

**Государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Волгоградский государственный медицинский университет
Министерства Здравоохранения РФ»**

Кафедра химии

«ХИМИЯ В МЕДИЦИНЕ»

**Методическое пособие
для студентов I курса
лечебного и педиатрического факультетов**

Волгоград, 2014

УДК 541:61(07)

Составители: доктор химических наук, профессор Брель А.К.
старший преподаватель Складановская Н.Н.
кандидат химических наук, доцент Лисина С.В.
старший преподаватель Ключкова Е.А.
старший преподаватель Соколова С.В.
старший преподаватель Тремасова С.В.

Печатается по решению ЦМС ВолгГМУ 28 сентября 2011 года, протокол № 1.

Рецензенты:

Заведующий кафедрой фармацевтической химии, д.х.н., профессор
Озеров А.А. (Волгоградский государственный медицинский университет);

Заведующий кафедрой фармацевтической технологии и биотехнологии,
д.фарм.н., профессор Симонян А.В. (Волгоградский государственный
медицинский университет)

Методическое пособие к лабораторным работам по общей и
биоорганической химии предназначено студентам лечебного и
педиатрического факультетов. Данное руководство состоит из нескольких
частей, связанных с изучением основных разделов общей и физической химий.
Каждая глава содержит вопросы к занятию, теоретический материал и задачи
для самостоятельного решения.

Волгоградский Государственный Медицинский Университет
Кафедра химии
400066, Волгоград, пл. Павших Борцов, 1
Тел. 38-53-50

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА I. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ.....	4
ГЛАВА II. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА.....	7
ГЛАВА III. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ.....	33
ГЛАВА IV. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.....	47
ГЛАВА V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ.....	79
ГЛАВА VI. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ ОСАДКОВ.....	100
ГЛАВА VII. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	110
ГЛАВА VIII. АДсорбция на подвижной границе РАЗДЕЛА ФАЗ.....	123
ГЛАВА IX. ИЗОТЕРМА АДсорбции УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА УГЛЕ.....	137
ГЛАВА X. ПОЛУЧЕНИЕ И МЕТОДЫ ОЧИСТКИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ.....	152
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	172
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	175

ГЛАВА I. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Вопросы к занятию:

1. Правила работы в химической лаборатории и правила техники безопасности.
2. Правила пользования реактивами и химической посудой.
3. Порядок взвешивания на теххимических и аптекарских весах.

§1. Правила техники безопасности

Порядок работы в химической лаборатории.

- ✓ без белого халата нельзя присутствовать на занятиях и находиться в лаборатории;
- ✓ рабочее место необходимо содержать в чистоте и порядке; на столе можно хранить тетрадь, ручку, карандаш; все остальные вещи следует хранить в специальных ящиках для портфелей; около рабочего места ничего не должно лежать;
- ✓ верхнюю одежду необходимо сдавать в гардероб;
- ✓ перед началом работы внимательно прочитать методичку и строго следовать описанию, приведенному в ней;
- ✓ реактивы и посуду не трогать без разрешения преподавателя; реактивы без этикеток не использовать в работе;
- ✓ после окончания работы рабочее место убрать; посуду за собой помыть;
- ✓ ход лабораторной работы записывать в тетрадь.

Меры предосторожности при работе в лаборатории.

- ✓ при работе в лаборатории необходимо быть очень внимательным, соблюдать осторожность;
- ✓ все опыты с ядовитыми и неприятно пахнущими веществами проводить под вытяжным шкафом;
- ✓ нюхать химическое вещество. Нужно направлять пары или газ движением руки;
- ✓ категорически запрещается пробовать химические реактивы на язык;
- ✓ запрещается набирать ртом через пипетки жидкости, необходимо использовать резиновые груши;
- ✓ запомните: при приготовлении растворов кислот надо вливать кислоту в воду; использовать при этом толстостенную посуду;
- ✓ при измельчении щелочи нужно пользоваться фарфоровыми ступкой и пестиком; щелочь насыпают лопаткой;
- ✓ при нагревании пробирки нужно держать ее от себя и от товарища; пробирки не пережимать, нагрев вести равномерно над горелкой;
- ✓ переливать жидкости без брызг; не наклоняться над сосудом;

- ✓ при попадании кислоты на кожу, промыть поверхность обильно водой и нейтрализовать раствором пищевой соды;
- ✓ при попадании на кожу щелочи, промыть поверхность обильно водой и нейтрализовать 2–3% раствором уксусной или борной кислоты;
- ✓ если произошел разлив кислоты или щелочи, площадь засыпать песком из ящика, песок выкинуть, место разлива промыть водой, нейтрализовать раствором соды или кислоты;
- ✓ при работе с ЛВЖ надо работать в вытяжном шкафу, подальше от огня;
- ✓ действующие газовые и электроприборы не оставлять без присмотра;
- ✓ перед включением электроприборов в сеть проверить целостность вилки, розетки, провода, корпуса прибора;
- ✓ при уходе из лаборатории отключить газ, воду, энергию.

Правила пользования реактивами и химической посудой.

- ✓ реактивы хранят в стеклянной посуде, закрытой притертыми пробками; каждая банка должна быть снабжена этикеткой с четким названием и указанием концентрации;
- ✓ излишек реактива не сливать обратно в сосуд, а сливать в специальные склянки;
- ✓ после употребления банку закрыть и поставить на место;
- ✓ твердые реактивы брать при помощи ложек или лопаток, которые должны быть чистыми и сухими;
- ✓ жидкие реактивы брать при помощи стеклянных пипеток; нельзя отбирать пробу если Вы предварительно брали этой пипеткой реактив из другой банки;
- ✓ в химической лаборатории применяют тонкостенную стеклянную посуду;
- ✓ пробирки применяют для работы с небольшими объемами;
- ✓ химические стаканы используют для приготовления растворов, осаждения и промывания осадков;
- ✓ плоскодонные колбы для нагревания жидкостей;
- ✓ круглодонные колбы для нагревания жидких и твердых тел;
- ✓ колба Вюрца для перегонки жидкостей и проведения реакций, сопровождающихся выделением газов;
- ✓ конические колбы Эрленмейера применяют для титрования и переливания жидкостей;
- ✓ воронки используют для переливания жидкостей;
- ✓ бюксы, для взвешивания малого объема веществ;
- ✓ для измерения объемов служит специальная мерная посуда;
- ✓ мерная колба, плоскодонная с узким горлом, с отметкой до какого уровня наливать жидкость при 20⁰С, применяется для приготовления растворов определенной концентрации;
- ✓ пипетка, трубка с оттянутым концом используется для отбора точного объема жидкостей;
- ✓ бюретка необходима для измерения объема жидкостей, расходуемых в опыте;

- ✓ мерные цилиндры и мензурки;
- ✓ используется и фарфоровая посуда;
- ✓ тигель для прокаливания сухих веществ;
- ✓ воронка Бюхнера, для фильтрования под вакуумом;
- ✓ ступка с пестиком для измельчения твердых тел.

Правила взвешивания на теххимических и аптекарских весах.

На аптекарских весах взвешивают с точностью до 1г, на теххимических с точностью до 0,01г, а на аналитических с точностью до 0,0001г. К каждому весам должен прилагаться собственный набор гирь–разновесов. Правильность установки весов проверяют с помощью арретира.

Правила взвешивания:

- ✓ весы не трогают с места;
- ✓ весы устанавливают:
 - а) горизонтально по отвесу;
 - б) при включенном арретире весы выводят на ноль, при помощи винтов на концах коромысла;
- ✓ чашки весов должны быть чистыми;
- ✓ вещества взвешивают на стекле, в бюксе или бумаге;
- ✓ разновесы ставят на правую чашку, а вещество на левую;
- ✓ в течение одной работы взвешивают на одних и тех же весах.

ГЛАВА II. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

«Каким бы ни было исследуемое вещество, термохимия открывает новые возможности для наших исследований. Она по своей природе является для химии тем же, чем микроскоп для натуралиста, подзорная труба для астронома».

Г.И.Гесс

Вопросы к занятию:

1. Основные понятия термодинамики: система, процесс, параметры, функции.
2. Первое начало термодинамики. Энтальпия.
3. Закон Гесса и следствия из него.
4. Второе начало термодинамики. Энтропия.
5. Энергия Гиббса. Критерии самопроизвольности процессов: энтальпийный и энтропийный факторы.
6. Химическое и термодинамическое равновесия.
7. Биоэнергетика.

§1. Основные понятия термодинамики

Термодинамика изучает законы, которые описывают энергетические превращения, сопровождающие физические, химические и биологические процессы.

Процесс — это переход системы из одного состояния в другое, сопровождающийся необратимым или обратимым изменением хотя бы одного параметра, характеризующего данную систему.

Термодинамика изучает все объекты, рассматривая их особой структурой, называемой системой.

Системой называют тело или группу взаимодействующих тел, фактически или мысленно выделяемых из окружающей среды. Исходя из характера взаимодействия различных систем с окружающей средой, их подразделяют на открытые, закрытые и изолированные системы.

Открытая система обменивается с окружающей средой энергией и веществом.

Закрытой называют систему, в которой отсутствует обмен вещества с окружающей средой, но она может обмениваться с ней энергией.

Изолированная система характеризуется отсутствием обмена энергией и веществом с окружающей средой.

Понятие изолированная система является идеальным (абстрактным), так как на практике не существует материала, который абсолютно не проводил бы теплоту. Таким образом, абсолютно изолированных систем в природе нет.

Система может быть **гомогенной** (однородной) или **гетерогенной** (неоднородной). Система является гомогенной, если все ее составные части находятся в одном агрегатном состоянии, т.е. между ними отсутствует поверхность раздела. Примером такой системы является плазма крови. В гетерогенной системе можно выделить поверхность раздела между различными составляющими этой системы, таким системам характерна неоднородность, они содержат несколько фаз. **Фаза** – однородная часть системы с одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами, отделенная от других частей видимой поверхностью раздела, при переходе через которую физические и химические свойства резко изменяются. Различные биологические объекты, такие как, человек или клетки живых организмов являются примерами гетерогенных систем.

Реакции, протекающие в гомогенной системе, развиваются во всем ее объеме, и называются гомогенными. Реакции, происходящие на границе раздела фаз, называются гетерогенными.

Совокупность всех физических и химических свойств системы называется **состоянием системы**. Состояние системы характеризуется **параметрами**, которые подразделяются на **экстенсивные** и **интенсивные**.

Экстенсивные параметры – параметры, значения которых пропорциональны числу частиц в системе (масса, объем, количество вещества).

Интенсивные параметры – параметры, значения которых не зависят от количества частиц в системе (температура, давление).

Параметры, описывающие состояние системы, называются **функциями**. Одним из свойств любой функции состояния является независимость ее изменения от способа, или, как говорят, от пути реализации процесса. Функции состояния могут быть использованы для создания уравнения, описывающего термодинамический процесс (закон Бойля–Мариотта, уравнение Клайперона–Менделеева). Эти уравнения позволяют описать конкретный термодинамический процесс, что и является конечной целью термодинамики.

§2. Первый закон термодинамики. Энтальпия

Немецкий врач Юлиус Роберт Майер работал на острове Ява, и в те годы обычной медицинской процедурой было кровопускание. Майер обратил внимание на то, что венозная кровь матросов, которых он лечил, светлее, чем была в северных широтах, и близка по цвету артериальной. Майер знал: изменение окраски крови связано с поглощением кислорода (насыщенная кислородом артериальная кровь светлее лишенной кислорода венозной). Ученый смог дать правильное объяснение обнаруженному им явлению. В жарком климате для поддержания постоянной температуры тела организм должен вырабатывать меньше теплоты, поэтому на окисление пищи расходуется меньше кислорода и кровь почти не темнеет. Майер сформулировал важнейший для термодинамики вывод о том, что теплота и работа могут превращаться друг в друга. Кроме того, он впервые установил

количественное соотношение между теплотой и работой, вычислив так называемый **механический эквивалент теплоты**.

Формулирование первого закона термодинамики завершил немецкий физик Рудольф Юлиус Эмануэль Клаузиус. Из принципа эквивалентности теплоты и работы, заключил он, следует, что система обладает особым свойством, изменение которого равно алгебраической сумме теплоты и работы. Позднее это свойство получило название **внутренней энергии (U)**.

Одна из основных функций состояния системы – полная энергия системы E, которая представляет собой сумму трех составляющих: кинетической энергии $E_{\text{кин}}$, движущейся системы, потенциальной энергии $E_{\text{пот.}}$, обусловленной воздействием на систему внешних силовых полей, и внутренней энергии системы U:

$$E = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} + U$$

При термодинамическом описании предполагают, что система находится в состоянии относительного покоя ($E_{\text{кин.}}=0$) и воздействие внешних полей пренебрежимо мало ($E_{\text{пот.}}=0$). Тогда полная энергия системы определяется запасом ее внутренней энергии ($E=U$). Для термодинамического анализа характеристической величиной является изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое. Внутренняя энергия, как и любое термодинамическое свойство системы, является функцией состояния, т.е. изменение ее не будет зависеть от того, через какие промежуточные стадии идет процесс, а будет определяться только исходным и конечным состоянием системы. Это положение вытекает из закона сохранения энергии, согласно которому **энергия не исчезает и не возникает вновь, а лишь переходит из одной формы в другую в строго эквивалентных соотношениях**. В соответствии с этим законом, выражающим первое начало термодинамики, общий запас внутренней энергии остается постоянным, если отсутствует тепловой обмен с окружающей средой, т.е. в изолированных системах, в ходе процессов возможно лишь перераспределение внутренней энергии между отдельными составляющими системы.

Первый закон термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии применительно к макроскопическим системам. Согласно первому закону термодинамики

Сообщенная системе теплота расходуется на приращение внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил:

$$Q = \Delta U + A$$

Уравнение представляет собой математическое выражение первого начала термодинамики.

Выражение работы против внешних сил, в частности, против внешнего давления, в изобарно-изотермических условиях, в которых функционируют живые организмы, может быть записано:

$$A = p \Delta V, \text{ тогда } Q = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Через U_1, U_2 обозначен запас внутренней энергии в исходном и конечном состояниях, V_1, V_2 – значения объема в исходном и конечном состояниях системы. Вводя функцию состояния системы $H = U + p \Delta V$, называемую **энтальпией (теплосодержанием)** системы получаем:

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

Название энтальпия (от греч. «энтальпо» – «нагреваю») ввел нидерландский физик Хейке Камерлинг – Оннес.

Количество теплоты, которое выделяется или поглощается при проведении химических реакций в изобарно-изотермических условиях, характеризуется изменением энтальпии системы и называется **энтальпией реакции ΔH_p** .

Химические реакции, сопровождающиеся поглощением или выделением теплоты, подразделяются на **экзотермические** и **эндотермические**.

Экзотермические процессы сопровождаются выделением энергии из системы в окружающую среду. В результате таких процессов энтальпия системы уменьшается ($\Delta H < 0$).

Эндотермические процессы сопровождаются поглощением энергии системой из окружающей среды, следовательно, энтальпия системы повышается ($\Delta H > 0$).

Энтальпия системы является экстенсивным параметром и зависит от количества вещества, температуры и давления, поэтому изменение энтальпии в результате химической реакции определяют при стандартных условиях.

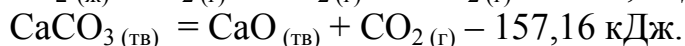
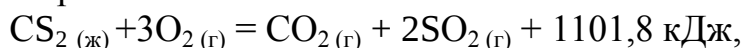
Стандартные условия: давление – 760 мм рт. ст. = 101325 Па

Температура – 298 К $\approx 25^\circ\text{C}$

Значения ΔH зависят от природы веществ, и от условий их существования, и от характера рассматриваемого процесса. Поэтому их принято унифицировать, относя к так называемому стандартному состоянию. Под последним подразумевают стандартные значения давления и температуры, для кристаллических и жидких веществ их устойчивое состояние при $p = 1$ атм., а для газов их состояние под атмосферным давлением и при условии, что они обладают свойствами, присущими им при очень низких давлениях, т.е. являются идеальными газами. Для веществ в растворе принимают их концентрацию $C(X) = 1$ моль/л, причем предполагается, что раствор ведет себя, как и при весьма небольших (точнее при бесконечно малых) концентрациях, т.е. является идеальным раствором.

Стандартная энтальпия реакции (ΔH°_p) представляет собой энергетическую характеристику химической реакции, проводимой в стандартных условиях. Химические уравнения реакции, для которых указано

значение энтальпии реакции, называют **термохимическими уравнениями**.
Например:



В термодинамических расчетах для оценки энергетического состояния веществ используют понятие **стандартных энтальпий** образования этих веществ.

Стандартная энтальпия образования простых веществ (ΔH°_{298}) в их наиболее термодинамически устойчивом агрегатном и аллотропном состоянии при стандартных условиях принимается равной нулю.

Стандартная энтальпия образования сложного вещества (ΔH°_{298}) равна энтальпии реакции получения 1 моль данного вещества из простых веществ при стандартных условиях.

Значение стандартной энтальпии образования сложного вещества зависит от природы вещества и его агрегатного состояния. Числовые значения стандартных энтальпий образования являются справочными величинами (таблица 2.1).

Таблица 2.1

Значение стандартных теплот образования ΔH°_{298} , кДж/моль для некоторых веществ в газовом состоянии.

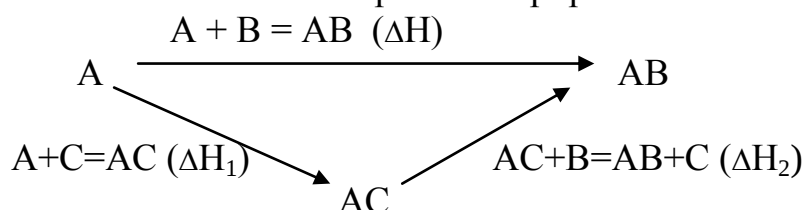
Молекулярная формула	$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль	Молекулярная формула	$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль
H ₂	0	H ₂ O	-242,76
CH ₄	-74,85	C ₆ H ₆	83,76
CO ₂	-393,51	Cl ₂	0
CO	-110,5	CHCl ₃	100,4
HI	26,04	HCl	92,3

§3. Закон Гесса

Важнейшим постулатом термохимии является **закон Гесса**, или закон постоянства сумм тепловых эффектов реакций, установленный русским химиком Германом Ивановичем Гессом

Тепловой эффект химической реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов реакции и не зависит от пути реализации процесса, т.е. от пути перехода от начального состояния к конечному.

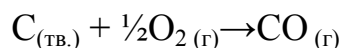
Закон Гесса можно проиллюстрировать схемой:



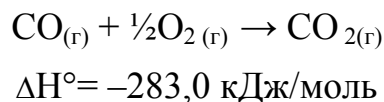
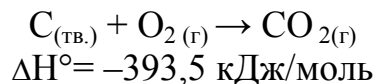
Образование соединения АВ представлено двумя путями: непосредственным синтезом из компонентов (ΔH) или через стадию образования промежуточного соединения АС (ΔH_1), которое, реагируя с В (ΔH_2) дает тот же конечный продукт. В соответствии с законом Гесса тепловой эффект прямого синтеза АВ равен сумме тепловых эффектов реакций с участием промежуточного продукта АС, т.е.

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

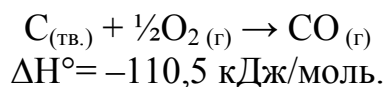
Закон Гесса, хотя и был сформулирован раньше первого закона термодинамики, по сути, является его следствием и отражает тот факт, что тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии или энтальпии, которые есть функции состояния, не зависящие от пути перехода из одного состояния в другое. Закон Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты реакций, если по какой-либо причине это невозможно сделать экспериментально. Для этого «неизмеряемую» реакцию нужно скомбинировать из нескольких «измеряемых». Например, непосредственно измерить тепловой эффект реакции



при сжигании твердого углерода в эквивалентном количестве кислорода не удастся, поскольку наряду с СО всегда образуется и СО₂. Однако тепловой эффект данной реакции можно рассчитать, измерив его у двух других реакций:



Вычитая из первого уравнения второе, получим искомое уравнение и искомый тепловой эффект:



§4. Следствия из закона Гесса.

Энтальпия реакции образования равна разности алгебраической суммы энтальпий образования всех продуктов реакции и алгебраической суммы энтальпий образования всех исходных веществ:

$$\Delta H_{p,f}^\circ = \sum v_j \Delta H_{f,j}^\circ - \sum v_i \Delta H_{f,i}^\circ$$

где ΔH_j° , ΔH_i° – энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ, v_j , v_i – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Причем следует учесть, что ΔH° образования простых веществ равна нулю.

Энтальпия реакции сгорания равна разности алгебраической суммы теплот сгорания исходных веществ и алгебраической суммы теплот сгорания конечных продуктов реакции:

$$\Delta H_{p,cr}^0 = \sum v_i \Delta H_{cr,i}^0 - \sum v_j \Delta H_{cr,j}^0$$

где ΔH_i° , ΔH_j° – теплоты сгорания исходных веществ и продуктов реакции,

v_i, v_j – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Причем следует учесть, что теплота сгорания высших оксидов (например, H_2O , CO_2) принимается равной нулю.

Это следствие позволяет вычислять энтальпии различных реакций (в том числе и биохимических, осуществление которых *in vitro* невозможно), используя табличные данные стандартных энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ (таблица 2.2).

Таблица 2.2.

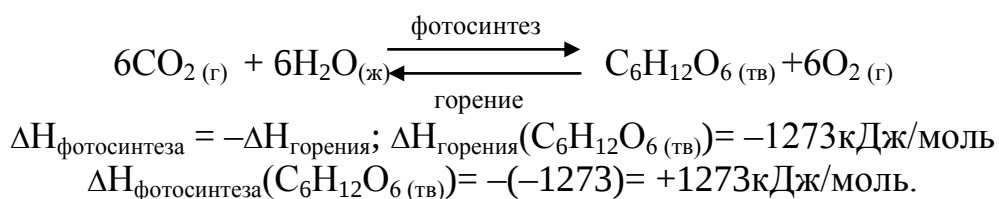
Значение стандартных теплот сгорания для некоторых веществ в газовом состоянии.

Молекулярная формула	$\Delta H_{cr, 298}^\circ$, кДж/моль	Молекулярная формула	$\Delta H_{cr, 298}^\circ$, кДж/моль
CH_4	802,32	H_2	241,84
CO_2	0	H_2O	0
CO	283,00	C_6H_6	3298,4

Энтальпия прямой реакции численно равна энтальпии обратной реакции, но противоположна по знаку.

$$\Delta H_{пр. реакции}^\circ = -\Delta H_{обр. реакции}^\circ$$

Например, рассчитаем стандартную энтальпию реакции фотосинтеза глюкозы, которая является обратной реакцией горения глюкозы:



Закон Гесса и следствия, вытекающие из него, широко используется для ведения термохимических расчетов различных химических реакций.

Располагая значениями тепловых эффектов образования, сгорания, растворения, парообразования и т.д., можно с помощью закона Гесса рассчитать теплоты самых разнообразных процессов, в частности таких, экспериментальное изучение которых затруднительно или вообще невозможно.

§5. Второй закон термодинамики. Энтропия

Первый закон термодинамики не позволяет судить о способности физических и химических процессов к самопроизвольному протеканию.

Самопроизвольным, или **спонтанным**, является процесс, который совершается в системе без затраты работы извне и который уменьшает работоспособность системы после своего завершения. На основании первого закона термодинамики можно сформулировать один из принципов самопроизвольности протекания процессов в системе, заключающийся в стремлении системы к минимуму энергии за счет выделения энергии в окружающую среду. Этот энергетический принцип особенно важен для простых систем, которые можно рассматривать как единую частицу. Наиболее характерной чертой для макросистем является то, что пространственное расположение и движения образующих ее микрочастиц в большей или меньшей степени являются беспорядочными.

Представление о степени беспорядка можно получить, если мысленно выделить в решетке твердого тела объем, занимаемый атомом, колеблющимся около своего равновесного положения (узла кристаллической решетки) и фиксировать амплитуды его колебания от самых низких температур до температуры плавления. Чем ниже температура, тем эта амплитуда меньше. При температуре абсолютного нуля (0°K) атом займет положение узла кристаллической решетки и, как говорят, «замерзнет» в этом положении. Остальные атомы также примут подобное состояние. Число таких микросостояний системы, которые осуществляют данное макросостояние, называется его вероятностью W . При 0°K число микросостояний системы минимально, т.е. атомы занимают единственное, точно определенное положение – узел кристаллической решетки, и вероятность данного макросостояния $W=1$. Такое состояние системы называют упорядоченным. Нагревание сопровождается увеличением колебательного движения атомов около равновесных положений, система осуществляется большим набором микросостояний (большим беспорядком), тем самым $W>1$. Для описания степени беспорядка используется особая термодинамическая функция, называемая **энтропией**, и обозначаемая буквой S . Это понятие (от греч. «эн» – «в», «внутри» и «тропе» – «поворот», «превращение») ввел немецкий физик Рудольф Клаузиус.

Молекулярную природу энтропии раскрыл австрийский физик Людвиг Больцман. Связь энтропии с молекулярным хаосом он описал уравнением:

$$S = k \cdot \ln W, \text{ где}$$

k – постоянная величина, названная константой Больцмана, которая связана с газовой постоянной соотношением: $k = R/N_A = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

При температуре абсолютного нуля $W = 1$, $S = 0$. Планк, Льюис и Рендал выдвинули постулат о том, что при абсолютном нуле (0°K) энтропия S_0 чистого кристаллического вещества без дефектов в кристаллической решетке равна 0. Этот **постулат Планка** настолько важный, что получил название **третьего**

закона термодинамики. С повышением температуры и увеличением объема системы энтропия возрастает.

Энтропия системы скачкообразно изменяется при фазовых переходах вещества. Она повышается при плавлении, так как разрушается упорядоченная кристаллическая решетка, и, особенно, при испарении, поскольку резко возрастает объем, доступный для хаотического движения молекул. Сопровождаются ростом энтропии и процессы расширения (например, газа) и растворения кристаллов, и химическое взаимодействие, протекающее с увеличением объема (например, диссоциация соединения), когда вследствие роста числа частиц неупорядоченность возрастает. Процессы же конденсации и кристаллизации вещества, химическая реакция, протекающая с уменьшением объема (например, полимеризация) наоборот, приводят к снижению энтропии системы.

Изменение энтропии для изотермических процессов определяется уравнением:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}, \text{ где}$$

Q – теплота изотермического процесса, отнесенная к абсолютной температуре T процесса.

Знак неравенства относится к необратимым процессам, а знак равенства – к обратимым процессам.

Чтобы энтропии веществ были сравнимы (для сопоставления и определения энтропии в различных процессах, в том числе и химических реакциях), их, как и тепловые эффекты принято относить к определенным условиям. Чаще всего значения S определяют при $t = 25^\circ\text{C}$ и $p = 1 \text{ атм}$ (что соответствует стандартным условиям); при этом газы считают идеальными, а для растворов (и ионов в растворах) принимают их состояние при концентрации, равной единице, предполагая, что раствор обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора. Энтропия при этих условиях обозначается S°_{298} и называется **стандартной энтропией** S°_{298} (Дж/моль·К). Часто пользуются и условным названием энтропийная единица (э.е.): $1 \text{ э.е.} = 1 \text{ кал/моль}\cdot\text{К}$ ($1 \text{ кал} = 4,18 \text{ Дж}$). Значение энтропии для стандартных состояний веществ приведены в справочниках термодинамических величин и сравнимы по значению с $S^\circ_{298}(\text{H}^+_{\text{(р.)}})$, принятой равной нулю (что объясняет отрицательные значения S°_{298} для некоторых ионов) (таблица 2.3).

Таблица 2.3

Относительные значения S°_{298} для некоторых соединений.

Молекулярная формула	S°_{298} , Дж/моль·К	Молекулярная формула	S°_{298} , Дж/моль·К
$\text{O}_{2(\text{г})}$	205,04	$\text{HF}(\text{г})$	173,67
$\text{HCl}(\text{г})$	186,79	$\text{HI}(\text{г})$	206,48
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	69,95	$\text{CH}_4(\text{г})$	186,27
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	213,66	$\text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})}$	173,26

CO _(г)	197,55	NO _{2 (г)}	240,06
NO _(г)	210,64	NH _{3 (г)}	192,66
HCN _(г)	201,71	H ⁺ _(р.)	0

Наряду со значениями S°_{298} пользуются и величинами S°_T . Их тоже называют стандартными, однако высокотемпературные значения известны для сравнительно небольшого числа веществ.

Значение энтропии реакции может быть найдено с использованием следствия из закона Гесса, по формуле:

$$\Delta S^{\circ}_p = \sum \nu_j S^{\circ}_{j,j} - \sum \nu_i S^{\circ}_{i,i}$$

где S°_j , S°_i – значения энтропии образования продуктов реакции и исходных веществ, ν_j , ν_i – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Критерий самопроизвольности процесса устанавливается вторым законом термодинамики, который был сформулирован Клаузиусом. Второй закон (начало) термодинамики определяет направленность и пределы протекания самопроизвольных процессов, в том числе и биохимических:

В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться процессы, при которых энтропия системы возрастает, т.е. $\Delta S > 0$.

Для неизолированных систем нужно учитывать не только изменение энтропии, но и изменение энергии. Поэтому необходимо рассматривать две тенденции, определяющие направление самопроизвольно протекающих процессов:

- 1) **стремление системы к достижению минимума энергии;**
- 2) **стремление системы к максимуму энтропии, т.е. к неупорядоченности.**

Таким образом, изменение энтропии является однозначным критерием самопроизвольности реакции, протекающей в изолированной системе:

$\Delta S > 0$ – реакция протекает самопроизвольно;

$\Delta S = 0$ – реакция находится в состоянии равновесия;

$\Delta S < 0$ – реакция самопроизвольно не протекает.

§6. Энергия Гиббса и направление химических реакций.

Биохимические реакции обычно происходят при изобарно – изотермических условиях. В этих условиях энергетическое состояние системы характеризуется энтальпией, а мерой неупорядоченности системы будет произведение температуры и энтропии. Функцией, учитывающей обе эти характеристики и противоположность в тенденции их изменения при самопроизвольных процессах, является **свободная энергия Гиббса и неупорядоченность системы при изобарно – изотермических условиях.**

Энергия Гиббса (или изобарно – изотермический потенциал) является обобщенной функцией состояния системы, учитывающей энергетику

Названа она в честь одного из основателей химической термодинамики, американского ученого Джозайи Уилларда Гиббса.

Изменение энергии Гиббса для биохимических процессов в условиях, отличных от стандартных, можно рассчитать на основе экспериментальных значений ΔH и ΔS для этих процессов по уравнению:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔH – характеризует полное изменение энергии системы при $p, T = \text{const}$ и отражает стремление системы к минимуму энергии (энтальпийный фактор);

$T\Delta S$ – характеризует ту часть энергии, которую нельзя превратить в работу, и отражает стремление системы к максимуму неупорядоченности (энтропийный фактор);

ΔG – характеризует ту часть энергии, которую можно перевести в работу, и является термодинамическим критерием самопроизвольного протекания любых процессов при $p, T = \text{const}$.

Если в уравнение для расчета свободной энергии Гиббса ввести значение ΔH°_p и ΔS°_p , найденные с использованием следствия из закона Гесса, то мы получаем формулу для расчета ΔG реакции, протекающей в стандартных условиях:

$$\Delta G_p^\circ = \sum v_j \Delta G_j^\circ - \sum v_i \Delta G_i^\circ$$

где ΔG_j° , ΔG_i° – значения энергии Гиббса продуктов реакции и исходных веществ, v_j , v_i – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

В термодинамических расчетах используют значения энергии Гиббса, измеренные при стандартных условиях (ΔG° , кДж/моль). Данные величины приведены в справочниках термодинамических величин (таблица 2.4)

Таблица 2.4

Значение $\Delta G^\circ_{f 298}$ некоторых соединений.

Молекулярная формула	$\Delta G^\circ_{f 298}$, кДж/моль	Молекулярная формула	$\Delta G^\circ_{f 298}$, кДж/моль
$O_{2(g)}$	0	$HF_{(г)}$	-275,41
$HCl_{(г)}$	-95,3	$HI_{(г)}$	1,58
$H_2O_{(ж)}$	-228,61	$CH_{4(г)}$	-50,85
$CO_{2(г)}$	-394,37	$C_6H_{6(ж)}$	124,38
$CO_{(г)}$	-137,15	$NO_{2(г)}$	52,29
$NO_{(г)}$	87,58	$NH_{3(г)}$	-16,48
$HCN_{(г)}$	121,58	$NaCl_{(кр)}$	-384,13

Для простых веществ в термодинамически устойчивой форме стандартная энергия Гиббса их образования принята равной нулю.

Рассчитав ΔG химической реакции, можно не производя экспериментов, дать ответ о принципиальной (термодинамической) возможности (или невозможности) ее протекания:

$\Delta G < 0$ – реакция протекает самопроизвольно;

$\Delta G = 0$ – реакция находится в состоянии равновесия;

$\Delta G > 0$ – несамопроизвольная реакция (самопроизвольна обратная реакция).

Знак ΔG , а значит, и самопроизвольность реакции зависит от величины соотношения ΔH и $T\Delta S$. Самопроизвольное осуществление реакции ($\Delta G < 0$) возможно в следующих случаях:

1) $\Delta H < 0$ (экзотермический процесс) и в то же время $|\Delta H| > |T\Delta S|$, т.е. при экзотермических процессах знаки ΔH и ΔG совпадают, что означает возможность протекания процесса независимо от знака ΔS ;

2) $\Delta H > 0$ (эндотермический процесс) и $|\Delta H| < |T\Delta S|$, тогда возрастание энтальпии компенсируется значительно большим ростом энтропийного фактора, что осуществимо при высоких температурах или при реакциях с участием газовой фазы, когда наблюдается значительное увеличение энтропии. Этим и объясняется возможность протекания эндотермических реакций, что не согласуется с принципом Бергго о самопроизвольности только экзотермических реакций. Судить о направлении процесса по знаку изменения энтальпии в соответствии с этим признаком можно лишь: а) при низких температурах (при $T \rightarrow 0$, $T\Delta S \rightarrow 0$, и $T\Delta S \ll \Delta H$), когда знаки изменения свободной энергии и энтальпии совпадают; б) в конденсированных системах, в которых в процессе взаимодействия энтропия меняется незначительно (беспорядок не может существенно возрасти, если, например, одно кристаллическое вещество превращается в другое кристаллическое вещество). Поэтому при низких температурах и в конденсированных системах возможно лишь протекание экзотермических реакций ($\Delta G < 0$, когда $\Delta H < 0$).

Возможность протекания реакции в зависимости от знака ΔH и ΔS и температуры суммарно можно выразить в таблице (таблица 2.5)

Таблица 2.5

Протекание реакции в зависимости от ΔH и ΔS и температуры.

Знак ΔH	Знак ΔS	Знак ΔG	Самопроизвольность реакции	Пример
–	+	Всегда «–»	Самопроизвольна при любых температурах	$2O_{3(g)} \rightarrow 3O_{2(g)}$
+	–	Всегда «+»	Несамопроизвольна при любых температурах	$O_{2(g)} \rightarrow 2O_{3(g)}$
–	–	«–» при низких температурах «+» при высоких температурах	Самопроизвольна при низких температурах, несамопроизвольна при высоких температурах	$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(r)}$
+	+	«+» при низких температурах, «–» при высоких температурах	Несамопроизвольна при низких температурах, самопроизвольна при высоких температурах	$2H_2O_{(r)} \rightarrow 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$

		«—» при высоких температурах	самопроизвольна при высоких температурах	
--	--	------------------------------	--	--

Для закрытых термодинамических систем наряду со свободной энергией Гиббса ΔG (изобарно-изотермический потенциал) в изохорных условиях ($V = \text{const}$) применяют функцию состояния системы **энергию Гельмгольца (F) (изохорно-изотермический потенциал)**. В химии энергия Гиббса имеет более широкое применение, чем энергия Гельмгольца, так как химические процессы чаще протекают при постоянном давлении, а не при постоянном объеме.

Энергия Гельмгольца находится по формуле:

$$F = U - T \cdot S,$$

где U – внутренняя энергия системы

Энергия Гельмгольца характеризует работоспособность системы, т.е. определяет ту часть энергии, которая в изохорно-изотермическом процессе превращается в работу.

Энергию Гиббса можно выразить через энергию Гельмгольца следующим образом:

$$G = U + p \cdot V - T \cdot S = F + p \cdot V$$

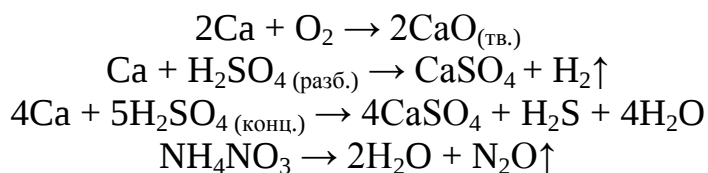
Оба рассмотренных термодинамических потенциала являются функциями состояния, зависят от природы веществ – участников реакции, их массы и температуры. Кроме того, энергия Гиббса зависит от давления, а энергия Гельмгольца – от объема системы. Абсолютные значения термодинамических потенциалов неизвестны, а для расчетов пользуются обычно изменениями потенциалов (ΔG и ΔF).

