по сравнению с чистым растворителем.

Ограничение диффузионной способности коллоидных частиц возникает не только при наличии мембраны, но и при соединении коллоидных частиц между собой, например, в виде геля, поэтому осмотические явления имеют место также в гелях, ионообменных адсорбентах и в других системах.

Понятие об агрегативной и молекулярно-кинетической устойчивости коллоидных систем ввел Н.П. Песков.

Агрегативная устойчивость объясняется, с одной стороны, наличием у коллоидных частиц одноименных зарядов, что мешает им соединяться в более крупные агрегаты. С другой стороны агрегативную устойчивость коллоидных систем можно объяснить тем, что вокруг коллоидных частиц могут образовываться тесно связанные с ними сольватные оболочки из молекул растворителя.

Переход коллоидов в истинный раствор вызывается увеличением дисперсности, в то время как противоположный процесс идет за счет слипания коллоидных частиц, ведущего к увеличению их размера. Это явление называется **коагуляцией** (от лат. coagulatio — створаживание). Внешне коагуляция часто сопровождается появлением мути, изменением окраски коллоидных растворов и, наконец, образованием осадка. Явление выпадения дисперсной фазы в осадок называется **седиментацией** (оседанием).

На коллоидные частицы, распределенные в дисперсионной среде, действуют в противоположных направлениях две силы. Под действием силы тяжести все коллоидные частицы, независимо от их природы стремятся осесть на дно — седиментировать (от лат. sedimentum — осадок).

Скорость оседания частиц определяется по уравнению:

$$V = \frac{218 \cdot r^2 (\rho_1 - \rho_2)}{\eta},$$

где V — скорость оседания частиц, см/с; r — радиус частиц; ρ_1 — плотность диспергированного вещества; ρ_2 — плотность растворителя; η — вязкость среды; $218 \approx 2/9 g$ (g — ускорение силы тяжести).

Силы диффузии, наоборот, стремятся распределить частицы равномерно по всему объему системы. Чем меньше частицы, тем сильнее оказывает влияние диффузия или броуновское движение. В результате в системе устанавливается определенное равновесие — распределение частиц по высоте — **седиментационное равновесие**.

Способность дисперсных систем сохранять определенное распределение частиц в объеме раствора называется **седиментационной, или кинетической устойчивостью**. Грубодисперсные системы кинетически неустойчивы, статистическое равновесие между действием сил тяготения и броуновского движения таково, что основная масса частиц оседает. Молекулярные системы (газы, растворы) обладают очень высокой кинетической устойчивостью, так как частицы их довольно легки и диффузия преобладает над силами тяжести и происходит выравнивание концентраций во всем объеме системы. Кинетическая устойчивость коллоидных систем зависит от размеров их частиц: чем меньше размер частиц, тем более кинетически устойчив коллоидный раствор.

Впервые идея замены силы земного тяготения более значительной центробежной силой для того, чтобы вызвать заметное оседание частиц в системах с высокой кинетической устойчивостью, была предложена А.В. Думанским в 1913 г. Для принудительного оседания коллоидных частиц он применил центрифугу. Затем Т. Сведберг в 1923 г. разработал специальные высокоскоростные центрифуги с большим числом оборотов — ультрацентрифуги. Если седиментационный анализ проводится с помощью ультрацентрифуги, то обычно применяют термин «ультрацентрифугирование».

С помощью ультрацентрифуги, также, как и избирательной гелефильтрации, осуществляется разделение ВМС, содержащих макромолекулы данного вещества разной длины, на отдельные фракции, доказана однородность молекул большинства природных белков. Кроме того, этот метод позволил изучить свойства ферментов, гормонов, вирусов, установить молекулярную степень дисперсности частиц в растворах ВМС, а также исследовать растворы низкомолекулярных веществ.

§ 4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

При прохождении через дисперсную систему свет отражается, поглощается или рассеивается частицами. Рассеяние света наблюдается в том случае, когда длина волны видимого света больше диаметра частицы дисперсной фазы. Отражение света частицами наблюдается, если размеры частиц превышают длину волны, т.е. в грубодисперсных системах. Коллоидные частицы по размеру меньше или соизмеримы с длинами волн видимого света, поэтому световые лучи от них не отражаются и они не видны в оптическом микроскопе. Для коллоидных частиц наблюдается только светорассеяние. Это можно проследить на следующем опыте. Если на прозрачный коллоидный раствор в сосуде (рис. 7) направить пучок световых лучей и наблюдать его сбоку на

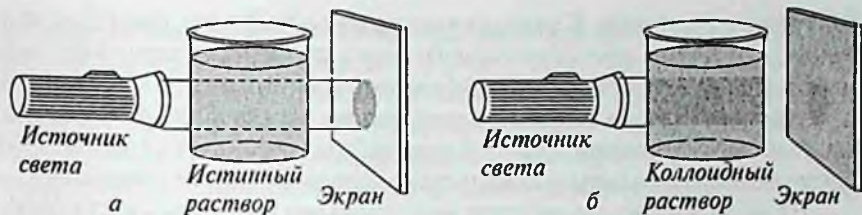


Рис. 9. Прохождение света через истинный раствор и коллоид.

Пучок света проходит через раствор, не рассеиваясь (а); коллоидные частицы рассеивают проходящий через раствор пучок света, в результате он становится видимым (б); диффузный пучок света не даст на экране четкого изображения

темном фоне, то можно увидеть в жидкости светлый конус. Это так называемый **эффект или конус Тиндаля**. Рассеяние света мелкими частицами впервые описал М.В. Ломоносов, затем в 1857 г. исследовал М. Фарадей. Д. Тиндаль в 1869 г., изучая природу туманов, обнаружил светящийся в жидкости конус, названный его именем. Эффект Тиндаля теоретически был описан английским физиком Д. Рэлеем. Он установил, что интенсивность светорассеяния зависит не только от размеров коллоидных частиц и длины световой волны, но и от объема частиц растворенного вещества. Если допустить, что раствор достаточно разбавлен, что коллоидные частицы шарообразны, не поглощают свет, не электропроводны, то интенсивность светорассеяния по Рэлею будет иметь следующий вид:

$$I = I_0 \cdot K \frac{n \cdot V^2}{\lambda^4},$$

где I — интенсивность света, рассеянного единицей объема золя; I_0 — интенсивность падающего света; K — константа для данного золя, зависящая от разности показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды; n — число частиц в единице объема; V — объем одной частицы дисперсной фазы; λ — длина волны падающего света.

Уравнение Рэлея справедливо для непроводящих частиц. Так как интенсивность светорассеяния пропорциональна квадрату объема частиц, то для растворов с частицами очень незначительного объема или равного объему частиц растворителя, светорассеяние практически не наблюдается. Обратная пропорциональность рэлеевского рассеяния четвертой степени длины волны падающего света показывает, что рассеяние коротких волн (УФ часть спектра) происходит более интенсивно. Отсюда следует, что при освещении зольей белым проходящим светом, они приобретают красноватый, а при боковом освещении —

голубоватый оттенок. С этим связан красноватый цвет при восходе и заходе Солнца за счет прошедшего через атмосферу света. Красный цвет выбран в качестве сигнала опасности именно потому, что он виден в туманную погоду на большие расстояния, чем любой другой вследствие малого рассеяния. Голубой цвет неба и синий цвет морской воды также объясняется светорассеянием коллоидных аэро- и гидрозолей.

На явлении рассеяния света коллоидными частицами были основаны важные методы изучения коллоидных систем: ультрамикроскопия и нефелометрия.

Ультрамикроскопия. Отражение света поверхностью частиц возможно при условии, если их размеры превышают длину волны, т.е. в грубодисперсных системах. Коллоидные же частицы, имеющие размеры 10^{-7} – 10^{-5} см, соизмеримы с длинами волн видимого света ($3,9 \cdot 10^{-5}$ – $7,6 \cdot 10^{-5}$ см). В связи с этим свет не отражается от них, и они не видны в обычные оптические микроскопы, так как световые волны огибают коллоидные частицы и не дают тени, а рассеянная часть света очень незначительна и в условиях проходящего света не заметна. Если же использовать сильное боковое освещение, то каждая коллоидная частица становится источником рассеянного света и на темном фоне наблюдается в виде светящейся точки. Прибор, при помощи которого можно увидеть эффект рассеяния света отдельными коллоидными частицами, называется **ультрамикроскопом**. Ультрамикроскоп сконструирован в 1903 г. Г. Зидентопфом и Р. Зигмонди. Принцип работы ультрамикроскопа сводится к наблюдению в нем конуса Тиндала. Свет от осветителя не попадает в объектив микроскопа, а также в глаз наблюдателя, поэтому фон поля зрения ультрамикроскопа темный и в нем заметен слабый свет, рассеиваемый коллоидными частицами. Видны светящиеся точки, яркость которых зависит от интенсивности падающего света, поэтому применяются более яркие источники света.

Ультрамикроскопия позволяет изучать кинетические свойства коллоидных растворов (например, броуновское движение), определять число частиц в единице объема. Зная общую массу диспергированного вещества и, определив число частиц в единице объема, можно вычислить массу одной частицы, а затем определить ее размер и объем. Найденное значение размера частиц отвечает среднему размеру.

§ 5. КЛАССИФИКАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

По интенсивности межфазных взаимодействий дисперсные системы разделяются на **лиофильные** (от греческого *lio* – растворяю, *philia* – люблю) и **лиофобные** (*phobia* – страх, нелюбовь). В лиофильных системах

происходит интенсивное взаимодействие между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой. В случае, когда дисперсионной средой является вода, система называется гидрофильной (растворы мыл, некоторых белков и т.д.). В настоящее время доказано, что лиофильные системы — это истинные растворы высокомолекулярных соединений, поэтому вместо термина «лиофильные» системы употребляют термин «растворы ВМС».

Растворы ВМС (белки, полисахариды, каучук, полиамиды) являются гомогенными, термодинамически равновесными системами. Их основной структурной единицей является сильно сольватированная (гидратированная) макромолекула высокомолекулярного соединения. Сольватация является одним из факторов устойчивости их растворов. Взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой приводит к сильному понижению поверхностного натяжения, при этом твердое тело обнаруживает склонность к самопроизвольному диспергированию на частицы коллоидных размеров ($10^{-6} - 10^{-5}$ см).

Работа образования новых поверхностей раздела фаз совершается за счет кинетической энергии теплового движения, т.е. компенсируется ростом энтропии, обусловленным равномерным распределением частиц в объеме дисперсионной среды и включением их в броуновское движение. Для того чтобы образованная система была термодинамически устойчивой, диспергирование не должно продолжаться до молекулярных размеров.

В **лиофобных системах** почти полностью отсутствует взаимодействие между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой. В случае, когда дисперсионной средой является вода, система называется гидрофобной (эмульсии масел в воде, многие неметаллы в коллоидном состоянии и др.).

Лиофобные системы самопроизвольно не диспергируются, хотя для них всегда характерна та или иная степень межфазного взаимодействия (лиофилизация). Лиофобные системы термодинамически неустойчивы и характеризуются высокими значениями поверхностного натяжения на межфазной границе. Хотя лиофобные системы термодинамически неустойчивы ($\Delta > 0$), многие из них оказываются кинетически устойчивыми, и заметно не изменяются в течение длительного времени.

Для повышения устойчивости лиофобных систем в них добавляют **стабилизаторы**, которые, адсорбируясь на поверхности частиц, изменяют их взаимодействие с дисперсионной средой. Стабилизаторами являются неорганические электролиты и органические ПАВ.

§ 6. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И ЕГО СТРОЕНИЕ

При соприкосновении двух фаз между ними сразу же самопроизвольно начинается обмен заряженными частицами. Сильные электролиты в водных растворах практически нацело диссоциированы на ионы, и, как правило, на твердом адсорбенте из раствора адсорбируются в основном ионы одного вида. Кроме того, поверхностные молекулы вещества твердой фазы в растворе могут диссоциировать. При движении жидкой и твердой фаз плоскость скольжения их лежит на некотором расстоянии от твердой фазы (рис. 10, 11). Слой жидкой фазы толщиной в 2—3 молекулы при движении фаз остается на твердой фазе, достаточно прочно с ней связан и сообщает поверхности свой знак заряда. Величина и знак заряда поверхности зависят от природы твердых частиц адсорбента и от природы жидкости, с которой он соприкасается. На поверхности коллоидной частицы золя образуется адсорбционный слой, который состоит из **потенциалопределяющих ионов** со знаком, противоположным знаку твердой фазы. Под действием электростатических сил притяжения эквивалентное количество противоположно заряженных ионов, находящихся в жидкой фазе — **противоионов**, стремится расположиться ближе к ионам, адсорбированным на поверхности частиц. Противоионы распределяются в адсорбционном слое в плоскости, параллельной поверхности твердой фазы. Образовавшиеся два слоя ионов (один — на поверхности, другой — в растворе) Г. Гельмгольц назвал **двойным электрическим слоем** (рис. 12, I). В целом эта система ионов нейтральная.

Затем в работах Гуи (1910 г.) было показано, что противоионы образуют около твердой поверхности коллоидной частицы **диффузный слой** с постепенно убывающей концентрацией ионов (рис. 12, II). По Штерну (1924 г.) одна часть ионов находится на молекулярном расстоянии от поверхности, а другая часть образует диффузный слой (рис. 12, III). Следовательно, структура двойного слоя зависит от плотности расположения зарядов на поверхности коллоидных частиц.

Ученые А.Н. Фрумкин, Б.В. Дерягин и др. считают, что неподвижный адсорбционный слой содержит только часть противоионов, которая не может целиком компенсировать заряд твердой поверхности и не все заряды нейтрализуются и возникает некоторый потенциал, который составляет часть от общего потенциала поверхности коллоидной частицы.

Между твердой фазой и жидкостью возникает **термодинамический потенциал ϕ** , который уменьшается по мере удаления от поверхности твердой фазы (см. рис. 11), причем в адсорбционном слое падение пря-

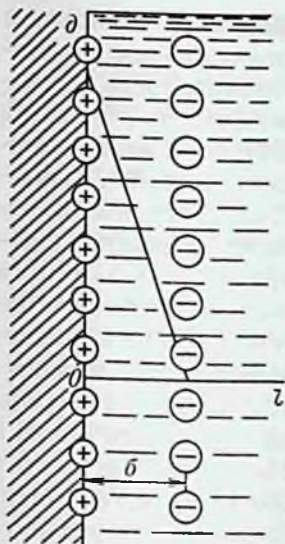


Рис. 10. Строение двойного электрического слоя по Квинке-Гельмгольцу

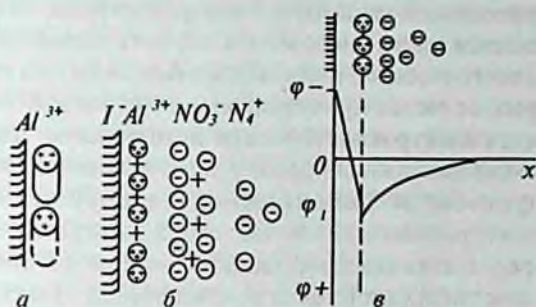


Рис. 11. Сверхэквивалентная адсорбция:
 а — схема адсорбционного взаимодействия многозарядных катионов с отрицательно заряженной твердой поверхностью;
 б — строение электрического слоя после перезарядки твердой поверхности;
 в — изменение φ — потенциала в присутствии многозарядных ионов противоположного знака;
 x — расстояние от твердой поверхности

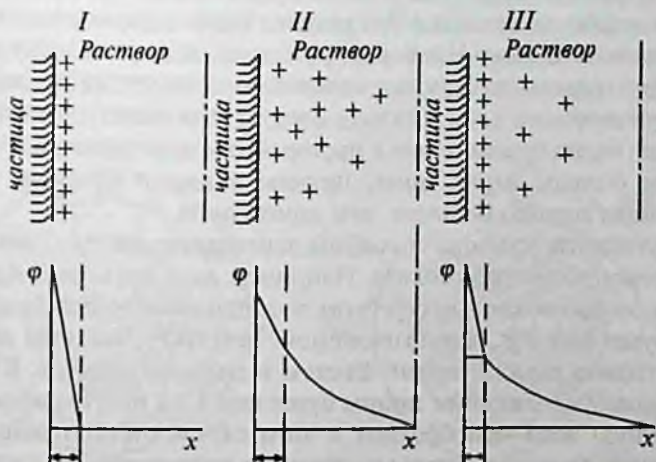


Рис. 12. Строение двойного электрического слоя:
 I — по Гельмгольцу; II — по Гуи-Чемпелю; III — по Штерну;
 x — расстояние от твердой поверхности

мо пропорционально его толщине, а в диффузном слое — потенциал падает по кривой. При движении частицы дисперсной фазы в электрическом поле вместе с адсорбционным слоем противоионов перемещается часть жидкости. Скорость перемещения фаз при наложении электрического поля создает потенциал на границе скольжения, который является причиной всех электрокинетических явлений и называется **электрокинетическим потенциалом**, или ξ -потенциалом (дзета-потенциалом). Он равен разности потенциалов между подвижной (диффузной) и неподвижной (адсорбционной) частью двойного электрического слоя. Величина электрокинетического потенциала определяется плотностью противоионов в диффузном слое, т.е. толщиной диффузного слоя противоионов. Электрокинетический потенциал является лишь частью термодинамического потенциала и всегда меньше его. Различные факторы влияют на электрокинетический и термодинамический потенциалы по-разному. Например, если ввести в систему индифферентный электролит, то термодинамический потенциал почти не изменится. Если же повысить концентрацию вводимого электролита, то из-за того, что для компенсаций потенциалопределяющих ионов необходимо эквивалентное количество ионов противоположного знака, толщина диффузного слоя будет уменьшаться, т.е. сжиматься. Это происходит в связи с тем, что часть ионов из диффузного слоя переходит в адсорбционный слой. Чем меньше толщина диффузного слоя, тем больше противоионов этого слоя перейдет в адсорбционный слой и тем меньше будет значение электрокинетического потенциала. Наоборот, разбавление золя способствует увеличению толщины диффузного слоя за счет перехода противоионов из адсорбционного слоя. Отсюда следует, что электрокинетический потенциал очень чувствителен к посторонним электролитам и тем сильнее, чем больше заряд иона, причем влияние природы иона на ξ -потенциал гораздо большее, чем заряда иона.