Стандартные энтальпии образования, абсолютные энтропии и энергии Гиббса при 25°C для некоторых веществ можно узнать в приложении 5, данного методического пособия.

§7. Химическое равновесие

Химические реакции бывают обратимыми и необратимыми.

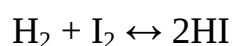
Необратимыми называются реакции, которые протекают только в одном направлении до полного израсходования одного из реагирующих веществ.

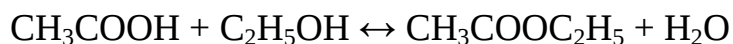


Критериями необратимости процесса можно считать выделение газа в процессе реакции, образование твердых и малодиссоциирующих соединений.

Однако в природе необратимых реакций меньше, чем обратимых.

Обратимыми называются процессы, в которых одновременно протекают две взаимно противоположные реакции – прямая и обратная. Например,





Главная особенность протекания обратимых реакций заключается в стремлении достичь динамического равновесия, так как это состояние возникает и поддерживается вследствие протекания реакций в двух противоположных направлениях с одинаковыми скоростями.

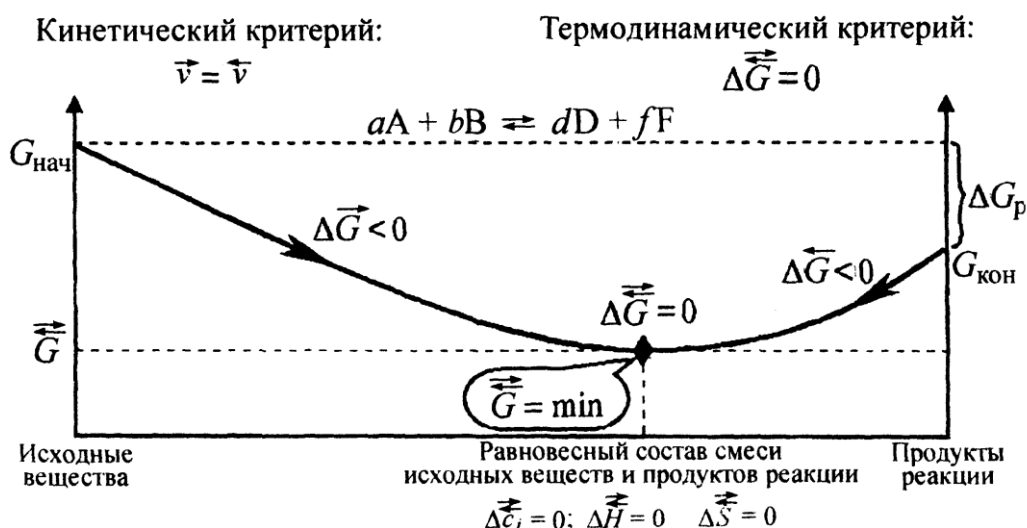
Химическое равновесное состояние системы характеризуется:

- 1) равенством скоростей прямой и обратной реакции;
- 2) отсутствием изменений величин параметров и функций состояния системы: концентрации реагентов, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для прямой и обратной реакций.

Поскольку в состоянии химического равновесия система достигает минимально возможного значения энергии Гиббса, то реакция, которая приводит в данных условиях к состоянию равновесия, всегда самопроизвольна. Рассмотрим на графике изменение энергии Гиббса в закрытой системе в обратимой химической реакции ($p, T = \text{const}$) (рисунок 1).

Рисунок 1

Изменение энергии Гиббса в закрытой системе в обратимой реакции



В этом случае изменение энергии Гиббса в системе характеризуется минимальным значением, к которому возможен подход, как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции.

Так как в состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакции равны, то, используя закон действующих масс, выразим значение скоростей прямой (V_1) и обратной реакций (V_2):

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

$$V_{\text{прям. р.}} = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \quad V_{\text{обрат. р.}} = k \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

Где $[A], [B], [C], [D]$ – равновесные концентрации реагентов и продуктов обратимой реакции, a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Равновесными концентрациями называются концентрации всех веществ системы, которые устанавливаются в ней при наступлении состояния химического равновесия.

Соотнеся скорости обратной и прямой реакции, получаем:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{k \cdot [C]^c \cdot [D]^d}{k \cdot [A]^a \cdot [B]^b}$$

Так как рассматриваемые реакции являются противоположными друг другу, то и значение отношения констант их скоростей и равновесных концентраций реагентов и продуктов реакции есть величина постоянная.

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

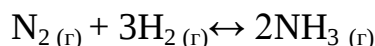
(для реакции $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$)

Величина K_c , равная отношению произведений равновесных концентраций к произведению равновесных концентраций реагентов, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов, называется **константой равновесия** обратимой реакции.

Константа химического равновесия (K_c) обратимого процесса равна отношению произведения равновесных концентраций конечных продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степени, равной стехиометрическим коэффициентам соответствующих химических веществ в химической реакции.

Константа равновесия (K_p) для обратимых реакций, проходящих в газовой фазе, может быть также выражена отношением произведений парциального давления продуктов реакции к произведению парциального давления реагентов, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов.

Например, для реакции:



Константы равновесия могут быть записаны следующим образом:

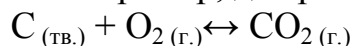
$$K_p = \frac{P^2(NH_3)}{P(N_2) \cdot P^3(H_2)} \quad K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

Связь между константами равновесия, выраженными через величины парциального давления и равновесных концентраций реагентов и продуктов реакции, отражена в формуле:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta \nu}$$

где $\Delta \nu = \sum \nu_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}}$

В случае гетерогенных реакций в выражение константы химического равновесия входят парциальные давления (или концентрации) только газообразных участников реакции. Парциальные давления и концентрации веществ в твердом и жидком состояниях принимаются за единицу, так как их химические потенциалы равны. Например, для реакции



$$V^{\rightarrow} = k \cdot [\text{O}_2] \quad V^{\leftarrow} = k \cdot [\text{CO}_2]$$

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{O}_2]}$$

Для выражения **константы равновесия** (K_a) обратимых реакций растворов электролитов, значения равновесных концентраций заменяют на равновесные активности:

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}, \text{ где } a = C(x) \cdot \gamma$$

γ – коэффициент активности (для реакции $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$)

Значение константы равновесия определяет положение равновесия, т.е. относительное содержание исходных веществ и конечных продуктов реакции, находящейся в состоянии равновесия.

Если $K_c > 1$, то в системе выше содержание конечных продуктов реакции, т.е. положение равновесия смещено в сторону прямой реакции.

Если $K_c < 1$, то в системе выше содержание исходных веществ, т.е. положение равновесия смещено в сторону обратной реакции.

Величина изменения свободной энергии Гиббса (ΔG°) связана с константой равновесия обратимой реакции уравнением, выведенным Вант Гоффом в 1885г. Он доказал, что между константой равновесия и энергией Гиббса обратимой реакции существует логарифмическая зависимость:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура (К).

Для упрощения математических расчетов зависимость константы равновесия и энергии Гиббса записать следующим образом:

$$\Delta G = -2,303RT \lg K$$

Это уравнение дает возможность, зная ΔG , вычислить константу равновесия, и, наоборот, по экспериментально найденному значению константы равновесия рассчитать ΔG реакции.

Пользуясь уравнением изотермы химической реакции:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

(для реакции $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$)

можно определить, в каком направлении и до какого предела может протекать реакция в конкретных условиях при заданном составе исходных реагентов и продуктов реакции. Это же уравнение позволяет определить, какими должны быть условия реакции и состав исходной смеси, чтобы реакция протекала в нужном направлении и до рассчитанного предела.

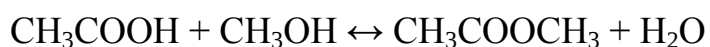
Константы равновесия обратимых реакций зависят от температуры и природы реагирующих веществ, но не зависят от концентрации (K_c), активности (K_a), давления (K_p) реагирующих веществ.

Таким образом, в случае протекания обратимых реакций система самопроизвольно приходит к состоянию химического равновесия, из которого она без внешнего воздействия не может выйти, поскольку это требует увеличения энергии Гиббса.

Влияние изменения условий на химическое равновесие определяется **принципом Ле Шателье**:

Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать воздействие путем изменения концентрации реагентов, давления и температуры в системе, то равновесие всегда смещается в направлении той реакции, протекание которой ослабляет это воздействие.

Влияние изменения концентрации реагентов. В соответствии с принципом Ле Шателье введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо реагента вызывает сдвиг равновесия в том направлении, при котором его концентрация уменьшается. Поэтому избыток исходного вещества (исходных веществ) вызывает смещение равновесия вправо, увеличивая степень превращения других реагентов; добавление продукта (продуктов) реакции вызывает смещение равновесия влево, т.е. уменьшение степени полноты ее протекания. Так, избыток кислорода увеличивает степень превращения SO_2 в SO_3 при контактном получении триоксида серы – возрастание концентрации молекул веществ ускоряет ту реакцию, которая их израсходует. В целях повышения выхода продуктов реакции, во многих случаях смещение равновесия в сторону продуктов взаимодействия можно осуществить и их удалением из реакционной зоны, связывая их в малодиссоциирующие, труднорастворимые или нелетучие вещества. Так, введение в равновесную систему:



водоотнимающих веществ (например, H_2SO_4) позволяет сместить равновесие этой реакции вправо, т.е. в сторону образования продуктов реакции.

Таким образом, при изменении в равновесной системе концентрации любого из реагентов, исходное соотношение концентраций реагентов и величина константы равновесия в состоянии последующего равновесия не изменятся, хотя положение равновесия сместится в ту или иную сторону.

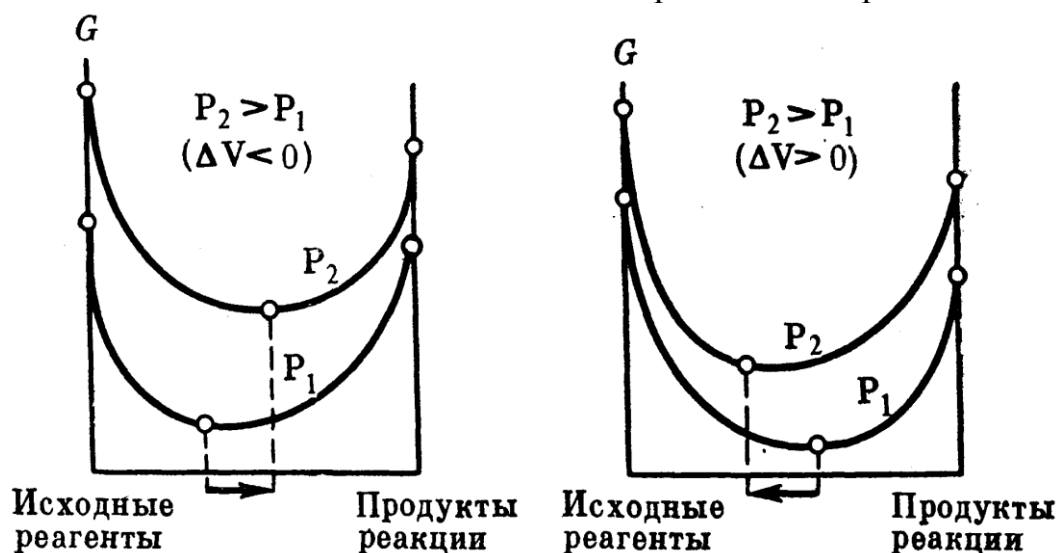
Влияние изменения давления в системе. Давление не изменяет величины константы равновесия обратимой реакции, так как она зависит только от температуры и природы реагирующих веществ, следовательно, с давлением меняется ΔG реакции.

Повышение давления в системе смещает химическое равновесие в направлении реакции, идущей с образованием меньшего числа молей

газообразных веществ, т.е. в сторону уменьшения объема, а понижение давления в системе вызывает сдвиг равновесия в противоположную сторону. При равном числе молей газообразных исходных веществ и продуктов реакции изменение давления не смещает химическое равновесие. Влияние давления на химическое равновесие при $T = \text{const}$ показано схемой, где в первом случае рассмотрена реакция, сопровождающаяся уменьшением объема; а во втором – реакция, сопровождающаяся увеличением объема (рисунок 2).

Рисунок 2

Влияние давления на химическое равновесие при $T = \text{const}$



Чем меньше абсолютное значение изменения объема в системе, тем меньше влияние давления на равновесие. Поэтому при небольших значениях давления оно не влияет на равновесие системы. В гетерогенных процессах объемом конденсированной фазы можно пренебречь, однако, при сверхвысоких давлениях объем газов становится соизмеримым с объемом твердых тел и жидкостей. Если рассматривать реакции, в которых среди реагентов нет газообразных продуктов, например, процесс модификационного превращения $C_{(\text{графит})} \rightarrow C_{(\text{алмаз})}$, так как в данном случае изменение объема ничтожно мало, то даже для незначительного сдвига равновесия вправо требуется весьма значительное изменение (повышение) давления.

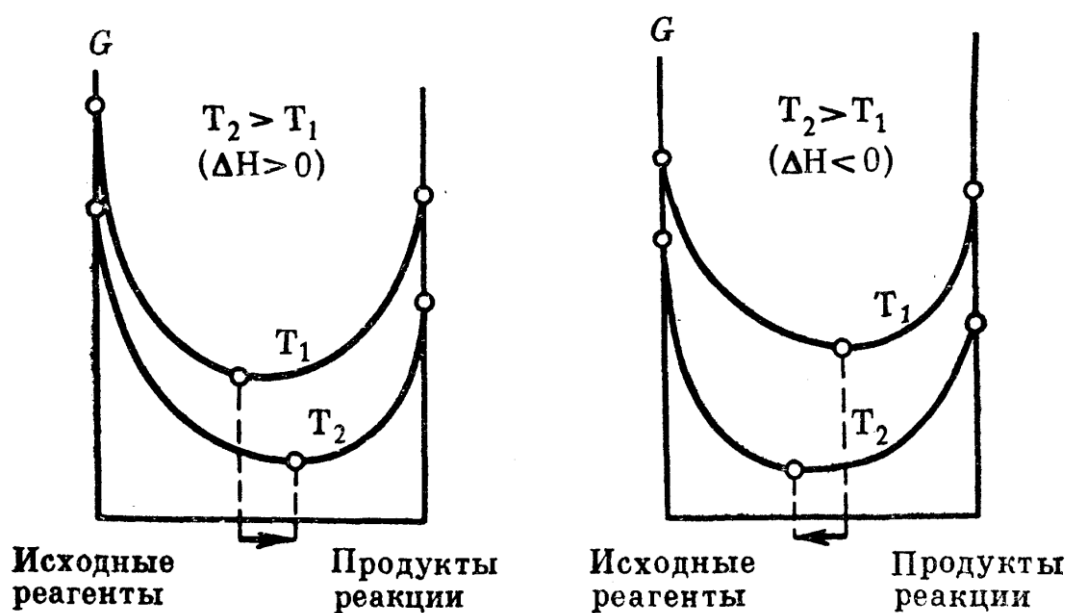
Для точного учета влияния давления на равновесие реакций, особенно при высоких давлениях, следует принимать во внимание изменение величины объема с давлением; так, если по мере повышения давления абсолютное значение изменения объема уменьшается, то будет уменьшаться и эффект действия давления в системе.

Влияние изменения температуры в системе. В соответствии с принципом Ле Шателье нагревание вызывает смещение равновесия в сторону того из двух встречных процессов, протекание которого сопровождается поглощением теплоты, т.е. в сторону эндотермической реакции. Понижение температуры приводит к противоположному эффекту: равновесие смещается в сторону того процесса, протекание которого сопровождается выделением тепла, в сторону экзотермической реакции. Из этого следует, что для суждения

о влиянии температуры необходимо знать тепловой эффект изучаемого процесса. Как уже говорилось ранее, тепловой эффект реакции может быть определен опытным путем или по закону Гесса. Направление смещения и его степень определяются знаком и величиной теплового эффекта; чем больше ΔH , тем значительнее влияние температуры; наоборот, если ΔH близко к нулю, то и температура практически не влияет на равновесие. На схеме отражено влияние температуры на химическое равновесие при $p = \text{const}$, где первая зависимость приведена для эндотермической реакции, вторая – для экзотермической реакции (рисунок 3).

Рисунок 3

Влияние температуры на химическое равновесие при $p = \text{const}$



Законы наступления, сохранения и смещения динамического равновесия справедливы не только для химических и физико-химических процессов, но и имеют аналоги в живой природе. Соблюдение этого принципа в живых системах позволяет им поддерживать состояние гомеостаза. Основу гомеостаза составляет стационарное состояние системы, причем далекое от равновесия, из-за чего живые системы способны к эволюции.

§8. Основы биоэнергетики

Протекание жизненных процессов требует затрат энергии. Источником энергии для живых организмов служит пища. Главными компонентами пищи являются жиры, белки и углеводы, окисление которых сопровождается выделением энергии. В медицине энергетическую характеристику продуктов питания принято считать в калориях. Поскольку пища – разнородная смесь, ее калорийность, как правило, приводят в виде средних значений на 100 г.

Калорийностью питательных веществ – называется энергия, выделяемая при полном окислении (сгорании) 1 г. питательных веществ.

Взаимосвязь между единицами энергии выражается соответствием:

1 калория = 4,18 Дж

Хорошо известная всем калорийность пищевых продуктов – не что иное, как теплота их сгорания, которую можно измерить экспериментально.

Начало таким измерениям положили Антуан Лавуазье и Пьер Симон. Определяя при помощи калориметра количество теплоты, выделенное морской свинкой, они установили, что окисление пищи в организме и вне его, дает близкие тепловые эффекты. На основании этих опытов был сделан важный вывод: живой организм выделяет теплоту за счет окисления в нем пищи кислородом воздуха. Это позволило объяснить различие в цвете артериальной и венозной крови, а в дальнейшем послужило исходным пунктом к открытию первого закона термодинамики.

Конечно, окисление питательных веществ в организме протекает совсем не так, как в калориметре. Это сложные многостадийные процессы с участием биологических катализаторов (ферментов). Однако, согласно закону Гесса, теплота, выделяемая при окислении питательных веществ, не зависит от того, окисляется она в организме или в калориметре, если продукты ее окисления одинаковы. Наибольшую энергетическую ценность имеют жиры, при окислении которых выделяется 37,7–39,8 кДж/г (9,3 ккал/г). В процессе усвоения углеводов в организме человека выделяется 16,5–17,2 кДж/г (4,1 ккал/г). На этом же уровне находится и калорийность белков.

Информация о выделении теплоты очень важна для понимания путей преобразования различных веществ в энергию в живых организмах.

В основе научной диетологии лежит соответствие калорийности пищевого рациона энергозатратам человека. Биоэнергетику организма можно регулировать не только с помощью выбора отдельных продуктов, но, главным образом, их сочетанием.

Зная основные термодинамические закономерности, химический состав продуктов питания и энергетические характеристики питательных веществ, врач должен уметь с учетом суточной потребности человека в энергии и на основе энергетического баланса его жизнедеятельности составить оптимальный рацион питания (энергоменю).

§9. Лабораторный практикум

Экспериментальное определение тепловых эффектов.

Количество теплоты измеряют по ее переносу от одного тела к другому. Повышение температуры тела определяется теплоемкостью:

$$C = Q/\Delta T,$$

Где C – теплоемкость, Q – количество теплоты, полученной телом, ΔT – изменение температуры тела.

Соответственно, зная теплоемкость и изменение температуры, можно рассчитать количество теплоты, полученное или выделенное телом.

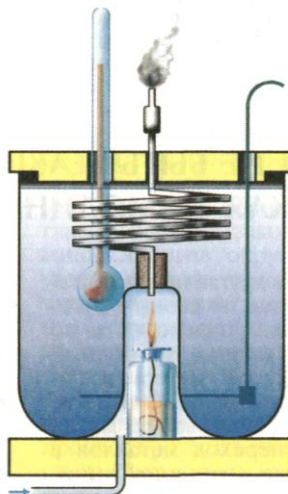
Тепловые эффекты реакций измеряют с помощью специальных приборов – **калориметров**. Этот термин предложили французские ученые Антуан Лоран Лавуазье и Пьер Симон Лаплас. Основоположником калориметрии считается

английский химик Джозеф Блэк, известный своими работами о природе теплоты.

Простейший калориметр – теплоизолированный сосуд с водой, снабженный мешалкой и термометром. Контейнер, в котором протекает исследуемый процесс (например, химическая реакция), помещают в калориметр и регистрируют изменение температуры воды. Зная теплоемкость калориметра, рассчитывают количество выделившейся теплоты. На рисунке представлена схема строения пламенного калориметра (рисунок 4).

Рисунок 4

Схема строения пламенного калориметра



Определение тепловых эффектов химических процессов является задачей термохимии. Термохимические методы имеют большое значение не только в химических, но и в медико-биологических науках. Энергия, необходимая живым организмам для совершения работы, поддержания постоянной температуры тела и т.д., получается организмом за счет экзотермических реакций окисления, протекающих в клетках.

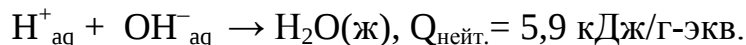
В химических лабораториях применяется простейший калориметр, который состоит из сосуда для проведения химической реакции, помещенного во внешнюю оболочку. Калориметр снабжен термометром, мешалкой для быстрого достижения однородности раствора, и воронкой для введения в сосуд растворов реагирующих веществ. Количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся в калориметре, определяют по общей теплоемкости всех частей калориметра и изменению температуры.

Работа 1. Определение теплоты реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

Цель работы: научиться определять теплоту реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

Теплотой нейтрализации называется количество теплоты, которое выделяется при взаимодействии грамм-эквивалента кислоты с грамм-эквивалентом основания. Нейтрализация 1г-экв. сильной кислоты сильным

основанием, в достаточно разбавленном растворе, сопровождается почти одинаковым экзотермическим тепловым эффектом, отвечающим одному и тому же процессу – образованием 1 моля жидкой воды из гидратированных ионов по уравнению:



Постоянство теплоты нейтрализации не соблюдается при нейтрализации слабого основания сильной кислотой или наоборот, так как в этих реакциях на тепловой эффект реакции влияет теплота диссоциации слабого электролита.

Выполнение работы. Во взвешенный калориметрический стакан помещают 50 мл 1,0N раствора щелочи и записывают показание термометра. В отдельный стакан отмеряют 60 мл 1,0N раствора соляной кислоты и измеряют его температуру. Поместив мешалку и термометр в калориметрический стакан, его закрывают крышкой. Затем, при перемешивании, вливают через воронку раствор кислоты в калориметр и следят за показаниями термометра, отмечая самую высокую температуру. Результаты опыта записывают в таблицу (таблица 2.6)

Таблица 2.6

Результаты опыта

Масса калориметрического стакана, m_1 , г.	
Концентрация растворов, моль/л	
Объем раствора щелочи, V_1 , мл	
Объем раствора кислоты, V_2 , мл	
Температура щелочи, $t^\circ_{\text{щ.}}$	
Температура кислоты, $t^\circ_{\text{к.}}$	
Начальная температура, $t^\circ_1 = 0,5(t^\circ_{\text{щ.}} + t^\circ_{\text{к.}})$	
Температура после нейтрализации t°_2	
Общая масса растворов $m_2 = \rho(V_1 + V_2)$	

Вычисления:

1. Вычисление теплоты, выделившейся в результате реакции, производят по формуле:

$$q = (m_1 \cdot c_1 + m_2 \cdot c_2) \cdot \Delta t, \text{ где } \Delta t = t_2 - t_1$$

Удельную теплоемкость стекла (c_1) принять равной 0,753 Дж/г·град., раствора (c_2) – 4,184 Дж/г·град., плотность раствора (ρ) – 1 г/мл.

2. Чтобы определить теплоту нейтрализации, необходимо пересчитать выделившуюся теплоту на 1 грамм-эквивалент щелочи, так как кислота взята в избытке.

Расчет производят по формуле:

$$Q_{\text{нейтр}} = \frac{q \cdot 1000}{C_{\text{щелочь}} \cdot V_{\text{щелочь}}}, \text{ Дж/г-экв}$$

3. Сравнивают опытное и теоретическое значения теплоты нейтрализации и определяют (в %) относительную ошибку опыта:

$$\% = \frac{|Q_{\text{теор}} - Q_{\text{практ}}|}{Q_{\text{теор}}} \cdot 100\% = \frac{|55.9 \cdot 10^3 - Q_{\text{практ}}|}{55.9 \cdot 10^3} \cdot 100\%$$

В отчете о работе следует кратко описать ход определения, внести результаты опыта и расчеты.

Работа 2. Определение теплоты нейтрализации слабой кислоты слабым основанием

Цель работы: научиться определять теплоту нейтрализации слабой кислоты слабым основанием, объяснить причины различия теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием и теплоты нейтрализации слабой кислоты слабым основанием.

Проведите опыт, описанный в работе №1, взяв 1,0N растворы аммиака и уксусной кислоты. Вычислите теплоту нейтрализации в расчете на 1грамм-эквивалент уксусной кислоты. Сравните результаты с данными предыдущей работы.

Работа 3. Определение теплоты растворения соли

Цель работы: Определить интегральную теплоту растворения хлорида калия. Определить теплоту растворения и гидратации безводного хлорида кальция.

Интегральной теплотой растворения называют количество теплоты, выделяемой или поглощаемой при растворении 1моля вещества в определенном объеме растворителя.

Интегральная теплота растворения электролитов определяется исходя из двух стадий данного процесса: во-первых, поглощения теплоты, которая расходуется на разрушение кристаллической решетки (Q_1), и, во-вторых, выделения теплоты вследствие гидратации или сольватации каждого иона молекулами растворителя (Q_2).

$$Q_{\text{раств.}} = -Q_1 + Q_2$$

Выполнение работы: Во взвешенный калориметрический стакан наливают 100мл дистиллированной воды. Отвешивают около 2г хорошо измельченного хлорида калия KCl с точностью до 0,01г. Записывают температуру воды в калориметре и затем, при перемешивании, через воронку прибавляют навеску соли. При растворении соли температура раствора понижается, в результаты опыта записывают ее минимальное значение. Данные эксперимента записывают в таблицу (таблица 2.7).

Таблица 2.7

Результаты опыта

Масса калориметрического стакана, m_1 , г.	
--	--

Масса воды, m_2 , г.	
Навеска соли, m_3 , г.	
Температура воды, t_1°	
Температура раствора соли, t_2°	

Теплоту растворения рассчитывают, используя формулу:

$$Q_{\text{раств}} = \frac{(t_2 - t_1) \cdot c \cdot M}{m_3}$$

$$c = m_1 \cdot c_1 + m_2 \cdot c_2$$

где M – молярная масса соли.

Удельная теплоемкость стекла (c_1) и раствора (c_2) указана в работе №1. Интегральная теплота растворения хлорида калия

$$Q_{\text{раств.}} = -17,577 \text{ кДж/моль}$$

Таким же образом проводят опыт с безводным хлоридом кальция CaCl_2 . В калориметрический стакан наливают 50мл дистиллированной воды, отвешивают около 2г хорошо измельченной соли с точностью до 0,01г.

Определив теплоту растворения безводного хлорида кальция CaCl_2 , вычисляют теплоту гидратации этой соли, зная теплоту растворения кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($Q_2 = 19,08 \text{ кДж/моль}$).

$$Q_{\text{гидр.}} = Q_{\text{р. безв.}} - Q_{\text{р. гидр.}}$$

В отчете о работе кратко опишите ход определения, внесите результаты и расчеты работы.

Работа 4. Определение теплоты гидратации карбоната натрия

Опыт проводят по методике, описанной в работе №3. Навеска безводного карбоната натрия Na_2CO_3 должна составлять около 2,3г, а кристаллогидрата карбоната натрия – около 5г на 100мл воды.

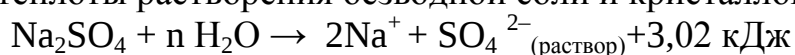
Определив теплоты растворения, рассчитывают теплоту гидратации безводного хлорида кальция.

Напишите термохимическое уравнение гидратации данной соли, нарисуйте треугольник Гесса для данного процесса. Какова величина энтальпии гидратации данной соли?

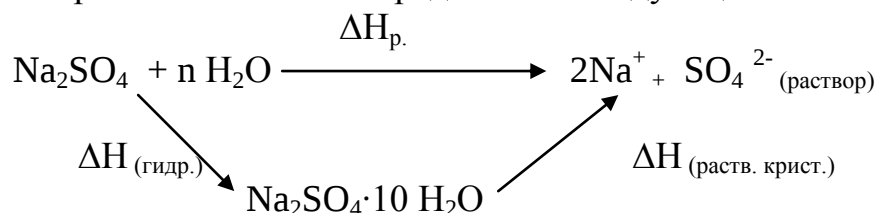
§10. Примеры решения задач

Задача №1. Вычислить теплоту гидратации безводной соли Na_2SO_4 .

Решение. Гидратация солей протекает медленно и обычно приводит к образованию смеси кристаллогидратов. Теплоту гидратации можно вычислить, если известны теплоты растворения безводной соли и кристаллогидрата:



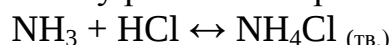
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} + m \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{раствор } \text{Na}_2\text{SO}_4 - 78,6 \text{ кДж}$,
 Процесс растворения соли можно представить следующей схемой:



По закону Гесса: $\Delta H_p = \Delta H_{(\text{гидр.})} + \Delta H_{(\text{раств. крист.})}$.

Тогда $\Delta H_{(\text{гидр.})} = \Delta H_p - \Delta H_{(\text{раств. крист.})} = 3,02 - (-78,6) = 81,62 \text{ кДж/моль}$.

Задача № 2. Вычислить константу равновесия реакции:



Решение. Прежде всего, определим ΔG_p реакции, используя следствие из закона Гесса. Находим по справочнику термодинамических величин значение ΔG веществ, входящих в уравнение реакции:

$\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3) = -16,7 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_f^\circ(\text{HCl}) = -95,4 \text{ кДж/моль}$,

$\Delta G_f^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}) = -203,7 \text{ кДж/моль}$.

По следствию из закона Гесса: $\Delta G_{p,f}^\circ = \sum \nu_j \Delta G_j^\circ - \sum \nu_i \Delta G_i^\circ$

$$\Delta G_{p,f}^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}) - (\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3) + \Delta G_f^\circ(\text{HCl}))$$

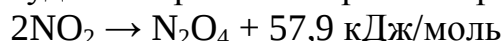
$$\Delta G_{p,f}^\circ = -203,7 - (-16,7 + (-95,4)) = -91,6 \text{ кДж}$$

Теперь воспользуемся уравнением, связывающим ΔG и K_c реакции:

$$\begin{aligned}
 \Delta G_p &= -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_c \\
 \Delta G_{p,f}^\circ &= -2,303 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \lg K_c = -569 \cdot \lg K_c \\
 -91,6 &= -5,69 \cdot \lg K_c \\
 \lg K_c &\approx 16, \text{ т.е. } K_c = 1/[\text{NH}_3] \cdot [\text{HCl}] = 10^{16}
 \end{aligned}$$

Большое значение константы равновесия показывает, что при стандартной температуре равновесие реакции сильно смещено в сторону прямой реакции.

Задача № 3. Рассчитать будет ли протекать при 25°C реакция?



Решение: Согласно термохимическому уравнению реакции:

$$\Delta H_{p,f}^\circ = -57,9 \text{ кДж/моль}$$

Найдем по таблице термодинамических величин значения энтропии для веществ, входящих в реакцию, и рассчитаем значение энтропии реакции:

$S^\circ(\text{NO}_2) = 240,2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$, $S^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) = 304,0 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$,

$$\Delta S_{p,f}^\circ = \sum \nu_j S_j^\circ - \sum \nu_i S_i^\circ$$

$$\Delta S_p^\circ = S^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \cdot S^\circ(\text{NO}_2) = 304,0 - 2 \cdot 240,2 = -176,4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

Найдем значение $\Delta G_{p,f}^\circ$ используя уравнение Гиббса:

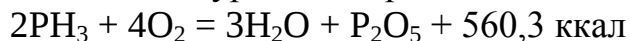
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta G^\circ = -57900 - 298 \cdot (-176,4) = -5323,8 \text{ Дж} = -5,33 \text{ кДж}$$

$\Delta G < 0$, однако, малость ее величины указывает, что реакция димеризации при 25°C практически не осуществима.

§11. Задачи для самостоятельного решения

1. При сжигании 4,2г железа с серой выделилось 1,74ккал. Рассчитайте энтальпию образования сульфида железа FeS.
2. Вычислите энтальпию образования фосфористого водорода PH_3 , если известно термохимическое уравнение реакции:



3. Теплота сгорания глюкозы равна 2816кДж/моль; теплота сгорания этилового спирта равна 1236кДж/моль. На основании этих данных вычислите тепловой эффект биохимического процесса брожения глюкозы:



4. Теплота растворения Na_2SO_3 равна 11,3кДж/моль; теплота гидратации этой соли до $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ составляет 58,1кДж/моль. Вычислите теплоту растворения кристаллогидрата.
5. Рассчитайте изменение энтальпии, энтропии, и свободной энергии Гиббса для реакции окисления NO в NO_2 в стандартных условиях.
А) Возможна ли эта реакция при 25°C?
Б) Какой фактор – энтальпийный или энтропийный определяет величину энергии Гиббса этой реакции?
6. Теплота сгорания углеводов и белков в организме человека составляет 4,1ккал/г, жиров – 9,3ккал/г. Среднесуточная потребность в белках, жирах, и углеводах для студентов мужчин составляет соответственно 113, 106, 451г; для студентов женщин – 96, 90, 363г. Какова суточная потребность студентов в энергии?

ГЛАВА III. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Вопросы к занятию:

1. Давление насыщенного пара над жидкостью и факторы, от которых оно зависит.
2. Относительное понижение давления насыщенного пара. Закон Рауля.
3. Криоскопическая и эбулиоскопическая зависимости. Физический смысл их постоянных.
4. Осмос, его механизм. Осмотическое давление с точки зрения термодинамики. Закон Вант-Гоффа.
5. Дать сравнительную характеристику осмотических свойств разбавленных растворов электролитов и неэлектролитов.
6. Рассмотреть изучаемые растворы с точки зрения их биологической значимости (плазмолиз, гемолиз, гипо-, гипер- и изотонические растворы) и практического применения в медицине.

§1. Биологическая значимость растворов. Общие представления о растворах.

Растворы представляют для биологии, физиологии и медицины особый интерес, так как все важные биологические системы (цитоплазма, кровь, лимфа, слюна, моча, пот и др.) являются водными растворами солей белков, углеводов, липидов. Усвоение пищи, транспорт метаболитов, большинство биологических реакций в живых организмах протекают в растворах.

Раствором называется находящаяся в состоянии равновесия гомогенная система переменного состава из двух или более веществ, которая достигла минимальной энергии Гиббса в результате взаимодействия всех ее частиц, за счет всех возможных сил взаимодействия.

Вещества, составляющие раствор, называют компонентами раствора. Для характеристики составных частей раствора используют понятия растворитель и растворенное вещество, хотя эти понятия в известной степени условны. Обычно растворителем считают тот компонент, который в растворе находится в том же агрегатном состоянии, что и до растворения. Например, в водном растворе глюкозы (твердое вещество) растворителем считается вода. Понятие растворитель и растворенное вещество не применяют по отношению к твердым растворам и газовым смесям, не зависимо от того, в каких соотношениях находятся в этих системах компоненты. По агрегатному состоянию растворы могут быть жидкими, твердыми и газообразными. Например, смеси газов (воздух) являются газообразными растворами; растворы солей в воде – жидкими; сплавы золота с медью, никеля с медью и другие – твердыми растворами.

Растворы веществ с молекулярной массой меньше 5000 г/моль называют растворами низкомолекулярных соединений (НМС), а растворы веществ с

молекулярной массой больше 5000 г/моль – растворами высокомолекулярных соединений (ВМС).

По наличию или отсутствию электролитической диссоциации растворы НМС на три класса – растворы электролитов, неэлектролитов и амфолитов.

Растворы электролитов – растворы диссоциирующих на ионы солей, кислот и оснований. Например, растворы KNO_3 , HCl , KOH .

Растворы неэлектролитов – растворы веществ, практически не диссоциирующих в воде. Например, растворы сахарозы, глюкозы, мочевины.

Растворы амфолитов – растворы веществ, которые могут диссоциировать и по кислотному и по основному типу. Например, растворы $\text{Al}(\text{OH})_3$, глицина.

У растворов имеется ряд свойств, называемые коллигативными, которые не зависят от природы растворенного вещества, а зависят только от количества частиц. Для бесконечно разбавленных растворов, состояние которых близко к состоянию идеальных, такими свойствами является осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора, скорость диффузии. Изучение коллигативных свойств разбавленных растворов служит одним из наиболее распространенных способов, определения молярной массы растворенного вещества, а так же его степени диссоциации или показателя ассоциации.

§2. Давление насыщенного пара растворителя над раствором

Французский физико-химик Ф.М.Рауль первым провел измерения, которые позволили сформулировать законы, описывающие влияние растворенного вещества на физические свойства растворителя.

Если в замкнутый сосуд поместить чистый растворитель, например воду, то в этой системе будет протекать два процесса: испарение молекул воды с поверхности жидкости и обратный процесс – конденсация молекул из газовой фазы на поверхности жидкости. Через некоторое время в системе установится динамическое равновесие ($\Delta G = 0$), т.е. такое состояние системы, когда число частиц, испаряющихся с поверхности жидкости за единицу времени, равно числу частиц, переходящих в жидкость из газовой среды.

Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называют насыщенным. Давление такого пара p^0 называют давлением или упругостью насыщенного пара чистого растворителя. При данной температуре давление насыщенного пара чистого растворителя – величина постоянная и является термодинамической характеристикой растворителя.

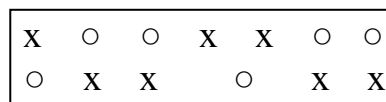
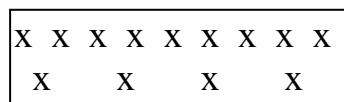
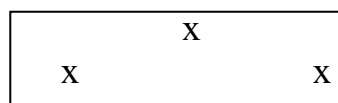
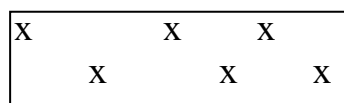
При повышении температуры давление насыщенного пара над растворителем возрастает в соответствии с принципом Ле Шателье, так как растворение – процесс эндотермический ($\Delta H_{\text{исп.}} > 0$).

Каково будет давление насыщенного пара, если в летучий растворитель (вода, спирт) внести не летучее растворяемое вещество (NaCl , сахароза и т.д.)?

Концентрация растворителя в образовавшемся растворе, уменьшится число частиц растворителя, переходящих в газовую фазу (рисунок 1).

Рисунок 1

Испарение растворителя



а)

б)

а) – из чистого растворителя

б) – из раствора

Поэтому давление насыщенного пара над растворителем нелетучего вещества должно быть меньше, чем над чистым растворителем: чем концентрированнее раствор, тем ниже давление пара растворителя над раствором. Рауль сформулировал закон:

Давление пара раствора, содержащего нелетучее вещество, прямо пропорционально молярной доле растворителя:

$$p = K_p \cdot x(X_1)$$

где: p – давление пара над раствором, Па;

K_p – константа Рауля, Па;

$x(X_1)$ – молярная доля растворителя x_1 ,

равная $\frac{n(X_1)}{n(X_1)+n(X_2)}$, где: $n(X_1)$ – количество вещества растворителя, моль;

$n(X_2)$ – количество растворенного вещества, моль.

При $x(X_1) = 1$ коэффициент пропорциональности K_p численно равен давлению чистого пара растворителя p^0 и равенство принимает вид:

$$p = p^0 \cdot x(X_1)$$

С другой стороны, $x(X_1) = 1 - x(X_2)$, где: $x(X_2)$ – молярная доля растворенного вещества X_2 .

Из этого следует, что

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = x(X_2),$$

где: p^0 – давление пара над растворителем, Па;

p – давление пара растворителя над раствором не летучего вещества, Па;

$p^0 - p$ – абсолютное понижение давления пара над раствором, Па;

$\frac{p^0 - p}{p^0}$ – относительное понижение давления пара над раствором, Па;

Данное уравнение отражает другую, более часто применяемую формулировку закона Рауля:

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего электролита равно молярной доле растворенного вещества.

Для растворов электролитов необходимо учитывать изотонический коэффициент Вант-Гофа (i), т.е.:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = i \cdot x(X_2)$$

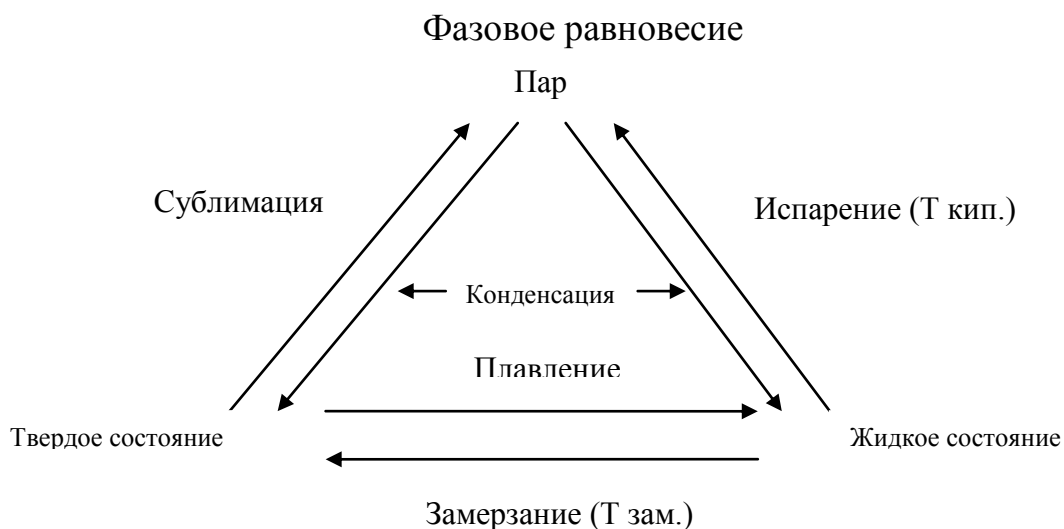
Закон Рауля точно соблюдается только для идеальных растворов и приближенно для разбавленных реальных растворов: чем разбавленнее раствор, тем больше он приближается к идеальному.

Прямыми следствиями понижения давления пара над раствором является изменение температуры замерзания и кипения растворов.

§3. Температура кристаллизации и температура кипения раствора

Любая жидкость при температуре ниже критической может находиться в трех разных агрегатных состояниях: твердом, жидком и парообразном. Между этими состояниями наблюдаются сложные фазовые равновесия, которые включают взаимные обратимые превращения: плавление и замерзание, испарение и конденсацию, сублимацию и конденсацию (рисунок 2).

Рисунок 2



Положение этих фазовых равновесий зависит от температуры и внешнего давления. Переходы жидкости в другие фазовые состояния – парообразное и

твердое – характеризуется соответственно температурами кипения и замерзания.

Кипение представляет собой фазовый переход, при котором происходит превращение жидкости в пар, при чем пузырьки пара образуются во всем объеме жидкости.

Температурой кипения жидкости называют ту температуру, при которой давление насыщенного пара над раствором равно внешней.

При этой температуре и соответствующем ей давлении насыщенного пара устанавливается равновесие между жидкой и газообразной фазами (скорость испарения равна скорости обратного процесса – конденсации) и обе эти фазы могут существовать в течение длительного времени. Если жидкость – индивидуальное вещество и внешнее давление не меняется, то кипение ее в открытом сосуде происходит при постоянной температуре до тех пор, пока полностью не исчезнет жидкая фаза. Температура, при которой данная жидкость кипит в условиях давления 101,3 кПа, называют **нормальной температурой кипения**.

Замерзание (затвердевание) представляет собой фазовый переход, при котором происходит превращение жидкости в твердое вещество, частицы которого (кристаллы) образуются во всем объеме жидкости.

Температурой замерзания (кристаллизации) называют ту температуру, при которой давление насыщенного пара над жидкостью равно давлению насыщенного пара над выпадающими из нее кристаллами твердой фазы.

При этой температуре и соответствующем ей давлении насыщенного пара устанавливается равновесие между жидкой и твердой фазами (скорость кристаллизации равна скорости плавления) и обе эти фазы могут существовать в течение длительного времени. Если жидкость – индивидуальное вещество и внешнее давление остается постоянным, то при ее охлаждении температура будет оставаться постоянной, соответствующей температуре замерзания, до тех пор, пока не произойдет полное затвердевание.

Изучая замерзание и кипение растворов, Рауль установил:

повышение температуры кипения ΔT_K и понижение температуры замерзания ΔT_C разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально молярной концентрации раствора:

$$\begin{cases} \Delta T_K = E \cdot b(X), \\ \Delta T_C = K \cdot b(X), \end{cases}$$

где: $b(X)$ – молярная концентрация, $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$;

E и K – эбуллиоскопическая и криоскопическая константы, $^{\circ}\text{C} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Физический смысл констант E и K становится ясен, если принять $b(X) = 1$ моль/кг. Тогда $E = \Delta T_K$, а $K = \Delta T_C$. иначе говоря, эбуллиоскопическая константа численно равна повышению температуры кипения одномолярного

раствора, а константа криоскопическая – понижению температуры замерзания одномолярного раствора.

Эбуллиоскопические и криоскопические константы зависят только от природы растворителя, и не зависят от природы растворенного вещества (идеальные растворы) (таблица 3.1).

Таблица 3.1

Эбуллиоскопическая и криоскопическая константы, температуры кипения и замерзания для некоторых растворителей

Растворитель	E	t_k °C	K	t_3 °C
1. Анилин $C_6H_5NH_2$	3,22	184,4	5,87	-5,96
2. Ацетон CH_3COCH_3	1,48	56,6	2,4	-94,6
3. Бензол C_6H_6	2,57	80,100	5,12	5,533
4. Вода H_2O	0,516	100,00	1,85	0,01
5. Кислота уксусная CH_3COOH	3,07	118,1	3,9	16,55
6. Хлороформ $CHCl_3$	3,88	61,2	4,9	-63,2
7. Четыреххлористый углерод CCl_4	5,3	76,75	2,98	-22,87
8. Этиловый спирт C_2H_5OH	1,23	78,39	-	-114,15

Эбуллиоскопические и криоскопические константы некоторых растворителей приведены в приложении таблица 4.

Если растворение вещества в некотором растворителе связано с диссоциацией или ассоциацией молекул этого вещества, то эбуллиоскопическая и криоскопическая константы, температуры кипения и замерзания для некоторых растворителей в формулы для расчета повышения температуры кипения и понижения точки замерзания должен быть введён в качестве множителя изотонический коэффициент Вант-Гоффа, i :

$$\begin{aligned} \Delta T_k &= i \cdot E \cdot b(x) \\ \Delta T_3 &= i \cdot K \cdot b(x) \end{aligned}$$

Измерение температур кипения и замерзания растворов лежит в основе эбуллиоскопического и криоскопического методов определения молярных масс веществ (эбулиометрии и криометрии).

Молярные массы (кг/моль) растворённых веществ-неэлектролитов могут быть рассчитаны по следующим формулам:

$$M = \frac{E \cdot m_{p.v.}}{\Delta T_k \cdot m_{p-ля}} \quad \text{и} \quad M = \frac{K \cdot m_{p.v.}}{\Delta T_3 \cdot m_{p-ля}};$$

$m_{p.v.}$ – масса растворенного вещества, г;

$m_{p-ля}$ – масса растворителя, г;

ΔT_3 – понижение температуры замерзания и ΔT_k – повышение температуры кипения (определённые экспериментально), К;

E и K – эбулиометрическая и криоскопическая константы, $^{\circ}C \cdot kg \cdot mol^{-1}$;

Методы эбулиоскопии и криометрии широко используются при физико-химическом изучении биологических объектов.

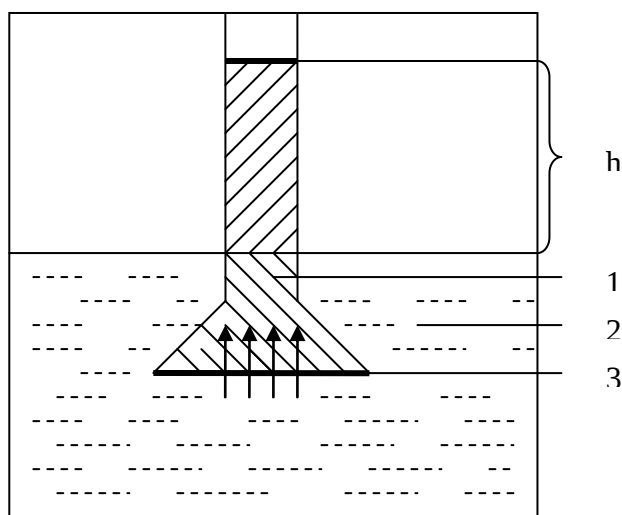
§4. Осмос и осмотическое давление

Представим стеклянный сосуд с водой (чистый растворитель), в который опускают конусовидный цилиндр, снабженный внизу полупроницаемой перегородкой (мембраной), через поры которой могут свободно проникать молекулы воды (или какого-либо другого растворителя), но не молекулы или ионы растворенного вещества. Мембраны различаются по составу, структуре, размеру пор, отношению к различным растворителям. Они могут быть животного (например, мочевого пузыря), растительного (оболочка клетки) и искусственного происхождения (пленки из целлофана). Некоторые из них проницаемы только для растворенного вещества, другие только для молекул растворителя.

Наполним цилиндр водным раствором глюкозы так, чтобы уровни жидкости в сосуде и цилиндре совпадали. Если бы полупроницаемой перегородки не было, то на основании II закона термодинамики (стремление к максимальной неупорядоченности и возрастанию энтропии) происходит выравнивание концентрации растворов в обеих частях прибора за счет диффузии молекул воды в цилиндр. Однако в данном случае диффузии молекул в сосуд препятствует полупроницаемая перегородка, и выравнивание концентраций осуществляется в одностороннем порядке, только за счет медленного перехода части молекул воды из сосуда в цилиндр, где концентрация растворенного вещества выше. Это происходит за счет осмоса (рисунок 3).

Рисунок 3

Осмос в системе растворитель-раствор



1. водный раствор глюкозы;
2. чистый растворитель;
3. мембрана;
- h – высота.

Осмозом называют преимущественно одностороннее проникновение молекул растворителя (диффузию) через полупроницаемую мембрану из

растворителя в раствор или из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией.

В результате осмоса объем раствора в цилиндре увеличивается, и уровень жидкости постепенно повышается. При этом создается препятствующее осмосу дополнительное гидростатическое давление $P_{\text{гидр}}$ столба жидкости высотой h . При некоторой высоте $h_{\text{мах}}$ гидростатическое давление достигает такого значения, при котором осмос прекратится, т.е. наступит осмотическое равновесие.

Дополнительное гидростатическое давление столба жидкости можно рассчитать по формуле:

$$P_{\text{гидр}} = \rho \cdot g \cdot h$$

где: $P_{\text{гидр}}$ – гидростатическое давление (дополнительное), н/м²;

h – высота столба жидкости, м;

ρ – плотность жидкости, кг/м³;

g – ускорение силы тяжести, равное 9,8 м/с².

Гидростатическое давление столба жидкости при осмотическом определяет осмотическое давление раствора.

Осмотическим давлением называют величину, измеряемую минимальным гидравлическим давлением, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился.

Вант-Гофф предложил эмпирическое уравнение для расчёта осмотического давления разбавленных растворов неэлектролитов:

$$\pi = c(x) \cdot R \cdot T,$$

где: π – осмотическое давление, кПа;

$c(x)$ – молярная концентрация, моль/л;

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$;

T – абсолютная температура, К.

Данное выражение аналогично уравнению Клапейрона – Менделеева для идеальных газов: $pV=nRT$, однако эти уравнения описывают разные процессы.

Таким образом, закон Вант-Гоффа показывает зависимость осмотического давления от концентрации и температуры.

Для электролитов необходимо учитывать, что в данных растворах происходит электролитическая диссоциация. Если учесть, что из N_0 молекул растворённого вещества образуется N_1 дочерних частиц, то в уравнение закона Вант-Гоффа для расчёта осмотического давления придётся ввести дополнительный множитель называемый **изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа**, который равен $i=1+\alpha \cdot (n-1)$, где n – число ионов (положительных и отрицательных), образующихся при диссоциации одного моль электролита; α – степень диссоциации – отношение числа отдельных

частиц (нормальных молекул, ионов, ассоциированных или более простых дочерних молекул) N_i к общему числу молекул растворенного вещества N_0 в объеме раствора: $\alpha = \frac{N_i}{N_0}$.

Таким образом, для расчета осмотического давления растворов электролитов пользуются следующим уравнением:

$$\pi = iCRT$$

§5. Роль осмоса и осмотического давления в биологических системах

Явление осмоса играет важную роль во многих химических и биологических системах. Благодаря осмосу регулируется поступление воды в клетки и межклеточные структуры. Упругость клеток (тургор), обеспечивающая эластичность тканей и сохранение определённой формы органов, обусловлена осмотическим давлением. Животные и растительные клетки имеют оболочки или поверхностный слой протоплазмы, обладающие свойствами полупроницаемых мембран. При помещении этих клеток в растворы с различной концентрацией наблюдается осмос.

Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называются **изотоническими**.

Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор с большим осмотическим давлением является **гипертоническим** по отношению ко второму, а второй – **гипотоническим** по отношению к первому.

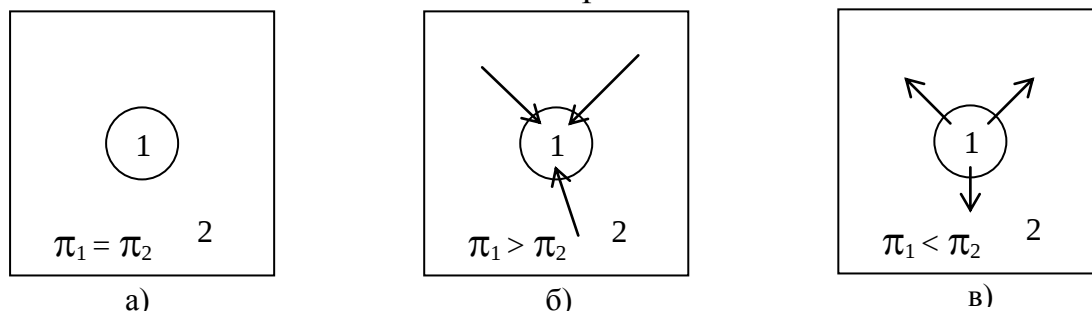
При помещении клеток в изотонический раствор клетки сохраняют свой размер и нормально функционируют (рисунок 4а).

При помещении клеток в гипертонический раствор вода из менее концентрированного внешнего раствора переходит внутрь клеток, что приводит к их набуханию, а затем к разрыву оболочек и вытеканию клеточного содержимого. Такое разрушение клеток называют лизисом (рисунок 4б). В случае эритроцитов этот процесс называют гемолизом. Кровь с клеточным содержимым, выходящим наружу при гемолизе, за свой цвет называется “лаковой кровью”.

При помещении в гипертонический раствор вода из клеток уходит в более концентрированный раствор и наблюдается сморщивание - называется плазмолизом (рисунок 4в).

Рисунок 4

Изменения, происходящие с клеткой в растворах с различной концентрацией



Осмотическое давление биологических жидкостей у разных живых организмов неодинаково. Так осмотическое давление крови человека при 310К (37°C) составляет 780 кПа (7,7 атм.). Такое же давление создаёт и 0,9%-ный водный раствор NaCl (0,15 моль/л), который, следовательно, изотоничен с кровью (физиологический раствор). Однако в крови кроме ионов Na^+ и Cl^- имеются и другие ионы, а также ВМС и форменные элементы. Поэтому в медицинских целях более правильно использовать растворы, содержащие те же компоненты и в том же количестве, что и входят в состав крови. Эти растворы применяются в качестве кровезаменителей в хирургии.

Допустимые колебания осмотического давления крови весьма незначительны и даже при тяжелой патологии не превышают нескольких десятков кПа.

Явление осмоса широко используется в медицинской практике. Так, в хирургии применяют гипертонические повязки (марля, смоченная в гипертоническом 10%-ном растворе NaCl), которые вводят в гнойные раны.

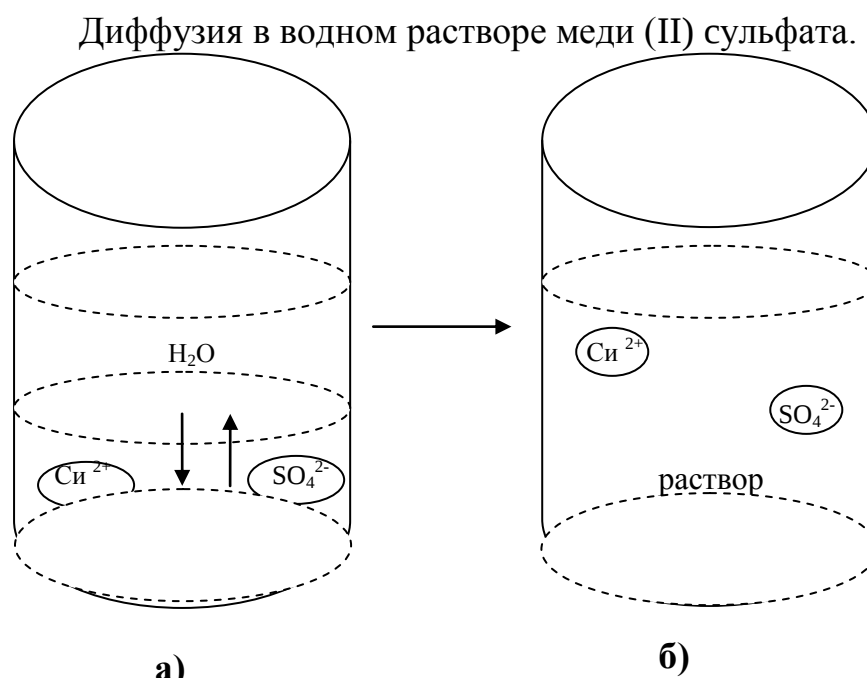
Действие слабительных – горькой соли $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ также основано на явлении осмоса.

Гипертонические растворы в небольших количествах вводятся иногда внутривенно при глаукоме, чтобы уменьшить избыточное количество влаги в передней камере глаза.

§6. Диффузия

Очевидно, что если на концентрированный водный раствор какого-нибудь вещества осторожно налить воду так, чтобы не произошло перемешивание, то через некоторое время обязательно произойдет выравнивание концентрации вещества по всему объему системы вследствие диффузии (рисунок 5).

Рисунок 5



а) двухфазная система (начальное состояние);

б) гомогенный раствор (конечное состояние).

Диффузией в растворе называется самопроизвольный направленный процесс переноса частиц растворенного вещества и растворителя, который осуществляется при наличии градиента концентрации растворенного вещества и приводит к выравниванию концентрации этого вещества по всему объему раствора.

После выравнивания концентрации частиц происходит выравнивание и скоростей их диффузии в разных направлениях.

Количество вещества, переносимого за счет диффузии через единичную площадь поверхности в единицу времени, называется скоростью диффузии.

А.Фик, изучая диффузионные процессы, установил закон:

Скорость диффузии вещества пропорциональна площади поверхности, через которую переносится вещество, и градиенту концентрации этого вещества.

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = -DS \frac{\Delta C}{\Delta x},$$

где: $\Delta n/\Delta t$ – скорость диффузии, моль/с;

S – площадь поверхности, м²;

$\Delta C/\Delta x$ – градиент концентрации, моль/м²;

D – коэффициент пропорциональности, м²/с, называемый коэффициентом диффузии вещества.

А.Энштейн и независимо от него М.Смолуховский вывели следующее уравнение для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta N},$$

где: R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура, К;

N_A – постоянная Авогадро, равная $6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль;

D – коэффициент диффузии, м²/с (таблица 3.2);

η – вязкость среды, Н·с/м².

Таблица 3.2

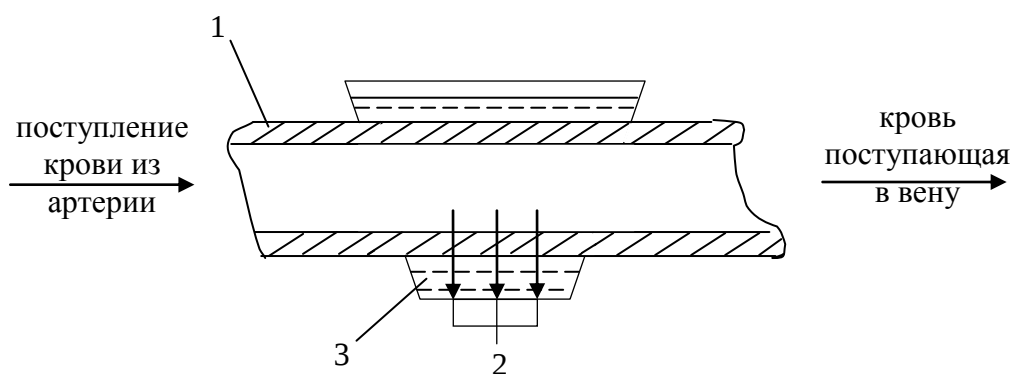
Коэффициенты диффузии D некоторых веществ при 298К в воде.

Вещество	M , г/моль	$D \cdot 10^9$, м ² /с
Этанол	46	1,10
Мочевина	60	1,18
Глюкоза	180	0,57
Сахароза	342	0,46
Гемоглобин	68 000	0,069

Процесс диффузии находят широкое применение в медицине. Так, например, метод диализа, основанный на избирательной диффузии низкомолекулярных веществ через полупроницаемую мембрану вдоль градиента концентрации, используется в клинической практике при создании аппаратов “искусственная почка”. Частицы ВМС не проходят через полупроницаемую мембрану. Поэтому биологические жидкости, например плазму крови, можно методом диализа очистить от вредных низкомолекулярных веществ – “шлаков” (мочевины, мочевой кислоты, билирубина, аминов, избытка ионов K^+ и т.д.), накапливающихся при различных заболеваниях (рисунок 6).

Рисунок 6

Удаление вредных шлаков методом диализа



- 1 диализная мембрана;
- 2 шлаки (билирубин, мочевина);
- 3 омывающий раствор.

При очистке кровь больно, отведенная из вены, поступает в специальные камеры с полупроницаемыми мембранами, через которые НМС могут диффундировать и удаляться из плазмы.

§7. Задачи для самостоятельного решения

1. Чему равно осмотическое давление 0,5М раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при $25^{\circ}C$?
2. Сколько граммов глюкозы $C_6H_{12}O_6$ должно находиться в 0,5л раствора, чтобы его осмотическое давление (при той же температуре) было таким же, как раствора, в 1л которого содержится 9,2г глицерина $C_3H_5(OH)_3$?
3. При $25^{\circ}C$ осмотическое давление некоторого водного раствора равно 1,24МПа. Вычислить осмотическое давление раствора при $0^{\circ}C$.
4. При $20^{\circ}C$ смешивают 1л раствора неэлектролита, осмотическое давление которого 234,4кПа, с 3 л раствора неэлектролита, осмотическое давление которого 486,8кПа. Найти осмотическое давление смешанного раствора.
5. Раствор, в 100 мл которого находится 2,30 г вещества, обладает при 298К осмотическим давлением, равным 618,5 кПа. Определить молекулярную массу вещества.

6. Каково будет при 20°C давление насыщенного пара над раствором содержащего 0,2 моль сахара в 450 г воды?
7. Чему равно давление насыщенного пара над 10% раствором карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при 100°C ?
8. На сколько градусов повысится температура кипения воды, если в 100 г воды растворить 9 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?
9. При какой приблизительно температуре будет кристаллизоваться 40%-ный (по массе) раствор этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$?
10. При растворении 15 г хлороформа в 400 г диэтилового эфира температура кипения повысится на $0,665^{\circ}\text{C}$. Определите молекулярный вес хлороформа.
11. При растворении в 6,18 г нафталина в 150 г бензола температура замерзания последнего понизилась на $1,67^{\circ}\text{C}$. Определить молекулярный вес нафталина.

ГЛАВА IV. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Вопросы к занятию:

1. Что называется скоростью химической реакции? В каких единицах выражается скорость химической реакции?
2. Как формулируется основной постулат химической кинетики? Какой физический смысл константы скорости реакции?
3. Что называется порядком реакции по веществу и общим кинетическим порядком реакции?
4. Может ли порядок реакции быть нулевым, дробным, отрицательным?
5. Что подразумевается под термином «псевдопорядок» реакции?
6. От каких факторов зависит порядок данной реакции?
7. Укажите размерность констант скоростей реакций нулевого, первого и второго порядков.
8. В чем различия понятий «порядок» и «молекулярность» химической реакции?
9. Может ли молекулярность быть больше или меньше порядка реакции? Для каких реакций порядок и молекулярность всегда совпадают?
10. Какими уравнениями описываются зависимости концентраций реагирующих веществ от времени в случае необратимых реакций первого и второго порядков?
11. Что называется периодом полураспада и как он зависит от начальной концентрации реагирующих веществ для реакций первого и второго порядков?
12. Какие методы определения порядка реакции вам известны и на чем они основаны?
13. Какие реакции называются сложными? Какие типы сложных реакций вам известны?
14. Исходя из каких положений определяют скорость сложной химической реакции?
15. В каком случае реакция кинетически обратима? Как записать в общем случае выражение для скорости обратимой реакции первого порядка типа $A \leftrightarrow B$?
16. Какие реакции называются фотохимическими? Каким законам они подчиняются? Что такое квантовый выход? Почему он для некоторых реакций равен или меньше единицы, а для других он значительно больше единицы?
17. Каковы особенности гетерогенных реакций?
18. Как влияет температура на скорость химических реакций? Изменение каких величин надо рассматривать при этом?
19. Как формулируется правило Вант-Гоффа о температурной зависимости скорости реакции?

20. На основании каких соображений и кем была впервые получена количественная зависимость константы $k = f(T)$?
21. Каков физический смысл энергии активации?
22. В чем состоит гипотеза активных столкновений?
23. На основании каких данных рассчитывается энергия активации химических реакций аналитически и графически?
24. В чем заключается основные положения теории переходного состояния (активированного комплекса)?
25. От каких факторов, согласно теории активированного комплекса, зависит стерический множитель?

Значение для медицины и фармации

Достаточно привести цитату Д.В.С. Холдена, чтобы понять значимость изучаемого материала для медицины «Ключ к познанию ферментов лежит в изучении скоростей реакций, а не равновесий.»

Действие лекарственных веществ обуславливается в значительной степени скоростью реакций, проходящих в организме. При хранении лекарственных препаратов могут протекать различные реакции, скорость которых определяется сроком годности лекарств.

§1. Введение

Учение о химических процессах состоит из двух частей: учения о состояниях – химическая термодинамика и учения переходах из одного состояния в другое – химическая кинетика.

Первая отвечает на вопросы о принципиальной возможности протекания данной химической реакции в данных условиях и о конечном равновесном состоянии системы.

Вторая – химическая кинетика – посвящена реализации этой принципиальной возможности, т.е. собственно протеканию процесса.

Кинетика по способу реализации процесса делится на два раздела. **В формальной кинетике** сформулированы закономерности, позволяющие описывать химическую реакцию макроскопически на основе экспериментальных данных. **Молекулярная кинетика** изучает превращение на основе молекулярных данных о свойствах частиц.

На первой стадии изучения реакции надо прежде всего определять скорость протекания изучаемой реакции. Далее изучить зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, температуры и давления.

Вещества, вступающие в процесс химического превращения, называются **исходными веществами** или **реагентами**.

Вещества, образующиеся в процессе химического превращения и не претерпевающие в ходе этого процесса дальнейших химических изменений, называются **продуктами реакции**.

Вещества, образующиеся в одних стадиях процесса химического превращения и расходуемые в других стадиях этого же процесса, называются **промежуточными веществами**, а реакции с участием промежуточных веществ называются **промежуточными веществами**.

Химическая реакция, протекающая в пределах одной фазы, называется **гомогенной** химической реакцией. Химическая реакция, протекающая на границе раздела фаз, называется **гетерогенной** химической реакцией.

В гетерогенных реакциях роль промежуточных продуктов играют молекулы, химически адсорбированные на поверхности.

Если реакция идет в одну стадию, то ее называют **простой**. **Сложные реакции** – это многостадийные процессы. Стадиями, в более широком смысле, могут быть не только химические, но также процессы диффузии, передачи энергии при столкновении молекул и др.

Чаще реакции бывают сложными, и символизирующие их уравнения отражают лишь конечный итог химических превращений.

§2. Понятие о скорости химического процесса

Скорость химической реакции определяется числом молекул, реагирующих в единицу времени в единице объема.

Так как это число эквивалентно изменению количества вещества (исходного или продукта), то можно записать:

$$W = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta \tau}$$

Однако, для реакции $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ убыль водорода превышает убыль азота втрое, поэтому точнее следует говорить не о скорости химического процесса вообще, а о скорости превращения какого либо компонента или о скорости по некоторому компоненту:

$$W = \pm \frac{\Delta n_i}{V \Delta \tau}$$

Изучение различных реакций показывает, что скорость превращения может меняться в ходе реакции, т.е. скорость является функцией времени:

$W = f(\tau)$. Поэтому вместо средней величины W применяют более точную характеристику быстроты химического превращения – истинную скорость ($W_{ист.}$)

$$W = \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{n_2 - n_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{dn}{d\tau}$$

Такой подход к определению скорости справедлив как для гомогенных, так и для гетерогенных реакций. Однако быстроту гомогенных превращений удобнее характеризовать величиной:

$$W = \pm \frac{dc}{d\tau},$$

где $\frac{dc}{d\tau}$ – производная концентрации по времени. Единицы измерения скорости реакции (W) в СИ 1моль/(л·с). В биохимической практике мг/(100мл·с).

В химической кинетике широко используется графический метод изображения функциональных зависимостей. Кривая, отражающая изменение какого-либо вещества во времени в ходе химического превращения, называется **кинетической кривой** (рисунок 1,2).

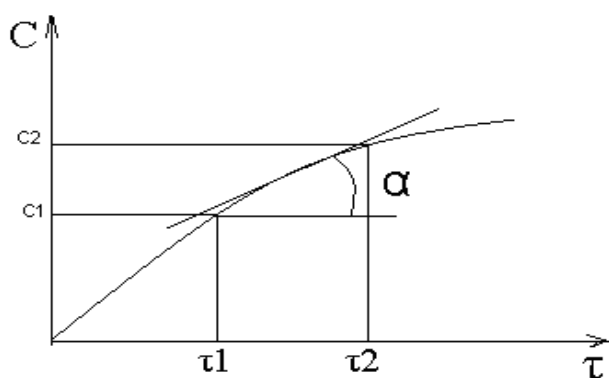


Рисунок 1
Кинетическая кривая для продуктов реакции

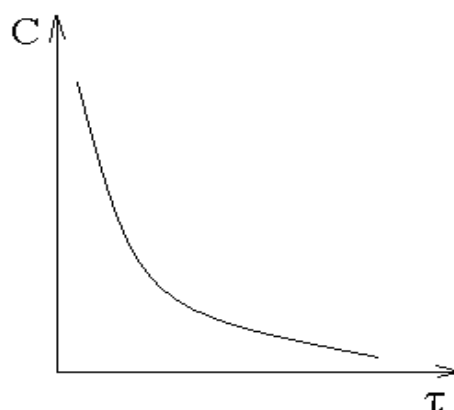


Рисунок 2
Кинетическая кривая для реагента

Получив кинетическую кривую для какого-либо компонента, можно легко определить скорость его накопления или расходования графическим дифференцированием кинетической кривой.

Например, среднюю скорость накопления продукта в интервале времени τ_1 и τ_2 можно выразить как:

$$W = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

Чтобы выражение для скорости было всегда положительным при убывающей концентрации реагента, необходимо правую часть уравнения записывать с отрицательным знаком:

$$W = - \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$$

Величина скорости в каждый момент времени определяется как:

$$\frac{dc}{d\tau} = \operatorname{tg} \alpha$$

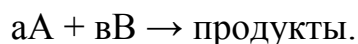
Скорость химической реакции зависит от целого ряда факторов: природы реагирующих веществ, их фазового состояния, текущих концентраций исходных и конечных веществ, температуры и др. Последовательность перечисления факторов соответствует степени их важности.

§3. Основной закон химической кинетики

Количественно связь между скоростью реакции и концентрациями реагирующих веществ определяется законом действующих масс:

При постоянной температуре, давлении, реакционной среде скорость химической реакции прямо пропорциональна действующим массам – молярным концентрациям реагирующих веществ, взятым в степени соответствующих стехиометрических коэффициентов.

Этот основной постулат химической кинетики вытекает из физически очевидного предположения о том, что реагируют те молекулы, которые сталкиваются. Число столкновений зависит от концентрации молекул, поэтому и скорость химической реакции должна определяться теми же факторами. Применение этого принципа приводит к общему выражению для скорости реакции, протекающей по уравнению.



$$W = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \text{ где}$$

k – константа скорости, она зависит от природы реагирующих веществ и температуры.

Размерность константы скорости зависит от порядка реакции и выражается в следующих единицах: $[\text{общ. конц.}]^{1-\beta/\tau}$; β – общий порядок; $\text{л} \times \text{моль}^{1-\beta} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Показатели степени a и b называют порядком реакции по веществу A и B .

Сумма порядков $a+b$ называют общим порядком реакции. Это стехиометрический порядок. Кроме стехиометрического порядка имеет место кинетический порядок, который определяется только экспериментально. Поэтому для выше приведенной реакции следует записать:

$$W = k \cdot C_A^p \cdot C_B^q; \quad \{k\} \leq [\text{время}]^{-1} \cdot [\text{конц.}]^{1-(p+q)}$$

Для большинства реакций кинетические порядки не совпадают со стехиометрическими.

Порядок реакции может быть любым числом: целым, дробным, положительным и отрицательным. Возможны реакции и нулевого порядка, когда скорость реакции не зависит от концентрации. Порядок реакции зависит от механизма реакции, поэтому факторы, влияющие на механизм процесса (концентрация, температура), могут влиять на величину порядка реакции.