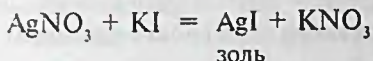
Коллоидные частицы способны перезаряжаться при введении неиндифферентного электролита. Например, если взять золь AgI , стабилизированный азотнокислым серебром, то потенциалопределяющим ионом в золе будет ион Ag^+ , а противоионом — ион NO_3^- . Частицы золя будут положительно заряженными. Введем в систему избыток KI . Теперь потенциалопределяющим ионом будет ион I^- , а противоионом — ион K^+ . Частицы золя приобретают в этом случае отрицательный заряд. Находящийся в растворенном состоянии в дисперсионной среде AgNO_3 , вступит в реакцию с введенным KI , и в системе дополнительно появится некоторое количество отрицательно заряженной дисперсной фазы. Таким образом, происходит перезарядка коллоидных частиц.

§ 7. СТРОЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ

Коллоидные частицы в лиофобных золях обладают значительно большими размерами по сравнению с размерами частиц в истинных растворах и представляют собой сложные образования, практически нерастворимые в дисперсионной среде. Такие коллоидные частицы сорбируют на своей поверхности определенное количество частиц дисперсионной среды и называются **мицеллами**. В лиофобных золях обычно говорят о мицелле (дисперсная фаза золя) и **интермицеллярной жидкости** (дисперсионная среда этого же золя). Мицелла имеет сложное строение и состоит из внутренней и внешней сфер. Внутренняя сфера является нейтральной и называется ядром., внешняя сфера является ионогенной и состоит, в свою очередь, из двух слоев.

На *рис. 13* показана схема строения золя AgI , получаемого при некотором избытке KI и AgNO_3 .

Рассмотрим образование золя AgI , который получается при взаимодействии очень разбавленных растворов AgNO_3 и KI :



Устойчивый золь AgI может быть получен только при избытке одного из исходных веществ и при проведении реакции с очень разбавленными растворами. Только в этом случае осадок не выпадает и образуется коллоидный раствор AgI . Йодид калия KI способствует стабилизации коллоидных частиц AgI , т.е. является **стабилизатором** частиц AgI , препятствует сближению частиц и тем самым обуславливает устойчивость золя.

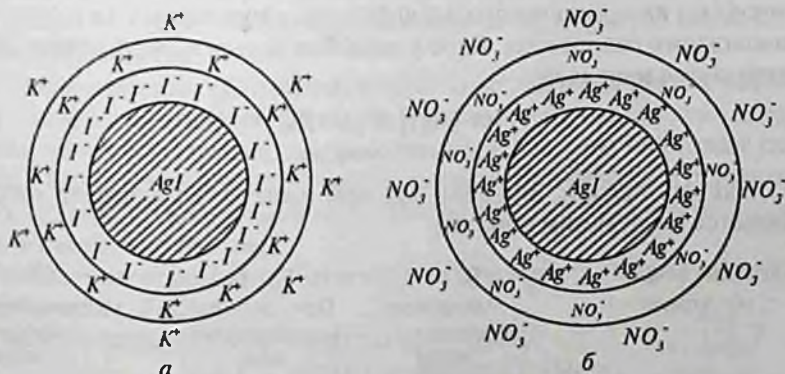
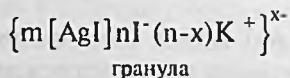
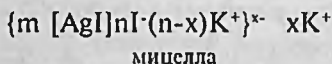


Рис. 13. Схема строения коллоидной мицеллы золя AgI :
 а — получаемого при избытке KI ; б — получаемого при избытке AgNO_3

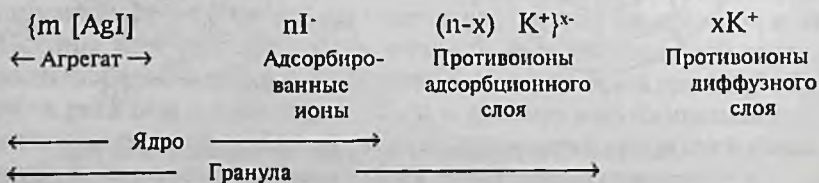
Основную массу мицеллы составляет вещество агрегата коллоидной частицы кристаллической или аморфной структуры, нерастворимое в дисперсионной среде. Агрегат мицеллы построен из нейтральных молекул или атомов. В данном случае агрегатом являются кристаллики AgI , состоящие из большого числа молекул: $m[\text{AgI}]$. Эти мельчайшие агрегаты являются зародышами более крупных коллоидных частиц, и так как агрегат является носителем свободной поверхностной энергии, то на его поверхности начинают адсорбироваться из раствора те частицы, которые входят в кристаллическую решетку AgI (правило Панета-Фаянса). В данном случае при избытке KI адсорбироваться будут ионы I^- , которые достраивают кристаллическую решетку ядра, образуют адсорбционный слой и ядра заряжаются отрицательно: $[\text{AgI}] \text{ nI}^-$, что препятствует их соединению и укрупнению. Эти ионы являются потенциалопределяющими. Противоположными по знаку потенциалопределяющим ионам в растворе являются противоионы — катионы K^+ , электростатически притягивающиеся потенциалопределяющими ионами адсорбционного слоя. Количество этих противоионов будет $(n - x)\text{K}^+$. Ядро с адсорбционным слоем называется коллоидной частицей (или просто частицей) или гранулой:



Оставшаяся часть противоионов располагается дальше от ядра и образует диффузный слой, который является подвижным и способен перемещаться относительно адсорбционного слоя. Толщина диффузного слоя может изменяться с изменением концентрации и зарядов ионов, имеющих противоположный знак по отношению к ядру. Противоионы адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии подвижного равновесия. Ядро с адсорбционным и диффузными слоями называется мицеллой:



Таким образом, для золя AgI при избытке KI формула мицеллы пишется следующим образом:



6. Укажите 3 случая использования значений молярной электропроводности:

- 1) для расчета степени диссоциации электролита;
- 2) для расчета константы диссоциации электролита;
- 3) для экспрессной электродиагностики;
- 4) для расчета потенциала;
- 5) для расчета электродвижущей силы;
- 6) в медстатистике.

7. Какие 5 величин дают возможность рассчитывать степень диссоциации в электрохимии:

- 1) сопротивление;
- 2) удельная электропроводимость;
- 3) молярная электропроводимость;
- 4) подвижность ионов;
- 5) постоянная сосуда K ;
- 6) напряжение;
- 7) сила тока;
- 8) частота света;
- 9) заряд ионов;
- 10) величина электроотрицательности ионов.

8. Укажите 4 фактора, от которых зависит степень диссоциации электролита:

- 1) природа электролита;
- 2) природа растворителя;
- 3) температура;
- 4) концентрация раствора;
- 5) природа металла;
- 6) природа неметалла;
- 7) давление;
- 8) объем раствора.

9. Укажите 3 ответа с указанием степени диссоциации и силы электролита:

- 1) у слабых электролитов степень диссоциации меньше 3%;
- 2) у средних электролитов степень диссоциации от 3 до 30%;
- 3) у сильных электролитов степень диссоциации больше 30%;
- 4) у слабых электролитов степень диссоциации меньше единицы;
- 5) у средних электролитов степень диссоциации равна единице;
- 6) у сильных электролитов степень диссоциации больше единицы.

10. Укажите какие 4 величины необходимы для расчета константы диссоциации в электрохимии:

- 1) концентрация электролита;
- 2) молярная электропроводимость при данной концентрации раствора;
- 3) подвижность катионов;
- 4) подвижность анионов;
- 5) объем электролита;
- 6) температура;
- 7) заряд катиона;
- 8) заряд аниона.

11. Укажите 4 фактора, от которых зависит скорость движения ионов в растворах электролитов:

- 1) природа ионов;
- 5) давление;
- 2) природа растворителя;
- 6) объем раствора;
- 3) температура;
- 7) заряд иона;
- 4) концентрация растворенного вещества;
- 8) объем растворителя.

12. Назовите 3 условия скорости движения ионов, т.е. абсолютной скорости ионов:

- 1) при разности потенциалов 1 В;
- 2) при длине 1 м;
- 3) выраженная в метрах в секунду;
- 4) при разности потенциалов 10 В;
- 5) при длине 1 м; б) выраженная в метрах на единицу длины.

13. Укажите 3 ответа с правильным отражением закона Кольрауша:

- 1) $\lambda_{\infty} = \lambda_a + \lambda_k$;
- 2) молярная электропроводимость при бесконечном разведении равна сумме подвижностей катионов и анионов;
- 3) закон справедлив для слабых электролитов;
- 4) $\lambda_a + \lambda_k = \infty$;
- 5) удельная электропроводимость равна сумме подвижностей катионов и анионов;
- 6) закон справедлив для растворов сильных электролитов.

14. Укажите 3 преимущества кондуктометрического титрования:

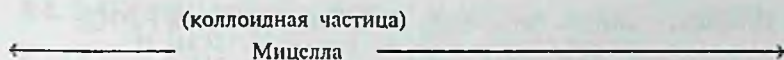
- 1) позволяет проводить определения в окрашенных и мутных растворах;
- 2) позволяет вести определения в биологических жидкостях;
- 3) позволяет вести определения в присутствии окислителей и восстановителей;
- 4) позволяет точно определять концентрацию вещества;
- 5) простота; б) дешевизна.

15. Укажите 5 правильных пунктов, отражающих этапы процесса кондуктометрического титрования:

- 1) измеряется сопротивление проводника после каждой порции рабочего раствора;
- 2) рассчитывается удельная электропроводность;
- 3) строится зависимость удельного сопротивления от объема прилитого рабочего раствора;
- 4) определяется точка эквивалентности по месту изгиба кривой;
- 5) производится расчет нормальности раствора;
- 6) измеряется разность потенциалов в растворе;
- 7) определяется ЭДС;
- 8) рассчитывается объем рабочего раствора;
- 9) фиксируется точка эквивалентности по изменению цвета индикатора;
- 10) рассчитывается молярная доля раствора.

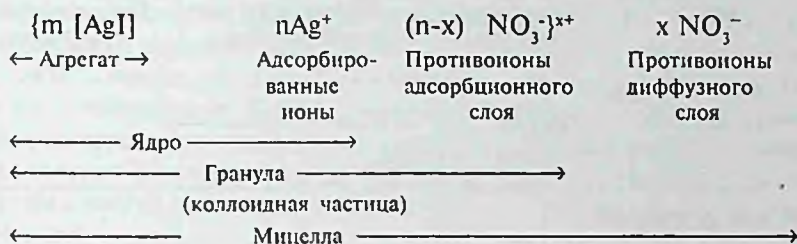
16. Выберите 4 ответа, отражающие изменения кривой кондуктометрического титрования сильной кислоты сильным основанием:

- 1) кривая должна иметь четкий излом;
- 2) до точки эквивалентности (т.э.) уменьшается число подвижных ионов H^+ — кривая падает до минимума;
- 3) в т.э. присутствуют ионы соли и воды — каппа имеет минимальное значение;
- 4) за т.э. за счет появления подвижных ионов OH^- — кривая резко поднимается вверх;



Здесь m — число молекул йодида серебра в ядре; n — число адсорбированных ионов; $(n - x)$ — число противоионов адсорбционного слоя; x — число противоионов диффузного слоя. Значения m , n и x могут меняться в широких пределах в зависимости от условий приготовления, т.е. мицелла не имеет определенного состава.

Для золя AgI при избытке AgNO_3 благодаря адсорбции ионов Ag^+ на поверхности ядра, коллоидная частица заряжается положительно, и формула мицеллы запишется следующим образом:



В этом случае для мицеллы золя AgI стабилизатором является AgNO_3 .

Возможен случай, когда концентрации AgNO_3 и KI равны, тогда формула мицеллы золя AgI имеет вид:

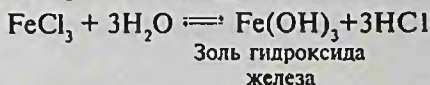


Золь будет находиться в **изоэлектрическом состоянии**, при котором ξ -потенциал равен 0. В данном случае противоионы диффузного слоя полностью перешли в адсорбционный слой, и гранула оказывается лишенной заряда.

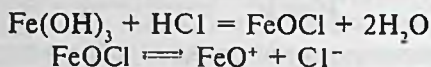
Это способствует сближению коллоидных частиц до таких расстояний, при которых силы межмолекулярного сцепления становятся больше электростатического отталкивания, и частицы начинают слипаться в более крупные агрегаты, т.е. система становится агрегативно неустойчивой, но коагуляция наступает не в изоэлектрическом состоянии, а несколько раньше.

Рассмотрим образование золя гидроксида железа (III), полученного гидролизом FeCl_3 .

Реакция гидролиза протекает по уравнению:

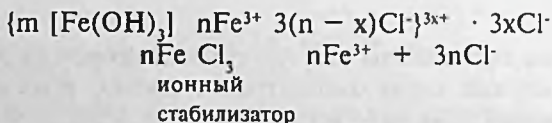
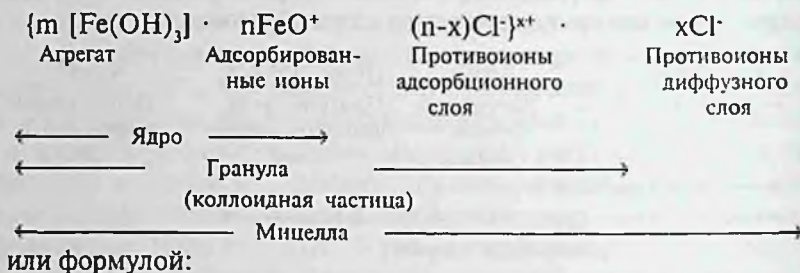


Ионным стабилизатором для этого золя является FeOCl :

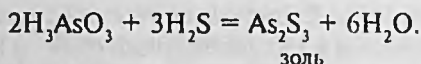


Агрегат мицеллы будет состоять из большого числа молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$, потенциалоопределяющим ионом будет FeO^+ , так как ион Cl^- не входит в состав агрегата.

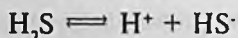
Тогда формула мицеллы золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ запишется следующим образом:



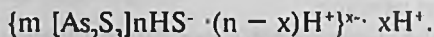
Аналогичным образом можно написать формулу мицеллы золя сульфида мышьяка As_2S_3 , который получают действием H_2S на раствор мышьяковистой кислоты:



Стабилизатором является H_2S :



Для получения As_2S_3 необходим избыток H_2S , и гранула сульфида мышьяка заряжена всегда отрицательно.



Таким образом, мицелла — электрически нейтральная коллоидная частица, способная к самостоятельному существованию. От нее зависят все основные свойства коллоидной системы.

§ 8. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕГО В МЕДИЦИНЕ

Рассмотренные выше примеры строения мицелл помогают наглядно представить движение коллоидных частиц при пропускании постоянного тока через коллоидный раствор. При этом к электродам движутся не мицеллы, которые электронейтральны, а только гранулы. К электрокинетическим явлениям обычно относят электрические явления, связанные с перемещением раствора относительно заряженной поверхности твердой фазы. При движении жидкости относительно твердой поверхности на границе между адсорбционным и диффузным слоями возникает **электрокинетический потенциал (или ξ -потенциал)**, определяющий скорость перемещения фаз и имеющий большое значение при характеристике коллоидных систем, в частности их устойчивости. К электрокинетическим явлениям относятся **электроосмос, электроосмотическое давление, электрофорез, потенциал течения и потенциал седиментации**. Причиной всех этих явлений оказывается потенциал, соответствующий диффузной части двойного слоя.

Электрокинетические явления в частности **электрофорез** и **электроосмос** были открыты в 1808 г. профессором Московского университета Ф.Ф. Рейсом. При электрофорезе коллоидные частицы дисперсной фазы под действием постоянного электрического тока двигаются к противоположно заряженному электроду. Таким образом, **электрофорез — движение коллоидных частиц в электрическом поле**. Электрофорез можно изучать на простом приборе (рис. 14). Через коллоидный раствор в U-образной трубке пропускается постоянный электрический ток, и гранулы начинают перемещаться к противоположно заряженному электроду, а противоионы — к другому электроду. Перемещаясь в электрическом поле, гранула увлекает за собой адсорбционный слой жидкости с содержащимися в нем противоионами, которые нейтрализуют часть заряда поверхности. Избыток заряда, мерой которого является ξ -потенциал, влияет на скорость и направление движения частицы в электрическом поле. Чем больше толщина двойного электрического слоя, тем больше электрофоретическая скорость частиц и ξ -потенциал. Наблюдая за движением частиц с помощью ультрамикроскопа, можно экспериментально найти скорость частиц при электрофорезе U по формуле Г. Гельмгольца-М. Смолуховского:

$$U = \frac{\varepsilon \cdot H \cdot \xi}{4\pi \cdot \eta}, \quad (1)$$

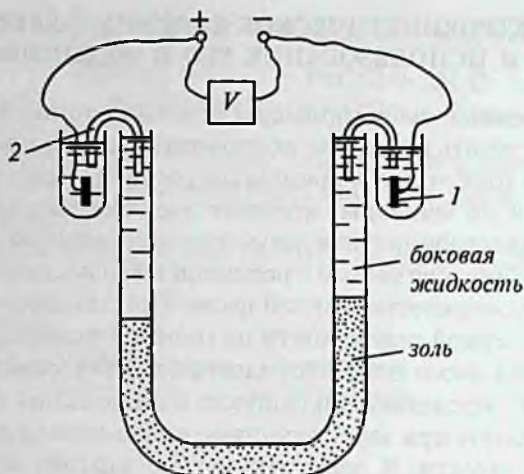


Рис.14. Схема устройства для изучения электрофореза.
1 – электрод, 2 – солевой мостик

где ϵ – диэлектрическая проницаемость; η – вязкость среды; H – градиент потенциала, $H = E/\ell$ (E – величина внешней ЭДС; ℓ – расстояние между электродами).

Скорость электрофоретического переноса обычно относят к единице приложенного потенциала, поэтому обе части уравнения делим на H :

$$U_0 = \frac{U}{H} = \frac{\epsilon \cdot \xi}{4\pi \cdot \eta} \quad (2)$$

Величина U_0 обычно служит для сравнения способности к электрофорезу различных коллоидных систем и называется **электрофоретической подвижностью**. Далее из уравнения (2) можно найти ξ -потенциал:

$$\xi = \frac{4\pi \cdot \eta \Gamma \cdot U}{\epsilon \cdot H} \quad (3)$$

Большинство биологических полимеров содержат заряженные группы, поэтому они способны двигаться в электрическом поле. Скорость перемещения макромолекул в электрическом поле является их полезной характеристикой. Это свойство можно использовать для определения молекулярной массы белков, для различия макромолекул на основе их общего заряда или формы, для определения изменений в аминокислотном составе при замене заряженной аминокислоты на не-

заряженную и наоборот, а также для количественного разделения на фракции таких сложных систем, как белки и другие высокомолекулярные электролиты. Широкое применение электрофорез находит в биохимии: он служит для идентификации отдельных белков в смесях и носит название **иммуноэлектрофореза** — новый высокочувствительный метод. Известно, что каждый белок имеет свою уникальную структуру и это определяет специфичность его антигенного состава. Наиболее точным способом выявления антигенов является их способность взаимодействовать с антителами, т.е. веществами белковой природы, которые образуются в организме в ответ на введение антигена. После взаимодействия антитела со «своим» антигеном образуется видимый на глаз преципитат, состоящий из комплексов антиген — антитело. Иммуноэлектрофорез проводится в два этапа. На первом этапе выполняется электрофорез смеси белков, например, сыворотки крови, мочи, молока и др. В результате на электрофореграмме белки распределяются по группам в зависимости от их заряда. На втором этапе электрофореграмма обрабатывается смесью антител, направленных против отдельных белков изучаемого материала. В результате образуются зоны преципитации комплексов антитело — антиген. Их число характеризует количество белков, составляющих исходный материал (рис. 15).

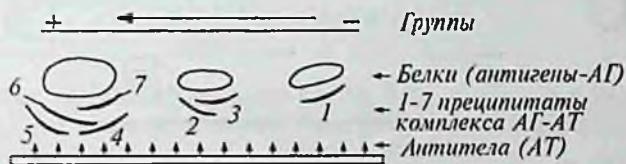


Рис. 15. Принцип иммуноэлектрофореза

Иммуноэлектрофорез используют для целей диагностики, в судебной медицине для анализа трупного материала и в научно-исследовательской работе. Он служит основным методом идентификации белков, содержащихся в сложных смесях и незаменим при контроле за качеством очистки белковых препаратов.

Явление, обратное электрофорезу (возникновение разности потенциалов на электродах, расположенных на разной высоте в сосуде, где происходит оседание дисперсных частиц), назвали **потенциалом оседания (или седиментации)**. Его обнаружил Дорн в 1880 г. На рис. 16 показана схема устройства для изучения потенциала оседания, который трудно поддастся количественному изучению, так как возникающая разность потенциалов очень мала.

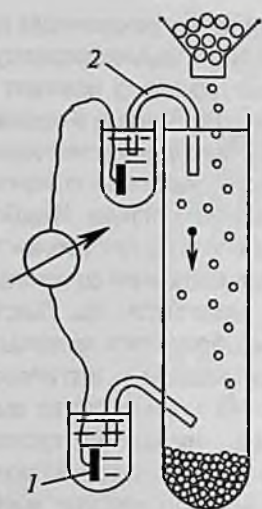


Рис. 16. Схема устройства для изучения потенциала оседания.
1 — электрод;
2 — солевой мостик

Явление переноса жидкости под действием внешнего электрического поля, наблюдаемое в капиллярно-пористых телах и одиночных капиллярах, называется электроосмосом. В этом случае двойной электрический слой образуется на внутренней поверхности капилляров пористого тела в результате избирательной адсорбции одного из ионов электролита, присутствующего в жидкости, заполняющей капилляр. На рис. 17 изображен двойной электрический слой, образовавшийся в капилляре. Условно принято, что потенциалопределяющие ионы заряжены отрицательно, а противоионы — положительно.

При приложении на капилляр электрического поля (рис. 18) слой противоионов (диффузная часть двойного слоя) в капилляре будет перемещаться к катоду, увлекая за собой вследствие силы трения и молекулярного сцепления всю массу жидкости, которая заполняет капилляры. При этом возникает ξ — потен-

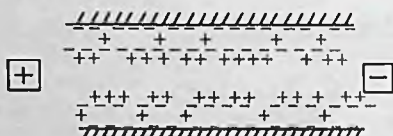


Рис. 17. Схема движения жидкости и противоионов при электроосмосе

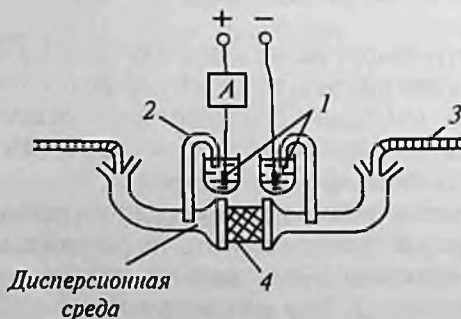


Рис. 18. Схема устройства для изучения электроосмоса.
1 — электрод; 2 — солевой мостик; 3 — капиллярная трубка;
4 — пористая диафрагма.

иал, определяемый как разность потенциалов между подвижной (диффузной) и неподвижной частями двойного электрического слоя.

Явление, обратное электроосмосу, — возникновение разности потенциалов между концами одиночного капилляра при протекании через него раствора под давлением — называется потенциалом течения (протекания) (рис. 19). Это явление впервые обнаружил Г. Квинке в 1859 г. Изучение потенциала протекания представляет интерес для понимания некоторых процессов в биологических системах, так как причиной возникновения биопотенциалов может служить перемещение ионов с жидкостью в организме.

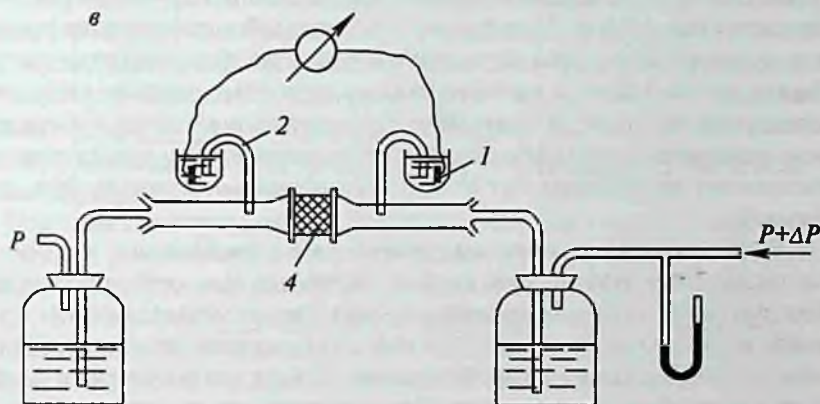


Рис. 19. Схема устройства для изучения потенциала протекания.

1 — электрод; 2 — солевой мостик; 3 — капиллярная трубка;
4 — пористая диафрагма

§ 9. УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Понятие о седиментационной (кинетической) и агрегативной устойчивости коллоидных систем ввел в 1922 г. Н.П. Песков. Способность дисперсных систем удерживаться во взвешенном состоянии под влиянием броуновского движения характеризует **кинетическую устойчивость**. **Агрегативная устойчивость** — это способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и в той или иной мере сохранять определенную степень дисперсности.

Коллоидные системы в отличие от истинных растворов обладают сильно развитой поверхностью и поэтому имеют большой избыток поверхностной энергии. Согласно II закону термодинамики это приводит к малой устойчивости коллоидных систем. По принципу мини-

мума свободной энергии коллоидные системы стремятся самопроизвольно уменьшить запас свободной поверхностной энергии и перейти в устойчивое состояние. Во всяком коллоидном растворе коллоидные частицы заряжены. Пока заряд сохраняется, между частицами действуют силы взаимного отталкивания, что препятствует их слипанию. При относительно больших расстояниях между частицами в коллоидном растворе преобладает отталкивание, а при малых — притяжение. Когда силы межмолекулярного притяжения будут превосходить силы отталкивания, а это происходит при расстояниях между частицами 10^{-8} – 10^{-7} см, частицы коллоидного раствора начинают слипаться, укрупняться и образовывать крупные агрегаты, т.е. нарушается агрегативная устойчивость. Нарушение агрегативной устойчивости приводит к появлению таких крупных частиц-агрегатов, которые уже не смогут распределяться по всему объему, при этом система потеряет и кинетическую устойчивость. Явление укрупнения частиц в коллоидных растворах в результате действия молекулярных сил сцепления называется коагуляцией (от латинского *coagulation* — свертывание, сгущение).

Если столкновение частиц приводит к их соединению, т.е., когда частицы полностью лишены стабилизирующих факторов, происходит быстрая коагуляция. Медленная коагуляция отличается от быстрой уменьшением числа столкновений вследствие наличия остаточных энергетических барьеров между частицами. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита схематически показана на *рис.20*.

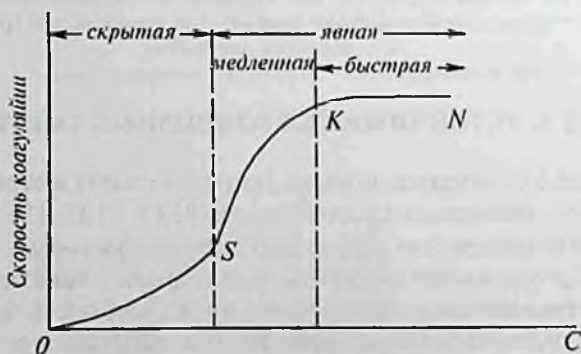


Рис. 20. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита

Укрупнение частиц приводит к выпадению коллоидных частиц в осадок под действием силы тяжести, т.е. к седиментации (от латинского *sedimentum* — осадок). Но не всегда коагуляция завершается седимен-

тацией. Начавшийся рост частиц можно приостановить и этим избежать процесса седиментации.

Факторами кинетической устойчивости кроме броуновского движения является дисперсность, вязкость дисперсионной среды, разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды. Наибольшее влияние на скорость осаждения коллоидных частиц оказывает степень дисперсности вещества: чем меньше размер частиц, тем выше устойчивость системы. Кинетически устойчивыми являются системы, в которых скорость осаждения взвешенных частиц под действием силы тяжести очень мала и ею можно пренебречь. Агрегативная устойчивость определяется наличием у коллоидных частиц одноименных зарядов, что мешает им объединяться, а также тем, что вокруг коллоидных частиц могут образовываться сольватные оболочки из молекул растворителя. Обладая упругими свойствами, сольватные оболочки оказывают как бы **расклинивающее действие**, препятствуя слипанию частиц, т.е. сольватные прослойки между сближенными твердыми поверхностями действуют механически.

Факторы агрегативной устойчивости отличаются от факторов кинетической устойчивости. Так, повышение температуры препятствует осаждению частиц и способствует сохранению агрегативной устойчивости, в то время как понижение температуры вызывает агрегирование их и понижение кинетической устойчивости. Увеличение интенсивности броуновского движения, с одной стороны препятствует осаждению частиц, а с другой — происходит их слипание именно при столкновении в броуновском движении.

Коагуляция может быть **явной и скрытой** (см. рис. 20). При больших концентрациях электролитов, когда диспергированные частицы соединяются между собой в агрегаты, увеличиваясь в размере и массе, и седиментируют, то говорят о **явной коагуляции**, при этом коллоидная система зачастую разделяется на две фазы: осадок и жидкую среду.

При малых концентрациях электролитов происходит только начальная стадия коагуляции (слипание частиц незначительно), которая протекает незаметно для невооруженного глаза, и агрегирование частиц в системе можно обнаружить только с помощью приборов, фиксирующих изменение цвета раствора, изменение электрокинетического потенциала. Если разделения системы на две фазы не наблюдается, то говорят о **скрытой коагуляции**.

Коагуляция может быть вызвана действием на коллоидную систему таких различных по своей природе факторов; как длительный диализ, добавление растворов электролитов, добавление растворов неэлектролитов, механическое воздействие (размешивание или встряхи-

вание), сильное охлаждение или нагревание, пропускание электрического тока, действие лучистой энергии. Иногда коагуляция наступает в результате «старения» или химических изменений, происходящих в золе.

Большой вклад в теорию коагуляции и устойчивости коллоидных систем внесли Б.В. Дерягин и Л.Д. Ландау, которые в 1937 г. объяснили явление коагуляции. Затем в 1948 г. голландские ученые Овербек и Феервей дополнили их представления о теории коагуляции, которая по начальным буквам фамилий авторов называется теорией ДЛФО. Согласно этой теории взаимодействие между коллоидными частицами обуславливается суммированием молекулярных сил притяжения между всеми молекулами на поверхности и объеме контактирующих коллоидных частиц, т.е. общая энергия взаимодействия коллоидных частиц равна

$$U = U_d + U_s,$$

где U_d — потенциальная энергия дисперсного взаимодействия; U_s — потенциальная энергия электростатического отталкивания.

Так как устойчивость коллоидных растворов определяется их электрическим зарядом, то при коагулировании используют различные приемы снятия их зарядов. Для этого чаще всего используют действие электролитов на коллоидные растворы, так как почти все электролиты способны коагулировать их. Коагуляция зольей происходит только при добавлении определенных количеств электролита. То наименьшее количество электролита, которое вызывает начало явной коагуляции, называется порогом коагуляции золя. Порог коагуляции выражается в долях миллимолей электролита на литр золя (ммоль/л). Коагулирующая способность (КС) различных электролитов (ионов) неодинакова и определяется как величина, обратная порогу коагуляции (ПК):

$$КС = \frac{1}{ПК}.$$

Коагулирующей частью электролита является тот ион, который несет заряд противоположный по знаку заряду коллоидной частицы. Например, для коагуляции гидрозоль $Fe(OH)_3$, частицы которого несут положительный заряд, коагулирующим ионом является анион, для гидрозоль As_2S_3 — катион.

Величина заряда коагулирующего иона обуславливает порог коагуляции данного коллоида. Коагулирующее действие иона тем больше, чем выше его заряд (валентность). Это правило Шульце-Гарди. При этом величина порога коагуляции будет тем меньше, чем выше заряд коагулирующего иона. В табл. 4 даны значения порогов коагу-

ляции для зольей As_2S_3 с концентрацией 1,85 г/л и $Fe(OH)_3$ с концентрацией 0,823 г/л. Видно, что пороги коагуляции электролитов с одинаковой валентностью коагулирующих ионов различаются очень мало. Например, $NaCl$ и KCl ; $MgCl_2$, $CaCl_2$ и $BaCl_2$. Как было сказано выше, коагулирующая способность иона обратно пропорциональна величине порога коагуляции.