Важной характеристикой реакции является ее молекулярность. Для простой реакции **молекулярность** – это **число частиц, которые согласно установленному механизму(а не по написанному уравнению) участвуют в одном элементарном акте.**

Реакции бывают:

- **мономолекулярными** $J_2 \rightarrow J + J$
- **бимолекулярными** $CH_3Br + KOH \rightarrow CH_3OH + KBr$
- **тримолекулярными** $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

Участие в элементарном акте более трех частиц крайне маловероятно. Кинетический порядок элементарной реакции равен ее молекулярности. Поэтому предоставленные в качестве примера реакции соответственно будут реакциями первого, второго и третьего порядка. Для сложных реакций, протекающих в несколько стадий, нет смысла говорить о молекулярности в целом, т. к. это понятие применимо только к отдельным стадиям.

§4. Кинетические уравнения реакций

Рассмотрим кинетические закономерности необратимых реакций. Реакция характеризуется кинетическим уравнением, которое позволяет рассчитать константу скорости в любой момент времени от ее начала и период полупревращения.

Реакции нулевого порядка. Реакций нулевого порядка очень мало, большая их часть является гетерогенными реакциями. Нулевой порядок реакции указывает на независимость скорости реакции от концентрации реагентов.

Такая закономерность возможна когда:

- концентрация реагента поддерживается постоянной (насыщенный раствор).
- когда реакция протекает не совсем обычным путем (фотохимические, каталитические).

Для реакции $A \rightarrow \text{продукты}$ выражение скорости как функции концентрации имеет вид:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_0$$

Разделив переменные получим,

$$-dC_A = k_0 d\tau$$

Запишем интеграл, взяв пределы концентрации в интервале времени (0 и τ):

$$-\int_{C_0}^C dC = k_0 \int_0^{\tau} d\tau$$

Проинтегрировав, получим:

$$C^0 - C = k_0 \tau; \quad k_0 = \frac{1}{\tau} (C^0 - C),$$

Где k_0 – константа скорости реакции нулевого порядка, моль/(л·с)

Важной количественной характеристикой протекания реакций во времени является время полупревращения $\tau_{1/2}$ реагента.

Эта величина определяется промежутком времени, в течение которого начальная концентрация C_0 уменьшается в ходе реакции в два раза.

Если уравнение кинетики реакции известно, время полупревращения нетрудно выразить через константу скорости. Для этого в уравнении кинетики подставляют значения $\tau = \tau_{1/2}, \tilde{n} = \tilde{n}_0/2$. В результате из уравнения кинетики реакции нулевого порядка получают:

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k_0}$$

§5. Реакции первого порядка

В реакции первого порядка скорость пропорциональна концентрации одного реагента. Для такой реакции, как $A \rightarrow \text{продукты}$ выражение скорости как функции концентрации имеет вид:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 \cdot C_A$$

Далее схема рассуждений аналогична предыдущей: разделим переменные, запишем интеграл, проинтегрируем и получим выражение для константы скорости реакции первого порядка, сек^{-1} .

$$\begin{aligned} -\frac{dC}{C} &= k_1 d\tau; & -\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} &= k_1 \int_0^\tau d\tau \\ \ln \frac{C_0}{C} &= k_1 \tau; & k_1 &= \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}. \end{aligned}$$

Период полупревращения не зависит от начальной концентрации и равен:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

§6. Реакции второго порядка

Они бывают двух типов: в одном случае реагируют друг с другом две молекулы одного и того же вещества, в другом - две молекулы разных веществ.

Для такой реакции как $2A \rightarrow \text{продукты}$ выражение скорости имеет вид:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_2 \cdot C_A^2$$

Далее, рассуждая по известной нам схеме получим:

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C}{C \cdot C_0}; \{k\} = \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек.}}$$

Для реакции $A + B \rightarrow \text{продукты}$ выражения скорости будет иметь вид:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{dC_B}{d\tau} = k_2 C_A C_B$$

$$k_2 = \frac{1}{\tau(C_A^0 - C_B^0)} \ln \frac{C_A C_B^0}{C_B C_A^0}; \quad \{k\} = \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек.}}$$

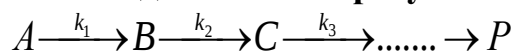
§7. Сложные реакции

Если реакция сложная, то для изучения зависимости ее скорости от концентрации реагентов необходимо знать кинетический механизм, т.е. элементарные стадии через которые осуществляется изучаемое превращение.

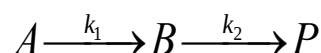
По кинетическому механизму все сложные реакции подразделяются на следующие типы:

- последовательные;
- параллельные;
- обратимые;
- сопряженные;
- фотохимические;
- цепные;
- гетерогенные;

Последовательными называются сложные реакции, в которых продукт первой стадии вступает в реакцию второй стадии, продукт второй стадии вступает в третью и т. д. пока не образуется продукт реакции.



Рассмотрим простейшую последовательную реакцию, состоящую из двух мономолекулярных стадий:



Кинетика этой реакции описывается системой из трех дифференциальных уравнений, которые составляются для скорости простых реакций, на основе закона действующих масс:

$$\begin{aligned} \frac{d(a-x)}{d\tau} &= -k_1(a-x); \\ \frac{d(x-y)}{d\tau} &= k_1(a-x) - k_2(x-y); \\ \frac{dy}{d\tau} &= k_2(x-y), \end{aligned}$$

где **a** – концентрация вещества **A** при $\tau=0$;
(a-x) – концентрация вещества **A** к моменту времени τ ;
(x-y) – концентрация вещества **B** к моменту времени τ ;
y – концентрация вещества **P** к моменту времени.

Если реакция протекает с образованием промежуточных продуктов, концентрации которых вблизи максимума изменяются незначительно, то можно считать, что они стационарны. Из этого следует:

$$\frac{d(x-y)}{d\tau} = 0$$

Интегрирование системы уравнений с учетом принципа стационарных концентраций дает следующее решение:

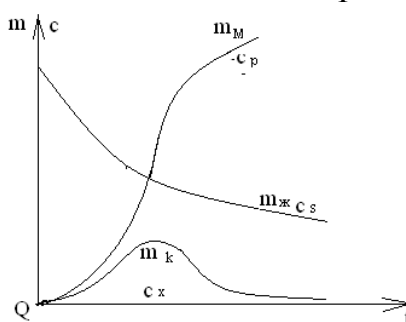
1. При $k_1 \ll k_2$, $Y = a(1 - e^{-k_1\tau})$. Реакция первого порядка, скорость определяется первой стадией.

2. При $k_2 \ll k_1$, $Y = a(1 - e^{-k_2\tau})$. Реакция также первого порядка, скорость определяется второй стадией.

Кинетические кривые отражают наиболее характерные особенности последовательных реакций (рисунок 3).

Рисунок 3

Кинетические кривые для последовательной реакции.



Концентрация исходного вещества (**A**) монотонно убывает.

Концентрация промежуточного вещества (**B**) в начале возрастает, достигает максимума, затем падает.

Концентрация конечного продукта (**P**) монотонно возрастает со временем.

В точке максимума выполняется соотношение:

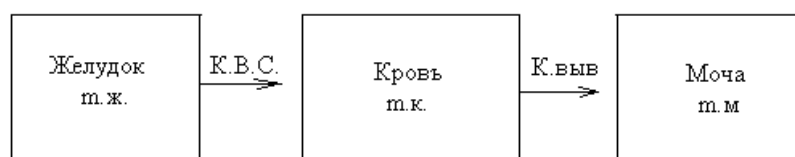
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = (k_2 - k_1) \tau_{\max}$$

Величина $(x - y)_{\max}$ зависит от $\frac{k_2}{k_1}$, но не зависит от абсолютных значений констант. При этом, чем больше k_1 тем больше образуется $(x - y)_{\max}$ и тем ближе к началу координат лежит максимум.

Обычный путь лекарственного вещества в организме можно рассматривать как последовательность двух процессов: всасывание из желудка в кровь (характеризуется константой всасывания $K_{в.с.}$) и выведение из крови в мочу (характеризуется константой выведения $K_{выв.}$) (рисунок 4)

Рисунок 4

Путь лекарственного вещества в организме

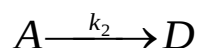
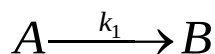


Кинетика изменения массы лекарства в желудке ($m_{\text{ж}}$), крови ($m_{\text{к}}$) моче ($m_{\text{м}}$) описывается уравнениями и кривыми, аналогичными для выше рассмотренной реакции: $A \rightarrow B \rightarrow P$

Параллельные реакции. Реакции называются таковыми, если в каждой из них принимает участие одно и тоже исходное вещество, которое одновременно по различным направлениям превращается в разные продукты.

Возможность таких реакций определяется термодинамической вероятностью ($\Delta G < 0$), но относительные количества продуктов реакции определяются всецело соотношением скоростей, а не соотношением их термодинамической устойчивости. При значительном различии скоростей параллельных реакций главной называют ту, которая имеет большую скорость. При небольшом различии в скоростях реакций главной считают ту, которая приводит к образованию нужных продуктов.

Рассмотрим наиболее простой случай, когда обе реакции являются реакциями первого порядка:



В этом случае $-\frac{dC_A}{d\tau} = (k_1 + k_2)C_A$, где

C_A – текущая концентрация вещества А.

Разделяя переменные и интегрируя получаем:

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_A^0}{C_A}$$

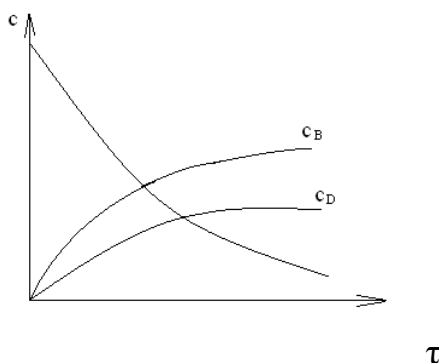
Для определения каждой константы в отдельности учтем, что концентрации веществ, прореагировавших по первой и второй реакциям, пропорциональны константам, соответствующих скоростей

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{k_1}{k_2}$$

Таким образом, определив в какой либо момент времени соотношение продуктов реакций, можно найти отношение констант, а следовательно и каждую константу в отдельности (рисунок 5).

Рисунок 5

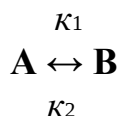
Зависимость изменения концентраций от времени для продуктов параллельных реакций.



Обратимые (двусторонние) реакции. Понятие обратимая реакция следует отличать от термодинамического понятия обратимый процесс, который характеризуется бесконечно малым различием скоростей прямого и обратного процессов и, следовательно, бесконечно малой скоростью результирующего процесса.

Двухсторонняя химическая реакция обратима в термодинамическом смысле только в непосредственной близости к состоянию химического равновесия. В состоянии же, далеком от равновесия, когда скорости прямого и обратного процессов существенно различны и суммарная скорость реакции значительно отличается от нуля, она термодинамически не обратима. Поэтому область применения понятия двухсторонняя реакция шире, чем термодинамическое понятие обратимая реакция.

Более подробно кинетические особенности обратимой реакции рассмотрим на примере:



Предположим, что в системе присутствует, только вещество **A**. Тогда выражение для скорости реакции через закон действующих масс принимает вид:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A + k_2 C_B, \quad \text{где } C_B = C_A^0 - C_A$$

После преобразования приходим к следующему выражению:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A + k_2 (C_A^0 - C_A) = -(k_1 + k_2) C_A + k_2 C_A^0$$

В состоянии равновесия:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B^{\text{равн.}}}{C_A^{\text{равн.}}} = \frac{C_A^0 - C_A^{\text{равн.}}}{C_A^{\text{равн.}}}$$

Из этого равенства находим C_A^0 :

$$C_A^0 = \frac{C_A^{\text{равн.}} (k_1 + k_2)}{k_2}$$

Подставим найденное значение C_A^0 в выражение для скорости обратимой реакции:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -(k_1 + k_2) (C_A - C_A^{\text{равн.}})$$

Разделим переменные:

$$-\frac{dC_A}{C_A - C_A^{\text{равн.}}} = (k_1 + k_2) \cdot d\tau$$

После интегрирования получим:

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_A^0 - C_A^{\text{равн.}}}{C_A - C_A^{\text{равн.}}}$$

Кинетические кривые обратимых процессов представлены на рисунках 6 и 7.

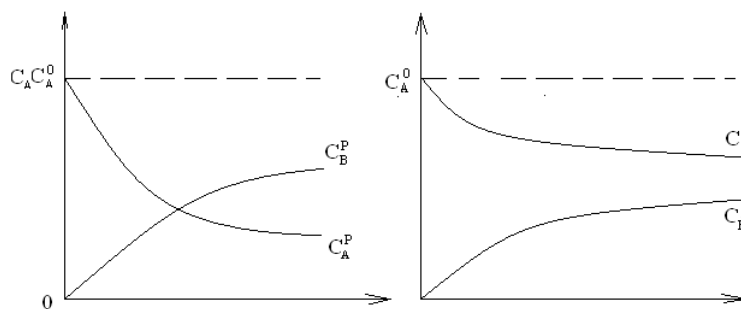


Рисунок 6

Рисунок 7

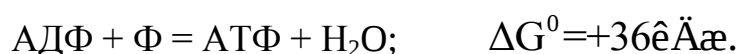
Рис.6. Кинетическая кривая реакции $A \leftrightarrow B$ с большой константой равновесия.

Рис.7. Кинетическая кривая для обратимой реакции $A \leftrightarrow B$ с малой константой равновесия.

Сопряженные реакции. Так называются две реакции, одна из которых будучи самопроизвольной, вызывает протекание в этой же системе второй химической реакции, неосуществимой в отсутствие первой. Явление, лежащее в основе сопряженных реакций, называется **химической индукцией**. Особенностью сопряженных реакций является то, что обе реакции должны быть сложными, т.к. элементарная реакция не может быть индуцирована другой реакцией, и протекают они через общие активные промежуточные вещества.

Большинство биохимических процессов в организме осуществляется в результате сопряжения с процессом метаболического окисления глюкозы. Поэтому говорят, что глюкоза является источником, обеспечивающим жизнедеятельность организма.

Одним из основных результатов окисления глюкозы в организме является сопряженный с этим процессом синтез аденозинтрифосфата (АТФ) из аденозиндифосфата (АДФ) и фосфата (Ф):



Синтезированная АТФ участвует затем в многообразных сопряженных реакциях метаболизма, обеспечивая протекание термодинамически невыгодных процессов.

Фотохимические реакции. Это особый класс сложных реакций, идущих под воздействием света. Все фотохимические процессы подчиняются закону Гроттуса:

Химическое превращение вещества может быть вызвано только тем светом, который этим веществом поглощается.

Отраженные веществом лучи, а также прошедшие сквозь него, не вызывают никаких химических превращений.

Количественно фотохимический процесс выражается уравнением:

$$m = k \cdot W \cdot \tau$$

где **m** – масса прореагировавшего вещества;

W – мощность света;

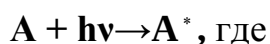
τ – время;

k – коэффициент пропорциональности, который соответствует массе вещества, приходящейся на единицу поглощенной световой энергии.

Это уравнение справедливо только для первичных фотохимических реакций.

Рассмотрим механизм фотохимической реакции:

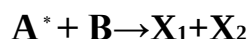
1-я стадия – образование фотовозбужденных молекул



A – молекула в исходном состоянии;

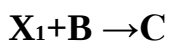
A* – молекула реагента, поглотившая квант света с энергией $E_0 = h\nu$.

Возбужденные молекулы распадаются или вступают в реакции с другими реагентами, образуя радикалы или ионы **X₁** и **X₂**:



Эта реакция называется первичной.

Активные частицы (ионы или радикалы) вступают во вторичные реакции, в которых образуются конечные продукты:



Между количеством лучистой энергии, поглощенной частицами вещества и количеством, фотохимически прореагировавших частиц, существует соотношение, выражающее закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна:

Число частиц, подвергшихся первичному фотохимическому превращению равно числу поглощенных ими квантов света.

Для суждения о том, применим ли к данной фотохимической реакции закон эквивалентности Эйнштейна, пользуются понятием о квантовом выходе реакции:

Квантовым выходом γ называется отношение числа N частиц, претерпевших химическое превращение, к числу поглощенных квантов:

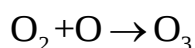
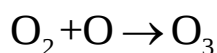
$$\gamma = \frac{N}{Q/h\nu}$$

Q – энергия поглощенного излучения.

Квантовый выход не для всех фотохимических реакций равен единице. Он может быть больше или меньше единицы.

Значение больше единицы объясняется тем, что вслед за собственно фотохимической реакцией происходят вторичные реакции, в результате чего на один поглощенный фотон приходится не одна, а несколько молекул продукта реакции.

Например: $O_2 + h\nu \rightarrow O + O$ - первичная реакция.

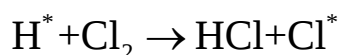
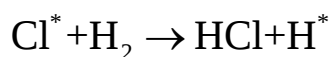
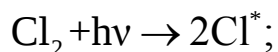


Один квант вызывает превращение трех молекул кислорода.

Причиной значения $\gamma < 1$ является наличие примесей, которые поглощают фотоны. В некоторых случаях пониженный квантовый выход объясняется обратимостью химической реакции.

К фотохимическим реакциям относятся фотосинтез, зрительный процесс, образование загара кожи.

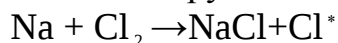
Цепные реакции. При образовании хлороводорода квантовый выход очень велик и составляет 10^5 , в связи с этим М.Боденштейн предложил **цепной** механизм подобных реакций, при котором фотохимическая реакция только начинает цепь и в дальнейшем не играет никакой роли. Например,



и т.д.

Зарождение цепи реакций происходит не только под влиянием света, но и под действием радиоактивного излучения, введение свободных атомов.

Например, введение паров Na инициирует смесь H_2 и Cl_2



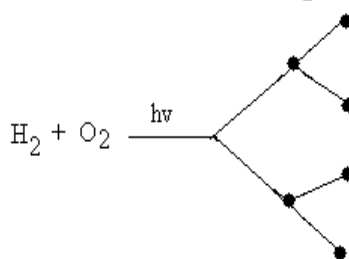
Из сказанного следует, что первая стадия цепных реакций может быть вызвана самыми различными способами.

Вторая стадия – рост цепи – может носить простой и разветвленный характер. Взаимодействие H_2 и Cl_2 является примером простой цепной реакции.

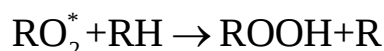
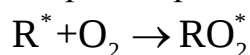
В реакциях с разветвленной цепью на каждый исчезающий активный центр, возникает несколько новых (рисунок 8).

Рисунок 8

Разветвленная цепная реакция



Многие реакции, протекающие в организме под действием ферментов, носят цепной характер. Рассмотрим перекисное окисление липидов.



R^* – органический радикал;

RH – липид;

RO_2^* – пероксидный радикал;

$ROOH$ – органический пероксид.

Третья стадия представляет собой процесс гибели активных частиц. Явление обрыва цепи было рассмотрено в опытах Н.Н.Семенова.

Причины обрыва цепи :

- добавление инертного газа;
- взаимодействие активных частиц со стенками сосудов;
- образование неустойчивых соединений типа HO_2 , соответствующего тетраоксиям металлов NaO_2 , KO_2 ;

Отличительные черты цепных реакций.

- большой квантовый выход;
- высокая чувствительность к примесям;
- зависимость скорости от формы и размеров реакционных сосудов;

Основы количественной теории цепных реакций.

Введем необходимые обозначения:

n_0 – число центров, возникающих за одну секунду во всем объеме реакционного сосуда;

τ – время жизни активного центра;

α – вероятность жизни центра;

β – вероятность гибели центра;

t – время, за которое появляется « n » центров;

Очевидно, что, $\alpha + \beta = 1$.

Скорость увеличения числа n определяется уравнением:

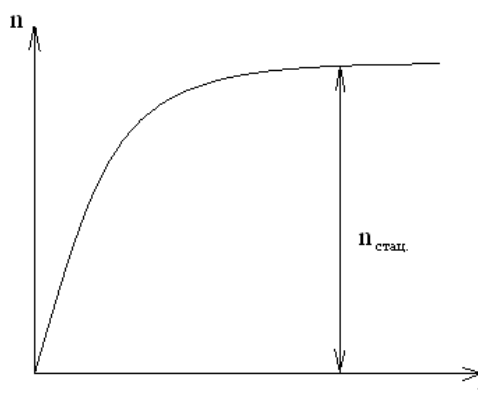
$$\frac{dn}{dt} = n_0 - \frac{n\beta}{\tau}$$

После интегрирования получаем:

$$n = \frac{n_0 \tau}{\beta} (1 - e^{-\beta t / \tau})$$

Графическая зависимость $n=f(t)$ представлена на рисунке 9.

Рисунок 9



При $t \rightarrow \infty$ возникает стационарное состояние, при котором:

$$n_{ст} = n_0 \frac{\tau}{\beta}$$

При стационарном состоянии число возникающих центров равно числу гибнущих центров. При этом скорость процесса определяется соотношением:

$$W_{ст} = \frac{n_{ст}}{\tau} = \frac{n_0}{\beta}$$

где $1/\beta$ – длина цепи.

В случае разветвленных цепей активный центр, входя в реакцию, воссоздается в виде двух, трех или более новых центров, поэтому необходимо учитывать вероятность разветвления (δ).

Скорость увеличения числа возникающих центров (n) с учетом разветвления цепи, определяется соотношением:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - \frac{n}{\tau}(\beta - \delta)$$

Интегрируя, получаем:
$$n = \frac{n_0 \tau}{\beta - \delta} \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}(\beta - \delta)} \right]$$

Проанализируем это уравнение для частных случаев.

При $\beta > \delta$ ($t \rightarrow \infty$) процесс принимает стационарный характер со скоростью:

$$W_{cm} = \frac{n_0}{\beta - \delta}$$

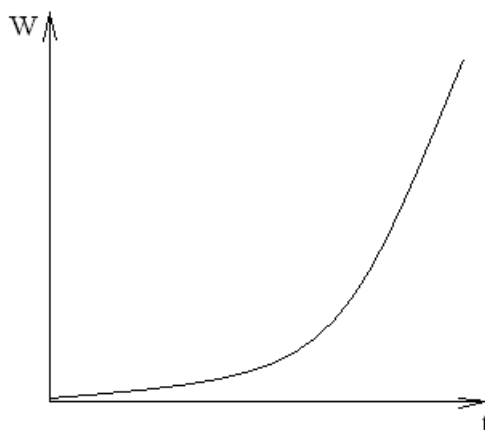
$\frac{1}{\beta - \delta}$ имеет смысл длины цепи.

При $\delta > \beta$ скорость неограниченно увеличивается со временем; изменим знаки:

$$n = \frac{n_0 \tau}{\delta - \beta} \left[e^{\frac{t}{\tau}(\delta - \beta)} - 1 \right]$$

Отсюда следует, что при $t \rightarrow \infty$ число центров $n \rightarrow \infty$, т.е. с течением времени оно неограниченно увеличивается по экспоненте и реакция принимает взрывной характер (рисунок 10).

Рисунок 10



Из рисунка 10 видно, что в начале процесс не развивается. Это индукционный период. Количество продуктов очень мало. Граница перехода стационарного течения реакции к взрыву определяется $\delta = \beta$.

Величина β может быть изменена условиями реакции, например уменьшением давления.

§8. Гетерогенные реакции

Они протекают в системе, состоящей из нескольких фаз (Г–Т; Г–Ж; Ж–Т). В этом случае реакция протекает на поверхности двух фаз. Как правило, любая гетерогенная реакция состоит по меньшей мере из трех стадий:

1. Перенос реагирующих веществ к поверхности раздела фаз.
2. Собственно химическая реакция
3. Отвод продуктов реакции из зоны, где эта реакция протекает.

Опыт показывает, что суммарная скорость гетерогенного процесса определяется скоростью наиболее медленной стадией.

Если же скорости отдельных стадий сравнимы между собой, суммарная скорость гетерогенной реакции необязательно должна быть равна скорости самой медленной стадии т. к. все стадии взаимно связаны между собой.

Стадии, протекающие, более быстро могут оказывать влияние и на скорость самой медленной из них.

Скорость гетерогенной реакции прямопропорциональна степени дисперсности реагирующих веществ. Также скорость гетерогенных реакций находится в прямой зависимости от скорости диффузии, т.е. от скорости с которой молекулы газа или растворенного вещества поступают к зоне реакции. Рассмотрим один из простейших случаев, когда скорость реакции на поверхности равна скорости диффузии. Скорость диффузионного потока определяется первым законом Фика:

$$-\frac{dn}{dt} = D \frac{dc}{dx}$$

$-\frac{dn}{dt}$ – количество вещества, проходящее через данное сечение, знак минус берется, потому что диффузия проходит против градиента концентрации;

D – коэффициент диффузии;

$\frac{dc}{dx}$ – градиент концентрации по оси X .

Обозначим концентрацию реагирующего вещества через C' , тогда скорость реакции на поверхности будет: $W=f(C')$ или $-D \frac{dc}{dx} = f(C')$.

Заменим выражение: $-D \frac{dc}{dt}$ более простым приближенным $\beta \Delta C$:

$$-D \frac{dc}{dx} = \beta \Delta C, \text{ где}$$

β – константа скорости диффузии, пропорциональная коэффициенту диффузии, площадь сечения / время.

ΔC – конечная разность концентраций $\Delta C = C - \tilde{C}'$

Скорость химической реакции протекающей на поверхности и имеющей первый порядок, будет $W = W = f(C') = kC'$, где

k – кинетическая константа скорости.

Если скорость диффузии равна скорости химической реакции, то получим: $\beta(C - \beta(C - \tilde{C}')) = k \cdot \tilde{C}'$

$$\text{Откуда } \tilde{C}' = \frac{\beta}{\beta + k} \cdot \tilde{C}.$$

Для скорости реакции имеем:

$$W = kC' = \frac{\beta \cdot k}{\beta + k} \cdot C$$

Т.о., мы выразили скорость реакции на поверхности через концентрацию вещества в объеме.

Это выражение справедливо для реакции первого порядка.

Обозначая отношение $\frac{k\beta}{\beta + k}$ через k^* , получим

$$W = k^* \cdot C$$

k^* – связана с истинной константой химической реакции на поверхности и скоростью диффузии соотношением:

$$\frac{1}{k^*} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}$$

Если скорость химической реакции значительно больше скорости диффузии, т.е. $k \gg \beta$, то $k^* \approx \beta$ и $W = \beta C$.

Следовательно, общая скорость реакции определяется скоростью диффузии. Можно сказать, что гетерогенная химическая реакция протекает в диффузионной области. Если скорость химической реакции значительно меньше скорости диффузии ($k \ll \beta$), то $k^* \approx k$ и $W = k \cdot C$. Общая скорость реакции вновь определяется скоростью наиболее медленной стадии, т.е. скоростью химической реакции. Это кинетическая область гетерогенной реакции. Когда k и β сравнимы друг с другом, наблюдается переходная область.

§9. Температурная зависимость константы скорости реакции

Наглядные представления о зависимости скорости химической реакции от температуры дает правило Вант-Гоффа, согласно которому **при повышении температуры на 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в 2–4 раза**. Это правило первоначально было установлено для реакций, протекающих в растворах при невысоких температурах, и связано с понятием температурного коэффициента скорости реакции γ , определяемого соотношением:

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t}$$

Количественная зависимость константы скорости реакции от температуры была впервые предложена Вант-Гоффом, который, основываясь на изменении константы равновесия с температурой, указал, что подобное соотношение должно сохраняться и для константы скорости реакции.

Эта идея была развита Аррениусом, который успешно применил ее к рассмотрению большого числа реакций, поэтому следующее уравнение называют уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E_a / RT},$$

где E_a – аррениусовская, т.е. экспериментальная энергия активации.

A – предэкспоненциальный множитель

Величины E_a и A важнейшие характеристики химической реакции.

Вант-Гофф, используя уравнение, объяснил, почему наблюдающаяся зависимость имеет такой вид.

Напишем уравнение изохоры реакции, которое показывает зависимость константы равновесия от температуры при $V = \text{const}$.

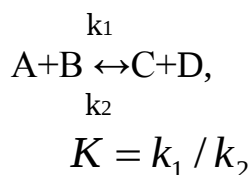
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2},$$

где

K – константа равновесия;

ΔU^0 – тепловой эффект реакции при $V = \text{const}$.

Как известно для обратимой реакции, идущей в газообразной фазе или в разбавленном растворе константа равновесия равна:



Запишем тепловой эффект как разность: $\Delta U = E_1 - E_2$, тогда уравнение изохоры примет вид:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2}$$

Последнее соотношение можно разбить на два уравнения:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + B \quad \text{и} \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + B,$$

где E_1 и E_2 имеют размерность энергии.

B – величина, имеющая одинаковое значение для прямой и обратной реакции, $B = 0$ на основании опытных данных.

Тогда для каждой из реакций можно записать:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

Так как все взаимодействия идут через стадию образования активных частиц, характеризующихся определенным значением энергии, постоянным для каждой реакции, можно заменить в уравнении E на величину E_a и перейти к интегральной форме:

$$k = A \cdot e^{-E_a / RT}$$

Для объяснения физического смысла величины E_a Аррениус предположил, что в реакцию способны вступать не все частицы, а лишь те из них, которые находятся в **активированном состоянии**.

Молекулы в активированном состоянии возбуждении за счет избытка энергии и не устойчивы, а в нормальном – стабильны. Между нормальными и активированными молекулами существует равновесие. Доля частиц в возбужденном состоянии относительно мала. Число же частиц в нормальном состоянии практически равно общему числу частиц. Поскольку процесс активации эндотермический, то константа равновесия для этого процесса растет с увеличением температуры. Поэтому возрастает концентрация частиц в активированном состоянии и скорость реакции.

Энергию E_a можно определить как тепловой эффект процесса активации.

Энергия активации – это та энергия, которую должны накопить нормальные молекулы, чтобы иметь возможность прореагировать.

§10. Методы расчета энергии активации и предэкспоненциального множителя А.

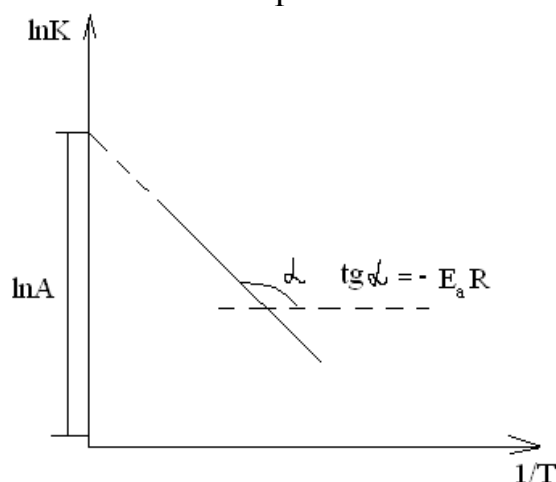
Для расчета энергии активации E_a по экспериментальным данным используют уравнение Аррениуса в логарифмическом виде:

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Следовательно, $\ln K$ линейно зависит от обратной абсолютной температуры (рисунок 11).

Рисунок 11

Линейная зависимость $\ln K$ от обратной абсолютной температуры



Значение E_a находят по тангенсу угла наклона: $E_a = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha$

Предэкспоненциальный множитель (A) определяется отрезком, отсекаемым продолжением прямой на оси ординат при $1/T=0$.

Энергию активации можно определить путем измерения скорости реакции при двух различных температурах:

$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \quad \text{и} \quad k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

Делая ряд преобразований, получаем:

$$E_a = \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} R \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Есть и третий вариант определения E_a . Для этого необходимо опытным путем установить количество активных молекул и воспользоваться уравнением Аррениуса в следующем виде:

$$Z_a = Z_0 \cdot e^{-E_a/RT}$$

Z_a - количество активных молекул; Z_0 - общее число молекул.

Чаще пользуются вторым методом.

§11. Основы молекулярной кинетики.

Для того чтобы произошла химическая реакция, сначала молекулы должны столкнуться. Один из результатов этого столкновения – химическое превращение, сопровождающееся разрывом «старых» и образованием «новых» связей. Теория, описывающая кинетику реакции, решает как задачу расчета чисел столкновений реагирующих молекул, так и задачу о собственно химическом превращении в комплексе столкнувшихся частиц.

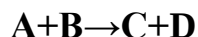
Заслуживает внимание две основные теории молекулярной кинетики:

- **теория столкновений;**
- **теория переходного состояния;**

Описание кинетики реакции на основании свойств реагирующих частиц в этих теориях неодинаково. В частности в теории столкновений больше внимания уделяют расчету чисел столкновений молекул. И напротив, в теории переходного состояния подробнее исследуется сам акт химического взаимодействия в комплексе столкнувшихся частиц.

§12. Теория активных столкновений.

Возьмем бимолекулярную газофазную реакцию:



Теория столкновений исходит из соображения, что бимолекулярная реакция может произойти только тогда, когда частицы реагентов **A** и **B** сталкиваются. Поэтому число элементарных актов реакции $A + B \rightarrow$ в единице объема пропорционально числу столкновений Z_{AB} между частицами **A** и **B** в единицу времени. Из молекулярно-кинетической теории газов известно, что:

$$Z_{AB} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 \langle v \rangle n_A n_B,$$

где

d – средний эффективный диаметр молекул;

$\langle v \rangle$ – среднеарифметическое значение скорости молекул;

n_A и n_B – число молекул **A** и **B** в единице объема.

Чтобы при столкновении произошла реакция, необходимо, чтобы сталкивающиеся молекулы обладали некоторым запасом кинетической энергии $\hat{A}_{AB}$, необходимой для ослабления или разрыва связей в этих молекулах. Такие столкновения называются **активными**.

Если исходить из распределения Максвелла молекул по скоростям, доля активных столкновений в единицу времени от общего числа Z_{AB} пропорциональна величине $e^{-E_{AB} / RT}$

Отсюда следует, что число активных столкновений равно

$$Z_a = Z_{AB} \cdot e^{-E_{AB}/RT} \text{ или } Z_a = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 \langle v \rangle n_A n_B e^{-E_{AB}/RT}$$

Значение Z_a определяет скорость реакции, выраженную числом прореагировавших молекул А и В в единице объема за единицу времени.

Выразив n_A и n_B через молярные концентрации, а скорость в моль/см³·с, получим

$$W = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 N_A \langle v \rangle e^{-E_{AB}/RT} \cdot C_A \cdot C_B$$

Сравнивая, это выражение для скорости со скоростью бимолекулярных реакций получим:

$$\frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 N_A \langle v \rangle e^{-E_{AB}/RT} \cdot C_A \cdot C_B = k C_A C_B$$

Отсюда находим, что

$$k = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 N_A \langle v \rangle e^{-E_a/RT}$$

Если ввести обозначения для величин

$$\frac{\sqrt{2}}{2} N_A \pi d^2 \langle v \rangle = A$$

$$E_{AB} = E_a$$

получим: $k = A e^{-E_a/RT}$

Множитель **A** в уравнении Аррениуса, согласно теории активных столкновений, равен числу столкновений в одном см³ за 1с (выраженному в молях) при $C_A = C_B = 1$ моль/см³

Проверка теории показала, что в отдельных реакциях вычисленные по опытным данным значения **A** хорошо согласуются с рассчитанными по уравнению:

$$\dot{A} = \frac{\sqrt{2}}{2} N_A \pi d^2 \langle v \rangle$$

Но для некоторых реакций значения **A**, найденные опытным путем, на несколько порядков меньше рассчитанных.

Имеются также реакции, для которых опытные значения **A** превышают теоретически рассчитанные.

Для объяснения расхождений теории с опытными данными было предложено ввести поправочный множитель, учитывающий ориентацию молекул в пространстве в момент столкновения по отношению друг к другу:

$$k = P A e^{-E_a / RT}$$

При благоприятной ориентации молекул $P = 1$, при неблагоприятной $P < 1$. Введение стерического множителя, качественно учитывающего геометрию столкновения молекул, не могло объяснить причину высоких значений A , т.е. P не может быть больше единицы.

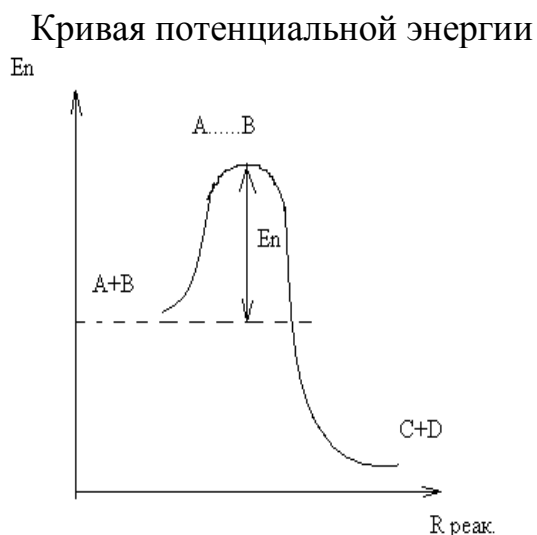
§13. Теория переходного состояния.

Положения теории переходного состояния (ТПС) разработаны Г.Эйрингом и М.Поляни.

Они получили выражение для расчета константы скорости и энергии активации простых реакций. Расчеты показали, что при сближении в процессе столкновения частиц **A** и **B** возрастает их потенциальная энергия E_n . На некотором расстоянии r_a энергия E_n достигает максимума E_{max} .

На этом расстоянии происходит реакция и образуются новые частицы **C** и **D**, которые затем удаляются и их потенциальная энергия падает (рисунок 12).