Таблица 4

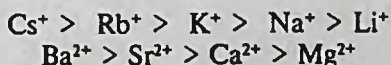
Коагуляция зольей As_2S_3 и $Fe(OH)_3$ электролитами

Отрицательно заряженный золь As_2S_3			Положительно заряженный золь $Fe(OH)_3$		
Электролит	Коагулирующий ион (анион)	Порог коагуляции, моль/л	Электролит	Коагулирующий ион (анион)	Порог коагуляции, моль/л
$NaCl$	Na^+	51	KCl	Cl^-	9,0
KCl	K^+	49,5	KBr	Br^-	12,5
$MgCl_2$	Mg^{2+}	0,72	KI	I^-	10,0
$CaCl_2$	Ca^{2+}	0,65	KNO_3	NO_3^-	12
$BaCl_2$	Ba^{2+}	0,69	K_2SO_4	SO_4^{2-}	0,205
$FeCl_3$	Al^{3+}	0,092	$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{2-}$	0,195

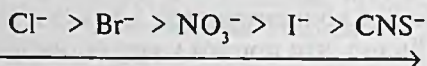
Если принять коагулирующее действие однозарядного катиона (например K^+) за единицу и считать, что коагулирующая способность иона обратно пропорциональна величине порога коагуляции, то происходит значительный рост коагулирующей способности ионов с повышением их зарядности:

$$M^{3+} - I, \quad M^{2+} - 25, \quad M^+ - 350.$$

Коагулирующая способность ионов одинаковой валентности возрастает с увеличением радиуса иона. Ионы органических соединений обладают более высокой коагулирующей способностью. Главной причиной различной коагулирующей способности отдельных ионов, видимо, является их различная степень сольватации. Для отрицательных зольей коагулирующая способность катионов, связанных с одним и тем же анионом, неодинакова и их можно расположить в следующие ряды, называемые лиотропными:



Для положительных зольей анионы располагаются в следующий ряд:



Уменьшение коагулирующей способности

Однако при коагуляции зольей электролитами имеется ряд специфических особенностей, которые зависят от природы золя и электролита, так как между ионами, содержащимися в дисперсионной среде, и коагулирующим электролитом может происходить химическое взаимодействие, а также идти гидролиз вследствие изменения рН.

При добавлении к золю электролита-коагулятора порциями через большие промежутки времени коагуляция может совсем не происходить, при этом общее количество добавленного электролита может превышать величину адсорбционной способности, которую он проявляет при введении в золь всего количества за один раз.

Например, для коагуляции 20 мл золя As_2S_3 необходимо прибавить 32 капли нормального раствора BaCl_2 , если же добавлять BaCl_2 порциями, например, по 2 капли или по 4 капли, то коагуляция золя As_2S_3 наступает в первом случае при добавлении 65 капель раствора, а во втором случае — 56 капель. Золь ведет себя как живой организм, который может постепенно привыкать к никотину, мышьяку и др. ядам, вводимым в малых дозах, поэтому это явление называется **привыканием**.

Видимо, оно связано с тем, что в результате реакции между золем и электролитом образуются пептизаторы, для чего требуется время, поэтому электролит-коагулятор прибавляется к золю небольшими порциями через достаточно большие интервалы времени. Например, при быстром добавлении соответствующего количества коагулятора HCl к золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ происходит коагуляция, при медленном прибавлении кислоты коагуляция не происходит, так как образуется пептизатор FeCl_3 .

Коагуляция играет важную роль во многих технологических, биологических, атмосферных и геологических процессах. Так, при нагревании биополимеров (белков, нуклейновых кислот) и при некоторых других воздействиях на них, например, изменении рН, наблюдается их коагуляция. Явления коагуляции во многих биологических дисперсных системах (например, крови, лимфе) важны в связи с вопросами их агрегативной устойчивости. Очистка природных и сточных вод от высокодисперсных механических примесей, борьба с загрязнением воздушного пространства аэрозолями, получение сливочного масла и других пищевых продуктов — характерные примеры использования коагуляции.

§ 10. ПЕПТИЗАЦИЯ. КОЛЛОИДНАЯ ЗАЩИТА

Выше уже указывалось, что **пептизация** — это процесс перехода осадка, образовавшегося во время коагуляции, во взвешенное (коллоидное) состояние под влиянием внешних факторов, т.е. пептизация является процессом, как бы обратным коагуляции. Если при коагуляции частицы золя укрупняются и выпадают в осадок, то при пептизации частицы осадка переходят в раствор, образуя золь. Термин пептизация дан из-за чисто внешнего сходства этого процесса с диспергированием белка и переводом его в раствор в результате расщепления на пептоны с помощью пепсина (фермент желудочного сока). Например, скоагулированный золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ можно пептизировать добавкой небольшого количества водного раствора FeCl_3 или HCl . При этом в системе появляются потенциалопределяющие ионы FeO^+ , адсорбирующиеся частицами осадка и повышающие их электрический заряд, что приводит к образованию двойного электрического слоя или сольватной оболочки вокруг коллоидных частиц. Частицы осадка приобретают одноименный заряд, начинают отталкиваться друг от друга и переходят в раствор, образуя золь. Под влиянием теплового движения ставшие свободными частицы распределяются равномерно в объеме жидкости.

Пептизация возможна в тех случаях, когда структура частиц коагулята не изменяется, и частицы не срашиваются друг с другом. Пептизация может происходить в результате промывания осадка или под действием специальных веществ — **пептизаторов**. В природных процессах самым распространенным пептизатором является ион Na^+ . Пептизация более вероятна в свежесажденных системах и зависит от лиофильности осажденного золя (лиофильный (греч.) — любящий растворение). Чем выше лиофильность, тем более возможна пептизация. С течением времени в коагулированном осадке могут протекать процессы взаимодействия частиц, приводящие к уменьшению дисперсности и поверхностной энергии. В этом случае пептизация не происходит, и коагуляция имеет необратимый характер. Процесс пептизации совершается самопроизвольно без затраты энергии на увеличение поверхности раздела фаз, и механизм ее в основном сводится к повышению ξ -потенциала дисперсных частиц. Легко пептизируются аморфные и рыхлые осадки: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 и др. Следовательно, всякое вещество можно диспергировать, но не всякое пептизировать. Поэтому не следует путать химическое диспергирование методом пептизации с процессом пептизации. Пептизация протекает с определенной скоростью. Она, как правило, возрастает с повышением темпера-

туры. Для ускорения пептизации большое значение имеет перемешивание, а также встряхивание системы, так как при перемешивании происходит более быстрое проникновение пептизатора внутрь агрегатов, благодаря чему ускоряется отрыв частиц друг от друга и переход их в раствор. Количество пептизированного вещества зависит от количества взятого осадка и от количества примененного пептизатора. При постоянном количестве пептизатора с возрастанием количества взятого для пептизации осадка, количество осадка, перешедшего в раствор, сначала увеличивается, а затем постепенно уменьшается. Эта закономерность, установленная В. Оствальдом и А. Буагом, получила название **правила осадка**. Процесс полного растворения коагулята с образованием истинного раствора называется диссолюцией. При диссолюционной пептизации граница дробления частиц выходит из области коллоидов и достигает молекулярной и ионной степени дисперсности.

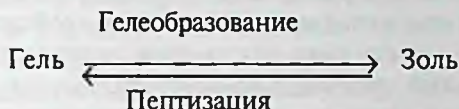
Процесс коллоидного растворения резко отличается от процесса обычного растворения, в котором после достижения насыщения количество растворенного вещества перестает зависеть от количества вещества, взятого для растворения. Кроме того, истинное растворение протекает без третьего компонента, а коллоидное растворение протекает с участием пептизатора.

Пептизация широко применяется для получения коллоидных растворов, для увеличения прочности искусственно получаемых коллоидных систем, играет большую роль в процессах почвообразования. Моющее действие мыла также тесно связано с пептизацией. Коллоидный ион мыла (пептизатор) хорошо адсорбируется частичками грязи, сообщает им заряд и вызывает их пептизацию, т.е. способствует отрыву частичек грязи от поверхности и переходу их в состояние золя. Грязь в виде золя легко удаляется с моющей поверхности.

Различают свободно-дисперсные и связанодисперсные системы. **Свободнодисперсными** называются коллоидные системы, в которых частицы находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга и практически не взаимодействуют между собой. Эти системы по свойствам очень похожи на обычные жидкости, их вязкость почти не отличается от вязкости дисперсионной среды. **Связанодисперсными** называются коллоидные системы, в которых частицы связаны друг с другом межмолекулярными силами и поэтому не способны почти к взаимному перемещению. В таких системах частицы дисперсной фазы образуют пространственную сетку или структуру, которая может быть двух типов: коагуляционная и конденсационно-кристаллизационная.

При переходе коллоидного раствора из свободнодисперсного в связанодисперсное состояние происходит **гелеобразование**, и образующая-

ся коллоидная система называется гелем. Гель также может быть переведен в золь при прибавлении к нему пептизатора:



С течением времени взаимодействие между частицами геля усиливается. Это приводит к уплотнению структуры, гель уменьшается в объеме, и выделяется дисперсионная среда. Это явление называется **синергизмом**. В организме человека отделение тромба от стенки сосуда определяется для каждого тромба свойственной ему способностью сжатия или уплотнения. А это не что иное, как синерезис.

Устойчивость коллоидного раствора по отношению к электролитам можно увеличить, добавляя небольшое количество раствора высокомолекулярного вещества, например, лиофильного золя — желатины, к лиофобному, например, As_2S_3 (рис. 21). Такого рода стабилизация коллоидов называется **коллоидной защитой**. Механизм защитного действия можно объяснить тем, что вокруг коллоидных частиц образуются адсорбционные оболочки из высокомолекулярного вещества. Макромолекулы полимера, адсорбируясь на поверхности мицеллы, образуют прочную оболочку, препятствующую слипанию коллоидных частиц, и придают им свои свойства. Обычно для коллоидной защиты необходимо такое количество лиофильного коллоида, которое достаточно для покрытия поверхности лиофобных частиц, дальнейшее добавление его не влияет на устойчивость системы. Различные лиофильные коллоиды в зависимости от их индивидуальных свойств оказывают разное защитное действие. Сила защитного действия может зависеть от величины частицы гидрофильного и гидрофобного зольей и ее заряда, от их количественного соотношения в единице объема раствора, от взаимного расположения частиц, степени дисперсности коллоида, присутствия примесей, pH среды и т.д. Если частицы лиофильного и лиофобного коллоидов заряжены одноименно, то наблюдается наибольшая защитная способность. Например, желатин заряжен положительно в кислой среде при $pH = 4,7$ и отрицательно в щелочной. Поэтому при адсорбции его на поверхности отрицательно заряженной частицы As_2S_3 , общий заряд дисперсной фазы в коллоидном растворе в первом случае



Рис. 21. Схема защитного действия желатина

препятствующую слипанию коллоидных частиц, и придают им свои свойства. Обычно для коллоидной защиты необходимо такое количество лиофильного коллоида, которое достаточно для покрытия поверхности лиофобных частиц, дальнейшее добавление его не влияет на устойчивость системы. Различные лиофильные коллоиды в зависимости от их индивидуальных свойств оказывают разное защитное действие. Сила защитного действия может зависеть от величины частицы гидрофильного и гидрофобного зольей и ее заряда, от их количественного соотношения в единице объема раствора, от взаимного расположения частиц, степени дисперсности коллоида, присутствия примесей, pH среды и т.д. Если частицы лиофильного и лиофобного коллоидов заряжены одноименно, то наблюдается наибольшая защитная способность. Например, желатин заряжен положительно в кислой среде при $pH = 4,7$ и отрицательно в щелочной. Поэтому при адсорбции его на поверхности отрицательно заряженной частицы As_2S_3 , общий заряд дисперсной фазы в коллоидном растворе в первом случае

будет понижаться, а во втором случае — повышаться. В последнем случае стабильность золя возрастает и при этом требуется меньшее количество защитного коллоида желатина, чем в первом. Это защитное действие относится к специфическим свойствам различных белков и может служить даже для их отождествления. В результате коллоидной защиты сравнительно неустойчивые коллоидные растворы, например, золи металлов, становятся нечувствительными к электролитам, нагреванию, замораживанию и высушиванию. Использование коллоидной защиты имеет практическое значение при изготовлении ряда препаратов для медицинских целей. Применяемые в терапии стойкие коллоидные растворы серебра содержат защитные коллоиды. Коллоидная защита важна для ряда физиологических процессов в организме человека и животных. Способность крови удерживать в растворенном состоянии большое количество кислорода и CO_2 объясняется защитным действием белков. Белки обволакивают микропузырьки этих газов и предохраняют их от слияния. Белки крови также являются защитой для жира, холестерина и ряда других гидрофобных веществ. Понижение защитной роли белков и других стабилизирующих веществ в крови приводит к образованию мочевых и желчных камней в почках, печени, протоках пищеварительных желез и т.п.

Для характеристики различных защитных коллоидов Р. Зигмонди предложил использовать меру защитного действия. В качестве меры им предложено так называемое **золотое число**, так как коллоидное золото очень чувствительно к добавкам электролитов и в высокодисперсном состоянии имеет красный цвет. Прибавление электролита вызывает осаждение щелочного золя золота, и первоначально красный золь приобретает синий (фиолетовый) цвет. Это происходит в результате укрупнения мелких частиц, которые рассеивают свет с большой длиной волны. Однако, если предварительно добавить немного желатина, то такое же количество электролита не вызовет осаждения. **Золотым числом** называется то количество защитного коллоида в миллиграммах, которое достаточно, чтобы воспрепятствовать действию 1 мл 10 % раствора NaCl , добавленного к 100 мл ярко красного золя золота. Разные защитные коллоиды обладают различным защитным действием и характеризуются различным золотым числом: желатин — 0,005, казеин — 0,01, гемоглобин — 0,05, яичный альбумин — 0,06, сывороточный альбумин — 0,15, крахмал — 25 мг. Чем меньше золотое число, тем больше защитное действие коллоида. Крахмал характеризуется наименьшим, а желатин — наибольшим защитным действием. Белки плазмы имеют различные золотые числа. Наименьшее золотое число у альбумина, наибольшее — у зуглобулина. Для измерения

защитного действия иногда пользуются **рубиновым числом**, когда вместо коллоидного золота, которое трудно приготавливать, употребляется коллоидный раствор красителя конгорубина. С уменьшением степени дисперсности под влиянием электролитов он также изменяет свой красный цвет на синий.

Измерение золотого числа спинномозговой жидкости или белка плазмы используется для диагностических целей при некоторых заболеваниях. Золотое число повышается, например, у больных сифилисом. Токсины бактерий нейтрализуются с помощью окислительных процессов. Токсическое действие подавляется кислородом воздуха и некоторыми оксидазами, а катализаторы ускоряют окислительные процессы. В качестве катализаторов могут выступать золи серебра, золота и меди. Некоторую роль может играть коагулирующее действие золей этих металлов на клеточные коллоиды. Для стабилизации инъецируемых золей металлов обычно применяют защитный коллоид, но при этом полезные свойства золей металлов снижаются, и защищенные коллоиды реагируют совсем иначе, чем незащищенные. Они трудно адсорбируются. Поэтому лучше использовать нестабилизированные золи металлов, для чего их надо готовить непосредственно перед внутривенным введением. Защитное действие представляет интерес для фармацевтической промышленности при получении устойчивых концентрированных золей серебра (колларгол), ртути, золота и их радиоактивных изотопов.

§ 11. АЭРОЗОЛИ И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Аэрозоли — это дисперсные системы типа Ж/Г или Т/Г, в которых дисперсионной средой является газ (воздух), а дисперсной фазой — твердые частицы или капельки жидкости. Размеры частиц аэрозолей лежат в пределах от 10^{-4} до 10^{-2} см от 10^{-7} до 10^{-3} см. Аэрозоли широко распространены в природе и имеют большое значение. Существуют естественные аэрозоли, возникающие в природных условиях (например, облака и туманы, пыльца растений в воздухе) и промышленные, возникающие в результате производственной деятельности человека (например, дымы и отходящие газы различных производств, отходы после взрывных работ, сжигания топлива).

Аэрозоли весьма распространены в природе и технике, поэтому практическое значение аэрозолей чрезвычайно велико. Природными аэрозолями являются облака, туманы, дымы и др. Общеизвестно значение облаков и туманов в формировании климата. С другой стороны, образование облаков и туманов является помехой для авиации и других видов транспорта. Аэрозоли в виде дыма и пыли являются посто-

янными отходами практически каждого производства (доменные печи, коксовые батареи, теплоцентрали, заводы, производящие черные и цветные металлы, цемент и др.) и загрязняют воздух в городах и промышленных центрах. Тысячи тонн ценных руд и различных химических веществ выносятся дымами в атмосферу. Огромное количество дыма и пыли уносятся технологическими и вентиляционными газами. Высокодисперсная пыль некоторых веществ (угольная, мучная и сахарная пыль) не только загрязняет воздух, но и при большой концентрации может привести к взрыву. Большую опасность представляют радиоактивные аэрозоли, возникающие при взрыве атомных бомб.

В кулинарном производстве примером аэрозоля может служить кухонный дым, так называемый чад. Очистка воздуха является важной задачей технической экологии, призванной на основе оценки степени вреда, приносимого природе индустриализацией производства, разрабатывать и совершенствовать инженерно-технические средства защиты окружающей среды, всемерно развивать основы создания замкнутых и безотходных технологических циклов и производств. На современном этапе развития любое техническое решение должно приниматься не только с учетом технологических и экономических требований, но и в обязательном порядке должны учитывать экологические аспекты. Технологические процессы должны совершенствоваться с целью сокращения выбросов вредных веществ в окружающую среду и улучшению очистки отходящих газов от вредных примесей. Таким образом, борьба с аэрозолями или защита от них является проблемой не менее актуальной, чем их получение и использование.

Биоаэрозоли занимают особое место среди аэрозолей. Это микроорганизмы, вирусы, пыльца и споры растений, взвешенные в воздухе. Потоками воздуха легко переносится пыльца, выделяемая цветущими растениями, которая, попадая в дыхательные пути, вызывает у некоторых людей аллергию. Актуальной задачей здравоохранения является изучение различных патогенных аэрозолей, так как с их помощью передаются многие инфекции. Например, при одном чихании человека в воздух переходит до 100 тысяч бактерий, частиц вируса гриппа и др. Большие количества аэрозолей образуются на предприятиях, где работают различные дробилки, мельницы, вальцы, просеивающие приспособления и т.д. Образующаяся пыль почти всегда содержит очень острые микроскопические осколки кварца. При продолжительном вдыхании такой пыли возникает тяжелое заболевание — силикоз, при котором осколки кварца в течение ряда лет травматически разрушают ткань легких, организм становится восприимчивым к разного рода инфекциям, особенно к туберкулезу. Подобный пылевой фиброз лег-

ких можно именовать **пневмоканиозом**, который иногда сопровождается смертельным исходом. Сходное заболевание — **алюминоз**, вызывается аэрозолью оксида алюминия. Вдыхание угольной пыли приводит к заболеванию **антракозу**.

Аэрозоли широко применяются в сельском хозяйстве. Ядохимикаты для борьбы с вредителями используются в виде аэрозолей. Аэрозоли могут использоваться в военном деле для маскировки в виде дымовых завес. В хранилищах зерна и муки производится дезинфекция с помощью аэрозолей.

Искусственные аэрозоли с успехом применяются в медицине. Имеется аэрозольный метод лекарственной терапии. Именно аэрозольное лечение, когда производится ингаляция (вдыхание) аэрозолей различных антибиотиков: пенициллина, стрептомицина, тетрациклина и др., оказалось наиболее эффективным средством против заболеваний верхних дыхательных путей, инфекционных и аллергических заболеваний легких, бронхов, горла и носа. Лечебные аэрозоли имеют высокую степень дисперсности, так как они должны проникать в легкие. Мелкие частицы аэрозоля распределяются в воздухе или газе (кислород, смесь кислорода с гелием). Частицы аэрозоля при вдыхании его человеком в основном осаждаются у разветвлений и поворотов дыхательных путей, т.е. значительную роль играет инерционное осаждение, причем заряженные частицы осаждаются быстрее, чем незаряженные. Более крупные частицы ($>1\mu$) задерживаются в носоглотке и в верхних дыхательных путях. Изучение эффективности использования аэрозолей в медицине проводится на аэрозолях практически безвредных веществ (NaCl, оксида железа и др.). С их помощью установлена зависимость степени осаждения частиц в дыхательной системе от размера частиц и от режима дыхания.

Обычно в форме аэрозолей используются лекарства, употребление которых в какой-либо другой форме вызывает нежелательные реакции. Достоинством лекарств в форме аэрозолей является то, что они действуют быстрее и более эффективно. Кроме того, при аэрозольном методе лечения требуется меньше лекарств, чем при приеме их внутрь.

§ 12. СУСПЕНЗИИ, МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА

Суспензии (от латинского слова *suspensio* — подвешивание) — это грубодисперсные микрогетерогенные системы, в которых твердые частицы (размером 10^{-5} — 10^{-3} см) взвешены в жидкой дисперсионной среде, т.е. это взвеси порошков в жидкостях. Суспензии широко распространены в природе, в сельском хозяйстве, в самых различных

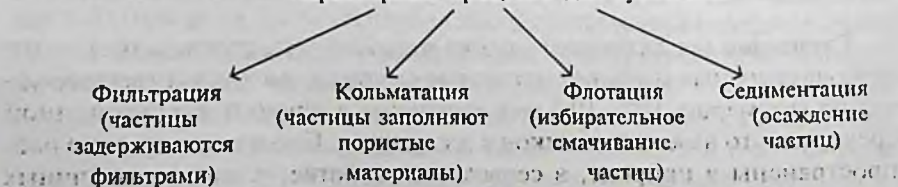
отраслях промышленности. К суспензиям относятся при достаточном содержании влаги почвы и грунты, глиняное тесто, используемое в керамических производствах, цементные и известковые растворы. Суспензиями являются взвеси пигментов в органических средах (масляные краски, цветные лаки, взвеси графита и угля). В пищевой промышленности суспензиями являются протертые супы, крахмал в воде, шоколад (затвердевшая суспензия, в которой дисперсионной средой будет масло-какао, а дисперсной фазой — частицы сахара, семян бобов какао, зерна крахмала и др.).

Грубодисперсные системы имеют меньшую степень дисперсности, поэтому они мутны и обладают свойствами мутных сред в отличие от зелей, которые прозрачны. Мутность суспензий также обусловлена рассеиванием света частицами дисперсной фазы, но в суспензиях, в виду наличия асимметрии формы частиц, оптические свойства отличаются от опалесценции в высокодисперсных системах. Кроме того, в суспензиях с асимметричными частицами возможно структурообразование, являющееся чрезвычайно важным и интересным процессом. Суспензии отличаются от коллоидных растворов тем, что их частицы не проходят через обычные фильтры, в то время как коллоидные, как и истинные, свободно через них проходят. Частицы суспензий имеют сравнительно большой размер, их можно наблюдать под обычным микроскопом, поэтому они седиментационно неустойчивы, т.е. дисперсная фаза суспензий за очень короткое время выпадает в осадок. Частицы фазы осаждаются неравномерно вследствие полидисперсности суспензий. Суспензии слабо подвергаются броуновскому движению (в связи с этим у них нет кинетической устойчивости), совсем не диффундируют, они не проявляют осмотического давления.

Энтропийный фактор агрегативной устойчивости у суспензий отсутствует, скорость их коагуляции связана в основном со свойствами прослоек дисперсионной среды. Влияние других факторов агрегативной устойчивости в суспензиях и коллоидных растворах аналогичны.

Термин «мицелла» при рассмотрении суспензий не употребляется, так как степень дисперсности в них ниже, чем в коллоидных растворах, и не отвечает ряду требований, предъявляемых к мицелле.

Характерные процессы для суспензий



Суспензии можно получать двумя методами: **конденсацией и диспергированием**. В практике чаще используется метод диспергирования. Из твердого сырья (кварц, глина, краситель и др.) готовят тонко измельченный порошок, который затем взмучивают в дисперсионной среде, в которой нерастворимо взятое твердое вещество. Можно также диспергировать исходный материал непосредственно в дисперсионной среде. Чтобы суспензия была стабильной, необходимо иметь требуемую степень дисперсности частиц суспензии, добавить соответствующие ПАВ для смачивания поверхности частиц дисперсной фазы жидкой дисперсионной средой, использовать стабилизаторы (электролит, ПАВ или ВМС, проявляющие свойства защитного коллоида).

В медицине некоторые лекарства применяют в виде суспензий, так как хорошо измельченная твердая дисперсная фаза образует устойчивую суспензию, которая медленнее расслаивается, быстрее действует и лучше всасывается. Суспензии перед употреблением взбалтывают и применяют внутрь. Они используются как наружное средство и для внутримышечных инъекций (бийсохинол, бисмоверол и др.). Наружно применяются также взвеси серы в воде при чесотке.

§ 13. ЭМУЛЬСИИ, МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА

Эмульсиями называются дисперсные системы, состоящие из двух взаимно нерастворимых жидкостей. В таких системах одна из жидкостей (дисперсная фаза) взвешена в другой (дисперсионной среде) в виде капелек. При этом отдельные капельки одной из них окружены сплошной средой другой жидкости (рис. 22). Радиус взвешенных частиц находится в пределах 10^{-5} — 10^{-3} см. Примерами эмульсий могут служить молоко, сливочное масло, латексы, кровь, лимфа, природная нефть, кремы, мази, эмульсии, применяемые в парфюмерии, распыляемые смеси для борьбы с вредителями растений, лекарственные составы и т.д. Эмульсии классифицируются по характеру дисперсной фазы и дисперсионной среды и по концентрации дисперсной фазы. Эмульсия образована из трудно или мало взаимно растворимых жидкостей, сильно отличающихся по типу внутримолекулярной связи. Если дисперсионная среда состоит из полярных молекул (вода), а дисперсная фаза из неполярных или слабо полярных молекул, которая

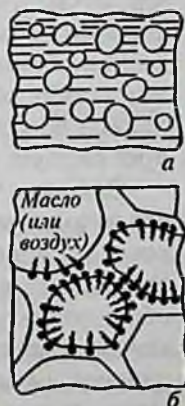


Рис. 22. Схема строения эмульсий (А) и высококонцентрированных эмульсий и пен (Б)

по отношению к воде выступает как «масло». Под «маслом» следует понимать любую неполярную жидкость независимо от ее химического состава. Это может быть и действительно масло, а также бензол, хлороформ, керосин, толуол и др.

Получают эмульсии механическим диспергированием (эмульгированием) одной жидкости в другой. Диспергирование производят встряхиванием, взбалтыванием, действием ультразвука, разбиванием смеси в аппаратах различных конструкций, а также выдавливанием вещества дисперсной фазы через тонкие отверстия в дисперсионную среду под большим давлением. Кроме того, существуют методы замены растворителя и взаимной конденсации паров. Эмульсии — седиментационно неустойчивые системы. Если дисперсная фаза и дисперсионная среда отличаются по плотности, то возможна седиментация (или всплывание) капелек дисперсной фазы, т.е. нарушение однородности концентрации.

Эмульсии агрегативно неустойчивы, т.е. обладают большой поверхностью раздела. Капельки могут самопроизвольно слипаться друг с другом (коалесценция). Процесс этот протекает медленно, но в пределе он может привести к полному разрушению эмульсии и расслоению жидкостей, т.е. происходит процесс **деэмульгирования**. Для устойчивости эмульсий в систему прибавляют так называемые стабилизаторы или **эмульгаторы**, которые адсорбируясь на поверхности раздела двух фаз (масло-вода), уменьшают поверхностное натяжение на ней, т.е. должны быть поверхностно-активными веществами. Помимо этого эмульгатор, концентрируясь на поверхности капелек дисперсной фазы, должен образовывать механически прочный слой (пленку), который препятствует их агрегированию, т.е. предотвращает коалесценцию.

Действие эмульгатора избирательно, поэтому для каждой системы его находят экспериментальным путем. Эмульгаторы, лучше растворимые в воде, способствуют образованию прямых эмульсий (м/в). Эмульгаторы, лучше растворимые в неполярных жидкостях, дают обратные эмульсии (в/м). При правильно подобранном эмульгаторе можно приготовить эмульсию с очень высокой концентрацией дисперсной фазы. Например, в 1 % растворе олеата натрия $C_{17}H_{33}COONa$ может быть получена 99 %-ная эмульсия (м/в) бензола. Эмульгатор должен быть подобен той жидкости, которая образует дисперсионную среду. Стабилизация эмульсии типа м/в производится растворимыми в воде высокомолекулярными соединениями, например, белками или водорастворимыми гидрофильными мылами (мылами щелочных металлов), а стабилизация эмульсий типа в/м — нерастворимыми в воде высокомолекулярными веществами, которые, однако, хорошо раство-

римы в углеводородах (каучук, смолы и др.), а также нерастворимыми в воде мылами многовалентных металлов (магниевого, кальциевого, алюминиевого мыла). Молекулы эмульгатора, содержащие полярные и неполярные группы (мыла, белки), в адсорбционных слоях полярными концами ориентируются к полярной жидкости, а неполярными концами — к неполярной. На рис. 23 показана различная ориентация молекул таких эмульгаторов на поверхности капелек жидкости в эмульсиях типа м/в и в/м. При наличии на поверхности капелек оболочек из ПАВ, показанных на рисунке, эмульсии приобретают устойчивость.

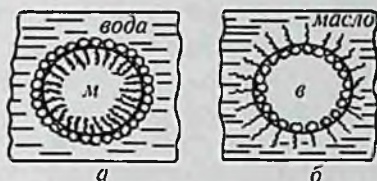


Рис. 23. Схема расположения дифильных молекул эмульгатора на поверхности капель эмульсии типа: а — м/в; б — в/м

Механически прочные защитные пленки на межфазной границе жидкостей в ряде случаев образуются частицами высокодисперсных твердых порошков, называемых **твердыми эмульгаторами**. Твердые порошки избирательно смачиваются теми жидкостями, которые составляют эмульсию, т.е. они проявляют себя как гидрофильные или гидрофобные вещества (рис. 24). Частицы глины, мыла, гипса, стеклянного порошка, смачиваемые водой, являются гидрофильными эмульгаторами и стабилизируют эмульсии типа м/в. Частицы сажи, сульфидов (PbS , HgS), иодидов (PbI_2 , HgI_2) смачиваются маслом, но водой не смачиваются, являются гидрофобными эмульгаторами и стабилизируют эмульсии типа в/м.

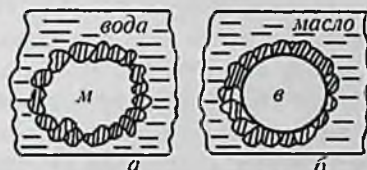


Рис. 24. Схема расположения частиц твердого эмульгатора на поверхности капель эмульсии типа:

а — м/в, порошок гидрофилен;
б — в/м, порошок гидрофобен

Часто возникает необходимость разрушить эмульсию и выделить ее составные части. Так, например, сырая нефть в момент выхода на поверхность земли содержит воду и является эмульсией типа в/м. Вода является нежелательным компонентом, поэтому эмульсию разрушают действием электрического поля или центрифугированием до остаточного содержания воды 1 %. В некоторых случаях разрушение эмульсии можно вызвать нагреванием. В этом случае происходит десорбция эмульгатора с поверхности капелек или растворение его в дисперсной фазе. Разрушить эмульсии можно и механическим путем

— сбиванием, центрифугированием, фильтрованием, прибавлением электролита, изменяющего природу эмульгатора. Разрушением эмульсий пользуются при необходимости тщательной очистки сточных вод.

Эмульсии широко распространены в природе и имеют большое практическое значение. К эмульсиям относятся молоко, сливки, майонезы, маргарин, яичный желток, природная нефть и др. Основные физиологические жидкости — кровь, лимфа являются эмульсиями. Дисперсную фазу в крови представляют эритроциты. Благодаря наличию адсорбированных на поверхности белков, аминокислот и ионов электролитов, эритроциты имеют некоторый отрицательный заряд, что определяет устойчивость эмульсии. При патологических воспалительных процессах в организме увеличивается содержание некоторых видов белков, которые адсорбируются на поверхности эритроцитов, снижая заряд частиц. В результате усиливается скорость оседания эритроцитов (реакция оседания эритроцитов — РОЭ). Велико значение эмульсии в жизни человека. Необходимой составной частью питания являются жиры, но они нерастворимы в водной среде, являющейся основой жизнедеятельности организма. Поэтому организм хорошо усваивает только эмульгированные жиры: молоко, сливки, сметану, сливочное масло, а такие жиры, как растительное масло, животный жир переводятся в эмульгированное состояние сначала в желудке, затем в двенадцатиперстной кишке, куда поступает желчь, содержащая желчные кислоты, и только после этого усваивается организмом. Соли желчных кислот, образующиеся в верхнем отделе кишечника при значениях $pH = 8,0-8,5$, являются хорошими эмульгаторами. Перистальтические движения кишечника производят диспергирующее действие, при котором получается высокодисперсная прямая эмульсия. Она всасывается через стенки тонких кишок и поступает в лимфу и кровь.

В организме жиры и липоиды переносятся кровью в виде эмульсий и комплексов с β -глобулином (хиломикронные эмульсии), обеспечивая жировое питание. Целесообразно использовать прямые эмульсии при введении вещества в организм *per os* (через рот) и обратные эмульсии (втирания, мази) — при введении лекарственных препаратов *per cutanum* (через кожу), так как кожа непроницаема для воды и растворимых в ней препаратов.