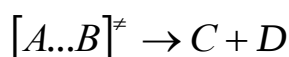
Рисунок 12



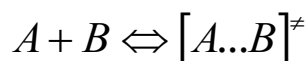
Зависимость потенциальной энергии E_n от расстояния $r_{реак}$, определяющего взаимное расположение атомов в реагирующих и образующихся частицах называется **кривой потенциальной энергии**.

Расстояние $r_{реак}$ называется координатой реакции. Особенность кривых потенциальной энергии – это наличие максимума. Высота этого максимума равна энергии активации E_a . Исходя из формы кривой потенциальной энергии, величину E_a называют часто энергетическим или активационным барьером реакции.

На вершине активационного барьера реагирующие частицы **A** и **B** образуют активированный комплекс (**A...B**), который существует непродолжительное время и быстро распадается, образуя продукты **C** и **D**:



Активированный комплекс находится в равновесии с реагирующими частицами:



Константа активированного равновесия равна:

$$K^{\ddagger} = \frac{[A...B]^{\ddagger}}{C_A C_B}$$

Отсюда следует, что концентрация $[A...B]^{\ddagger}$ связана с концентрацией реагентов специального образования следующим образом:

$$[A...B]^{\ddagger} = K^{\ddagger} C_A C_B$$

Скорость реакции пропорциональна концентрации этих комплексов, т.к. продукты реакции C и D образуются из этих комплексов:

$$W = k' K^{\ddagger} C_A C_B$$

k' – коэффициент пропорциональности, равный $RT / (N_A h)$, где

R – универсальная газовая постоянная;

N_A – число Авогадро;

h – постоянная Планка;

Сравнивая полученное выражение с законом действующих масс для скорости реакции $W = k \cdot C_A \cdot C_B$, получим выражение для константы скорости.

$$k = k' \cdot K^{\ddagger}$$

Чтобы получить зависимость теоретической константы скорости от температуры, следует использовать уравнение изотермы реакции Вант – Гоффа

$$\Delta G^{\ddagger} = -RT \ln K^{\ddagger}$$

где $\Delta G^{\ddagger}$ – энергия Гиббса активации;

В соответствии с определением $\Delta G^{\ddagger}$ равна:

$$\Delta G^{\ddagger} = -\Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$$

$\Delta H^{\ddagger}$ – энтальпия активации; $\Delta S^{\ddagger}$ – энтропия активации;

Равенство левых частей позволяет приравнять правые

$$-RT \ln K^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$$

или

$$\ln K^{\ddagger} = \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}$$

или

$$K^{\ddagger} = e^{\Delta S^{\ddagger} / R} \cdot e^{-\Delta H^{\ddagger} / RT}$$

Подставим полученные значения $K^{\ddagger}$ в выражение для константы скорости:

$$k = k' \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger / RT}$$

Сравнение последнего выражения с уравнением Аррениуса показывает, что предэкспонента равна:

$$A = k' e^{\Delta S^\ddagger / R},$$

а энергия активации: $E_a = \Delta H^\ddagger$

Таким образом, ТПС позволяет связать кинетику химических реакций с термодинамическими характеристиками процесса активации $\Delta H^\ddagger$ и $\Delta S^\ddagger$.

Из соотношения $A = k' e^{\Delta S^\ddagger / R}$ следует, что предэкспонента в уравнении Аррениуса определяется изменением энтропии в процессе образования активированного комплекса. Чем больше значение $\Delta S^\ddagger$, тем больше A , тем быстрее протекает реакция.

Изменение энергии взаимодействия между атомами, из которых состоят эти частицы, определяются энтальпией активации $\Delta H^\ddagger$.

Возрастание этой величины сопровождается таким же возрастанием энергии активации E_a и уменьшением скорости реакции и наоборот.

§14. Лабораторный практикум

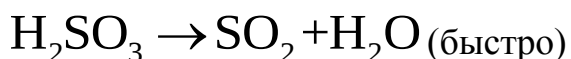
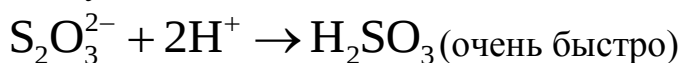
Работа 1. Исследование скорости разложения тиосульфата натрия

Цель: изучить зависимость скорости реакции разложения тиосульфата натрия от концентрации, температуры и концентрации катализатора.

Тиосульфат натрия разлагается в растворе серной кислоты по уравнению реакции:



Реакция состоит из следующих стадий:



Скорость суммарного процесса определяется второй (медленной) стадией.

Опыт № 1. зависимость от концентрации.

В пять пробирок наливают из бюреток 0.1M Na_2SO_3 и воду в количествах, указанных в таблице. В другие пять пробирок наливают из бюретки по 5 мл 1M H_2SO_4 (первый раствор приливают ко второму) и отсчитывают время до начала

помутнения содержимого каждой пробирки. Результаты записывают в таблицу по форме (таблица 4.1)

Таблица 4.1

Результаты опыта					
Объем, мл			С (Na ₂ S ₂ O ₃) (а + б + в) моль/л	Время до появления мути, τ, сек	W _{усл.} =1/τ, сек ⁻¹
Na ₂ S ₂ O ₃ (а)	H ₂ O (б)	H ₂ SO ₄ (в)			
1	4	5	0,01		
2	3	5	0,02		
3	2	5	0,03		
4	1	5	0,04		
5	0	5	0,05		

В этом и следующих опытах измеряется не скорость реакции, а промежуток времени между началом реакции и ее видимым результатом, однако этот промежуток времени обычно пропорционален скорости реакции, поэтому величину назовем условной скоростью реакции W_{усл.}. Строят график зависимости скорости разложения тиосульфата от концентрации. Какой вывод можно сделать о порядке исследуемой реакции на основании полученной зависимости?

Опыт №2. Зависимость от температуры

В три пробирки наливают по 5мл 0,1М Na₂S₂O₃, а в три другие. Помещают все пробирки в стакан с водой и через 5–7 мин., измерив температуру воды в стакане, сливают вместе содержимое одной пары пробирок с H₂SO₄ и Na₂S₂O₃, и отсчитывают время до начала помутнения. Переливают в стакан немного горячей воды так, чтобы температура воды в стакане увеличилась примерно на 10⁰. Слив содержимое второй пары пробирок с H₂SO₄ и Na₂S₂O₃, определяют также время до начала появления мути. Опыт с последней парой пробирок проводят при температуре приблизительно на 20⁰ выше первоначальной. Результаты записывают в таблицу по форме (таблица 4.2).

Таблица 4.2

Результаты опыта				
t ⁰ C,	1/T	Время от начала отсчета времени до помутнения, с	W _{усл.} =1/τ, сек ⁻¹	lg W

Строят график зависимости логарифма скорости реакции обратной величины абсолютной температуры. Из графика определяют тангенс угла наклона и вычисляют энергию активации: $E = -2,3 \cdot \text{tg} \alpha$

Опыт №3. Зависимость от концентрации катализатора.

В три пробирки наливают по 2 мл 0,1М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и добавляют по 1, 2, 3мл 0,05М CuSO_4 . Кроме того, в первые две пробирки добавляют 2 и 1 мл воды, чтобы общий объем раствора во всех пробирках составлял 5 мл. В другие три пробирки наливают по 5 мл 1М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Смешивают попарно растворы тиосульфата натрия и серной кислоты и определяют время до помутнения растворов. Результаты опытов записывают в таблицу по форме (таблица 4.3).

Таблица 4.3

Результаты опыта		
$C(\text{CuSO}_4)$, г-ион/л	Время до начала отсчета. до помутнения, τ , сек	Вysl.=1/ τ , сек ⁻¹

Строят график зависимости скорости реакции от концентрации ионов катализатора.

§7. Задачи и задания для самостоятельного решения

Задача В таблице 4.4 для реакций $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$ приведены значения констант скоростей при двух температурах. Необходимо вычислить:

- энергию активации;
- константу скорости при T_3 ;
- температурный коэффициент скорости;
- количество вещества, израсходованное за время τ

Порядок реакции считать по молекулярности.

Таблица 4.4

Реакция	T_1, K	k_1	T_2, K	k_2	T_3, K	τ , мин.	C_0 , моль/л
$\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$	298,2	0,00203	388,2	0,47510	288,2	32	0,93

Решение.

а) для нахождения энергии активации воспользуемся интегральной формой уравнения Аррениуса:

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

$$E_a = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8,314 \cdot 388,2 \cdot 298,2}{388,2 - 298,2} \ln \frac{475,1 \cdot 10^{-3}}{2,03 \cdot 10^{-3}} = 58339 \text{ Дж/моль.}$$

б) для нахождения k_3 при T_3 воспользуемся той же формулой уравнения Аррениуса:

$$\ln \frac{k_2}{k_3} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_3}{T_2 T_3} \right)$$

$$\ln k_2 - \ln k_3 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_3}{T_2 T_3} \right)$$

$$\ln k_3 = \ln k_2 - \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_3}{T_2 T_3} \right) = \ln 475,1 \cdot 10^{-3} - \frac{58339}{8,314} \left(\frac{388,2 - 288,2}{388,2 \cdot 288,2} \right) = -7,0161;$$

$$k_3 = 8,973 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}.$$

в) для определения температурного коэффициента скорости воспользуемся математическим выражением правила Вант-Гоффа:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{T_2 - T_1 / 10}$$

$$\gamma = \sqrt[10]{\frac{k_2}{k_1}} = \sqrt[9]{\frac{475,1 \cdot 10^{-3}}{2,03 \cdot 10^{-3}}} = 1,833$$

г) порядок реакции первый, поэтому воспользуемся кинетическим уравнением для реакций названного порядка:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k\tau$$

$$\ln C = \ln C_0 - k\tau = \ln 0,93 - 8,973 \cdot 10^{-4} \cdot 32 = -0,1013$$

$$C = 0,9036$$

Задание В в таблице 4.5 приведены значения констант скоростей при двух температурах.

Вычислите:

- энергию активации;
- константу скорости при T_3
- температурный коэффициент скорости;
- количество вещества, израсходованное за время τ .

Порядок реакции считать по молекулярности. Начальные концентрации реагирующих веществ (c_0) – одинаковы.

Таблица 4.5

Вар	Реакция	T1 ,К	k_1	T2 ,К	k_2	T3,К	τ , МИН	C_0 , моль/л
1	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	574,5	0,0856	497,2	0,00036	483,2	60	0,03
2	$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	599,0	0,00146	679,0	0,0568	648,2	28	2,83
3	$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$	552,2	0,60910	593,2	0,13210	688,2	35	2,5
4	$COCl_2 \rightarrow CO + Cl_2$	655,0	0,5310	745,0	67,710	698,2	104,5	0,8
5	$2NO \rightarrow N_2 + O_2$	1525,2	0,47059	1251,4	0,1073	1423,2	45	2,83
6	$C_3H_8 \rightarrow CH_3CH=CH_2$	833,2	0,00687	923,2	0,146	956,2	40	1,52
7	$PH_3 \rightarrow 1/2H_2 + 3/2H_2$	953,2	0,00183	918,2	0,0038	988,2	80	0,87
8	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	628,4	0,80910	780,4	0,1059	976,2	18	1,87

ГЛАВА V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ.

БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Вопросы к занятию:

1. Что такое активная и общая кислотность? Можно ли определить pH слабой кислоты титрованием?
2. Для муравьиной, уксусной и угольной кислот значения pK соответственно равны 3,75; 4,76 и 6,1. В каком из этих растворов при одной и той же концентрации наибольшее значение pH, и в каком растворе наибольшая потенциальная кислотность?
3. Диссоциация янтарной кислоты протекает в две степени:

pK_1

pK_2



Причем $pK_1=4,21$; $pK_2=5,64$. В каком виде (молекул одно- или двухзарядных ионов) находится янтарная кислота в клетке при физиологическом значении pH?

4. При каких значениях pH желудочного сока имеет место пониженная кислотность?
5. Какие типы буферных систем известны?
6. Разберите механизм действия гидрокарбонатной, гемоглобиновой, белковой и фосфатной буферных систем. Какова их биологическая роль в обеспечении нормальной жизнедеятельности человека?
7. Какой из двух буферных растворов с $pH=pK+1$ или с $pH=pK-1$ более стоек к добавлению кислоты, и какой – к добавлению основания?
8. Напишите математическое выражение уравнения Гендерсона-Гассельбаха.
9. От чего зависит pH буферной системы?
10. Что называется буферной емкостью системы? Как приготовить буферный раствор, чтобы его емкость была наибольшей?
11. Дайте сравнительную характеристику мощности буферных систем крови.
12. Назовите методы определения pH и дайте их характеристику.

Биологический статус изучаемой темы

Одним из удивительных свойств живых организмов является кислотно-основной гомеостаз – постоянство pH биологических жидкостей, тканей и органов. Это постоянство поддерживается их буферными системами и необходимо, чтобы обеспечить нормальную деятельность ферментов, регулировать осмотическое давление и другие показатели. Прежде, чем рассмотреть механизм действия буферных систем и их роль в жизнедеятельности организма, необходимо сформулировать учебно-целевые задачи и основополагающие вопросы, ответы на которые помогут приобрести

потенциал знаний, необходимый для изучения аналитической химии, умения моделировать системы с заданным значением реакции среды при проведении многих биологических опытов *in vitro*.

§1. Диссоциация воды

Исключительно важную роль в биологических процессах играет вода, являющаяся обязательной составной частью (от 58 до 97%) всех клеток и тканей человека, животных, растений и простейших организмов. Вода – это **среда**, в которой протекают самые разнообразные биохимические процессы.

Вода обладает хорошей растворяющей способностью и вызывает электролитическую диссоциацию многих растворенных в ней веществ. Процесс диссоциации воды согласно теории Бренстеда протекает по уравнению:



Т.е. одна молекула воды отдает, а другая – присоединяет протон, происходит автоионизация воды:



Константа диссоциации воды при 298°K, определенная методом электрической проводимости равна:

$$K_d = \frac{a(\text{H}^+)a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л, где}$$

$a(\text{H}^+)$ – активность ионов H^+ (для краткости вместо H_3O^+ пишут H^+);

$a(\text{OH}^-)$ – активность ионов OH^- ;

$a(\text{H}_2\text{O})$ – активность воды;

Степень диссоциации воды очень мала, поэтому активность водород – и гидроксид – ионов в чистой воде практически равны их концентрациям. Концентрация воды является постоянной величиной и равна 55,6 моль.

$$(1000\text{г}/18\text{г/моль} = 55,6 \text{ моль})$$

Подставляя в выражение для константы диссоциации $K_d(\text{H}_2\text{O})$ это значение, а вместо активностей концентрации водород и гидроксид ионов, получают новое выражение:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = C(\text{H}^+) \cdot C(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2 \text{ при } 298\text{K}$$

$$\text{Более точно } K_{\text{H}_2\text{O}} = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$$

$K(\text{H}_2\text{O})$ называют **ионным произведением воды или константой автоионизации**.

В чистой воде или любом водном растворе при постоянной температуре произведение концентраций (активностей) водород – и гидроксид – ионов есть величина постоянная, называемая ионным произведением воды.

Константа $K(H_2O)$ зависит от температуры. При повышении температуры она увеличивается, т.к. процесс диссоциации воды – эндотермический. В чистой воде или водных растворах разных веществ при 298К активности (концентрации) водород – и гидроксид – ионов будут составлять:

$$a(H^+) = a(OH^-) = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

В кислых или щелочных растворах эти концентрации уже не будут равны друг другу, но изменяться будут сопряжено: при увеличении одной из них соответственно будет уменьшаться другая и наоборот.

Например, $a(H^+) = 10^{-4}$ моль/л, $a(OH^-) = 10^{-10}$ моль/л, их произведение всегда составляет 10^{-14} моль²/л².

Константы диссоциации некоторых электролитов приведены в приложении, данного методического пособия, таблица 3.

§2. Водородный показатель

Качественно реакцию среды выражают через активность водородных ионов. На практике пользуются не этой величиной, а водородным показателем **pH – величиной, численно равной отрицательному десятичному логарифму активности (концентрации) водородных ионов, выраженной в моль/л.**

$$pH = -\lg a(H^+)$$

а для разбавленных растворов

$$pH = -\lg C(H^+)$$

Для чистой воды и нейтральных сред при 298К $pH=7$; для кислых растворов $pH<7$, а для щелочных $pH>7$.

Реакцию среды можно охарактеризовать и гидроксильным показателем:

$$pOH = -\lg a(OH^-)$$

или приближенно

$$pOH = -\lg C(OH^-)$$

Соответственно в нейтральной среде $pOH=pH=7$; в кислой среде $pOH>7$, а в щелочной $pOH<7$.

Если взять отрицательный десятичный логарифм выражения ионного произведения воды, получим:

$$pH + pOH = 14$$

Следовательно, рН и рОН также являются сопряженными величинами. Их сумма для разбавленных водных растворов всегда равна 14.

Зная рН, легко вычислить рОН:

$$pH = 14 - pOH$$

и наоборот:

$$pOH = 14 - pH$$

В растворах различают активную, потенциальную (резервную) и общую кислотность.

Активная кислотность измеряется активностью (концентрацией) водород-ионов в растворе и определяет рН раствора. В растворах сильных кислот и оснований рН зависит от концентрации кислоты или основания, и активность ионов H^+ и OH^- может быть рассчитана по формулам:

$$a(H^+) = C(\frac{1}{2} \text{кислота}) \cdot \alpha_{\text{каж}} \quad pH = -\lg a(H^+)$$

$$a(OH^-) = C(\frac{1}{2} \text{основание}) \cdot \alpha_{\text{каж}} \quad pOH = -\lg a(OH^-), \quad pH = 14 - pOH$$

$$pH = -\lg C(\frac{1}{2} \text{кислота}) \quad \text{для предельно разбавленных растворов сильных кислот}$$

$$pOH = -\lg C(\frac{1}{2} \text{основание}) \quad \text{для предельно разбавленных растворов оснований}$$

Потенциальная кислотность измеряется количеством водород-ионов, связанных в молекулах кислоты, т.е. представляет собой «запас» недиссоциированных молекул кислоты.

Общая кислотность – сумма активной и потенциальной кислотностей, которая определяется аналитической концентрацией кислоты и устанавливается титрованием

Одним из удивительных свойств живых организмов является **кисотно-основной гомеостаз** – постоянство рН биологических жидкостей, тканей и организмов. В таблице 5.1 представлены значения рН некоторых биологических объектов.

Таблица 5.1

Значения рН для биологических объектов

Биожидкость	РН в норме
Сыворотка крови	7,4±0,05
Слюна	6,35-6,85
Чистый желудочный сок	4,8-7,5
Моча	4,8-7,5
Спинно-мозговая жидкость	7,4±0,05
Сок поджелудочной железы	7,5-8,0
Содержимое тонкого кишечника	7,4—8,0

Желчь в протоках	7,4-8,5
Желчь в пузыре	5,4-6,9
Молоко	6,6-6,9

Из данных таблицы видно, что pH различных жидкостей в организме человека изменяется в довольно широких пределах в зависимости от местонахождения. **КРОВЬ**, как и другие биологические жидкости, стремится сохранить постоянное значение водородного показателя, значения которого представлены в таблице 5.2

Таблица 5.2

Значение pH крови

Кровь	pH
Артериальная	7,4
Венозная	7,35
Внутри клеток в результате обмена и накопления кислых продуктов	7,2

Изменения pH от указанных величин всего на 0,3 в сторону увеличения или уменьшения приводит к изменению обмена ферментативных процессов, что у человека вызывает тяжелое болезненное состояние. Изменение pH всего на 0,4 уже несовместимо с жизнью. Исследователи установили, что в регуляции кислотно-щелочного равновесия участвуют следующие буферные системы крови: гемоглобиновая, бикарбонатная, белковая и фосфатная. Доля каждой системы в буферной емкости представлена в таблице 5.3.

Таблица 5.3

Буферные системы крови

Буферные системы	Емкость, выраженная в %
HГем; NaГем	80
НБел; NaБел	2–5
NaH ₂ PO ₄ ; Na ₂ HPO ₄	1–2
H ₂ CO ₃ ; NaHCO ₃	13–15

Все буферные системы организма по механизму действия едины, т.к. состоят они из слабой кислоты: угольной, дигидрофосфорной (дигидрофосфат-ион), белковой, гемоглобиновой (оксогомоглобиновой) и солей этих кислот, в основном натриевых, обладающих свойствами слабых оснований. Но так как по скорости ответной реакции бикарбонатная система в организме не имеет себе

равных, то способность сохранять постоянство среды в организме рассмотрим с помощью этой системы.

Значения рН некоторых растворов приведены в приложении методического пособия таблица 2.

§3. Механизм действия буферных систем

Если в организм вводится условно сильная кислота, например, соляная, то при попадании ее в кровь будет происходить реакция нейтрализации с участием бикарбонатов металлов:



Как видно из уравнения (1) сильная кислота (HCl) заменяется эквивалентным количеством слабой кислоты (H₂CO₃). В соответствии с законом Оствальда повышение концентрации угольной кислоты понижает, и так небольшую (0,011%), степень ее диссоциации. В результате этого концентрация поступающих в кровь извне, ионов H⁺ не достигает значительных величин.

При введении в организм другого «агрессора», например, сильного основания (NaOH), концентрация водородных ионов и рН изменится также незначительно. Щелочь при этом будет реагировать с другим компонентом буфера (H₂CO₃) по реакции нейтрализации:



В результате этого добавленная щелочь заменяется эквивалентным количеством слабоосновной соли, в меньшей степени влияющей на реакцию среды. Анионы HCO₃⁻, образующиеся при диссоциации этой соли, будут оказывать некоторое угнетающее действие на диссоциацию угольной кислоты.

В процессе этой реакции расходуется угольная кислота, и можно было ожидать значительное снижение содержания ионов H⁺. Однако, активная кислотность смеси почти не изменяется, т.к. вместо прореагировавших ионов кислоты (H⁺ и HCO₃⁻) за счет потенциальной кислотности образуются новые ионы H⁺ и HCO₃⁻.

Для врача наиболее ценным являются сведения о количественной характеристике всех буферных систем и особенно бикарбонатной.

Расчетное уравнение рН крови по бикарбонатному буферу можно получить из уравнения Гендерсона-Гассельбаха, вывод которого представлен ниже.

§4. рН буферных систем

Согласно закону действующих масс константа диссоциации угольной кислоты будет:

$$K_d = \frac{[H^+].[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (1)$$

откуда

$$[H^+] = K_d \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} \quad (2)$$

Слабая диссоциация угольной кислоты еще в большей степени подавляется при добавлении хорошо диссоциирующей соли ($NaHCO_3$). Практически концентрация недиссоциированных молекул H_2CO_3 может быть принята равной общей концентрации кислоты. Так как, соль полностью диссоциирует, можно принять общую концентрацию аниона равной концентрации соли в буферном растворе. Исходя из этого уравнение (3) можно представить в следующем виде:

$$[H^+] = K_d \frac{[H_2CO_3]}{[NaHCO_3]} \quad (3)$$

$$C(H^+) = K_d \frac{C(\text{кислоты})}{C(\text{соли})} \quad (4)$$

Логарифмируя уравнение (4) с обратным знаком, получаем основное расчетное уравнение теории буферных растворов – уравнение Гендерсона-Гассельбаха:

$$-\lg C(H^+) = -\lg K - \lg \frac{C(\text{кислоты})}{C(\text{соли})} \quad \text{или}$$

$$pH = pK - \lg \frac{C(\text{кислоты})}{C(\text{соли})}$$

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

$$pOH = pK - \lg \frac{C(\text{основания})}{C(\text{соли})} \quad \text{или} \quad pH = 14 - pK + \lg \frac{C(\text{основания})}{C(\text{соли})}$$

Из приведенных уравнений видно, что pH буферных смесей зависит от константы диссоциации кислоты или основания и от соотношения концентраций компонентов буферных смесей.

Анализ этого уравнения показывает, что pH крови 7,4 по бикарбонатному буферу возможно при соотношении бикарбонатов ($NaHCO_3$) и угольной кислоты (H_2CO_3) равном 20. Такое соотношение и соблюдается в крови человека. Так как расчетное значение pH крови по бикарбонатному буферу (7,39) совпадает с экспериментальным (7,4), то, следовательно, величина pH крови может определяться, в основном, бикарбонатной буферной системой.

§5. Влияние изменения объема буферных систем на pH

Объем жидкостей в организме не является строго постоянным. Употребление сухой пищи, потение, потеря жидкости при некоторых

заболеваниях (понос) сопровождается уменьшением объема внутренних жидкостей. Наоборот, усиленное употребление жидкостей (любители чая, пива), сочных плодов (арбуз, дыня) сопровождаются увеличением объема. Однако, буферные системы организма сохраняют при этих колебаниях объема жидкостей величину рН на неизменном уровне, так как при увеличении или уменьшении разведения концентрация обоих компонентов изменяется одинаково и их соотношение, от которого зависит рН, остается прежним.

§6. Кислотно-щелочное равновесие крови

Характерной особенностью буферных систем крови является меньшая способность противостоять сдвигу реакции в щелочную сторону, чем для сдвига ее в кислую сторону. Известно, что для сдвига реакции крови в щелочную сторону необходимо прибавить в кровь в 40-70 раз больше NaOH, чем к H₂O. В то время как для сдвига реакции крови в кислую сторону необходимо прибавить в 327 раз больше HCl, чем к тому же объему H₂O. Этот факт указывает, что в крови имеется некоторое количество щелочных солей слабых кислот, которые вступая во взаимодействие с HCl, затрудняют сдвиг реакции в кислую сторону. Сумма солей щелочных металлов слабых кислот, содержащихся в крови, определяет ее щелочной резерв.

Величину щелочного резерва крови характеризуют тем количеством миллилитров CO₂, которое может быть связано 100мл крови при давлении CO₂, равном 40 мм.рт.ст., т.е. примерно, соответствующее обычному давлению углекислого газа в альвеолярном воздухе.

Так как в крови имеется определенное и довольно постоянное отношение между щелочными и кислотными эквивалентами, то в биохимии и физиологии говорят о **кислотно-щелочном равновесии**.

Но несмотря на достаточно четкое действие буферных систем при сохранении щелочного резерва и рН крови, этим системам присущи определенные недостатки. Так, буферные системы безупречно действуют лишь до тех пор, пока количество их компонентов превышает количество образуемых в организме или поступающих извне кисло- или щелочнореагирующих продуктов. Другой недостаток заключается в том, что продукты реакции нейтрализации, образующиеся за счет действия буферных систем, сами по себе обладают хотя и слабыми, но все же кислотными или основными свойствами. Поэтому по мере их накопления в организме соответственно будут меняться и рН среды крови и других жидкостей.

Процесс накопления в крови кислореагирующих продуктов или изменение рН крови в сторону уменьшения носит название **ацидоза**, наоборот, накопление в крови продуктов щелочного характера или смещение рН в сторону увеличения от нормы (7,4) носит название **алкалоза**.

В поддержании рН крови и ее щелочного резерва в организме, кроме буферных систем, активное участие принимают и некоторые внутренние органы.

§7. Роль внутренних органов в поддержании кислотно-щелочного резерва

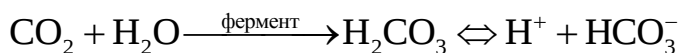
Чтобы показать комплексное взаимодействие физико-химических и физиологических систем в регулировании pH крови и поддержании кислотно-щелочного равновесия, приводится простейшая схема роли легких и почек в этом важном для организма процессе.

ЛЕГКИЕ. При воздействии кислот, как было сказано выше, в организме в результате функции бикарбонатной буферной системы накапливается угольная кислота, являясь нестойкой, она разрушается и превращается в свободный углекислый газ CO_2 и воду. Углекислый газ физиологически является раздражителем дыхательного центра, накопление CO_2 вызывает усиленное дыхание, что приводит к так называемой **гипервентиляции** и углекислый газ выводится из организма через легкие. Накопление в организме щелочнореагирующих веществ приводит к уменьшению содержания угольной кислоты, стимуляция дыхательного центра уменьшается, что приводит к задержанию углекислого газа в организме и восполнению запасов угольной кислоты, расходуемой при нейтрализации щелочнореагирующих продуктов. Так схематически выглядит механизм регуляции кислотно-щелочного равновесия с помощью легких в норме.

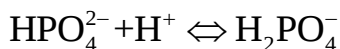
ПОЧКИ. Моча здорового человека имеет слабокислую реакцию. Кислая реакция мочи обусловлена преобладанием в ней однозамещенных фосфорнокислых солей над двузамещенными. В норме pH мочи колеблется от 4,7 до 6,5. Крайние пределы pH мочи при нарушении кислотно-щелочного равновесия колеблются от 4,5 до 8,5. Зависит pH мочи также и от состава пищи. При преобладании в пище мясных продуктов pH мочи сдвигается в кислую сторону, так как в мясе содержится много кислых эквивалентов - соединений серы и фосфора, которые выделяются с мочой в виде сульфатов и фосфатов. При преобладании в моче растительных продуктов pH мочи сдвигается в сторону более высоких значений, что связано с повышенным содержанием в растительной пище солей органических кислот, анионы которых окисляются в тканях, а щелочные эквиваленты выделяются с мочой.

Для характеристики активной реакции мочи пользуются величиной буферной емкости мочи в единицах титрационной кислотности или щелочности. **Титрационной кислотностью называется количество 0,1n раствора NaOH, необходимого для титрования по фенолфталеину суточного количества мочи.** Для здорового человека эта величина составляет 200–400мл. Можно буферную емкость выражать в г-экв. сильной кислоты или сильного основания, которые необходимо добавить к 1л мочи, чтобы сместить pH на единицу. Для здорового человека в пересчете на суточное количество мочи эта величина равна 20–40 мг-экв.

Полный механизм действия почек изучается студентами на старших курсах, здесь же рассматриваются только некоторые физико-химические аспекты этого вопроса. Поступивший в почки углекислый газ под воздействием фермента – карбоангидразы – превращается в угольную кислоту:

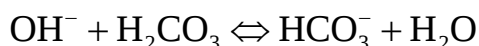
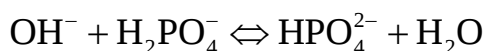


Возникающие по этой же схеме ионы водорода вступают во взаимодействие с компонентом (гидрофосфат-ионом), работающей в почках фосфатной буферной системы:



И в виде однозамещенного фосфата натрия удаляются с мочой из организма. Моча при этом становится заметно кислой.

В случаях, когда реакция сдвигается в щелочную сторону, работает одновременно бикарбонатная и фосфатная буферные системы:



В результате чего происходит выделение с мочой значительных количеств бикарбонатов (NaHCO_3) и гидрофосфатов (Na_2HPO_4) Моча в этом случае обладает щелочными свойствами и имеет повышенное значение pH.

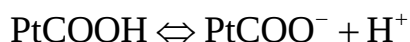
При сильно выраженных ацидозах, когда буферные системы не обеспечивают нейтрализацию повышенных концентраций ионов водорода, в действие вступает физиологическая функция почек. В почках начинается выработка дополнительного основания, а именно аммиака, который выступает в роли нейтрализующего агента кислых продуктов, накапливающихся в организме. В этом случае в моче обнаруживается повышенная концентрация аммонийных солей.

Несомненно, что в поддержании кислотно-щелочного равновесия, кроме легких и

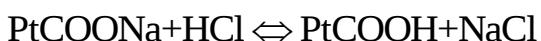
почек, большую роль играют такие органы, как печень, желудочно-кишечный тракт, и др. В процессе обмена веществ образуются большие количества кислых продуктов. Так в организме человека в спокойном состоянии ежедневно образуется 20–30л 1н сильной кислоты.

Кроме рассмотренных буферных систем, в сохранении постоянства реакции среды организма участвует белковая и гемоглобиновая буферные системы

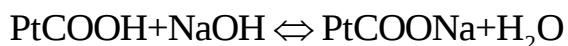
Белковая буферная система состоит из протеина(Pt) и его соли, образованной сильным основанием. Компоненты этой системы могут быть выражены как PtCOOH – слабодиссоциированная белок-кислота и ее соль PtCOONa :



При увеличении концентрации ионов водорода соль белка будет реагировать с кислотами, образуя слабодиссоциируемую белок-кислоту и нейтральную соль.



При взаимодействии же со щелочами в реакцию вступает белок-кислота и вместо сильного основания образуется слабоосновная соль



Таким образом, белковый буфер действует аналогично буферным смесям, рассмотренным ранее.

Однако белок обладает также свойством амфотерности, так как в состав молекул белка входят некоторые кислые и основные группировки. Поэтому даже отдельная белковая молекула проявляет буферное действие, связывая кислоты и щелочи с образованием солей:

	COO^-		COOH	
Pt		$+ \text{HCl} \rightleftharpoons \text{Pt}$		$+ \text{Cl}^-$
	NH_3^+		NH_3^+	

Т.е. при добавлении сильной кислоты образуется слабокислая соль белка. При добавлении щелочи образуется слабоосновная соль по уравнению:

	COO^-		COO^-	
Pt		$+ \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Pt}$		$+ \text{Na}^+$
	NH_3^+		NH_3OH	

Благодаря белкам все клетки и ткани организма обладают определенным буферным действием. В связи с этим попадающее, например, на кожу человека небольшое количество кислоты или щелочи довольно быстро оказываются нейтрализованными.

Буферные свойства **гемоглобина** по своему механизму действия идентичны белковым буферным системам: кислые продукты обмена веществ взаимодействуют с калиевой солью гемоглобина с образованием эквивалентного количества их калиевых солей и свободного гемоглобина, обладающего свойствами слабой органической кислоты.

Кроме того, система **оксигемоглобин-гемоглобин** участвует еще в одном своеобразном механизме поддержания постоянства pH крови. Как известно, венозная кровь содержит большие количества углекислоты в виде бикарбонатов, а также CO_2 , связанный с гемоглобином. Через легкие углекислота выделяется в воздух; однако сдвига pH крови в щелочную сторону не происходит, так как образующийся оксигемоглобин является более сильной кислотой, чем гемоглобин. В тканях, в артериальной крови под влиянием низкого парциального давления кислорода оксигемоглобин диссоциирует и кислород диффундирует в ткани. Образующийся при этом гемоглобин, однако, не обуславливает изменение pH крови в щелочную сторону, так как в кровь из тканей поступает углекислота.

§8. Изменение кислотно-щелочного равновесия при различных заболеваниях

При различных заболеваниях наблюдается сдвиг рН биологических сред. Как показывают исследования, отклонения рН в первую очередь отражаются на активности ферментов, нарушая нормальный ритм реакции в клетке.

В последнее время выявлены нарушения кислотно-щелочного равновесия при различных сердечно-сосудистых заболеваниях. Показано, что при **ишемической болезни** сердца закономерным является возникновение ацидоза. Сдвиги рН в кислую область возникают у больных с обширной зоной повреждения сердца – крупноочаговым **инфарктом миокарда**. Одновременно наблюдается снижение концентрации ионов калия в плазме и эритроцитах. Перемещение ионов H^+ в клетку приводит к снижению рН внутри клетки. Следовательно, при инфаркте миокарда с выраженным метаболическим ацидозом следует ожидать сдвига в щелочную область рН во внеклеточном пространстве, что наблюдается на практике. Для увеличения эффективности лечения необходимо возместить дефицит ионов K^+ в миокарде и одновременно нейтрализовать ионы H^+ в плазме и в межклеточном пространстве. Это достигается введением растворов калия внутривенно. **Сахарный диабет** является тяжелым и распространенным заболеванием современного человечества. Нарушение кислотно-щелочного равновесия при сахарном диабете происходит из-за чрезмерного накопления ионов в межклеточной жидкости. Ионы K^+ в клетке замещаются ионами Na^+ и H^+ . У больных, страдающих тяжелой формой сахарного диабета, наблюдается сдвиг рН в кислую область (ацидоз). У больных с легкой формой сахарного диабета отклонения рН от нормы, как правило, не наблюдается. Изучение кислотно-щелочного равновесия при диабете позволило установить некоторые закономерности между течением этого заболевания и изменением рН крови. Что в свою очередь позволяет проводить направленное лечение для устранения этих нарушений. Изменение кислотно-щелочного состояния широко изучается при заболеваниях **органов пищеварения**. При болезнях желудка часто возникают нарушения в кислотно-щелочном равновесии, главным образом по механизму ацидоза. Исследования смещения кислотно-щелочного равновесия при заболеваниях печени (цирроз печени и т.д.) показали на смещение рН в щелочную область (рН от 7,3 до 7,6). Кислотно-щелочное равновесие внутренних сред организма определяет в ряде случаев восприимчивость организмов к **инфекционным заболеваниям**. Особенно показателен в этом отношении пример с холерой.

Возбудители холеры – холерные вибрионы – относятся к группе «щелочнолюбивых» микробов (галофилов). Оптимум рН для их размножения 7,6-9,2. Кислоты, даже при разведении 1:10 000, губительны для вибрионов, иными словами, холерный вибрион обладает исключительной чувствительностью к кислотам. Как известно, заражение холерой происходит обычно при употреблении воды, содержащей холерные вибрионы. Человек с кислотообразующей функцией желудка практически не может заразиться

холерой, даже находясь в очаге инфекции. Развитию холеры способствуют следующие факторы:

- **резкое снижение и даже отсутствие кислотности в желудочном содержимом (при некоторых болезнях желудка, различных стрессах, в том числе перегревании, психическом переутомлении);**
- **характер пищи; особенно «неблагоприятна» в этом отношении белковая пища, являющаяся мощным буфером;**
- **привычка запивать пищу водой, особенно минеральными щелочными водами (типа «Боржоми»), которые «разводят» желудочный сок и даже нейтрализуют его.**

Наиболее благоприятны для длительного выживания и размножения холерных вибрионов водоемы с высокой степенью фекального загрязнения, воды которых более щелочные. Имеют значения и структуры почв водоемов.