В фармацевтической промышленности многие лекарственные вещества применяются в виде эмульсий, причем обычно эмульсии м/в используются в составе лекарств для внутреннего употребления, а эмульсии типа в/м — для наружных средств. Эмульгированием устраняют или ослабляют неприятный вкус масел и смол, например, в эмульсиях

рыбьего жира, касторового масла и др. Эмульгаторами служат крахмальный клейстер, яичный желток, желатина, декстрин и др. Эмульсиями являются медицинские минеральные масла, бактерицидные эмульсии в/м с 97 % растительного масла для лечения тепловых ожогов, различные эмульсионные мази, пасты и т.д.

В настоящее время ведутся широкие исследования по созданию жировых эмульсий для парантерального энергетического обеспечения голодающего или ослабленного организма путем внутривенного введения. Жировые эмульсии должны иметь достаточно высокую концентрацию и степень дисперсности, обладать устойчивостью и не быть токсичными. Чаще всего для получения эмульсии используется хлопковое, соевое, оливковое и некоторые другие масла. Эмульгаторами служат фосфатиды и синтетические ПАВ. Концентрация эмульсий составляет 10–20 %, содержание эмульгатора не более 1,5 %.

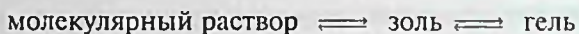
§ 14. КОЛЛОИДНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА (ПАВ)

Поверхностно-активными называются такие вещества, которые способны адсорбироваться на поверхности раздела фаз, снижая избыток межфазной поверхностной энергии. Адсорбируясь на межфазных поверхностях раздела, ПАВ образуют на них мономолекулярные (а иногда и полимолекулярные) слои ориентированных молекул (ионов), резко изменяя мономолекулярную природу поверхности. К типичным ПАВ относятся органические соединения, молекулы которых имеют амфифильный характер, т.е. состоят из углеводородного неполярного (гидрофобного) радикала и полярной (гидрофильной) группы, резко отличающихся по молекулярной природе и свойствам. Амфифильный характер молекул (ионов) типичных ПАВ обеспечивает большую или меньшую растворимость их в воде и в то же время сообщает известное сродство к неполярным фазам. Поэтому такие вещества всегда поверхностно-активны на границе раздела вода — воздух, вода — углеводород и во многих случаях — на поверхности раздела вода — твердое тело.

С ростом длины гидрофобной цепи поверхностная активность молекул возрастает (правило Траубе), и они по своим свойствам начинают отличаться от низкомолекулярных ПАВ, и поведение их в растворе также отличается от простых солей. Больше всего это заметно для длинноцепочечных ПАВ с числом атомов углерода в цепи от 10 до 20, для которых характерен оптимальный баланс гидрофильных и гидрофобных свойств.

При малых концентрациях эти ПАВ образуют истинные растворы, диспергируясь до отдельных молекул (или ионов). С ростом концентрации двойственность свойств молекул таких дифильных веществ приводит к самопроизвольному объединению части молекул ПАВ в крупные агрегаты — мицеллы. Концентрация, при которой в растворе ПАВ появляются мицеллы, называется **критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)**. Эта концентрация охватывает довольно узкую область, в растворе возникает большое число мицелл, находящихся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами). Образование мицеллярных структур в объеме фиксируют по резкому изменению ряда физико-химических свойств растворов ПАВ. На этом основаны методы определения ККМ.

Поверхностно-активные вещества, способные переходить в раствор с изменением концентрации от молекулярной дисперсности к коллоидной, называются **коллоидными поверхностно-активными веществами**. В растворах коллоидных ПАВ при концентрациях, больших, чем ККМ, существует обратный переход и соответствующее термодинамическое равновесие:



Такие системы обладают одновременно свойствами молекулярных и коллоидных растворов. Сдвиг в сторону свойств тех или иных растворов определяется концентрацией и температурой. При повышенных концентрациях и пониженных температурах проявляются коллоидные свойства; в разбавленных растворах и при повышенных температурах выражены преимущественно свойства молекулярных растворов. Поэтому их называют также **полуколлоидными системами или полуколлоидами**. Водные растворы коллоидных ПАВ молекулярно дисперсны, и молекулы растворенного вещества свободно перемещаются в растворе независимо друг от друга при малых концентрациях (*рис. 25, а*). Если повысить концентрацию до ККМ, начинают образовываться мицеллы — сферические агрегаты с полярными группами, обращенными наружу, и углеводородными цепями молекул, соединенных друг с другом (*рис. 25, б*). В одном таком агрегате число молекул ПАВ обычно достигает 50–100. С увеличением концентрации раствора увеличивается и размер мицелл, причем меняется их форма. Углеводородные цепи начинают располагаться параллельно друг другу, мицеллы при этом имеют форму палочек (*рис. 25, в*). Вязкость системы резко возрастает. При еще большем увеличении концентрации появляются более сложные цилиндрические и пластинчатые мицеллы и сплошная гелеобразная структура системы в процессе последователь-

ного перехода через несколько псевдофаз, которые называются **мезоморфными фазами** и отличаются своей структурой. В том случае, когда палочкообразные мицеллы организуются в двумерно-гексагональную сплошную структуру во всем объеме раствора, образуется средняя мезоморфная фаза (рис. 25, *г*). С дальнейшим ростом концентрации ПАВ система переходит в пластинчатую или ламелярную мезоморфную фазу (рис. 25, *д*). Данная фаза имеет сплошную структуру, образованную параллельной упаковкой протяженных гибких бимолекулярных слоев с прослойками воды. Эти мезоморфные фазы являются высоковязкими оптически анизотропными системами, которые часто называют **лиотропными жидкими кристаллами**. Свое название они получили из-за того, что в определенном температурном интервале им присущи свойства как жидкостей (способность течь), так и твердых кристаллических тел (электрическая, магнитная и оптическая неоднородность). Примерами могут служить водные растворы мыл, растворы синтетических полипептидов в ряде органических растворителей (диоксан, дихлорэтан). Они используются в качестве растворителей и обладают высокой структурной селективностью. Исследование их свойств имеет большое значение для изучения биологических структур.

Коллоидные ПАВ являются полидисперсными системами, одновременно состоящими из обычных простых молекул и их ассоциатов (мицелл, состоящих из одних и тех же молекул). Коллоидные растворы ПАВ, несмотря на гетерогенность, являются устойчивыми системами.

Способность к мицеллообразованию в сочетании с высокой поверхностной активностью обуславливает целый ряд типичных свойств коллоидных ПАВ: солюбилизирующую способность, высокую эффек-

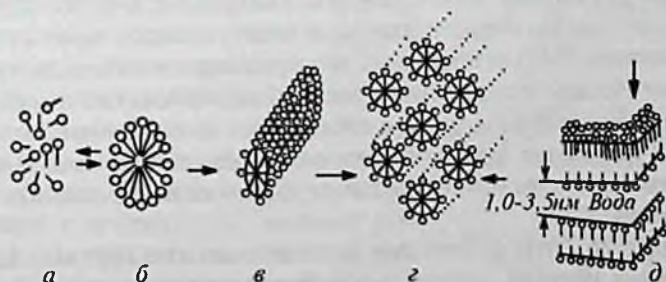
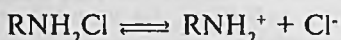
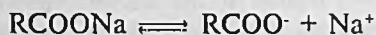


Рис. 25. Образование структур в растворе ПАВ.

а — мономеры; *б* — сферическая мицелла; *в* — цилиндрическая мицелла (случайно ориентированная); *г* — гексагональная упаковка цилиндрических мицелл; *д* — пластинчатая мицелла

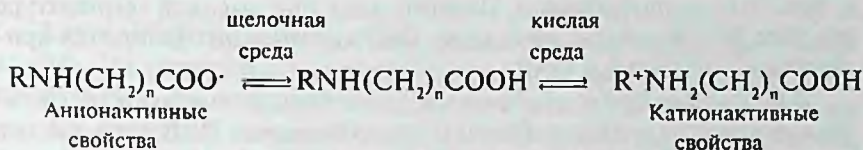
тивность их стабилизирующего, эмульгирующего, смачивающего и моющего действия. Солюбилизация является одним из характерных свойств растворов коллоидных ПАВ и заключается в растворении органических неполярных веществ в водных мицеллярных растворах ПАВ. Неполярные молекулы веществ, добавленных к раствору ПАВ, проникают в неполярное ядро мицеллы, углеводородные цепи раздвигаются, и объем мицеллы увеличивается. Самопроизвольное эмульгирование жиров желчью в процессе их усвоения организмом связано с явлением солюбилизации, оно имеет широкое применение в фармацевтической промышленности, рассматривается при исследовании некоторых сторон обмена веществ, процессов миграции и ассимиляции различных олеофильных веществ в организме. Фрагментирование клеточных мембран коллоидными ПАВ объясняется солюбилизацией липидов. Солюбилизация в присутствии некоторых анионоактивных соединений усиливает действие широко распространенных бактерицидных препаратов — фенола и его производных, ртутных соединений, сульфамидов и др.

Коллоидные ПАВ весьма многообразны по строению. По химической природе они делятся на **ионогенные** (анионоактивные, катионоактивные, амфолитные) и **неионогенные**. Диссоциируя в воде, анионоактивные ПАВ образуют отрицательно заряженные ПАВ (анионы), а катионоактивные — положительно заряженные ПАВ (катионы):



К анионоактивным ПАВ относятся карбоновые кислоты и их соли, например, мыла (соли высших жирных кислот) с числом углеродных атомов в молекулярной цепи от 10 до 22 (большая длина углеводородной цепи дает мыла, нерастворимые в воде), алкилсульфаты и др. К катионоактивным ПАВ относятся соли первичных, вторичных, третичных алифатических и ароматических аминов, соли алкилзамещенных аммониевых оснований и др. Эти соединения являются наиболее токсичными и наименее биологически разлагаемыми из всех ПАВ, их используют в качестве бактерицидных, фунгицидных, дезинфицирующих веществ.

Амфолитные ПАВ имеют две функциональные группы, одна из которых имеет кислый, другая — основной характер, например карбоксильную и аминную группы. Амфолитные соединения в зависимости от среды обладают анионоактивными или катионоактивными свойствами:



Многие амфолитные соединения обладают бактерицидным действием. Неионогенные ПАВ, растворяясь в воде, не образуют ионов. Их обычно классифицируют по типу связи между гидрофобной и гидрофильной частями молекул. Углеводородный радикал у них может содержать от 6 до 18 углеродных атомов. Неионогенные ПАВ с алкильными цепями легко разлагаются биологически. Полиоксиэтиленовые эфиры алкилфенолов обладают хорошими моющими свойствами, однако биологически слабо разлагаются из-за наличия в их составе ароматического кольца. К коллоидным ПАВ относятся растворы различных мыл, синтетических детергентов, растительных дубильных веществ (танины), алкалоидов, некоторых красителей и т. д.

Мыла — это соли некоторых органических кислот $[\text{R-COO}^-]\text{Na}^+$, содержащие большой органический радикал (R содержит от 10 до 22 атомов углерода) и одну карбоксильную группу. Органический радикал гидрофобен, а ионизированная группа COO^- гидрофильна. Кроме них в состав мыла вводят обычно ряд примесей, в частности — красящих и пахучих веществ. Моющее действие мыла связано с его частичным гидролитическим разложением на свободную щелочь и жирные кислоты. Щелочь снимает жировые вещества пота, удерживающие грязь на руках, белье и т. д., а коллоидные частицы свободной жирной кислоты адсорбируют эту грязь. Таким образом, моющее действие — это способность растворов моющих веществ удалять прилипания к поверхности частицы загрязнений и переводить их во взвешенное состояние. Типичная схема удаления жировой частицы с поверхности представлена на рис. 26. Обычно частицы загрязняющих веществ не смачиваются водой, т.



Рис. 26. Схема действия ионов моющего вещества на частицы грязи.
 а — частица грязи на ткани;
 б — молекулы моющего вещества в воде присоединяются своими гидрофобными концами к частице грязи;
 в — молекулы моющего вещества начинают отрывать частицу грязи от ткани;
 г — молекулы моющего вещества окружают удаленную с ткани частицу грязи и удерживают ее во взвешенном состоянии

е. являются гидрофобными. Поэтому даже при высокой температуре моющее действие воды очень мало. Оно значительно облегчается применением коллоидных ПАВ.

В настоящее время обычное мыло все больше заменяют синтетические моющие средства. Обычно это коллоидные ПАВ, называемые детергентами. Типичные детергенты — стиральные порошки, содержащие сульфонат-ионную группу SO_3^- вместо карбоксилатной — COO^- . Простое мыло образует с жесткой водой осадок кальциевой соли жирной кислоты. Сульфонатные же моющие средства имеют то преимущество, что не образуют такого осадка, поскольку их кальциевые соли обладают более высокой растворимостью и безотказно действуют в жесткой воде. Моющее действие усиливается еще и тем, что коллоидные ПАВ являются хорошими пенообразователями, и частицы грязи вместе с пеной легко удаляются с водой. Следовательно, моющее действие — это сложный комплекс явлений смачивания, адсорбции, эмульгирования, стабилизации суспензии и пенообразования.

В настоящее время проводится контроль пенообразующей способности детергентов и их способности к биоразложению, так как широкое применение детергентов в технике и быту и сбрасывание отработанных вод в водоемы создает опасность накопления в них пены. Поэтому в настоящее время обязательно находится под контролем пенообразующая способность детергентов и их способность к биоразложению. Влияние ПАВ на окружающую среду и живые организмы является весьма важной экологической проблемой. Соли карбоновых кислот (обычные мыла) и алкилсульфаты с неразветвленной цепью не представляют опасности для окружающей среды, так как довольно легко разлагаются. В то время как арилсульфаты и соединения с разветвленной цепью могут накапливаться в окружающей среде вследствие меньшей способности биологического разложения и загрязнять окружающую среду. Детергенты в основном заменили мыло в быту и промышленности. Номенклатура детергентов насчитывает сотни наименований.

Благодаря высокой поверхностной активности и способности к растворению белков, липидов, каротеноидов, диссоциации белковых комплексов, инаktivации вирусов и бактериальных токсинов, гемолизу и мощному бактерицидному действию, детергенты применяются для приготовления различных фармацевтических, дезинфицирующих, бактерицидных и фунгицидных препаратов. В частности в фармацевтической промышленности детергенты используются при приготовлении мазей против грибковых и других кожных заболеваний, эмульсий рыбного жира, касторового масла, профлафина. Препараты алкилсульфатов натрия применяются для лечения язвы желудка.

Как и мыла, полярные липиды также обладают амфифильными свойствами. На поверхности раздела двух водных фаз они легко и самопроизвольно формируют тонкие бислои, в которых углеводородные хвосты липидных молекул направлены внутрь, а располагающиеся снаружи гидрофильные головы погружены в водный раствор (рис. 27). Такие бислои можно получить в водных суспензиях фосфолипидов путем сильного встряхивания. При этом образуются липидные замкнутые пузырьки (везикулы), или, как их часто называют **липосомы**. Бислои можно получить также путем солюбилизации липида в воде с помощью детергента при наличии полупроницаемой пористой перегородки. Перегородки для диализа подбирают таким образом, чтобы через ее поры свободно проходили молекулы воды и детергента, но задерживались липосомы.

Оказалось, что липидные бислои и липосомы по своим свойствам и строению очень сходны с природными мембранами. Они хорошо

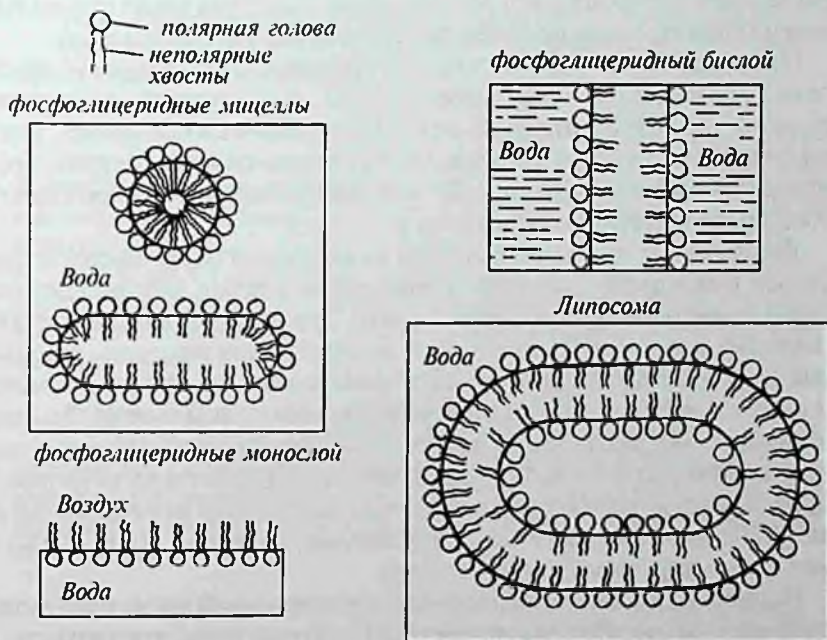


Рис. 27. Полярные липиды, особенно фосфолипиды, способны спонтанно образовывать мицеллы, монослой и бислои. Они могут образовывать также замкнутые пузырьки, называемые липосомами, которые с успехом используются в качестве моделей для изучения свойств клеточных мембран и органелл

проницаемы для молекул воды и непроницаемы для катионов или анионов в связи с тем, что обладают высоким электрическим сопротивлением. Так как липосомы являются замкнутыми системами, их можно наполнять различными веществами и изучать проницаемость бислоев для ионов или молекул. Мембраны липосом особенно хорошо различают анионы, хотя одинаково реагируют на ионы натрия и калия. Это говорит о том, что мембраны липосом не имеют разрывов — они замкнуты, иначе они были бы одинаково проницаемы для анионов и катионов и не зависели бы от знака заряда.

Липосомы являются полезными моделями для изучения механизма действия различных веществ, модифицирующих свойства биологических мембран, многих лекарственных веществ, витаминов, гормонов, антибиотиков и т. д. Так, с помощью липосом были получены очень важные данные о действии на мембраны анестезирующих веществ. Хлороформ — анестезик общего действия в ничтожно малых количествах уменьшает упорядоченность углеводородных цепей мембраны, обезболивающие вещества местного действия также при малых концентрациях, напротив, увеличивают упорядоченность цепей.

Известно, что некоторые противогрибковые антибиотики убивают только такие грибки, в мембране которых присутствует холестерин. Это свойство антибиотиков можно моделировать на липосомах. Если они содержат холестерин, то быстро разрушаются под влиянием противогрибковых антибиотиков. На основании чего можно произвести отбор противогрибковых препаратов.

Липосомы могут адсорбироваться на клеточной поверхности, встраиваться в мембрану или проникать внутрь клетки. Эти необычные свойства липосом можно использовать для воздействия на клетки. Например, в липосомы можно включать различные вещества, которые сами по себе не проходят через клеточные мембраны. Например, можно ввести в клетку недостающие или не свойственные ей ферменты, различные стимуляторы или ингибиторы клеточных процессов, в том числе циклический аденозинмонофосфат (активирует многие ферменты, расположенные внутри клетки), дополнительные источники энергии (АТФ), генетический материал (полинуклеотиды, ДНК, РНК) и даже целые вирусы и клеточные ядра.

Используя свойства липосом сливаться с мембраной и возможность обмена липидными молекулами, можно изменять вязкость и проницаемость мембраны, ее заряд, вводить в нее дополнительные или совсем новые ферменты, антигены и рецепторы. Следовательно, липосомы и возможность их взаимодействия с клеткой позволяют осуществлять направленное изменение свойств клетки.

Все вышесказанное о взаимодействии липосом с клетками относится к культурам клеток, выращенным в пробирке. Но в последнее время появляется большое количество исследований, посвященных использованию липосом для воздействия на целый организм. Установлено, например, что липосомы можно использовать в качестве лекарственного средства. С этой целью липосомы "нагружают" раствором лекарственного препарата и затем вводят в кровь. Из крови липосомы адсорбируются на клеточных мембранах, а затем переносят лекарство внутрь клетки, где оно оказывает свое действие.

Таким образом, липосомы привлекают внимание ученых и клиницистов потому, что они являются удобной моделью клеточной мембраны. Кроме того, с помощью липосом можно проводить лекарственную терапию путем доставки лекарств внутрь клетки.

§ 15. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЗАНЯТИЕ №1

Тема. Свойства грубодисперсных и коллоидно-дисперсных систем.

Цель занятия. Ознакомиться с методами получения коллоидно-дисперсных систем и некоторыми их свойствами.

Работа 1. Получение золя берлинской лазури методом конденсации.

а) к 30 мл раствора FeCl_3 прибавить 8–9 капель 0,1% раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и энергично взболтать. Отметить цвет золя. Написать уравнение химической реакции, протекающей при образовании золя и составить формулу мицеллы.

б) к 30 мл 0,1 % раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ прибавить 8–9 капель 2 % раствора FeCl_3 и энергично взболтать. Отметить цвет золя. Написать уравнение химической реакции, протекающей при образовании золя и составить формулу мицеллы.

Работа 2. Получение золя сульфида свинца.

К 5 мл 1 %-ного раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ добавлять по каплям 5 мл 5 %-го раствора Na_2S и энергично взболтать. Написать уравнения реакции, строение мицеллы полученного золя и отметить цвет коллоидного раствора. Написать строение мицеллы золя PbS , полученного при избытке $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Работа 3. Получение золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ методом пептизации.

Отмерить в колбочку 20 мл дистиллированной воды и 5 мл 5 %-го раствора FeCl_3 . К раствору медленно добавить 5 %-ный раствор NH_4OH до обесцвечивания жидкости над осадком. Написать уравнение реакции и отметить цвет осадка. После полного выпадения осадка слить жидкость над осадком и снова добавить 20 мл дистиллированной воды. Взболтать ра-

створ и после выпадения осадка снова слить жидкость над осадком. Такое промывание осадка — декантацию повторить три раза. Промытый осадок перенести в две пробирки. В первую добавить 10 мл воды, во вторую — 2 мл 5 %-ного раствора FeCl_3 . Через 10 минут записать свои наблюдения. Объяснить, что произошло с осадком во второй пробирке. Запишите схему строения мицеллы полученного золя и отметьте тип пептизации (посредственная или непосредственная в данном случае).

Работа 4. Получение эмульсии типа М/В.

а) налить в пробирку 1–2 мл воды и прибавить 2–3 капли бензола, окрашенного нерастворимой в воде краской. Хорошо взболтать смесь и оставить в штативе. Записать свои наблюдения и отметить устойчивость эмульсии.

б) в другую пробирку налить столько же воды, 3 капли окрашенного бензола и 1 мл эмульгатора — мыла олеата натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$, который хорошо растворяется в воде. После энергичного взбалтывания поставить пробирку в штатив рядом с предыдущей. Записать свои наблюдения. Какая эмульсия более устойчива и почему?

Работа 5. Очистка зольей диализом.

В коллоидный мешочек налить горячий золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Подвесить мешочек на стеклянной палочке и погрузить в стакан с горячей дистиллированной водой. Повышенная температура способствует ускорению процесса. Через 10–15 минут определить присутствие ионов Cl^- с помощью раствора AgNO_3 и отсутствие окрашивания в воде, омывающей мешочек. Отметить по окраске, прошли ли мицеллы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ через мембрану.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое дисперсная система? Как изменяется удельная поверхность дисперсной системы с уменьшением размера частиц?
2. Что лежит в основе классификации дисперсных систем?
3. Какие дисперсные системы встречаются в живых организмах?
4. Что такое агрегативно и кинетически устойчивые системы?
5. Как отличается кинетическая (седиментационная) устойчивость различных дисперсных систем?
6. Какими методами можно получить коллоидные растворы?
7. В чем основные отличия коллоидных растворов от истинных?
8. Приведите примеры применения коллоидных растворов в медицине.
9. Какие явления наблюдаются при падении луча света на истинные растворы, грубодисперсные (микрогетерогенные) системы и коллоидные растворы?
10. Каким образом, используя оптические свойства коллоидных растворов, можно отличить раствор хлорида натрия от раствора золя?
11. Как освобождают коллоидные растворы от примесей электролитов?
12. Каким физическим явлением обусловлена опалесценция зольей?

13. Что такое броуновское движение и какова его природа?
14. Объясните, от чего зависит средний квадратичный сдвиг частиц при броуновском движении.
15. Какие явления называются электрокинетическими?
16. Какое строение имеет двойной электрический слой? Чем отличаются друг от друга термодинамический и электрокинетический потенциалы?
17. Как происходит образование золя в результате химической реакции между йодидом калия и нитратом серебра?
18. Назовите составные части мицеллы золя. Приведите пример.
19. Расскажите о стабилизаторах коллоидных систем и механизмах их действия.
20. Приведите правило Паннета — Фаянса.
21. Каково строение мицеллы, и какие ее части движутся к электродам при электрофорезе?
22. К какому полюсу при электрофорезе перемещается золь, полученный при слиянии 200 мл 0,05 н. раствора $BaCl_2$ и 120 мл 0,1 н. раствора Na_2SO_4 ?

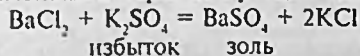
Задача 1. Какое количество 1 н. $NaCl$ надо добавить к 300 мл золя $Fe(OH)_3$, чтобы вызвать коагуляцию, если порог коагуляции 104 ммоль/л?

Задача 2. К какому полюсу при электрофорезе перемещается золь, полученный при слиянии 200 мл 0,05 н. раствора $BaCl_2$ и 120 мл 0,1 н. раствора Na_2SO_4 ?

Задача 3. Золь бромида серебра получен смешением 20 мл 0,01 н. раствора KBr и 18 мл 0,01 н. раствора $AgNO_3$. Написать формулу мицеллы и определить знак заряда частицы.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА № 1

1. Какой электролит $NaNO_3$, $CaCl_2$, $CuSO_4$, Na_3PO_4 , $Fe_2(SO_4)_3$ будет иметь наименьший порог коагуляции для золя $BaSO_4$, полученного по реакции:



2. Определение наличия ионов Fe^{3+} в пищевых продуктах методом бумажной хроматографии.

3. Какой ион Na^+ или NO_3^- будет коагулятором для золя, имеющего в диффузном слое анионы?

4. Какими методами можно получить золи?

ЗАНЯТИЕ № 2

Тема. Устойчивость коллоидных систем и растворов биополимеров.

Цель занятия. Ознакомиться с устойчивостью дисперсных систем и растворов биополимеров.

Работа 1. Определение порога коагуляции золя гидроксида железа.

В три пробирки налить по 10 мл золя гидроксида железа. В первую налить по каплям из пипетки до помутнения 2 н. раствор NaCl , во вторую — 0,01н. раствор сульфата калия K_2SO_4 , в третью — 0,001 н. раствор гексацианоферрата(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. После добавления каждых 3–4 капель пробирки встряхивать и отмечать в каждом случае количество миллилитров электролита, необходимого для слабого помутнения раствора и рассчитать порог коагуляции по формуле:

$$C_{\text{пор.}} = 100 \cdot C \cdot V, \text{ моль/л,}$$

где C — молярная концентрация, V — наименьшее число миллилитров раствора, необходимого для коагуляции золя. Полученные данные занести в таблицу. Сравнить коагулирующее действие ионов и проверить выполненные правила Шульце — Гарди.

Название электролита	Концентрация электролита, моль/л	Объём электролита для коагуляции, мл	$C_{\text{пор.}}$
NaCl			
K_2SO_4			
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$			

Работа 2. Защитное действие желатина.

В 2 пробирки налить по 5 мл золя берлинской лазури, затем в первую — 1 мл дистиллированной воды, а во вторую — 1 мл свежеприготовленного 0,5 %-го раствора желатина и перемешать. В обе пробирки налить по 1 мл 0,02 М раствора нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, взболтать и через некоторое время по отсутствию седиментации во второй пробирке убедиться в защитном действии желатина.

Работа 3. Устойчивость растворов гидрофильных ВМВ к электролитам.

В одну пробирку налить 5 мл золя берлинской лазури, в другую — 5 мл 0,5 %-го раствора желатина. От прибавления нескольких капель насыщенного раствора сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ золь берлинской лазури коагулирует, тогда как раствор желатина не изменяется.

Работа 4. Нарушение устойчивости раствора полимера.

Взять 5 пробирок, пронумеровать их и в каждую налить по 5 мл раствора полимера и осадителя, как указано в таблице.

После энергичного встряхивания поставить пробирки в штатив и через 5 мин отметить степень нарушения устойчивости полимера. Внести наблюдения и выводы в таблицу.

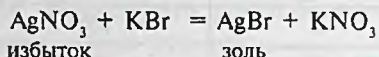
№ пробирок	V раствора полимера, мл	V осадителя, мл	Наблюдения и выводы
1	5	0,5	
2	5	1,0	
3	5	1,5	
4	5	2,0	
5	5	2,5	

Контрольные вопросы и задания

1. Что является основной причиной агрегативной устойчивости золей?
2. Каковы причины термодинамической неустойчивости коллоидных систем?
3. Что такое коагуляция и какие причины ее вызывают? Опишите механизм коагуляции.
4. Расскажите о явлении коагуляции и пороге коагуляции.
5. Какой ион электролита обладает коагулирующим действием и как коагулирующая способность связана с валентностью иона?
6. Расскажите о коагулирующей способности электролита и правиле Шульце — Гарди.
7. Почему электролит при различной концентрации может стабилизировать коллоидный раствор и вызвать его коагуляцию?
8. Есть ли взаимосвязь между порогом коагуляции и коагулирующим действием электролита?
9. Какое количество 1 н. NaCl надо добавить к 300 мл золя гидроксида железа, чтобы вызвать коагуляцию, если порог коагуляции 104 ммоль/л?
10. Какое вещество имеет меньший порог коагуляции для золя иодистого серебра, стабилизированного нитратом серебра: $AlCl_3$, Na_3PO_4 , $NaCl$?
11. К какому электроду будут перемещаться коллоидные частицы золя, полученного смешением 200 мл 0,001 н. раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и 200 мл 0,0095 н. раствора $FeCl_3$?
12. Какой ион Na^+ или NO_3^- будет коагулятором для золя, имеющего в диффузном слое анионы?
13. Как изменяется термодинамический и электрокинетический потенциалы при концентрационной и нейтрализационной коагуляции?
14. Что такое явление привыкания?
15. Что такое антагонизм и синергизм ионов?
16. Что такое явление взаимной коагуляции?
17. В каких случаях возможна пептизация?
18. Что называется коллоидной защитой? Опишите механизм защитного действия ВМВ. Расскажите об использовании коллоидной защиты в медицине.
19. Как связана величина электрокинетического потенциала с агрегативной устойчивостью золя?

20. Какое состояние золя называется изoeлектрическим?
21. Каково практическое значение коагуляционных процессов?
22. Факторы, влияющие на устойчивость коллоидных растворов и полимеров.

Задача 1. К какому электроду будет двигаться при электрофорезе золь, полученный по реакции:



Написать формулу мицеллы.

Задача 2. Какой знак заряда имеет коллоидная частица, если пороги коагуляции составляют (моль/л):

KCl – 50; K₂SO₄ – 48; K₃PO₄ – 47; BaCl₂ – 0,6; AlCl₃ – 0,002 ?

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА № 2

1. Как зависит порог коагуляции для золя {m [AgI] n I⁻ (n – x) K⁺} · x K⁺ от природы катиона электролита? Рассмотреть на примере катионов Al³⁺, Cu²⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺.
2. Какие явления наблюдаются при падении луча света на истинные растворы, грубодисперсные системы и коллоидные растворы? Используя оптические свойства коллоидных растворов, как можно отличить раствор NaCl от раствора золя?
3. Опишите электрокинетические свойства коллоидных растворов и их применение в медицине. Что такое электрокинетический потенциал?

ЗАНЯТИЕ № 3

Тема. Контрольная работа (модуль).

Цель. Контроль усвоения пройденного материала на практических лабораторных занятиях № 1–2.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое поверхностная энергия и поверхностное натяжение?
2. Что такое адсорбция, десорбция, хемосорбция, сорбция?
3. Что такое адсорбция на поверхности раздела твердое вещество – раствор?
4. Назовите факторы, определяющие адсорбцию растворенного вещества.
5. Что такое гидрофильные и гидрофобные поверхности? В чем состоит зависимость адсорбции от смачиваемости адсорбента? Объясните на конкретном примере.
6. Напишите уравнения Фрейндлиха, Ленгмюра и Гиббса.
7. Каков механизм адсорбции электролитов углем? Приведите примеры.
8. Что вы знаете о хроматографии, о разделении ионов железа и меди при помощи адсорбционной хроматографии?
9. Как происходит адсорбция на поверхности раздела жидкость – газ?
10. Что такое изотерма поверхностного натяжения и изотерма адсорб-

ции?

11. Какова роль адсорбции в жизнедеятельности организмов?
12. Расскажите об адсорбции спирта на поверхности раздела раствор — воздух.
13. Что такое молекулярная, ионная и избирательная адсорбция?
14. Опишите механизм получения золя сульфида свинца, гидроксида железа. Напишите для них строение мицеллы.
15. Расскажите об эмульсиях. Получение эмульсии типа м/в.
16. Какие известны методы получения и очистки коллоидных растворов? Что такое диализ?
17. Как происходит определение знака заряда золя и наблюдение светорассеяния?
18. Приведите классификацию дисперсных систем по степени дисперсности и по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.
19. Расскажите о лиофобных и лиофильных золях. Приведите правило Паннета — Фаянса.
20. Каковы методы непитизации, коагуляция, механизм коагуляции?
21. Как происходит определение порога коагуляции золя гидроксида железа? Приведите правило Шульце — Гарди.
22. Расскажите о коллоидной защите и механизме защитного действия ВМВ.
23. Расскажите об устойчивости растворов гидрофильных ВМВ к электролитам.
24. Что вам известно о стабилизаторах коллоидных систем и механизмах их действия?
25. Расскажите о коагуляции, видах коагуляции и пороге коагуляции.
26. Каково значение коагуляции и коллоидной защиты в медицине?
27. Что представляют собой коллоидные ПАВ и ККМ?
28. Каков механизм определения ККМ по поверхностному натяжению?
29. Что представляют собой поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества?
30. Назовите известные вам ПАВ — истинно растворимые в воде и коллоидные?
31. Назовите известные вам суспензии, эмульсии и аэрозоли.
32. Каково значение поверхностных явлений и дисперсных систем в биологии и медицине?