Болезнетворное действие холерных микробов состоит в нарушении активного переноса ионов Na^+ в клетках слизистой оболочки кишечника. Вследствие этого резко замедляется или выключается реадсорбция натрия (из полости кишки в кровь), нарушается изотония и происходят стремительные потери ионов Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- . Вслед за этим в просвет кишечника устремляется вода - до 1 л. в час. Самые тяжелые и опасные для жизни явления при холере обусловлены развитием некомпенсированного метаболического ацидоза и обезвоживания. Больные погибают, когда сдвиги водно-электролитного и кислотно-щелочного равновесия достигают несовместимых с жизнью степеней, которые невозможно преодолеть современными лекарствами. Все перечисленное об условиях, способствующих развитию холеры, в большой степени справедливо и для других острых кишечных инфекций, в частности **дизентерии**.

Чтобы изучение названной темы не было односторонним, необходимо сделать акцент на значении буферных систем для аналитической практики. Некоторые реакции протекают в строго определенном диапазоне pH, который и обеспечивают буферные системы. Способность буферных систем стойко удерживать на определенном уровне концентрацию ионов водорода является ограниченной и оценивается буферной емкостью.

Величину, характеризующую способность буферного раствора противодействовать смещению реакции среды при добавлении кислот или щелочей, называют буферной емкостью раствора.

Буферная емкость **В** измеряется количеством кислоты или щелочи (моль-или моль эквивалента), добавление которого к 1л. буферного раствора изменяет pH на единицу.

Математически буферная емкость определяется следующим образом:

$$B_k = \frac{n(\frac{1}{2} \text{ кислоты})}{|\Delta \text{pH}| \cdot V_{\text{б.р}}} = \frac{C(\frac{1}{2} \text{ кислоты}) \cdot V_k}{|\Delta \text{pH}| \cdot V_{\text{б.р}}} \text{ буферная емкость по кислоте}$$

$$B_{\text{щ}} = \frac{n(\frac{1}{z} \text{ щелочи})}{|\Delta \text{pH}| \cdot V_{\text{б.р}}} = \frac{C(\frac{1}{z} \text{ щелочи}) \cdot V_{\text{щ}}}{|\Delta \text{pH}| \cdot V_{\text{б.р}}} \text{ буферная емкость по щелочи}$$

$V_{\text{к}}$, $V_{\text{щ}}$ – объемы добавленной кислоты или щелочи;

$n(1/z \text{ кислоты})$, $n(1/z \text{ щелочи})$ – количество моль-эквивалента кислоты или щелочи;

$C(1/z \text{ кислоты})$, $C(1/z \text{ щелочи})$ – молярные концентрации эквивалента кислоты или щелочи;

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

$|\Delta \text{pH}|$ – разность pH по модулю.

Наибольшей буферной емкостью обладают концентрированные буферные растворы. Из буферных растворов с равной концентрацией наибольшей емкостью обладают те, которые составлены из равного количества компонентов, т.е. соотношение $C(\text{кислота}) / C(\text{соли})$ должно быть равно единице.

Изменение pH ацетатной буферной смеси в зависимости от соотношения кислоты соли при добавлении HCl или NaOH показаны в таблице 5.4.

Таблица 5.4

Зависимость pH ацетатной буферной системы от соотношений компонентов буферной системы

Исходные CH ₃ COOH: CH ₃ COONa	pH	Добавлено 5 мг-экв.	Конечные CH ₃ COOH: CH ₃ COONa	pH	pH
94:6=15,7	3,53	HCl	99:1	2,43	0,80
90:10=9,0	3,78	HCl	95:5	3,45	0,33
85:15=5,67	3,98	HCl	90:10	3,78	0,20
75:25=3,0	4,25	HCl	80:20	4,13	0,12
50:50=1,0	4,74	HCl	55:45	4,66	0,08
50:50=1,0	4,74	NaOH	45:55	4,82	0,08
25:75=0,33	5,21	NaOH	20:80	5,33	0,12
15:85=0,18	5,48	NaOH	10:90	5,68	0,20
10:90=0,11	5,68	NaOH	5:95	6,01	0,33
6:94=0,063	5,93	NaOH	1:99	6,73	0,80

§9. Лабораторный практикум

Цель:

1. Научится готовить буферные растворы с заданным значением pH.
2. Изучить опытным путем важнейшие свойства буферных растворов.
3. Уметь определять буферную ёмкость различными методами (объёмным и потенциометрическим титрованием).
4. Научится определять pH раствора колориметрическим (буферным) методом.

Работа 1. Приготовление буферных растворов

ОПЫТ №1. Приготовить 20мл 0,1М ацетатного буфера с заданным значением рН (задание даёт преподаватель) из 0,1М раствора CH_3COONa . Константа диссоциации уксусной кислоты при данной ионной силе равна $3 \cdot 10^{-5}$

ОПЫТ №2. Приготовить 20мл 0,02М фосфатного буфера с заданным значением рН из 0,02М раствора Na_2HPO_4 и 0,02М раствора NaH_2PO_4 .

$K_d(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ при данной ионной силе равна $1,6 \cdot 10^{-7}$. Проверить рН приготовленных буферных растворов при помощи индикаторной бумаги или при помощи рН-метра.

В отчете должен быть проведён подробный расчёт соотношения объёмов компонентов данной буферной смеси и описан метод определения рН.

Буферные растворы полученные в данной работе не выливать, а проделать с ними работу №2.

Работа 2. Свойства буферных растворов

ОПЫТ №1. Влияние разбавления на рН буферных растворов.

В один стакан налить 10мл, в другой 1мл одного из буферных растворов (например, ацетатного), приготовленного в работе №1. Раствор в первом стакане развести в 2 раза, а во втором – в 100 раз.

При помощи индикатора определить рН разведенных буферных растворов и сравнить с исходным значением рН. Для этого следует налить в пробирки по 2 мл исходного и разведенного буферных растворов и добавить по 2 капли соответствующего индикатора. Сравнить цвет индикатора в исходном буферном растворе и в разведенных растворах. В отчёте следует привести данные о наблюдаемых явлениях. Дать им объяснения.

ОПЫТ №2. Зависимость буферной емкости ацетатных буферных смесей от буферного соотношения.

К пяти ацетатным буферным системам с различными соотношениями соли и кислоты добавляют одинаковое количество сильного основания или сильной кислоты, измеряют рН и вычисляют их буферную ёмкость.

В пять стаканчиков налить 20 мл приготовленных буферных смесей с буферным соотношением: 100; 10; 1; 0,1; 0,01.

Измерить рН исходных буферных систем при помощи рН-метра (после каждого измерения рН электроды должны быть тщательно вымыты). Измеренное значение рН исходных смесей несколько отличается от рассчитанного, так как в этих системах $a_{\text{H}^+} \neq C_{\text{H}^+}$.

Во все буферные смеси добавить по 2мл 0,1М NaOH, тщательно перемешать и снова измерить рН.

Налить в стаканчики такое же количество буферных систем и при перемешивании добавить в каждый по 2мл 0,1М НСl. Измерить рН систем после добавления кислоты.

Рассчитать в каждом отдельном случае буферную ёмкость по кислоте и основанию:

$$B_k = \frac{C(\frac{1}{2}HCl) \cdot V(HCl)}{|\Delta pH| \cdot V_{б.р}} \text{ и } B_{щ} = \frac{C(\frac{1}{2}NaOH) \cdot V(NaOH)}{|\Delta pH| \cdot V_{б.р}}$$

Полученные данные занести в таблицу 5.5 по образцу:

Таблица 5.5

Результаты опыта

Буферное соотношение	Исходное значение рН	рН после добавления NaOH	ΔрН	Вщ.	рН после добавления HCl	ΔрН	Вк.
100							
10							
1							
0,1							
0,01							

Построить на основании полученных данных график зависимости буферной ёмкости по кислоте и основанию от соотношения количества соли и кислоты в буферной смеси. На ось абсцисс нанести логарифм соотношения соль/кислота, а на ось ординат – В. Ось ординат удобно проводить в пересечении с точкой абсциссы, где $\lg \frac{[соль]}{[кислота]} = 0$ и $pH = pK$.

Кривые, относящиеся к буферной ёмкости по кислоте и основанию, начертить в цвете.

В отчете объяснить ход кривых зависимости буферной ёмкости по кислоте и основанию от соотношения количества соли и кислоты в системе и объяснить, почему ход кривых различный.

Работа 3. Определение буферной ёмкости объемным методом.

В одну колбочку наливают 10 мл ацетатного буферного раствора с рН равным 5, в другую 10 мл 0,00001М раствора НСl, рН которого равен 5, и прибавляют по 3 капли индикатора метилового красного. Затем растворы осторожно титруют 0,1М раствором NaOH (или KOH) до момента появления лимонно-желтой окраски (рН=6,3), и вычисляют буферную ёмкость по известной нам формуле (см. выше).

Работа 4. Колориметрический (буферный) метод определения рН.

Данный метод определения рН основан на сравнении окраски индикатора в растворе с неизвестным и известным значением рН.

Для колориметрического метода определения рН требуется ряд растворов с известным значением рН (эталон). В качестве эталонов приготавливают буферные смеси с разными количественными соотношениями соли и кислоты; рН буферных смесей рассчитывают по формуле:

$$pH = pK + \lg \frac{C(\frac{1}{2} \text{ соли}) \cdot V_{\text{соли}}}{C(\frac{1}{2} \text{ кислоты}) \cdot V_{\text{кислоты}}}$$

В качестве эталонов можно приготовить буферные смеси с различными значениями рН (таблица 5.6).

Таблица 5.6

Эталонные буферные системы

Буферная смесь	Компоненты	Константы диссоциации при $\mu = 0,1$
Ацетатная	0,1M CH ₃ COOH 0,1M CH ₃ COONa	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Фосфатная	0,1M NaH ₂ PO ₄ 0,1M Na ₂ HPO ₄	$1,6 \cdot 10^{-7}$

Ряд эталонов (в пяти пробирках) готовится из растворов одинаковой концентрации, объёмные соотношения которых указаны в таблице 5.7.

Таблица 5.7

Объёмные соотношения эталонов

Номер пробирки	Объём, мл	
	соли	кислоты
1	1,0	4,0
2	2,5	2,5
3	3,5	1,5
4	4,0	1,0
5	4,5	0,6

При объёмных соотношениях, указанных в таблице 3, рН ацетатной буферной системы меняется от 4 до 6, фосфатной – от 6 до 8.

Получив раствор с неизвестным значением рН, прежде всего следует решить какую из смесей необходимо выбрать в качестве эталона. Для этого по индикаторной бумаге нужно определить приблизительное значение рН. Если, например, оказывается, что рН исследуемого раствора около 5, то для более точного определения рН готовят буферный ряд из ацетатной буферной смеси. Если же рН исследуемого раствора около 7, то готовят эталоны из фосфатной смеси.

После расчета рН и приготовления всех пяти эталонов выбирают индикатор, область перехода которого должна приблизительно совпадать с рН исследуемого раствора (таблица 5.8).

Кислотно-основные индикаторы

Название индикатора	pK	Область перемены окраски, pH	Окраска	
			Индикатор-кислота	Индикатор-основание
1. Метиловый-оранжевый	3,7	3,0-4,4	красный	жёлтая
2. Бром-феноловый синий	4,1	3,0-4,6	жёлтая	сине-фиолетовая
3. Конго красный	4,2	3,0-5,2	сине-фиолетовая	красный
4. Метиловый красный	5,1	4,4-6,2	красный	жёлтая
5. п-Нитрофенол	7,0	4,7-7,9	бесцветная	жёлтая
6. Лакмус	7,0	5,0-8,0	красный	синяя
7. Бромтимоловый синий	7,1	6,0-7,6	жёлтая	синяя
8. Тимоловый синий	8,9	8,0-9,6	жёлтая	синяя
9. Фенолфталеин	9,7	8,2-10,0	бесцветная	малиновая
10. Нейтральный красный	7,3	6,8-8,0	красный	янтарно-жёлтая

§10. Задачи для самостоятельного решения

Задача №1.

Вычислите концентрацию ионов гидроксила (OH^-) в моче при $\text{pH}=6$

Решение:

$$\text{pOH} + \text{pH} = 14, \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 6 = 8$$

$$\text{Отсюда } \text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-)$$

$$8 = -\lg a(\text{OH}^-)$$

$$a(\text{OH}^-) = \text{antilog}(-8) = 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Задание 1

Вычислите концентрацию ионов гидроксила в биологических объектах при указанных значениях pH (таблица 5.9).

Таблица 5.9

Значения pH в биологических системах

Биологические объекты	pH	Биологические объекты	pH
Сыворотка крови	7,4	Желудочный сок	1,0
Слюна	6,5	Спинно-мозговая жидкость	7,45
Молоко	6,8	Желчь в пузыре	5,8
Содержимое тонкого кишечника	8,0	Слезная жидкость	7,5

Желчь в протоках	7,8	Сок поджелудочной железы	7,6
Печень	6,9	Кожа	6,4

Задача №2.

Рассчитайте pH ацетатной буферной смеси, состоящей из 100 мл 0,1 моль/л CH_3COOH и 200 мл 0,2 моль/л CH_3COONa , $\text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}}=4,76$.

Решение:

Для расчётов воспользуемся уравнением Гендерсона-Гассельбаха:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}} + \lg \frac{C(\frac{1}{2} \text{CH}_3\text{COONa}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COONa})}{C(\frac{1}{2} \text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

$$\text{pH} = 4,76 + \lg \frac{0,2 \cdot 200}{0,1 \cdot 100} = 4,76 + \lg 4 = 4,76 + 0,6021 = 5,3621$$

Задание 2.

Рассчитайте pH буферных смесей при заданных условиях и определите в каких пределах изменяется их pH (таблица 5.10).

Таблица 5.10

Буферные системы					
БУФЕРНАЯ СМЕСЬ	PK	ОБЪЕМ, МЛ		КОНЦЕНТРАЦИЯ, МОЛЬ/Л	
		Соли	Кислоты	Соли	Кислоты
Ацетатная	4,76	1,0	4,0	0,1	0,1
	4,76	2,5	2,5	0,1	0,1
	4,76	3,5	1,5	0,1	0,1
	4,76	4,0	1,0	0,1	0,1
	4,76	4,5	0,5	0,1	0,1
Фосфатная	6,86	1,0	4,0	0,02	0,02
	6,86	2,5	2,5	0,02	0,02
	6,86	3,5	1,5	0,02	0,02
	6,86	4,0	1,0	0,02	0,02
	6,86	4,5	0,5	0,02	0,02

Задача №3.

Вычислите соотношение концентрации CH_3COONa и CH_3COOH в буферном растворе с pH, равным 5,8.

Решение:

В соответствии с уравнением Гендерсона-Гассельбаха:

$$pH = pK_{(к)} + \lg \frac{C(\text{соль})}{C(\text{кислота})}.$$

Отсюда

$$\lg \frac{C(\text{соль})}{C(\text{кислота})} = pH - pK_{(к)} = 5,8 - 4,8 = 1,0$$

$$\text{Тогда } \frac{C(\text{соль})}{C(\text{кислота})} = \text{antilog}(1,0) = 10$$

Задание 3.

Рассчитайте соотношение концентраций компонентов буферных систем для указанных значений рН (таблица 5.11).

Таблица 5.11

Буферные системы			
Буферные системы	Состав буферных систем	Кд(кислоты)	рН
Ацетатная	$\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	5,7
Ацетатная	$\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	5,12
Гидрокарбонатная	$\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	7,66
Фосфатная	$\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	7,4
Гемоглобиновая	Hb^-/HHb	$6,31 \cdot 10^{-9}$	7,36
Цитратная	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-/\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	4,15

Задача №4.

К 100 мл крови для изменения рН от 7,36 до 7,0 надо добавить 36 мл 0,005м раствора HCl.

Математически буферная ёмкость определяется следующим образом.

Буферная ёмкость по кислоте (моль/л):

$$В_{\text{к.}} = \frac{C\left(\frac{1}{z}\text{HA}\right) \cdot V(\text{HA})}{|\text{pH}-\text{pH}_0| \cdot V(\text{б.р.})};$$

Буферная ёмкость по щёлочи (моль/л):

$$В_{\text{щ.}} = \frac{C\left(\frac{1}{z}\text{B}\right) \cdot V(\text{B})}{|\text{pH}-\text{pH}_0| \cdot V(\text{б.р.})};$$

$V(\text{HA})$, $V(\text{B})$ – объёмы добавленных кислоты HA или щёлочи B соответственно, л;

$C(1/z\text{HA})$, $C(1/z\text{B})$ – молярные концентрации соответственно эквивалента кислоты и щёлочи.

$V(\text{б.р.})$ – объём буферного раствора, л.

pH_0 , pH – значение рН буферного раствора до и после добавления кислоты или щёлочи.

Задание 4.

Рассчитайте буферную ёмкость по кислоте Вк буферных систем крови (таблица 5.12).

Таблица 5.12

Буферные системы крови					
Буферная смесь	Vб.р.,мл	pH ₀	pH	V(НА), мл	C(1/zНА) моль/л
Гидрокарбонатная буферная система крови	20	7,40	7,04	14	0,02
	50	7,38	7,28	2	0,1
	100	7,4	7,20	16	0,05
Фосфатная буферная система крови	20	7,38	7,06	2	0,005
	50	7,40	7,10	6	0,005
	100	7,38	7,02	5	0,01

Рассчитайте буферную ёмкость по щёлочи Вщ буферных систем крови (таблица 5.13).

Таблица 5.13

Буферные системы крови					
Буферная смесь	Vб.р.,мл	pH ₀	pH	V(НА), мл	C(1/zНА) моль/л
Гидрокарбонатная буферная система крови	20	7,4	7,04	3	0,005
	50	7,4	7,00	4	0,01
	100	7,38	7,18	8	0,005
Фосфатная буферная система крови	50	7,36	7,00	1,8	0,005
	100	7,38	7,08	1,5	0,01
	150	7,40	7,14	2	0,01

Для проверки своих результатов воспользуйтесь литературными данными (таблица 5.14).

Таблица 5.14

Буферные системы крови		
Буферная смесь	Вк, моль/л	Вщ, моль/л
Гидрокарбонатная буферная система плазмы крови	40	1–2
Фосфатная буферная система плазма крови	1–2	0,5

ГЛАВА VI. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ ОСАДКОВ

Вопросы к занятию:

1. Понятия о гетерогенных равновесных системах.
2. Что называется константой растворимости (или произведением растворимости) малорастворимого соединения?
3. Условия образования и растворения осадков.
4. Влияние присутствия одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита.
5. Возможен ли переход одного малорастворимого электролита в другой малорастворимый электролит?
6. Гетерогенные процессы в живом организме.

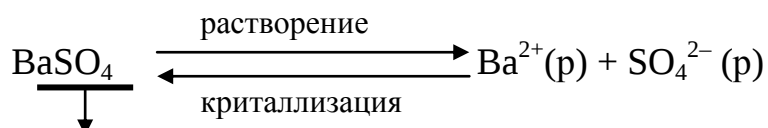
§1. Гетерогенные процессы и равновесия в растворах

В основе растворения вещества в растворителе лежат межмолекулярные взаимодействия между ними с образованием сольватов, т.е. ассоциатов из молекул вещества и растворителя. Чем сильнее эти межмолекулярные взаимодействия, тем вещество лиофильнее и тем лучше оно растворяется в данном растворителе.

По растворимости в растворителе различают вещества с неограниченной растворимостью, которые смешиваются с растворителем в любых соотношениях, образуя истинные растворы, и вещества с ограниченной растворимостью в данном растворителе. В растворах веществ с ограниченной растворимостью при данных условиях существует определенная область значений их концентраций, в которой они существуют как единая гомогенная система, истинный раствор. При других условиях (концентрация, температура, давление) данная система может стать гетерогенной, т.е. содержащей границу раздела фаз между растворителем и растворенным веществом.

При контакте малорастворимого сильного электролита с растворителем очень незначительная его часть полностью диссоциирует на ионы. В возникающей системе, состоящей из водного раствора малорастворимого сильного электролита и его осадка, устанавливается гетерогенное равновесие между ионами данного электролита в водной фазе и его кристаллами.

Рассмотрим гетерогенное равновесие между кристаллическим осадком малорастворимой соли BaSO_4 и его насыщенным водным раствором, содержащим ионы $\text{Ba}^{2+}(\text{p})$ и $\text{SO}_4^{2-}(\text{p})$:

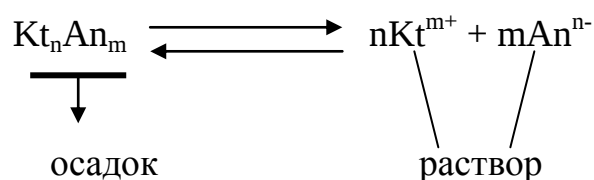


Полученный раствор с осадком представляет собой равновесную гетерогенную систему. Применим к этой системе закон действующих масс, имея в виду, что концентрация твердого вещества постоянна и учитывается величиной константы скорости растворения, тогда выражение для константы гетерогенного равновесия, называемой **константой растворимости**, для раствора данной соли запишется:

$$K_s = \text{ПР} = \frac{k_{\text{раств}}}{k_{\text{крист}}} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

Полученное выражение показывает, что константа растворимости при постоянной температуре постоянна и определяется только произведением концентраций ионов малорастворимого электролита в насыщенном растворе, которое также называется произведением растворимости и обозначается $K_{\text{пр}}$ или ПР.

В общем случае для малорастворимого электролита Kt_nAn_m константа растворимости K_s определяется стехеометрическим произведением концентраций ионов, посылаемых в раствор данным электролитом:



$$K_s = [\text{Kt}^{m+}]^n \cdot [\text{An}^{n-}]^m$$

Величина K_s характеризует растворимость электролита при данной температуре и зависит от природы малорастворимого электролита и растворителя. Значения констант растворимости приводятся в справочниках физико-химических величин (таблица 6.1).

Таблица 6.1

Константы растворимости некоторых солей (298K).

Название соли	ПР	Название соли	ПР
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-3}$
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-3}$
AgI	$9,3 \cdot 10^{-17}$	CaHPO ₄	$2,7 \cdot 10^{-7}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-11}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$
Ag ₂ S	$1,0 \cdot 10^{-51}$	CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$
PbS	$8,0 \cdot 10^{-28}$	Ca(OH) ₂	$3,1 \cdot 10^{-5}$
HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$	Pb(OH) ₂	$6,8 \cdot 10^{-13}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$	PbSO ₄	$2,2 \cdot 10^{-8}$

Остальные значения ПР некоторых соединений в приложении методического пособия таблица 1.

Если в растворе малорастворимого сильного электролита стехиометрическое произведение концентраций ионов равно произведению растворимости малорастворимого электролита, то можно говорить об образовании насыщенного раствора данного электролита.

$$K_S = [Kt^{m+}]^n \cdot [An^{n-}]^m$$

Насыщенный раствор – термодинамически устойчивая равновесная система, в которой скорость растворения вещества равна скорости его выделения из раствора.

Насыщенный раствор содержит максимально возможное при данных условиях количество растворенного вещества. Количественно растворимость веществ выражается или молярной концентрацией их насыщенных растворов. Если растворимость вещества уменьшается с повышением температуры, то для получения пересыщенного раствора необходимо нагреть его насыщенный раствор.

Выпадение осадка продолжается до тех пор, пока раствор не станет насыщенным. В некоторых случаях кристаллизация малорастворимого электролита, ограничивается только выпадением микрокристаллов, которые стабилизируются, и при этом образуется лиофобный коллоидный ультрамикрорегетерогенный раствор.

§2. Влияние одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита

Растворимость труднорастворимых электролитов понижается в присутствии других сильных электролитов, имеющих одноименный ион. Если к ненасыщенному раствору $BaSO_4$ прибавлять понемногу раствор сульфата натрия Na_2SO_4 , то ионное произведение, бывшее сначала меньше IP_{BaSO_4} , постепенно достигнет и превысит его. Начнется выпадение осадка $BaSO_4$. Соли с одноименным ионом понижают растворимость солей даже с довольно большой растворимостью.

§3. Условия растворения осадка

Осадок малорастворимого сильного электролита растворяется, если в растворе над осадком этого малорастворимого электролита создать условия, при которых стехиометрическое произведение концентраций ионов станет меньше его произведения растворимости, т.е. ненасыщенный раствор.

$$C_{Kt^{m+}}^n \cdot C_{An^{n-}}^m < K_S$$

Ненасыщенный раствор называется термодинамически устойчивая неравновесная система, в которой концентрация вещества меньше, чем в насыщенном растворе.

В таких растворах можно растворить при тех же условиях дополнительное количество растворяемого вещества.

Создать условия для растворения осадка малорастворимого электролита можно за счет химического связывания хотя бы одного из его ионов в растворе, которое будет более полным, чем в осадке.

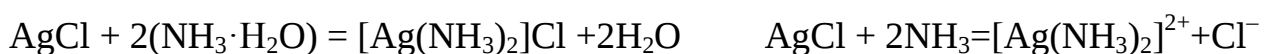
Рассмотрим типичные случаи растворения осадка:



Растворение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в кислоте происходит из-за более прочного связывания ионов OH^- в молекуле H_2O , чем они связаны в осадке $\text{Mg}(\text{OH})_2$.



При добавлении кислоты ионы CO_3^{2-} , посылаемые в раствор осадком CaCO_3 , образуют слабую и неустойчивую кислоту H_2CO_3 , которая разлагается, и при этом CO_2 удаляется из сферы реакции, что приводит к растворению CaCO_3 .



Осадок AgCl растворяется в водном растворе аммиака, так как, взаимодействуя с аммиаком, образует водорастворимый комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, устойчивый при избытке аммиака в растворе.

Растворение осадков может происходить в результате изменения степени окисления какого-либо элемента, входящего в состав осадка:



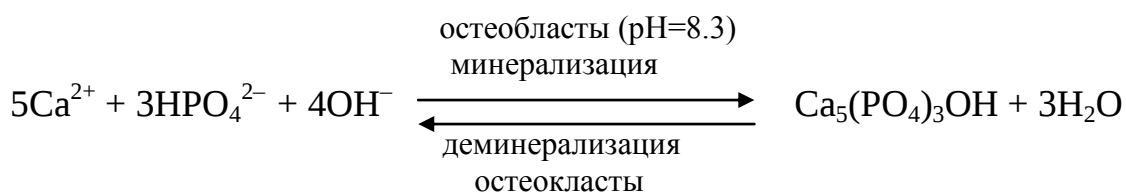
Таким образом, химические реакции, лежащие в основе растворения осадков, могут быть кислотно-основными, комплексообразования и окислительно-восстановительными. Растворение осадка является результатом конкуренции между гетерогенным равновесием, имеющим физико-химический характер, и химическими равновесиями, в основе которых лежат указанные реакции. Конкуренцию выигрывает то равновесие, которое приводит к более полному связыванию хотя бы одного из общих ионов, участвующих в равновесиях. Количественные расчеты, связанные с положением тех или иных равновесий, производят, используя величину констант соответствующих равновесий и концентраций ионов в растворе, участвующих в этих равновесиях.

Солевой эффект. Соли, не имеющие одноименного иона, также влияют на растворимость труднорастворимого электролита, причем растворимость последнего, в данном случае, повышается. Так, растворимость PbSO_4 повышается в присутствии нитратов калия или натрия, а растворимость AgCl повышается в присутствии сульфатов натрия или калия. Описанное явление называется солевым эффектом. Его физическая причина в том, что большое количество посторонних ионов, находящихся в растворе, мешает ионам труднорастворимого электролита сталкиваться друг с другом и с поверхностью осадка, что ускоряет процесс его растворения. Уменьшение растворимости веществ в присутствии солей называется высаливанием.

§4. Гетерогенные равновесия в живых организмах

В организме человека наиболее важные гетерогенные процессы с участием неорганических соединений протекают прежде всего при образовании костной ткани, а также различного вида камней при почечной и желчнокаменной болезнях.

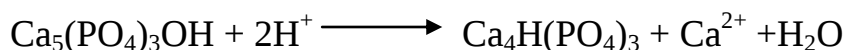
Особенности образования костной ткани. В клетках костной ткани остеобластах, интенсивно омываемых кровью, происходит минерализация – конечный этап образования костной ткани. Основным минеральным компонентом костной ткани является гидроксифосфат кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ($K_s = 1,6 \cdot 10^{-58}$), часто называемый гидроксиапатитом. Образование костной ткани можно отобразить общим уравнением:



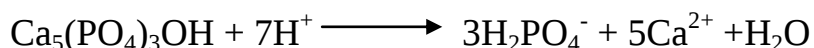
Щелочность среды и повышенная концентрация фосфат – ионов, возникающая в остеобластах вследствие гидролиза сложных эфиров фосфорной кислоты и углеводов при участии щелочной фосфатазы, способствуют образованию гидроксифосфата кальция. Формирование костной ткани в остеобластах происходит в результате контролируемого коллагеном процесса кристаллизации гидроксиапатита из ионов кальция и фосфатов и при участии гетерополисахаридов – хондроитинсульфатов, называемых также кислыми мукополисахаридами.

Наряду с кристаллическим гидроксиапатитом в поверхностных слоях кости образуется некоторое количество аморфного фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, более растворимой соли ($K_s = 2,0 \cdot 10^{-29}$), которая постепенно превращается в гидроксиапатит. Поэтому с возрастом содержание аморфного фосфата кальция в костной ткани уменьшается. Считают, что аморфный фосфат кальция является лабильным резервом ионов кальция и фосфатов в организме.

Клетки костной ткани вследствие локальных изменений pH среды, концентрации ионов кальция и фосфатов, активности ферментов щелочной фосфатазы и пирофосфатазы, а также комплексообразующих свойств среды, содержащей лактаты, цитраты и белки, могут легко ускорять процессы либо минерализации, протекающей в остеобластах, либо деминерализации, осуществляемой в остеокластах. Растворение костной ткани, прежде всего за счет аморфного $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, происходит в области каймы остеокластов, чему способствует локальное повышение кислотности. При небольшом повышении содержания протонов кость начинает растворяться, отдавая вначале катионы кальция:



А при большей кислотности среды происходит ее полный распад:



Эти процессы могут легко протекать с зубами. В полости рта в результате жизнедеятельности микробов образуются достаточно сильные кислоты: пировиноградная, молочная, янтарная, – которые разрушают зубы не только вследствие повышения кислотности среды, но и в результате связывания катионов кальция в устойчивые комплексные соединения.

Особенности процесса камнеобразования. В организме человека ионы Ca^{2+} могут образовывать разные малорастворимые соединения, которые называются камнями. Камнеобразование – сложный физико-химический процесс, в основе которого лежит не только образование малорастворимых соединений, но и нарушение коллоидного равновесия в тканях организма. Формирование камней происходит из коллоидных частиц в результате процесса коагуляции.

Почечнокаменная болезнь связана с образованием в мочевых органах камней различного состава. При повышенной концентрации мочевой кислоты образуются ее малорастворимые соли – ураты кальция. Их образованию способствует кислая среда мочи ($\text{pH} < 5$). В щелочной моче ($\text{pH} > 7$) могут образовываться малорастворимые фосфаты кальция. Малорастворимые оксалаты кальция могут встречаться как в кислой, так и в щелочной моче. Размеры камней варьируют от очень мелких (песок) до величины крупного яйца.

Основным принципом лечения почечнокаменной болезни является растворение камней за счет извлечения из них ионов кальция комплексообразователями: этилендиаминтетрауксусной кислотой и ее солью трилоном Б, а также лимонной кислотой и ее солями. Больным с уратными камнями назначают молочно-растительную диету, поскольку она ощелачивает мочу, что препятствует росту уратных камней. С целью их растворения назначают цитраты калия и натрия. При фосфатных камнях рекомендуют кислые минеральные воды и трилон Б для их растворения. При наличии камней из оксалата кальция используют щелочные минеральные воды и трилон Б. В начальной стадии болезни полезны отвары и настои лекарственных растений, которые содержат вещества, играющие защитную роль, так как препятствуют слипанию ультрамикрочастиц будущих камней.

Желчнокаменная болезнь связана с образованием холестериновых камней, билирубината кальция, а также карбоната кальция. Отложение карбоната кальция может происходить на стенках кровеносных сосудов, вызывая кальциноз.

Будущему врачу необходимо понимание закономерностей образования и растворения малорастворимых солей для профилактики и лечения различных заболеваний, вызываемых нарушениями минерального обмена в организме человека.

§5. Примеры решения задач

Пример 1. Растворимость CaCO_3 равна $6,15 \cdot 10^{-3}$ г/л. Найти ПР.

Решение.

Выразим растворимость в молях, разделив величину растворимости на молярную массу данной соли:

$$[\text{CaCO}_3] = 6,15 \cdot 10^{-3} / 100,09 = 6,15 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Так как каждая молекула CaCO_3 дает при растворении по одному иону $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, то $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 6,15 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Следовательно,

$$\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 6,15 \cdot 10^{-5} \cdot 6,15 \cdot 10^{-5} = 3,8 \cdot 10^{-9}.$$

Зная произведение растворимости, можно в свою очередь вычислить растворимость электролита в молях на литр и в граммах на литр.

Пример 2. $\text{ПР}_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$. Чему равна растворимость PbSO_4 ?

Решение.

Обозначим растворимость PbSO_4 через моль/л. Перейдя в раствор, x молей PbSO_4 , дадут x молей ионов Pb^{2+} и x молей ионов SO_4^{2-} , т.е.

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x \text{ моль/л}$$

Отсюда,

$$\text{ПР}_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = x \cdot x = x^2$$

$$x = \sqrt{\text{ПР}_{\text{PbSO}_4}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Чтобы перейти к растворимости, выраженной в граммах на литр, найденную величину умножим на молярную массу данной соли, после чего получим:

$$1,3 \cdot 10^{-4} \cdot 303,2 = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ г/л.}$$

Пример 3. Выпадает ли осадок при смешивании равных объемов 0,2М растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и NaCl ?

Решение.

$\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$. При смешивании объем раствора возрастает вдвое, а концентрация каждого из веществ вдвое уменьшается, т.е. станет 0,1М, или 0,1 моль/л. Таковы же будут концентрации ионов Pb^{2+} и Cl^- ? Произведение концентрации ионов будет равно:

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 1 \cdot 10^{-1} \cdot (1 \cdot 10^{-1})^2 = 1 \cdot 10^{-3}$$

Полученная величина превышает значение растворимости данной соли, поэтому часть соли выделится в осадок.

§6. Лабораторный практикум.

Опыт №1. Условия образования осадков.

В две пробирки внести по 2мл 0,01М раствора хлорида кальция CaCl_2 . В одну добавить 2мл 0,001М раствора оксалата кальция CaC_2O_4 , в другую – 2мл 0,001М раствора сульфата натрия Na_2SO_4 . Отметить изменения, происходящие в пробирках и внести результаты в таблицу 6.2:

Таблица 6.2

Результаты опыта

№	Катион, анион	$C_{\text{иона}}$, моль/л	Концентрация после смешения	ПС	ПР	Наблюдения
1.	Ca^{2+}					
	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$					
2.	Ca^{2+}					
	SO_4^{2-}					

Сделать вывод об условиях образования осадка.

Опыт №2. Влияние одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита.

В пробирку внести 3 капли 0,5М раствора нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и добавить к нему несколько капель 0,5М раствора хлорида натрия NaCl до образования осадка.

К содержимому пробирки прибавить 0,5–1мл дистиллированной воды до растворения осадка. Затем в пробирку прилить несколько капель концентрированного раствора хлорида натрия. Отметить и объяснить изменения, происходящие в пробирке. Написать ионное уравнение реакции.

Как влияет раствор одноименных ионов на растворимость малорастворимого электролита?

Опыт №3. Условия растворения осадков.

А) Действие уксусной кислоты на сульфат и карбонат бария.

В две пробирки внести по 2 капли 0,5М раствора нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. В одну из них прибавить 2 капли 0,5М раствора карбоната натрия Na_2CO_3 , а в другую – такой же объем 0,5М раствора сульфата натрия Na_2SO_4 .

Написать ионные уравнения реакций образования осадков карбоната и сульфата бария.

К обоим осадкам прибавить 8–10 капель 2М раствора уксусной кислоты. Какой из осадков растворяется? Написать ионное уравнение реакции. Объяснить растворение осадка, пользуясь произведениями растворимости.

Б) Взаимодействие гидроксида магния с соляной кислотой и хлоридом аммония.

В двух пробирках получить гидроксид магния $Mg(OH)_2$, внося в каждую по 3 капли раствора 0,5М сульфата магния $MgSO_4$ и по 2 капли 2М раствора гидроксида аммония NH_4OH . Добавить в первую пробирку раствор хлорида аммония NH_4Cl , а в другую – 2М раствор соляной кислоты HCl , встряхивая содержимое пробирки и отсчитывая число капель, необходимых для полного растворения осадка.

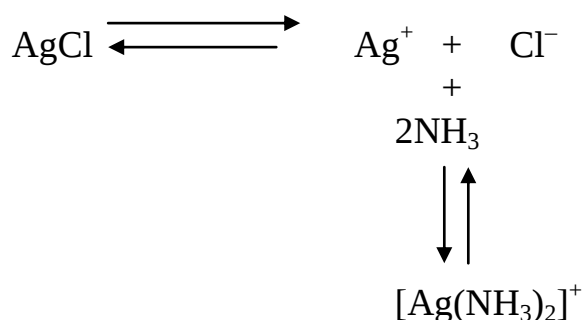
Написать ионные уравнения реакций взаимодействия гидроксида магния с соляной кислотой и хлоридом аммония.

В каком случае растворение происходит легче и почему?

В) Растворение хлорида серебра в водном растворе аммиака.

В двух пробирках получить хлорид серебра $AgCl$, для этого в каждую пробирку внести 2 капли 0,5М раствора нитрата серебра $AgNO_3$ и такой же объем 0,5М раствора хлорида натрия $NaCl$. В первую пробирку добавить 25%-ный раствор аммиака NH_4OH до полного растворения осадка. Во вторую пробирку добавить 5–6 капель 2М раствора азотной кислоты HNO_3 . Что наблюдаете?

Растворение хлорида серебра в растворе аммиака можно представить схемой:



Т.е. молекулы аммиака связывают ионы серебра в слабодиссоциирующий комплексный ион. Написать вывод, при каком условии происходит растворение осадка.

Опыт №4. Конкурирующие гетерогенные процессы.

Получение хромата свинца из нитрата свинца. Внести в пробирку 3 капли 0,5М раствора нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ и добавить к нему 3 капли 0,5М раствора сульфата натрия Na_2SO_4 . Полученному осадку сульфата свинца дать отстояться. Пипеткой отобрать жидкую фазу. К осадку прибавить 3–4 капли 0,5М раствора хромата калия и перемешать его стеклянной палочкой. Как изменился цвет осадка? Какое вещество образовалось? Запишите, пользуясь табличными данными, величины произведений растворимости полученных малорастворимых солей. Объясните, пользуясь произведениями растворимости, переход одного осадка в другой

§7. Задачи для самостоятельного решения

1. Произведение растворимости CaCO_3 при некоторой температуре равно $2,25 \cdot 10^{-8}$. Вычислить:
А) Концентрацию ионов кальция в насыщенном растворе этой соли;
Б) Растворимость карбоната кальция в моль/л.
2. Вычислить произведение растворимости Ag_2CrO_4 , если растворимость этой соли равна 0,025 г/л.
3. Смешивают 20мл 0,01М раствора KCl с 5мл 0,001М AgNO_3 раствора. Определить, выпадает ли в этих условиях осадок AgCl ?
4. Растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при некоторой температуре равна 0,012 г/л. Определить $\text{PP}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$.
5. Вычислите растворимость BaCO_3 в граммах на литр, если $\text{PP}_{\text{BaCO}_3} = 7 \cdot 10^{-9}$.
6. Образуется ли осадок PbCl_2 при смешении равных объемов 0,05н раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с равным объемом 0,05н раствора HCl ?
7. Вычислите растворимость CaC_2O_4 в граммах на литр, если $\text{PP}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,5 \cdot 10^{-9}$.
8. Образуется ли осадок BaSO_4 при смешивании равных объемов 0,05н растворов BaCl_2 и K_2SO_4 , если $\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

ГЛАВА VII. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

Вопросы к занятию:

1. Координационная теория А.Вернера и ее развитие Л.А.Чугаевым.
2. Понятие о координационном числе, комплексообразователе и лигандах.
3. Классификация и номенклатура комплексных соединений. Внутриккомплексные соединения.
4. Понятие об изомерии комплексных соединений и ее типы.
5. Природа химической связи в комплексных соединениях в свете метода валентных связей.
6. Факторы, влияющие на комплексообразующую способность d-элементов.
7. Ионные равновесия в растворах комплексных соединений. Константа нестойкости комплекса.
8. Значение комплексных соединений в биологии и медицине.

§1.Строение комплексных соединений.

Основные положения теории Вернера о строении комплексных соединений

Многие процессы жизнедеятельности организма протекают с участием комплексных соединений. В живых организмах присутствуют комплексные соединения биогенных металлов с белками, витаминами и другими веществами, играющими роль ферментов или выполняющими специфические функции в обмене веществ.

В XIX в. в химии было накоплено большое число фактов, необъяснимых с точки зрения существовавшей тогда теории валентности. Многие вещества, в которых элементы, казалось бы, уже полностью использовали свои валентности, сохраняли способность к дальнейшему присоединению различных ионов и молекул. При этом новые, «незаконные» (с точки зрения теории валентности) связи оказывались не менее прочными, чем «обычные» валентные связи. Некоторые из вновь открытых соединений были названы двойными солями (например, $3\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$), другие – аммиакатами, (например $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$), третьи – кристаллогидратами ($\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и т. д.

Крупнейший русский химик Лев Александрович Чугаев, получивший мировое признание за работы по химии комплексных соединений, писал, что эта область «по своей запутанности, по противоречивости фактических данных и отсутствию какой-либо общей руководящей идеи казалась совершенно безнадежной для систематической разработки».

Такой «общей руководящей идеей» стала разработанная швейцарским химиком Альфредом Вернером теория строения комплексных (или координационных) соединений

Вернер разделил все неорганические вещества на так называемые соединения первого и высшего порядка. К соединениям первого порядка он отнес главным образом достаточно простые по своей структуре вещества (H_2O ,

NaCl, PCl_3). Соединениями высшего порядка ученый предложил считать продукты взаимодействия между собой соединений первого порядка – кристаллогидраты, аммиакаты, полисульфиды, двойные соли, а также комплексные соединения.

Комплексное соединение, по Вернеру, имеет в своей структуре центральный атом (ион), названный **комплексообразователем**, который равномерно окружен различными ионами или нейтральными молекулами. **Комплексообразователь (центральный атом)** – атом или ион, предоставляя свободные атомные орбитали, является акцептором электронных пар и занимает центральное положение в комплексном соединении.

Молекулы или ионы, которые окружают комплексообразователь, позднее названные **лигандами** (от *лат.* ligare – «связывать») являются донорами электронных пар и непосредственно связаны с центральным атомом (ионом) ковалентной связью, образованной по донорно-акцепторному механизму.

Роль комплексообразователя может играть любой элемент периодической системы. В соответствии со своей химической природой неметаллические элементы обычно дают анионные комплексы, в которых роль лигандов играют атомы наиболее электроотрицательных элементов. Типичные металлические элементы (щелочные и щелочноземельные металлы) проявляют слабую способность к комплексообразованию. Амфотерные элементы, которые занимают промежуточное положение между типичными металлическими и неметаллическими элементами, образуют как катионные, так и анионные комплексные соединения, например $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. Наиболее выраженную способность к комплексообразованию проявляют атомы или ионы d-, и f-элементов, так как они имеют достаточно большой заряд ядра и способны предоставлять необходимое количество вакантных орбиталей для образования связей с лигандами.

Число донорных атомов лигандов, непосредственно связанных с центральным атомом, называется его **координационным числом**. Значение координационного числа комплексообразователя зависит от многих факторов, но обычно оно равно удвоенному заряду иона комплексообразователя.

Вернер предложил в каждом комплексном соединении различать две координационные сферы: внутреннюю и внешнюю. **Внутренняя сфера** комплексного соединения есть совокупность центрального атома и лигандов. При записи состава комплексных соединений принято центральный атом вместе со всеми ионами и молекулами, входящими во внутреннюю сферу, заключать в квадратные скобки. Вне скобок остаются лишь ионы внешней сферы, нейтрализующие заряд комплексного иона; в ряде комплексных соединений внешняя сфера может отсутствовать. Ионы внешней сферы связаны с комплексным ионом посредством ионной связи.

Именно внешние ионы при растворении комплексного соединения в воде легко отщепляются и находятся в растворе самостоятельно, обуславливая (совместно с комплексным ионом) его электропроводность. Лиганды внутренней координационной сферы связаны с центральным атомом настолько прочно, что, по меткому выражению Вернера, словно «исчезают» внутри

комплекса, не проявляя себя ни в аналитических реакциях, ни в электропроводности раствора. Именно поэтому, **комплексными Вернер назвал соединения, устойчивые в растворах и не проявляющие свойств исходных для них соединений первого порядка.**

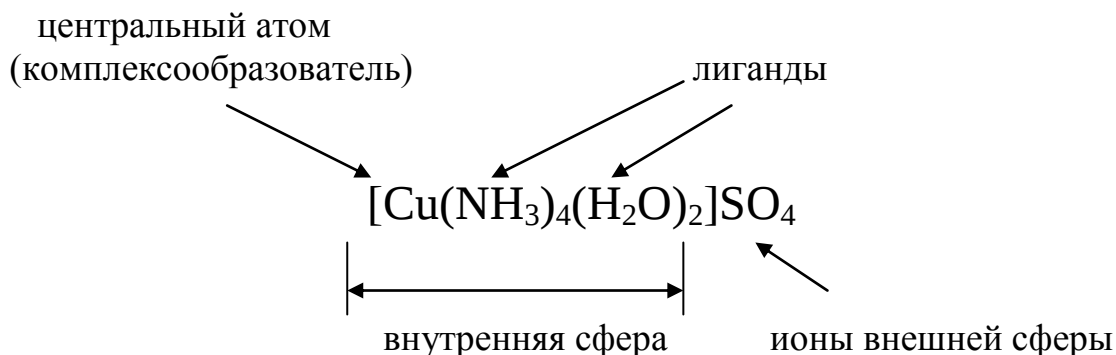


Рис.1.Общее строение комплексных соединений.

§2. Классификация комплексных соединений

По характеру электрического заряда комплексного иона различают катионные, анионные и нейтральные комплексные соединения.

Заряд комплексного иона определяется алгебраической суммой зарядов комплексообразователя и всех лигандов.

Например, комплексный ион $[\text{Cu}^{+2}(\text{NH}_3)_4]^z$, $z = +2 + 4 \cdot 0 = +2$, то есть $[\text{Cu}^{+2}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Внутренняя сфера может быть:

А) заряжена положительно – такие комплексы называют катионными:

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексаакваалюминия (III),

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамминцинка (II).

Катионные комплексы образованы положительно заряженным комплексообразователем и нейтральными лигандами.

Б) заряжена отрицательно – комплексы называют анионные:

$\text{K}_2[\text{BeF}_4]$ – тетрафторобериллат (II) калия,

$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) натрия.

В роли комплексообразователя в анионном комплексе выступает положительно заряженный ион, а лигандами являются атомы с отрицательной степенью окисления.

В) электронейтральные:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ – дихлородиамминплатина (II),

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонилникеля

Нейтральные комплексы образуются при координации вокруг атома молекул, а также при одновременной координации вокруг положительно заряженного комплексообразователя отрицательных ионов и молекул.

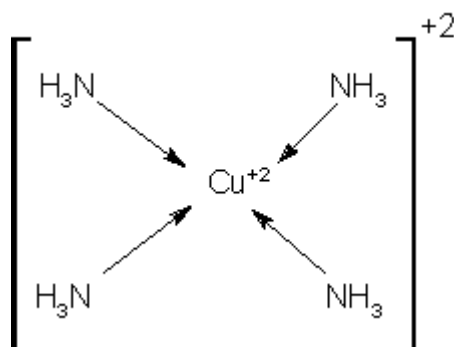
По природе входящих в комплексный ион лигандов комплексные соединения могут быть классифицированы следующим образом: если в составе комплексного иона лиганды молекулы аммиака, то такие комплексы

называются аммиакатами, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамминмеди (II); лиганды молекулы воды – аквакомплексы или гидраты: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ – бромид гексааквахрома (III); лиганды представлены остатками кислот – ацидокомплексы: $\text{K}_2[\text{Be}(\text{SO}_4)_2]$ – дисульфатобериллат (II) калия.

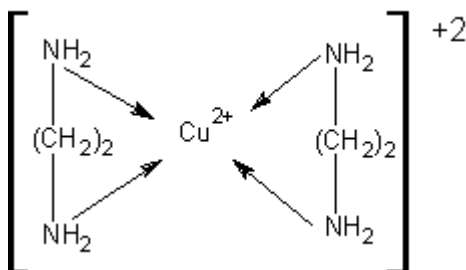
Лиганды могут занимать в координационной сфере одно или несколько мест, т.е. образовывать одну или несколько связей с комплексообразователем. Это свойство лигандов получило название – **дентантность**. По этому признаку различают моно-, би-, полидентантные комплексные соединения.

Примерами монодентантных лигандов являются ионы Cl^- , OH^- , Br^- , молекулы H_2O , NH_3 , CO и др.

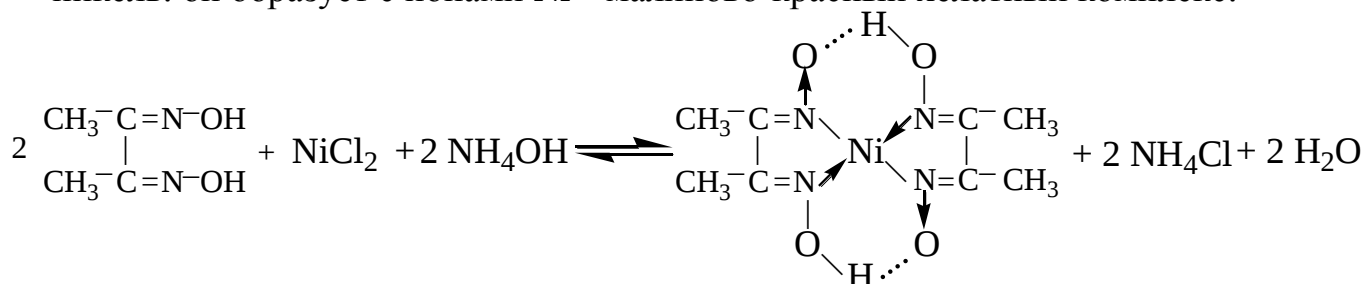
Структуру монодентантного комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ можно представить следующим образом:



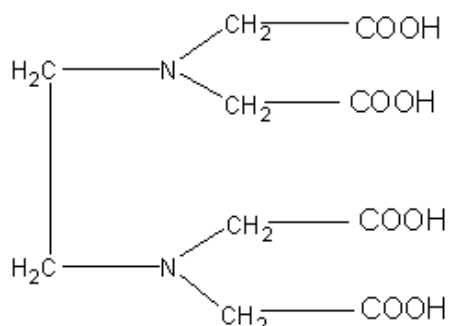
К бидентантным комплексным соединениям относится (бис) этилендиамминмеди (II):



Известно множество полидентантных лигандов, которые могут занимать сразу несколько координационных мест. Если они координируются одним и тем же центральным атомом, образуются комплексы, которые называются хелатными (от греч. «хеле» – «клешня»). В хелатных комплексах лиганды как бы обхватывают центральный атом, подобно клешням краба. Так, диметилглиоксим (реактив Чугаева) служит аналитическим реагентом на никель: он образует с ионами Ni^{+2} малиново-красный хелатный комплекс:



К полидентантным комплексным соединениям относится этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA) или другое ее название – Трилон А:



§3. Номенклатура комплексных соединений

Для того чтобы составить название комплекса необходимо в соединении выделить внутреннюю и внешнюю сферы, определить тип комплексного иона (катионный, анионный, электронейтральный), заряд комплексообразователя, количество и природу лигандов.

Для катионных комплексов название строится следующим образом: обозначается внешняя сфера, которая заряжена отрицательно. Название ионов внешней сферы записывается отдельным словом, как бы разграничивая их с внутренней сферой комплексного соединения. Затем единым словом описывается строение внутренней сферы: сначала называя лиганды, указывая греческим числительным (ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-) их количество (таблица 7.1).

Таблица 7.1

Названия некоторых типов лигандов, встречающихся в комплексных соединениях.

Формула лиганда	Название лиганда	Формула лиганда	Название лиганда
CN^-	циано–	SCN^-	родано–
Br^-	бromo–	NO_3^-	нитро–
Cl^-	хлоро–	NO_2^-	нитрито–
SO_4^{2-}	сульфато–	CO_3^{2-}	карбонато–
OH^-	гидроксо–	H_2O	аква–
SO_3^{2-}	сульфито–	NH_3	аммин–
$(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$	иосульфато–	CO	карбонил–

Если в состав комплексного соединения входят лиганды различной природы, то описание состава лигандов начинают с отрицательно заряженных ионов, а затем описывают состав нейтральных молекул. После этого добавляется название комплексообразователя, которое ставится в родительном падеже, и далее в скобках, римскими цифрами указывается его степень окисления.

Например:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]\text{Cl}$ – хлорид дибромотетрааквахрома (III),

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамминмеди (II).

Для комплексных соединений, которые относят к анионному типу, название начинают составлять с описания строения внутренней сферы комплекса. Аналогично катионному типу описывают лиганды, а затем латинское название комплексообразователя с прибавлением к нему суффикса – ат, что указывает на отрицательный заряд комплексного иона. Затем указывается степень окисления центрального иона и отдельным словом название ионов внешней сферы в родительном падеже.

$\text{Na}_4[\text{Be}(\text{OH})_6]$ – гексагидроксобериллат (II) натрия,

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия,

$\text{Ba}[\text{ZnCl}_4]$ – тетрахлороцинкат (II) бария.

Электронейтральные комплексные соединения называют, описывая строение комплексного иона, так как отсутствуют ионы внешней сферы:

$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ – тетрахлородиакваплатина (IV)

Помимо использования номенклатурных названий, некоторые комплексные соединения имеют тривиальные названия, т.е. исторически сложившиеся.

Например: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – красная кровяная соль,

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – желтая кровяная соль,

$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – берлинская лазурь,

цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – соль Пейроне,

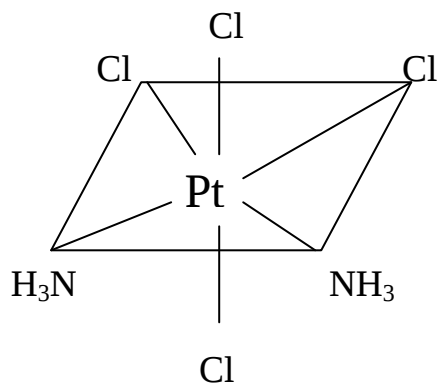
транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – соль Рейзе.

§4. Изомерия комплексных соединений

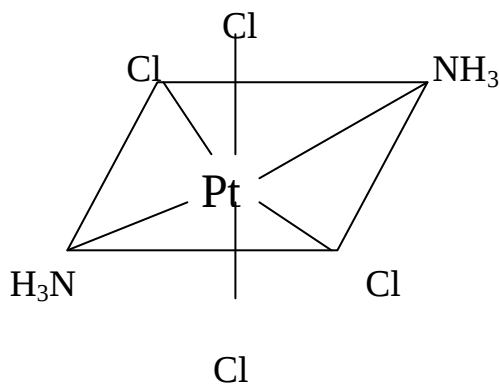
Нередко комплексные соединения, имеющие одинаковый состав, различаются строением и свойствами. Это явление носит название – изомерия. В комплексных соединениях возможны следующие виды изомерии: геометрическая, ионизационная, координационная.

Геометрическая (цис – транс) изомерия проявляется для комплексов с разнообразными лигандами, например, для соединений состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Диамминтетрахлороплатина $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ существует в виде двух соединений октаэдрического строения:



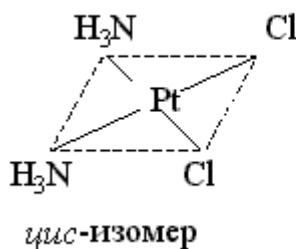
цис-изомер (оранжевого цвета)



транс-изомер (желтого цвета)

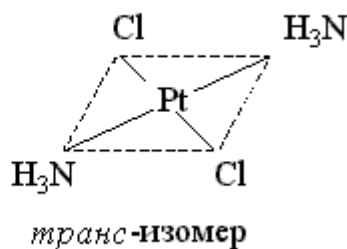
В первом соединении молекулы аммиака расположены в соседних вершинах октаэдра. Такие соединения называются **цис – изомерами** (cis – по одну сторону). Во втором соединении молекулы аммиака расположены в противоположных вершинах октаэдра, такого типа соединения называются **транс – изомерами** (trans – по ту сторону).

Соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – квадратный комплекс также существует в виде цис- и транс-изомера:



цис-изомер

соль Пейроне

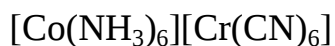


транс-изомер

соль Рейзе

Геометрические изомеры комплексных соединений различаются не только по физическим и химическим свойствам, но и по биологической активности. Так, цис-изомер $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ проявляет ярко выраженную противоопухолевую активность, а транс – изомер – не проявляет. Следовательно, не только состав, но и геометрия внутренней сферы комплексных соединений чрезвычайно важна для их биологического действия.

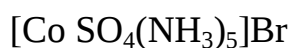
Координационная изомерия выражается в различной координации двух типов лигандов относительно двух разных комплексообразователей, например:



Ионизационная изомерия проявляется в неодинаковом распределении анионов между внутренней и внешней сферами, например, для соединения состава:



красно-фиолетовый цвет



красный цвет

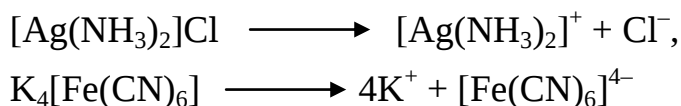
Из растворов изомера красно-фиолетового цвета не удается осадить бромид ионы Br^- , но при действии ионами Ba^{2+} осаждается BaSO_4 (сульфат бария). В растворе изомера красного цвета, наоборот, не удается осадить SO_4^{2-} – ионы, но действием AgNO_3 осаждается бромид серебра AgBr .

§5. Устойчивость комплексных соединений.

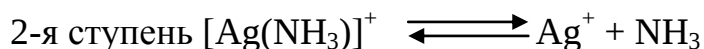
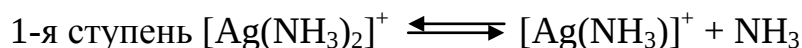
Комплексные соединения – устойчивые химические соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся ионы, способные самостоятельно существовать в растворах.

В растворах комплексные соединения могут подвергаться первичной и вторичной диссоциации.

Первичная диссоциация комплексного соединения – это распад комплексного соединения в растворе на комплексный ион и ионы внешней сферы. В водных растворах первичная диссоциация комплексных соединений связана с разрывом в них ионной связи, и поэтому она практически необратима:

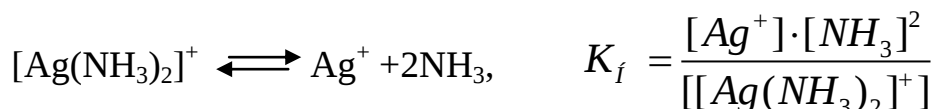


Возникающий в результате первичной диссоциации комплексный ион ведет себя в растворе как целая самостоятельная частица с характерными для нее свойствами. Поэтому в водных растворах комплексных соединений, как правило, нельзя обнаружить присутствие ионов или молекул, входящих в состав внутренней сферы. **Вторичная диссоциация комплексного соединения** – это распад внутренней сферы комплекса на составляющие ее компоненты. Этот вид диссоциации комплексного соединения связан с разрывом ковалентной связи, поэтому вторичная диссоциация сильно затруднена и имеет ярко выраженный равновесный характер подобно диссоциации слабых электролитов:



Вторичная диссоциация, как всякий равновесный процесс, характеризуется константой равновесия. Для количественной характеристики устойчивости внутренней сферы комплексного соединения используют константу равновесия, описывающую полную диссоциацию внутренней сферы комплексного соединения, называемую константой нестойкости (неустойчивости).

Для комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ выражение константы нестойкости имеет вид:



Чем меньше K_n , тем стабильнее комплексный ион, т.е. тем меньше он диссоциирует в водном растворе. Значение константы нестойкости зависит от природы комплексного соединения и свидетельствует о прочности связывания ионов в водных растворах (таблица 7.2).

Таблица 7.2.

Константы нестойкости комплексных ионов.

Комплексный ион	K_n
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,3 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-36}$

§6. Химическая связь в комплексных соединениях.

Описание комплексных соединений с позиции теории валентных связей

В образовании химической связи во внутренней сфере комплексного соединения важнейшую роль играет донорно-акцепторное взаимодействие лигандов (доноры электронных пар) и комплексообразователя (акцептор).

При этом взаимодействии происходит образование ковалентной химической связи, что определяет строго определенное пространственное расположение лигандов вокруг комплексообразователя и достаточно высокую устойчивость к диссоциации комплексного иона.

Комплексообразователь (атом или катион металла) предоставляет свободные орбитали внешних электронных слоев, которые гибридизуясь, т.е. выравниваясь по энергии и форме, располагаются в пространстве определенным образом. Это и создает структуру внутренней сферы комплекса, которая определяется типом гибридизации исходных свободных атомных орбиталей комплексообразователя. Ионы внешней сферы связаны с комплексным ионом посредством ионной связи (таблица 7.3).

Таблица 7.3

Тип гибридизации комплексообразователя и структура внутренней сферы комплексного соединения.

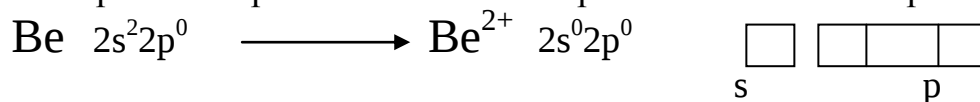
К.Ч.	Тип гибридизации	Геометрия расположения связей	Структура	Пример комплексного соединения
2	sp	L – M – L	линейная	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

4	sp^3		тетраэдрическая	$[BF_4]^-$ $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$
4	sp^2d		квадратно-плоскостная	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
6	sp^3d^2 , (d^2sp^3)		октаэдрическая	$[Fe(CN)_6]^{3+}$ $[Fe(CN)_6]^{4+}$

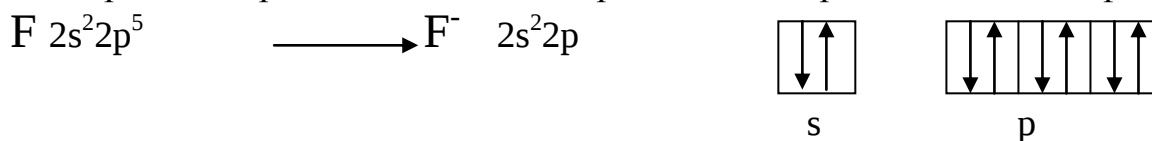
Для объяснения образования и свойств комплексных соединений применяют ряд теорий, в том числе и теорию строения валентных связей. Образование комплексов теория валентных связей относит за счет донорно-акцепторного взаимодействия комплексообразователя и лигандов.

Так, строение тетраэдрического иона $[BeF_4]^{2-}$ можно рассмотреть следующим образом:

Электронное строение комплексообразователя – иона бериллия:



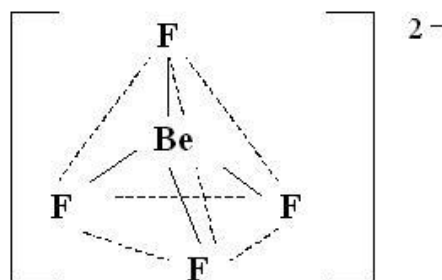
Электронное строение лигандов – отрицательно заряженных ионов фтора:



Электронное строение комплексообразователя и лигандов показывает, что комплексообразователь способен предоставить свободные орбитали для образования связи по донорно-акцепторному механизму, а лиганды имеют неподеленные пары электронов, т.е. могут быть донорами электронных пар.

Координационное число комплексного иона равно 4, такое же число вакантных орбиталей комплексообразователя должно принять участие в процессе гибридизации, следовательно, тип гибридизации комплексообразователя – sp^3 , что обуславливает его геометрию в пространстве – тетраэдрическое строение (Рисунок 1).

Пространственная структура комплексного иона.



§7. Медико-биологическая роль комплексных соединений

Многие вещества, присутствующие в организме: аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты и их основания, витамины, гормоны, порфирины, — являются активными лигандами и, взаимодействуя катионами биометаллов, образуют многообразные комплексные соединения, выполняющие определенные биологические функции.

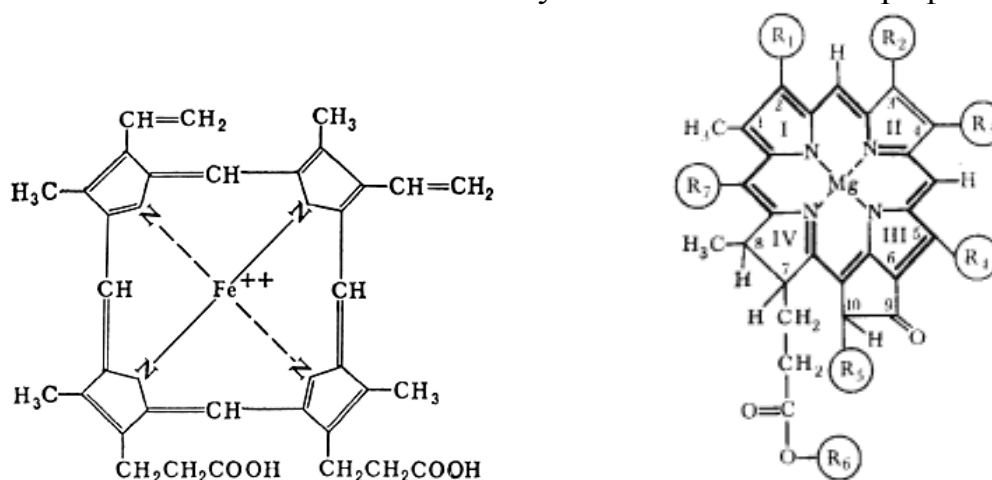
Некоторые природные комплексные соединения содержат в качестве хелатообразующего лиганда порфириновые производные, в которых за счет электронодонорных свойств четырех атомов азота образуются связи с комплексообразователем. В зависимости от природы комплексообразователя изменяются биологические функции этих комплексов.

Кровь содержит комплексное соединение железа — гемоглобин, в нем атом железа, имея одну «координационную вакансию», может связываться с молекулой кислорода. При железодефицитной анемии (малокровии) количество гемоглобина в крови снижается. Для лечения назначают прием препаратов железа. Наиболее эффективные, в которых железо связано в комплекс, например с аскорбиновой кислотой или никотинамидом (витамином РР).

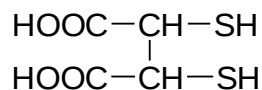
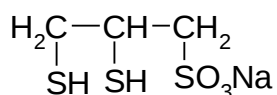
Похожий на гемоглобин комплекс есть и в зеленых растениях: комплексы порфирина с катионом магния образуют активную часть молекулы хлорофилла (рисунок 2).

Рисунок 2

Активная часть молекул гемоглобина и хлорофилла



Для детоксикации организма при отравлении эффективными препаратами являются унитиол и сукцимер. Эти хелатирующие агенты связывают почти все металлы-токсиканты, но не выводят из организма ионы биогенных металлов. Такие препараты получили название – **антидоты**.



§8. Лабораторный практикум

Комплексные соединения.

Опыт 1. Получение комплексного тиосульфата серебра.

В пробирку с раствором нитрата серебра AgNO_3 прибавьте по каплям раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и наблюдайте растворение выпавшего осадка тиосульфата серебра.

Напишите уравнения взаимодействия нитрата серебра с тиосульфатом натрия и растворение последнего в избытке растворителя.

Опыт 2. Образование комплексной соли меди.

В пробирку с сульфатом меди CuSO_4 добавьте раствор аммиака до полного растворения выпавшего в начале голубого осадка основной соли. Отметьте цвет полученного раствора соли меди. Зная, что координационное число комплекса равно 4, напишите уравнение реакции взаимодействия сульфата меди с раствором аммиака и уравнение электролитической диссоциации комплексной соли.

Опыт 3. Взаимодействие гексацианоферрата(II) калия с сульфатом меди.

В пробирку поместите раствор сульфата меди CuSO_4 и добавьте раствор гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Отметьте цвет образовавшегося осадка. Напишите молекулярное и ионное уравнения реакции.

Опыт 4. Взаимодействие гексацианоферрата(II) калия с солями трехвалентного железа.

К раствору хлорного железа FeCl_3 прибавьте раствор гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдайте выпадение осадка берлинской лазури. К небольшой части полученной соли добавьте избыток раствора щелочи и хорошо взболтайте. Наблюдайте образование бурого осадка и желтого раствора гексацианоферрата(II) щелочного металла.

Напишите уравнения произведенных реакций в молекулярной и ионной формах.

ГЛАВА VIII АДСОРБЦИЯ НА ПОДВИЖНОЙ ГРАНИЦЕ

РАЗДЕЛА ФАЗ

Вопросы к занятию

1. Понятие о поверхностной энергии и поверхностном натяжении.
2. Адсорбция, её основные понятия и виды.
3. Адсорбция на границе раздела жидкость-газ, жидкость-жидкость. Уравнение адсорбции Гиббса.
4. Изотерма поверхностного натяжения. Поверхностная активность.
5. Понятие о поверхностно-активных и неактивных веществах. Правило Дюкло-Траубе.
6. Ориентация молекул в поверхностном слое. Понятие о липосомах. Структура биологических мембран.

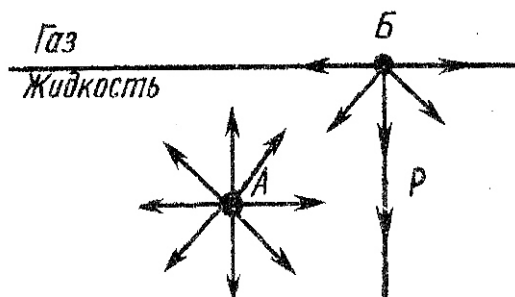
§ 1 Понятие о поверхностной энергии и поверхностном натяжении

Твердые тела и жидкости обладают поверхностями раздела с соседними фазами. Состояние молекул вещества в объеме фазы и в поверхностном слое не одинаково. Основное отличие состоит в том, что поверхностный слой молекул твердого тела или жидкости обладает избытком энергии Гиббса в сравнении с молекулами объемной фазы. Наличие поверхностной энергии Гиббса обусловлено неполной компенсированностью межмолекулярных сил притяжения у молекул поверхностного слоя вследствие их слабого взаимодействия с граничащей фазой.

Рассмотрим действие молекулярных сил на молекулу в глубине и на поверхности жидкости на примере двухфазной системы жидкость-воздух (рисунок 1)

Рисунок 1

Двухфазная система жидкость-воздух



Выделим молекулу А жидкости в объемной фазе и молекулу Б жидкости в поверхностном слое. Силы сцепления, действующие со стороны окружающих молекул на молекулу А, уравновешивают друг друга, их равнодействующая

равна нулю. На молекулу Б, находящуюся на поверхности раздела жидкость-воздух, со стороны граничащих фаз действуют силы разного значения, так как суммарные силы притяжения единицы объема жидкости много больше, чем единицы объема воздуха.

Равнодействующая Р сил у молекулы Б направлена вниз перпендикулярно поверхности жидкости. Под влиянием таких некомпенсированных сил находятся все молекулы поверхностного слоя жидкости.

Следовательно, потенциальная энергия молекул на поверхности раздела фаз выше, чем у молекул внутри фазы. Эти отличия в энергетическом состоянии всех молекул поверхностного слоя характеризуются свободной поверхностной энергией G_s .

Свободной поверхностной энергией называется термодинамическая функция, характеризующая энергия межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз с частицами каждой из контактирующих фаз. Свободная поверхностная энергия зависит от количества частиц на поверхности раздела, а потому прямо пропорциональна площади раздела фаз и удельной энергии межфазного взаимодействия:

$$\text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.} \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение или удельная свободная поверхностная энергия, которая характеризует энергию межфазного взаимодействия единицы площади поверхности раздела фаз; S-площадь поверхности раздела фаз.

Из уравнения (1) следует:

$$\text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.} \quad (2)$$

Поверхностное натяжение σ является важной характеристикой любой жидкости. Физический смысл поверхностного натяжения может иметь энергетическое и силовое выражение.

Согласно энергетическому выражению, поверхностное натяжение есть поверхностная энергия Гиббса единицы поверхности. В таком случае σ равна работе, затраченной на образование единицы поверхности. Энергетической единицей σ является **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования..**

Силовое определение поверхностного натяжения формулируется следующим образом: σ – это сила, действующая на поверхности по касательной к ней и стремящаяся сократить свободную поверхность тела до наименьших возможных пределов при данном объеме. В этом случае единицей измерения σ является $\frac{H}{m}$.

В гетерогенных системах поверхность раздела, приходящаяся на единицу массы, очень мала. Поэтому величиной поверхностной энергии Гиббса G_s можно пренебречь.