§ 16. ОБУЧАЮЩЕ-КОНТРОЛИРУЮЩИЕ ТЕСТЫ

1. Укажите 4 характеристики состава и свойств дисперсных систем:
 - 1) в дисперсной системе две фазы ограничены поверхностью раздела;
 - 2) раздробленное вещество — это дисперсионная среда;
 - 3) среда, в которой распределены частицы, называется дисперсионной средой;
 - 4) степень дисперсности — это степень измельчения вещества;

- 5) в дисперсной системе частицы одного вещества равномерно распределены в среде другого вещества;
- 6) раздробленное (диспергированное) вещество называется дисперсной фазой;
- 7) среда, в которой распределено раздробленное вещество — это дисперсная фаза;
- 8) равномерность распределения вещества — это степень дисперсности.

2. Укажите 3 типа дисперсных систем согласно классификации по размеру частиц:

- 1) молекулярные и ионно-дисперсные — размеры частиц до 10^{-9} см;
- 2) молекулярные и ионно-дисперсные системы — размеры частиц от 10^{-9} до 10^{-4} см;
- 3) коллоидно-дисперсные системы — размеры частиц до 10^{-9} см;
- 4) коллоидно-дисперсные системы — размеры частиц от 10^{-9} до 10^{-7} см;
- 5) грубодисперсные системы с размером частиц от 10^{-7} до 10^{-4} см и более;
- 6) грубодисперсные системы — размеры частиц от 10^{-9} до 10^{-7} см и более.

3. Укажите 4 типа дисперсных систем согласно классификации по агрегатному состоянию составляющих частей:

- 1) жидкость в жидкости — суспензии;
- 2) жидкость в газе — пена;
- 3) жидкость в жидкости — эмульсия;
- 4) жидкость в газе — туман, облака;
- 5) жидкость в твердом теле — гель;
- 6) жидкость в твердом теле — твердая пена;
- 7) твердое тело в жидкости — эмульсии;
- 8) твердое тело в жидкости — коллоидные растворы, золи.

4. Укажите 4 типа дисперсных систем согласно классификации по агрегатному состоянию составляющих частей:

- 1) твердое тело в газе — пыль, дым, порошки;
- 2) твердое тело в газе — твердые золи;
- 3) твердое тело в твердом — суспензии;
- 4) газ в жидкости — облака, туман;
- 5) твердое тело в твердом — сплавы, твердые золи;
- 6) газ в жидкости — ионы, газовые эмульсии;
- 7) газ в твердом теле — сплавы;
- 8) газ в твердом теле — твердые пены.

5. Укажите 3 лиофильные дисперсные системы:

- 1) глина;
- 4) мыльный раствор;
- 2) золь металла;
- 5) золь сульфида мышьяка;
- 3) золь галогенида серебра;
- 6) белки.

6. Укажите 3 дисперсионных метода получения коллоидов:

- 1) механическое (измельчение в ступке, коллоидной мельнице);
- 2) механическое растворение;

- 3) электродиализ;
 - 4) физическое распыление с помощью ультразвука;
 - 5) пептизация — перевод из геля в золь;
 - 6) диализ.
7. Укажите 5 конденсационных способов получения дисперсных систем:
- 1) реакцией разложения;
 - 2) реакцией замещения;
 - 3) реакцией восстановления или окисления;
 - 4) реакцией двойного обмена;
 - 5) гидролизом;
 - 6) разбавлением;
 - 7) заменой растворителя;
 - 8) упариванием;
 - 9) ультрафильтрацией;
 - 10) конденсацией паров.
8. Укажите 3 способа очистки коллоидных растворов:
- 1) диализ;
 - 4) электродиализ;
 - 2) переосаждение;
 - 5) ультрафильтрация;
 - 3) гидролиз;
 - 6) конденсация.
9. Укажите 3 молекулярно-кинетические свойства коллоидно-дисперсных систем:
- 1) броуновское движение;
 - 4) осмотическое давление;
 - 2) рассеивание света;
 - 5) конверсия;
 - 3) диффузия;
 - 6) парциальное давление.
10. Укажите 4 свойства коллоидно-дисперсных систем:
- 1) рассеивание света;
 - 2) задерживаются ультрафильтрами;
 - 3) преломление света;
 - 4) фильтруются фильтровальной бумагой;
 - 5) устойчивы во времени;
 - 6) стареют во времени;
 - 7) частицы видны в электронный микроскоп;
 - 8) имеют окраску.
11. Укажите 5 составных частей мицеллы:
- 1) гранула;
 - 6) потенциалопределяющие ионы;
 - 2) диффузный слой противоионов;
 - 7) адсорбционный слой противоионов;
 - 3) электронный слой;
 - 8) ядро;

- 4) кинетический слой;
- 9) отрицательные ионы;
- 5) положительные ионы;
- 10) орбиталь из противоионов.

12. Укажите 4 составные части гранулы:

- 1) адсорбционный слой противоионов;
- 5) потенциалопределяющие ионы;
- 2) агрегат молекул;
- 6) электронный слой;
- 3) молекулярный слой;
- 7) анионы и катионы;
- 4) ядро;
- 8) диффузный слой противоионов.

13. Назовите 4 условия обеспечения устойчивости коллоидных растворов:

- 1) наличие достаточного количества растворителя;
- 2) наличие эмульгатора;
- 3) наличие стабилизатора (один из исходных электролитов);
- 4) соблюдение достаточной степени дисперсности;
- 5) охранение равномерного распределения частиц в объеме (броуновское движение);
- 6) оптическая активность;
- 7) низкая степень дисперсности;
- 8) сохранение способности коллоидных частиц противостоять агрегации частиц.

14. Укажите 5 признаков явной коагуляции:

- 1) обезпечивание;
- 2) изменение цвета;
- 3) изменение степени диссоциации;
- 4) помутнение;
- 5) выпадение осадка;
- 6) изменение количества противоионов;
- 7) снижение осмотического давления;
- 8) растворение осадка;
- 9) увеличение температуры;
- 10) изменение электропроводности.

15. Укажите 4 фактора, вызывающие коагуляцию:

- 1) диспергирование;
- 5) изменение концентрации;
- 2) длительный диализ;
- 6) разбавление;
- 3) изменение температуры;
- 7) механическое воздействие;
- 4) стабилизация;
- 8) действие электролитов.

16. Укажите 5 параметров, которые необходимо учесть при расчете порога коагуляции золя:

- 1) концентрацию золя;
- 2) оптическую плотность золя;
- 3) концентрацию электролита;
- 4) знак заряда иона, вызывающего коагуляцию;
- 5) электропроводность раствора;
- 6) величину заряда иона, вызывающего коагуляцию;
- 7) степень диссоциации электролита;
- 8) объем раствора золя;
- 9) объем добавляемого электролита;
- 10) знак заряда гранулы.

17. Выберите 3 характеристики процесса взаимной коагуляции золей:

- 1) наблюдается при смещении золей с разноименно заряженными частицами;
- 2) происходит перекрывание двойных слоев коллоидных частиц, имеющих разные знаки;
- 3) происходит опалкивание частиц золей;
- 4) наблюдается при смещении золей с одноименно заряженными частицами;
- 5) используется при анализе коллоидов организма;
- 6) используется для очистки воды при анализе почв и др.

18. Укажите 3 характеристики коллоидной защиты.

- 1) это добавление электролита для повышения устойчивости золя;
- 2) оценивается защитным числом — количеством электролита, мл;
- 3) примеры коллоидной защиты: защита организма липидным слоем;
- 4) оценивается защитным числом — число миллиграммов защитного вещества на 10 мл золя;
- 5) примеры коллоидной защиты: защита холестерина белками крови, защита солей белками и т.п.
- 6) это добавление высокомолекулярного соединения для повышения устойчивости золя.

19. Укажите 4 характеристики поверхностно-активных и поверхностно-инактивных веществ.

- 1) поверхностно-активные вещества (ПАВ) понижают поверхностное натяжение жидкости;
- 2) поверхностно-активные вещества (ПАВ) повышают поверхностное натяжение жидкости;
- 3) поверхностно-инактивные вещества понижают поверхностное натяжение жидкости;
- 4) поверхностно-инактивные вещества повышают или не влияют на поверхностное натяжение жидкости;
- 5) истинно растворимые ПАВ имеют длину цепи с 3–6 атомами углерода;
- 6) коллоидные ПАВ имеют длину цепи более чем с семью углеродными атомами;
- 7) истинно-растворимые ПАВ имеют длину цепи более чем с 7 углеродными атомами;
- 8) коллоидные ПАВ имеют длину цепи с 3–6 атомами углерода.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Множители и приставки для образования десятичных кратных и дольных единиц

Множитель, на который умножается единица	Приставка	Обозначение		Множитель	Приставка	Обозначение	
		русское	международное			русское	международное
10^{18}	экса	Э	E	10^{-1}	деци	д	d
10^{15}	пета	П	P	10^{-2}	санتي	с	c
10^{12}	тера	Т	T	10^{-3}	милли	м	m
10^9	гига	Г	G	10^{-6}	микро	мк	
10^6	мега	М	M	10^{-9}	нано	н	n
10^3	кило	к	k	10^{-12}	пико	п	p
10^2	гекто	г	h	10^{-15}	фемто	ф	f
10^1	дека	да	da	10^{-18}	атто	а	a

Таблица 2

Приготовление индикаторов

Индикатор	Область перехода pH	Окраска		Приготовление
		кислотный формы	щелочной формы	
Метиловый оранжевый, 0,1%-ный раствор	3,1-4,4	Розовая	Оранжево желтая	0,1 г индикатора растворяют в 100 мл воды
Метиловый красный, 0,1%-ный раствор	4,4-6,2	Красная	Желтая	0,1 г индикатора растворяют в 100 мл этилового спирта
Лакмус, 0,5%-ный раствор	5,0-8,0	Красная	Синяя	0,5 г индикатора растворяют в 100 мл воды
Фенолфталеин красный, 0,1%-ный раствор	8,0-10,0	Бесцветная	Красная	0,1 г индикатора растворяют в 100 мл этилового спирта

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко.* Физическая химия. Изд. «Высшая школа», — М.:, 2001.
2. *Н.С. Ахметов.* Общая и неорганическая химия. Изд. «Высшая школа», — М.: 1998.
3. *Р. Чанг.* Физическая химия с приложениями к биологическим системам. Изд. «Мир», — М.:, 1980.
4. *О.М. Полторак.* Лекции по химической термодинамике и статистической физике. Изд. «Высшая школа», — М.:, 1971.
5. *М. Фримантл.* Химия в действии, т.1, изд. «Мир», — М.:, 1991.
6. *Н.Л. Глинка.* Общая химия. Изд. «Химия», — Л., 1987.
7. *С.А. Пузаков, В.А. Попков.* Общая химия. — М.: Изд. группа «ГЭОТАР-Медиа», 2007.
8. *К. Хаускрофт, Э. Констебл.* Современный курс общей химии. Том 2. — М.: Изд. «Мир»,. 2002.
9. *Угай Я. А.* Общая и неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 2004.
10. Под редакцией Воробьева А.Ф. Общая и неорганическая химия. Том 1—2. — М.: ИКЦ «Академкнига» 2006.
11. *С.А. Пузаков.* Химия. — М.: Изд. «ГЭОТАР-Медиа», 2006.
12. *Ю.Я. Харитонов.* Аналитическая химия. Аналитика 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. Изд. «Высшая школа», — М.: 2001.
13. *Ю.А. Харитонов, В.Ю. Григорьева.* Аналитическая химия. Практикум. Изд. группа «ГЭОТАР-Медиа», — М.: 2007.
14. *А.П. Беляев, Н.И. Кучук, К.И. Евстратова, Н.А. Купина* и др. Физическая и коллоидная химия, Изд. «Высшая школа», — М.:, 2007.
15. *Н.Е. Кузьменко, В.В. Еремин, В.А.Попков.* Начала химии. Изд. «Экзамен», — М.:, 2005.
16. *К.И. Евстратова, Н.А.Купина, Е.Е. Малахова.* Физическая и коллоидная химия. Изд. «Высшая школа», — М.: 1990.
17. Под ред.акад. *Б.П. Никольского.* Физическая химия. — Л.: Химия.1987.
18. *I.M. Klotz.* Energy Changes in Biochemical Reactions. Academic Press, Inc., — New York, 1967.
19. *A.L. Lehninger.* Bioenergetics. 2nd ed!., W.A. Benjamin, Inc., Menlo Park, CA, 1971.
20. Физическая и коллоидная химия. Под ред. *А.П. Беляева.* Изд. группа «ГЭОТАР-Медиа», — М.:, 2010.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
------------------	---

Глава I. Учение о растворах.

§ 1. Роль растворов в жизнедеятельности организмов. Вода как растворитель.....	7
§ 2. Растворимость газов в жидкостях.....	9
§ 3. Кесонная болезнь.....	10
§ 4. Закон И. М. Сеченова.....	11
§ 5. Осмос и осмотическое давление.....	11
§ 6. Закон Вант-Гоффа.....	13
§ 7. Роль осмоса и осмотического давления в биологических системах. Плазмолиз и гемолиз.....	15
§ 8. Коллигативные свойства растворов.....	19
1. Коллигативные свойства ионных растворов.....	19
2. Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором.....	20
3. Понижение температуры замерзания растворов.....	22
4. Повышение температуры кипения растворов.....	23
5. Взаимосвязь между коллигативными свойствами растворов и осмотическим давлением. Определение осмотического давления криоскопическим методом.....	25
6. Применение криоскопии и эбуллиометрии.....	26
§ 9. Экспериментальная часть.....	28
§ 10. Обучающе-контролирующие тесты.....	33

Глава II. Электрохимия

§ 1. Электропроводимость растворов электролитов. Кондуктометрическое титрование.....	38
§ 2. Потенциалы и электродвижущие силы.....	48
§ 3. Гальванические элементы.....	52
§ 4. Типы электродов.....	54
§ 5. Электрохимия в медицине.....	57
§ 6. Экспериментальная часть.....	62
§ 7. Потенциометрия. Потенциометрическое титрование.....	75
§ 8. Экспериментальная часть.....	81

Коллоидная химия

Глава III. Физико-химия поверхностных явлений

§ 1. Поверхностные явления и их значение в биологии и медицине.....	97
--	----

§ 2. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение.....	100
§ 3. Адсорбция и поверхностное натяжение.....	103
§ 4. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества.....	105
§ 5. Изотермы поверхностного натяжения.....	109
§ 6. Адсорбция на границе раздела жидкость — газ и жидкость — жидкость.....	111
§ 7. Адсорбция на границе раздела твердое тело — газ и твердое тело — жидкость (раствор).....	115
§ 8. Ориентация молекул в поверхностном слое и структура биологических мембран.....	121
§ 9. Адсорбция из растворов электролитов.....	124
§ 10. Хроматография, ее сущность и применение в биологии и медицине.....	129
§ 11. Экспериментальная часть.....	132
§ 12. Обучающе-контролирующие тесты.....	142

Глава IV. Физико-химия дисперсных систем

§ 1. Дисперсные системы и их классификация.....	148
§ 2. Коллоидное состояние. Методы получения и очистки коллоидных растворов.....	152
§ 3. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем.....	160
§ 4. Оптические свойства коллоидных систем.....	164
§ 5. Классификация коллоидных систем.....	166
§ 6. Возникновение двойного электрического слоя и его строение.....	168
§ 7. Строение коллоидных частиц.....	171
§ 8. Электрокинетические явления. Электрофорез и использование его в медицине.....	175
§ 9. Устойчивость коллоидных систем.....	179
§ 10. Пептизация. Коллоидная защита.....	185
§ 11. Аэрозоли, их практическое значение.....	189
§ 12. Суспензии, методы их получения и свойства.....	193
§ 13. Эмульсии, методы их получения и свойства.....	195
§ 14. Коллоидные поверхностно-активные вещества (ПАВ).....	199
§ 15. Экспериментальная часть.....	207
§ 16. Обучающе-контролирующие тесты.....	213
Приложение.....	215

Сталина Салиховна КАСЫМОВА

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Редактор Георгий Хубларов

Художественный редактор Яшарбек Рахимов

Технический редактор Елена Толочко

Корректор Георгий Хубларов

Номер лицензии АИ № 163. Подписано в печать 22.07.2011.
Формат 60×84¹/₁₆. Гарнитура школьная. Печать офсетная. Усл.
п.л. 12,79. Уч.-изд. л. 13,07. Тираж 500 экз. Договор № 53—2011.
Заказ № 33.

Издательско-полиграфический творческий дом имени Чулпана
Агентства по печати и информации Республики Узбекистан. 100129,
Ташкент, ул. Навои, 30.

Отпечатано в типографии ООО «NOSHIR-FAYZ». Ташкентский
район, г. Келес, улица К. Гафурова, 97.