Согласно второму закону термодинамики, энергия Гиббса системы самопроизвольно стремится к минимуму. У индивидуальных жидкостей уменьшение поверхностной энергии Гиббса осуществляется в основном за счет

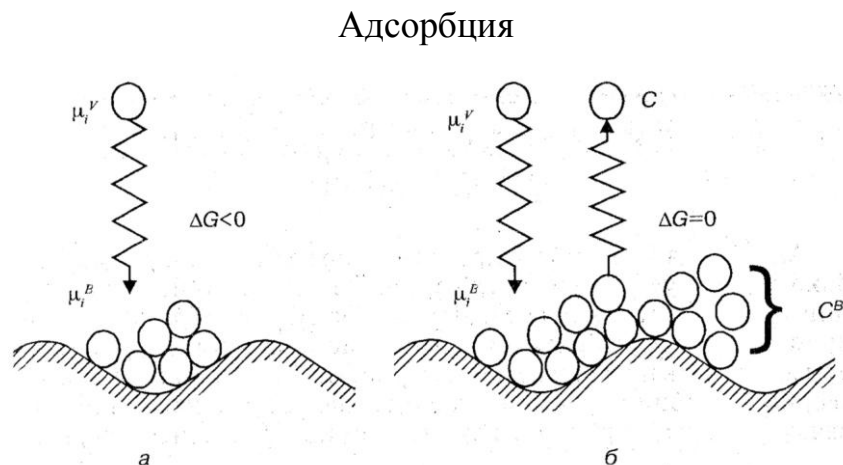
сокращения поверхности (слияние мелких капель в более крупные, шарообразная форма капель жидкости, находящихся во взвешенном состоянии). В растворах уменьшение поверхностной энергии Гиббса может происходить также за счет изменения концентрации компонентов в поверхностном слое.

Поверхностная энергия и поверхностное натяжение зависят от температуры, природы граничащих сред, природы и концентрации растворенных веществ.

§ 2 Адсорбция, ее основные понятия и виды

Адсорбцией называют концентрирование (сгущение) веществ на поверхности раздела фаз. Вещество, которое адсорбирует другое вещество, называют адсорбентом (рисунок 2).

Рисунок 2



Название адсорбируемого вещества зависит от его положения по отношению к адсорбенту. Если вещество находится в объеме и может адсорбироваться (его химический потенциал равен μ^V , а концентрация c), то его называют **адсорбтивом**. Это же вещество в адсорбированном состоянии (его химический потенциал уже становится равным μ^B , а концентрация – c^B) будет называться **адсорбатом**. Иными словами, для обозначения положения адсорбируемого вещества используют термины **адсорбтив** (до адсорбции) и **адсорбат** (после адсорбции).

Молекулы (атомы, ионы, радикалы) адсорбата соприкасаются с поверхностью адсорбента и удерживаются на его поверхности. Поэтому концентрация молекул на поверхности становится больше, чем в объеме соприкасающейся с ней жидкости или газа (см. рисунок 2). Часть молекул с поверхности может перейти обратно в объем. Процесс, обратный адсорбции, называют **десорбцией**.

В зависимости от агрегатного состояния адсорбента и адсорбтива различают адсорбцию на границе твердого тела и газа (Т-Г), жидкости и газа (Ж-Г) и твердого тела и жидкости (Т-Ж).

Рассмотрим в качестве примера некоторые адсорбционные процессы.

Активированный уголь обладает значительной пористостью и повышенной адсорбционной способностью, хорошо адсорбирует летучие вещества. Входящие в состав молока жиры и белки адсорбируются на границе раздела водная среда-воздух и снижают поверхностное натяжение воды с 73 до 45-60 мДж/м². Очистку растительных масел от красящих веществ, так называемый процесс отбеливания, осуществляют с помощью бентонитовых глин, выполняющих роль адсорбента. На основе адсорбции проводят очистку и осветление жидкости.

Адсорбция газов на угле происходит на границе Т-Г, жиров и белков – на границе Ж-Г, а красящих веществ на бентоните – по границе двух конденсированных тел Т-Ж. Причем в первом случае адсорбируются молекулы газа или паров на твердой поверхности, а во втором и третьем случае в качестве адсорбата выступает растворенное в жидкости вещество. В ходе всех этих процессов происходит концентрирование веществ на поверхности раздела фаз.

Избыток адсорбата в поверхностном слое по сравнению с его поверхностным количеством в этом слое характеризует **избыточную**, или так называемую **гиббсовскую адсорбцию** (Г). Она показывает на сколько увеличилась концентрация адсорбата в результате адсорбции:

$$\Gamma = A - N \quad (3)$$

где N-количество адсорбата в адсорбционном слое, когда его концентрация на поверхности соответствует концентрации в объемной фазе.

Когда концентрация адсорбата на поверхности адсорбента значительно превышает его концентрацию в объеме, т.е. $c^B \gg c$, то величиной N можно пренебречь и считать, что

$$\Gamma = A \quad (4)$$

В случае адсорбции на границе раздела жидкость-газ и адсорбции на твердых гладких поверхностях величины Γ и A определяют относительно единицы площади границы раздела фаз, т.е. размерность Γ и A будет моль/м².

Для твердого и особенно пористого порошкообразного адсорбента, имеющего значительную границу раздела фаз, адсорбцию выражают по отношению к единице массы адсорбента, т.е. в этом случае величины Γ и A имеют размерность моль/кг.

Таким образом, величина адсорбции для i-го компонента

$$\Gamma = \frac{n_i}{V} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2} \right] \quad \Gamma = \frac{n_i}{m} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \right] \quad (5)$$

где n_i – избыточное число молей адсорбата i-го компонента на поверхности по сравнению с его содержанием в объеме; V – площадь поверхности раздела фаз, м²; m – масса пористого порошкообразного адсорбента, кг.

В случае адсорбции одного компонента уравнения упрощаются:

Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.
(6)

§ 3 Адсорбция на границе раздела жидкость-газ, жидкость-жидкость. Уравнение адсорбции Гиббса

При растворении в воде поверхностно-активные вещества (ПАВ) накапливаются в поверхностном слое; поверхностно-инактивные вещества (ПИВ), наоборот, концентрируются в объеме раствора. И в том, и в другом случае распределение вещества между поверхностным слоем и внутренним объемом подчиняется принципу минимума энергии Гиббса: на поверхности оказывается то вещество, которое обеспечивает наименьшее поверхностное натяжение, возможное при данных условиях. В первом случае это молекулы ПАВ, во втором – молекулы растворителя (воды). Происходит адсорбция.

Разность концентраций в поверхностном слое и объеме раствора приводит к возникновению сил осмотического давления и процессу диффузии, стремящемуся выравнять концентрации по всему объему.

Когда уменьшение поверхностной энергии, связанное с обеднением или обогащением поверхностного слоя растворенным веществом, будет уравновешено противодействующими силами осмотического давления (или когда химические потенциалы растворенного вещества и растворителя в поверхностном слое будут равны их химическим потенциалам в объеме раствора). В системе наступит подвижное равновесие, которое характеризуется определенной разностью концентраций между поверхностным слоем и объемом раствора.

Избыток или недостаток растворенного вещества в поверхностном слое, отнесенный к единице поверхности. Обозначают через Γ , называют гиббсовской адсорбцией и выражают в моль/м², кг/м² и т.п.

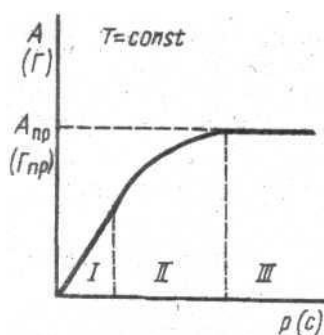
В тех случаях, когда концентрация адсорбтива в поверхностном слое больше, чем в объеме раствора, $\Gamma > 0$ – адсорбция положительна. Это характерно для растворов ПАВ. При недостатке вещества в поверхностном слое $\Gamma < 0$ – адсорбция отрицательна, что имеет место для растворов ПИВ.

Таким образом, положительной адсорбцией называют адсорбцию, сопровождающуюся накоплением растворенных веществ в поверхностном слое. Отрицательной называют адсорбцию, сопровождающуюся вытеснением растворенного вещества из поверхностного слоя внутрь среды.

Практическое значение имеет только положительная адсорбция, поэтому под термином “адсорбция” имеют в виду именно этот случай.

Изотерма адсорбции для жидких поверхностей раздела, т.е. для систем жидкость – газ и жидкость – жидкость, как правило, имеет вид, приведенный на рисунке 3.

Изотерма адсорбции



Наибольшее и постоянное значение адсорбции Γ или A , при котором достигается насыщение адсорбционного слоя и адсорбция уже не зависит от концентрации, называют предельной адсорбцией $\Gamma_{\text{нр}}$ ($A_{\text{нр}}$).

Пределом положительной адсорбции служит полное насыщение поверхностного слоя молекулами растворенного вещества. Процесс насыщения моно слоя тормозится тепловым движением, которое увлекает часть молекул адсорбированного вещества из поверхностного слоя внутрь раствора. С понижением температуры тепловое движение ослабевает и поверхностный избыток при той же концентрации с раствора увеличивается.

Предел, к которому стремится отрицательная адсорбция – это полное вытеснение растворенного вещества молекулами растворителя из поверхностного слоя.

Простых и доступных способов прямого определения избытка растворенного вещества в адсорбционном слое на подвижных границах раздела фаз пока не существует. Однако на поверхностях раздела жидкость – газ и жидкость – жидкость может быть точно измерено поверхностное натяжение, поэтому для определения адсорбции особенно важным является уравнение изотермы адсорбции Гиббса:

Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.

(7)

где c – концентрация при равновесии адсорбционного слоя и газообразного или растворенного вещества в среде, из которой происходит адсорбция;

$d\sigma$ – бесконечно малое изменение поверхностного натяжения; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; dc – бесконечно малое изменение концентрации раствора; Γ – поверхностный избыток адсорбируемого вещества.

Уравнение Гиббса позволяет определить величину поверхностного избытка по уменьшению величины σ , вызванному изменением концентрации раствора. Γ представляет собой разность между концентрациями адсорбтива в поверхностном слое и в объеме раствора. Конечный результат вычисления Γ не

зависит от способа выражения концентрации c . Знак адсорбции определяется знаком производной **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования..**

Если адсорбция положительна, то согласно уравнению (7) **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** $<0, \Gamma >0$. При отрицательной адсорбции **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** $>0, \Gamma <0$. Зависимость знака адсорбции от знака **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** называют правилом Гиббса.

Уравнение изотермы адсорбции Гиббса с точки зрения термодинамики универсально и применимо к границам раздела любых фаз. Однако область практического использования уравнения для определения величины адсорбции ограничена системами, у которых доступно экспериментальное измерение поверхностного натяжения, т.е. системами жидкость-газ и жидкость-жидкость. Рассчитанные по этому уравнению значения Γ наиболее близко совпадают со значениями, найденными другими методами, в области разбавленных растворов.

§ 4 Изотерма поверхностного натяжения. Поверхностная активность

Из адсорбционного уравнения Гиббса видно, что влияние природы вещества на адсорбцию заключено в величине и знаке производной **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** Предельное значение этой производной при $c \rightarrow 0$, взятой со знаком минус, называют поверхностной активностью (g):

Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.
(8)

Поверхностная активность является важнейшей адсорбционной характеристикой веществ, определяющей многие их свойства и области применения. Уравнение (8) показывает, что чем сильнее уменьшается поверхностное натяжение с ростом концентрации, тем больше поверхностная активность. Величина и знак поверхностной активности зависят как от природы самого вещества, так и от природы растворителя и адсорбента. Все вещества по способности адсорбироваться на границе раздела фаз делятся на три группы:

Группа 1.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ). Для таких веществ $g > 0$, **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** $<0, \Gamma > 0$. Поверхностно-активные вещества способны накапливаться в поверхностном слое, т.е. способны самопроизвольно переходить из объема фазы на границу раздела. Для этого необходимо, чтобы данные вещества отвечали следующим требованиям:

- 1) обладали малой растворимостью и не могли уходить в глубь раствора;
- 2) поверхностное натяжение самого поверхностно-активного веществ меньше, чем поверхностное натяжение чистого растворителя σ_0 , то есть $\sigma_{\text{ПАВ}} < \sigma_0$. Последнее условие необходимо для того, чтобы замена молекул

растворителя в поверхностном слое на молекулы ПАВ была энергетически выгодной.

Таким условием соответствуют вещества дифильного строения, то есть состоящие из двух разных частей. Молекулы ПАВ имеют неполярную (углеводородную часть) и полярную, представленную функциональными группами $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$ и др. Части молекул ПАВ, оказываются родственными обоим контактирующим фазам. Углеводородные гидрофобные радикалы обеспечивают малую растворимость молекул и выталкиваются из воды на поверхность. Поверхностное натяжение органических кислот, аминов, спиртов и т.д. всегда в несколько раз ниже, чем у воды.

Группа 2.

Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ). Эти вещества повышают поверхностное натяжение раствора с увеличением концентрации. Для них $g < 0$; **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** $\Gamma < 0$. Для ПИВ характерно стремление уйти с поверхности в объем раствора, а для этого они должны обладать следующим условиями:

- 1) иметь хорошую растворимость;
- 2) поверхностное натяжение вещества должно быть больше, чем у чистого растворителя.

Хорошая растворимость обеспечивает переход молекул в глубь раствора, а большее значение поверхностного натяжения способствует замене молекул ПИВ в поверхностном слое на молекулы растворителя. Отрицательная адсорбция для вещества эквивалентна положительной для растворителя. Таким условиям отвечают неорганические основания, кислоты, соли в водных растворах, характеризующиеся сильным взаимодействием с молекулами растворителя.

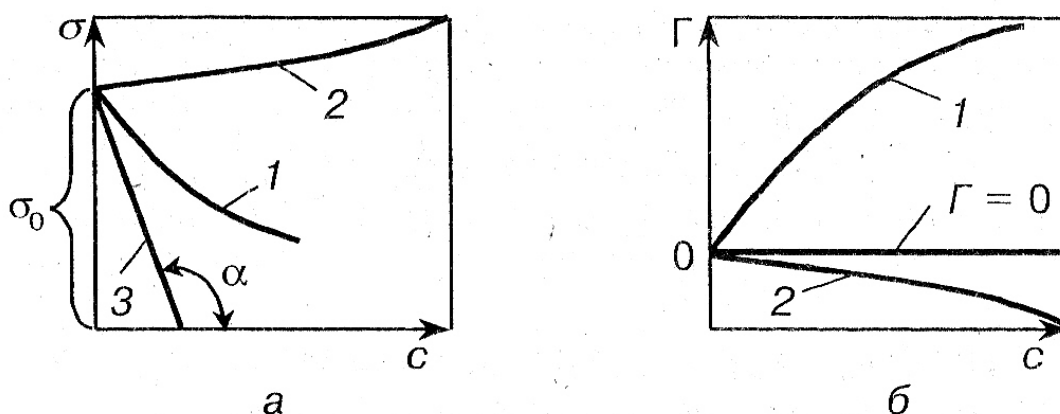
Группа 3.

Поверхностно-неактивные вещества (ПНВ). Для этой группы веществ $g = 0$, **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**, $\Gamma = 0$. Эти вещества равномерно распределяются между объемом фазы и поверхностным слоем.

Представим на рисунке 4 (а, б) зависимости поверхностного натяжения и адсорбции для трех видов веществ.

Рисунок 4

Влияние растворенных веществ на поверхностное натяжение воды



1 – раствор поверхностно-инактивного вещества; 2 – раствор полярного органического вещества; 3 – раствор мицеллообразующего поверхностно-активного вещества

Графически поверхностная активность, согласно уравнению (8) определяется как наклон касательной, проведенной к кривой $\sigma=f(c)$ в точке пересечения её с осью ординат. Для точки А $g=\operatorname{tg}\alpha$.

§ 5 Правило Дюкло-Траубе. Строение адсорбционных слоев

При экспериментальном изучении адсорбции на границе жидкость-газ Дюкло-Траубе установили следующую закономерность: *Поверхностная активность в гомологическом ряду жирных кислот, аминов, спиртов возрастает в 3-3,5 раза при переходе к каждому следующему гомологу:*

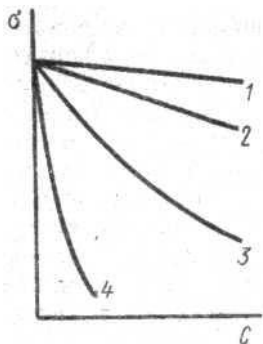
Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.

(9)

Можно дать следующее качественное обоснование правилу Дюкло и Траубе: при удлинении углеводородной цепи в молекуле ПАВ возрастает её гидрофобная часть, то есть снижается её растворимость в полярных растворителях. Это приводит к увеличению стремления молекул переходить из объема раствора на поверхность раздела фаз (рисунок 5).

Рисунок 5

Изотермы $\sigma = f(c)$ для ряда водных растворов предельных жирных кислот в системе жидкость воздух



1 – муравьиная; 2 – уксусная;
3 – пропионовая; 4 – масляная.

§ 6 Ориентация молекул в поверхностном слое.

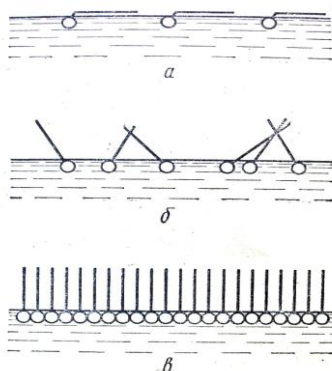
Понятие о липосомах. Структура биологических мембран

Существование минимального значения поверхностного натяжения у растворов ПАВ и предельного значения адсорбции (Γ_{∞}) позволили И.Ленгмюру высказать предположение об ориентации адсорбированных молекул в поверхностном слое. Молекулы ПАВ состоят из двух частей: полярной

(гидрофильной) и неполярной (гидрофобной). При адсорбции полярная группа, обладающая большим сродством к полярной фазе (например, к воде) втягивается в неё. В то же время неполярная группа выталкивается в неполярную фазу (рисунок 6).

Рисунок 6

Образование поверхностных слоев



При малых концентрациях ПАВ углеводородные радикалы «лежат» на поверхности полярной жидкости, а полярные группы погружены в нее.

С увеличением концентрации ПАВ в растворе число молекул, находящихся в поверхностном слое, возрастает. Это приводит в пределе к образованию на граничной поверхности насыщенного мономолекулярного адсорбционного слоя, в котором молекулы ПАВ предельно ориентированы. Этот случай образно называют молекулярным частоколом Ленгмюра. Существование мономолекулярного насыщенного слоя хорошо объясняет постоянство предельной адсорбции Γ_{∞} у органических веществ одного и того же гомологического ряда.

Используя представления Ленгмюра о строении поверхностного слоя, можно рассчитать размеры молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое. Очевидно, что предельная адсорбция (Γ_{∞}) численно равна избыточному количеству ПАВ (моль), приходящемуся на единицу поверхности раздела (м^2). Произведение предельной адсорбции на постоянную Авогадро ($\Gamma_{\infty}N_A$) определяет число молекул, которое занимает единицу площади. Из этого следует, что площадь поперечного сечения молекулы ПАВ в насыщенном слое можно рассчитать по уравнению:

$$\text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.} \quad (10)$$

Произведение предельной адсорбции Γ_{∞} на молярную массу ПАВ (M) равно массе ПАВ (m), приходящейся на единицу поверхности насыщенного адсорбционного слоя:

$$\text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.} \quad (11)$$

Тогда длина молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое, равная толщине этого слоя, может быть найдена с помощью уравнения:

$$\text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.} \quad (12)$$

где ρ – плотность ПАВ, кг/м^3 ; Γ_{∞} – предельная адсорбция, моль/м^2 ; M – молярная масса, кг/моль .

Представления об ориентации молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое сыграли большую роль в развитии учения о структуре биологических мембран.

Е.Горшнер и Г.Грендел в опытах с липидами, экстрагированными из мембран эритроцитов, установили, что площадь образованного ими мономолекулярного слоя практически вдвое больше суммарной поверхности самих эритроцитов.

Этот факт позволил Ф.Даниэли и Г.Давсону предложить первую общепринятую модель биологической мембраны. Согласно этой модели основным элементом мембранных структур клетки является бимолекулярный слой из молекул липидов, полярные группировки которых направлены наружу, а неполярные углеводородные радикалы – внутрь.

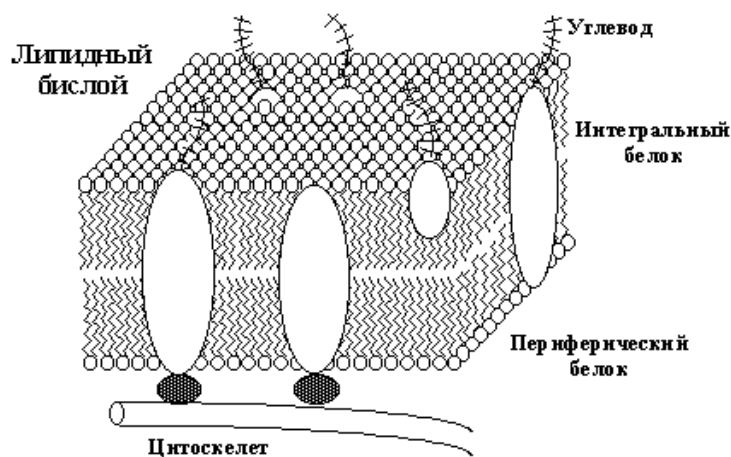
Полярные группы взаимодействуют с белками. Даниэли и Давсон предполагали, что белки образуют симметричные мономолекулярные слои на внешней и внутренней стороне липидного бислоя.

Позднее было установлено ассиметричное распределение белков в клеточных мембранах. Среди мембранных белков имеются такие, которые способны взаимодействовать с гидрофобными радикалами и проникать в глубь мембраны (интегральные белки). Так как часть поверхности мембраны свободна от белков (у эритроцитов около 30%, у микросомальных мембран около 20%), в настоящее время наиболее принятой является мозаичная модель мембраны. Макромолекулы интегральных белков, пронизывающих мембрану, могут образовывать поры – ионные каналы, которые обладают избирательной проницаемостью для различных ионов (рисунок 7).

Рисунок 7

Общая схема строения мембран

Согласно современным представлениям, все клеточные и внутриклеточные мембраны устроены сходным образом: основу мембраны составляет двойной молекулярный слой липидов (липидный бислой) на котором и в толще которого находятся белки



Во всех живых клетках биологические мембраны выполняют функцию барьера, отделяющего клетку от окружающей среды, и разделяющего внутренний объем клетки на сравнительно изолированные "отсеки" (compartments). Сами по себе перегородки, разделяющие клетки на отсеки, построены из двойного слоя липидных молекул (называемого часто липидным бислоем) и практически непроницаемы для ионов и полярных молекул, растворимых в воде. Но в этот липидный бислой встроены многочисленные белковые молекулы и молекулярные комплексы, одни из которых обладают свойствами селективных (т. е. избирательных) каналов для ионов и молекул, а другие - насосов, способных активно перекачивать ионы через мембрану.

§ 7 Лабораторный практикум

"Адсорбция поверхностно-активного вещества на границе раздела жидкость-воздух или жидкость-жидкость"

Цель работы:

- 1) измерить поверхностное натяжение растворов ПАВ;
- 2) построить изотермы поверхностного натяжения и адсорбции;
- 3) вычислить константы уравнения Ленгмюра и размеры ПАВ.

Необходимые реактивы и оборудование: сталагмометр, резиновая груша, термометр, четыре колбы по 50-100 мл, стакан вместимостью 100-200 мл, водные растворы концентрации 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 моль/л.

Ход работы

Поверхностное натяжение приготовленных растворов определяют методом отрыва капель (сталагмометрическим методом). Сталагмометр представляет собой стеклянную трубку с расширением в средней части, заканчивающуюся толстостенным капилляром. Метки, нанесенные на стенках, обозначают уровень вытекающей жидкости. Сталагмометр закрепляют в штативе так, чтобы нижний срез капилляра располагался строго горизонтально.

Исследуемую жидкость наливают в стакан, который поднимают так, чтобы конец капилляра погрузился в жидкость. С помощью груши набирают жидкость выше верхней метки, избегая образования пузырьков воздуха. Закрывают верхнее отверстие трубки. Стакан опускают на стол, осторожно открывают верхнее отверстие, и жидкость начинает капать из капилляра. Когда уровень жидкости совпадает с верхней меткой, начинают счет капель. При совпадении уровня жидкости с нижней меткой, счет капель заканчивают.

Сначала проводят серию измерений для воды, а потом для растворов изоамилового спирта начиная с наименьшей концентрации. Измерения повторяют 3-5 раз.

Данные о концентрациях исследуемых растворов, а также результаты измерений и расчетов заносят в таблицы 8.1 и 8.2:

Таблица 8.1

Результаты опыта

Концентрация раствора изоамилового спирта, моль/л	Число капель				Поверхностное натяжение σ , Дж/м ²
	1	2	3	среднее	
вода					
0,02					
0,04					
0,06					
0,08					

Таблица 8.2

Для двух соседних точек

№ точки	c	σ	Δc	$\Delta \sigma$	C_{cp}	Γ , моль/м ²	Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.	Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.

Обработка результатов эксперимента:

Вычисляют поверхностное натяжение для растворов изоамилового спирта по формуле:

Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.

(13)

где σ_0 – поверхностное натяжение воды, n_0 – среднее число капель воды, n – среднее число капель раствора.

Поверхностное натяжение воды в зависимости от температуры приведено в таблице 8.3:

Таблица 8.3

Поверхностное натяжение воды на границе с воздухом, Дж/м²

t , °C	$\sigma \cdot 10^3$	t , °C	$\sigma \cdot 10^3$
17	73,19	24	72,18
18	73,05	25	71,97
19	72,9	50	67,91

20	72,75	100	58,85
----	-------	-----	-------

Строят изотерму поверхностного натяжения, зависимость **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** За начало оси для σ берут не 0, а число близкое к наименьшему значению, полученному в опыте.

Пользуясь изотермой поверхностного натяжения рассчитать Γ по уравнению адсорбции Гиббса и построить изотерму адсорбции **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**

Рассчитывают величины **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** и **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**, и строят линейную форму изотермы **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** С помощью изотермы определяют величину предельной адсорбции $\Gamma_{\text{пр}}$ и адсорбционную константу в уравнении Ленгмюра – К. Отрезок, отсекаемый на оси ординат при экстраполяции прямой, равен **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**, по нему находим **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** Вторая константа уравнения Ленгмюра (К) численно равна величине, обратной равновесной концентрации, при которой молекулами адсорбата занята половина адсорбционных центров поверхности адсорбента, т.е. при этой концентрации **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** Для определения величины К на оси ординат вверх от точки пересечения прямой с ней, откладывают отрезок равный **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**, через полученную точку проводят горизонтальную линию до пересечения с изотермой. Из полученной точки опускают перпендикуляр на ось абсцисс. Полученный результат соответствует значению К.

По величине **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** можно найти площадь поперечного сечения молекулы ПАВ и её длину:

$$\text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.} \quad (14)$$

$$\text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.} \quad (15)$$

где М-молярная масса изоамилового спирта, г/моль;
 ρ -плотность раствора, 0,89 г/мл

ГЛАВА IX ИЗОТЕРМА АДсорбЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА УГЛЕ

Вопросы к занятию

1. Адсорбция на границе твердое тело-газ.
2. Физическая и химическая адсорбция и их особенности.
3. Основные положения теории адсорбции.
4. Понятие о молекулярной и полимолекулярной адсорбции. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра и его физический смысл.
5. Уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха и его логарифмическая форма.
6. Адсорбция на границе твердое тело-раствор.
7. Адсорбция из растворов электролитов.
8. Обменная адсорбция на твердой поверхности и её особенности. Понятие об ионитах.

§ 1 Адсорбция на границе твердое тело-газ

Характерной особенностью твердых поверхностей является их пористость. Природа поверхности адсорбента, размеры и форма его пор влияют на адсорбцию, изменяют ее количественные и качественные характеристики, т.е. механизм адсорбции.

Твердые поверхности в качестве адсорбентов используются для адсорбции газов или жидкостей, а адсорбционные процессы при этом протекают на границе раздела твердое тело – газ (Т-Г) и твердое тело – жидкость (Т-Ж).

В отличие от поверхности жидкости поверхность твердых тел геометрически и энергетически неоднородна – твердые адсорбенты могут иметь поры. Одной из основных характеристик подобных адсорбентов является пористость P , она равна отношению суммарного объема пор $V_{\text{п}}$ к общему объему адсорбента $V_{\text{об}}$, т.е. $P = V_{\text{п}} / V_{\text{об}}$. В зависимости от пористости твердые адсорбенты делятся на две группы: **непористые** и **пористые**.

Поверхность раздела фаз у непористых адсорбентов соответствует контуру твердого тела. У пористого адсорбента эта поверхность значительно больше за счет наличия пор. Часто пористые адсорбенты применяют в виде порошков.

Процессы поглощения газов или растворенных веществ твердыми материалами или жидкостями могут протекать по разным механизмам и носят общее название **сорбции**.

Различают четыре основных сорбционных процесса: абсорбцию, адсорбцию, капиллярную конденсацию, хемосорбцию.

Абсорбцией называют поглощение газа или пара всем объемом твердого вещества или жидкости.

Этот процесс состоит в проникновении молекул газа в массу сорбента и заканчивается образованием твердого или жидкого раствора. Распространение молекул газа в твердой или жидкой фазе происходит главным образом путем диффузии. Так как в твердых веществах скорость диффузии очень мала, то абсорбция в них протекает очень медленно и для установления равновесия требуется значительное время.

Адсорбцией называют самопроизвольное концентрирование на твердой или жидкой поверхности раздела фаз вещества с меньшим поверхностным натяжением.

Адсорбция является чисто поверхностным процессом, который заключается во взаимодействии молекул или ионов адсорбата (газа или растворенного вещества) с поверхностью адсорбента за счет сил Ван-дер-Ваальса, водородных связей, электростатических сил. Скорость такого процесса велика, и адсорбция протекает мгновенно.

Капиллярная конденсация представляет собой процесс сжижения пара в порах твердого сорбента. Пар может конденсироваться лишь при температуре ниже критической. Если образующаяся жидкость хорошо смачивает стенки капилляров, т.е. поверхность сорбента, то в капиллярах образуются вогнутые мениски в результате слияния жидких адсорбционных слоев, возникающих на стенках капилляров. Капиллярная конденсация происходит под действием не адсорбционных сил, а сил притяжения молекул пара к поверхности вогнутого мениска жидкости в порах. Протекает она достаточно быстро и заканчивается в течение нескольких минут.

Хемосорбция – это процесс адсорбции, который протекает под действием сил основных валентностей, поэтому ее относят к химической адсорбции.

§ 2 Физическая и химическая адсорбция и их особенности

Адсорбция на твердых поверхностях может быть объяснена наличием силовых полей притяжения, возникающих за счет неуравновешенных связей в кристаллической решетке.

Адсорбционные силы состоят из валентных сил взаимодействия (химических) и более слабых Ван-дер-ваальсовых (физических). Роль тех и других при различных случаях адсорбции различна. Так, в самом начале адсорбции большинства газов, когда их давление мало, наблюдается химическая адсорбция; с увеличением давления она уступает место физической, которая в основном определяет адсорбцию газов. На адсорбцию влияет не только природа адсорбента, но и адсорбтива. На твердых адсорбентах сильнее адсорбируются те газы, которые легче сжижаются, т.е. критическая температура которых выше.

Физическая адсорбция является обратимым экзотермическим процессом; при повышении температуры адсорбция уменьшается, а десорбция

усиливается. Теплоты физической адсорбции невелики и обычно составляют 8-20 кДж/моль. Физическая адсорбция не носит специфического избирательного характера. Хемосорбция, напротив, специфична. Она зависит как от природы адсорбента, так и от природы адсорбата. Энергия связи адсорбент – адсорбат достаточно велика и примерно равна теплоте образования химических соединений (80-800 кДж/моль). С повышением температуры хемосорбция возрастает, подчиняясь законам химической кинетики и равновесия гетерогенных реакций. Хемосорбция часто необратима и приводит к образованию прочных поверхностных соединений между адсорбентом и адсорбатом.

Следует отметить, что явления физической и химической адсорбции четко различаются только в крайних случаях. Обычно осуществляются промежуточные варианты, когда основная масса адсорбированного вещества связывается сравнительно слабо (физическая адсорбция) и лишь небольшая часть связана прочно и может быть удалена длительным прогреванием и вакуумированием (химическая адсорбция). Например, кислород на металлах или водород на никеле адсорбируются при низких температурах по законам физической адсорбции, но при повышении температуры начинает протекать адсорбция с заметной энергией активации. В определенном интервале повышения температур прирост химической адсорбции перекрывает падение физической адсорбции.

§ 3 Основные положения теории адсорбции

3.1 Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

И.Ленгмюр предложил теорию мономолекулярной адсорбции. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра справедливо для широкого интервала концентраций и для границ раздела, как подвижных (ж-г, ж-ж), так и твердых (т-г, т-ж).

Вывод уравнения изотермы Ленгмюра для твердых адсорбентов базируется на ряде исходных предпосылок:

- 1) адсорбционные силы подобны силам основных валентностей и действуют на малых расстояниях;
- 2) адсорбционной активностью обладает не вся поверхность, а лишь определенные активные центры, расположенные преимущественно на выпуклых участках поверхности: выступах, ребрах, углах;
- 3) молекулы адсорбированного газа фиксируются на адсорбционных центрах, не перемещаются по поверхности адсорбента и не взаимодействуют друг с другом.
- 4) Каждый активный центр обладает малым радиусом действия и способен насыщаться. Поэтому активный центр может провзаимодействовать лишь с одной молекулой адсорбата. В результате этого на поверхности адсорбента

может образоваться только один (мономолекулярный) слой адсорбата (мономолекулярная адсорбция).

5) Адсорбированные молекулы удерживаются данным активным центром только в течение определенного промежутка времени. Через некоторое время молекулы отрываются от активного центра и переходят в газовую фазу.

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра для адсорбции из растворов уравнение имеет вид:

$$\text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.} \quad (1)$$

для адсорбции газов:

$$\text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.} \quad (2)$$

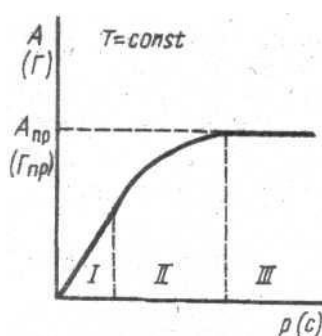
где K – константа равновесия адсорбции. Она тем больше, чем сильнее выражено сродство данного адсорбируемого вещества к данному адсорбенту. Помимо природы адсорбента и адсорбата на величину K влияет температура. С повышением температуры усиливается процесс десорбции, так как возрастает кинетическая энергия молекул адсорбата и константа K уменьшается.

$A_{\text{пр}}$ – предельная адсорбция. Величина $A_{\text{пр}}$ зависит от числа адсорбционных центров на единице поверхности или массы адсорбента и размеров молекул адсорбата. Чем крупнее молекулы адсорбата, тем больше площадь, приходящаяся на молекулу в адсорбционном слое, и тем меньше величина $A_{\text{пр}}$.

Графическое изображение изотермы адсорбции Ленгмюра приведено на рисунке 1. Для кривой характерно наличие трех участков: начального линейного, среднего в виде отрезка параболы и конечного линейного, идущего параллельно оси абсцисс.

Рисунок 1

Изотерма адсорбции Ленгмюра



Анализ уравнения Ленгмюра показывает, что в зависимости от концентрации адсорбата оно может принимать различные формы.

При малых концентрациях, когда $K \ll 1$, этой величиной в знаменателе можно пренебречь и уравнение принимает вид:

$$\text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.} \quad (3)$$

Согласно этому выражению, адсорбция растет линейно с увеличением концентрации. На графике изотермы адсорбции этому условию соответствует начальный участок кривой (I).

В области больших концентраций $K \gg 1$ и в знаменателе уравнения (2) можно пренебречь единицей, тогда

Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования. (4)

Полученное равенство указывает на насыщение поверхности адсорбатом. На графике изотермы адсорбции этому условию соответствует горизонтальный линейный участок III, на котором величина адсорбции уже не зависит от концентрации. Для описания среднего участка кривой используют уравнение Фрейндлиха.

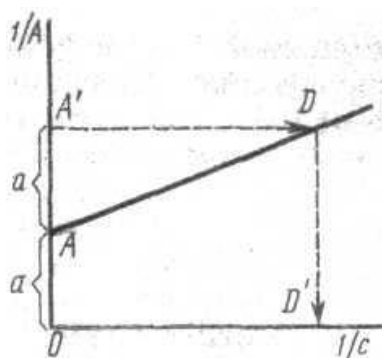
Определения величин K и $A_{\text{пр}}$ в уравнении Ленгмюра проводят графическим способом. Для этого берут линейную форму уравнения. Для этого делят единицу на обе части уравнения (). Получают уравнение типа $y=a+bx$:

Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования. (5)

График представляет собой прямую (рисунок 2):

Рисунок 2

Графическое определение констант уравнения адсорбции Ленгмюра



$$OA=a=1/A_{\text{пр}}; OD'=1/C^{1/2}=K$$

Отрезок оси ординат $OA=a$, отсекаемый при экстраполяции прямой, равен величине обратной $A_{\text{пр}}$.

Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования. (6)

Представления, развитые И.Ленгмюром в значительной степени идеализируют и упрощают действительную картину адсорбции. На самом деле поверхность большинства адсорбентов неоднородна, между адсорбционными частицами имеет место взаимодействие, и адсорбция часто не ограничивается образованием мономолекулярного слоя. В этом случае уравнение изотермы адсорбции усложняется. Г.Фрейндлих предположил, что масса адсорбированного газа или растворенного вещества, приходящаяся на единицу массы адсорбента, должна быть пропорциональна равновесному давлению (для газа) или равновесной концентрации (для твердого вещества, адсорбируемого из раствора), возведенной в какую-то степень. Другими словами, чем выше давление и чем больше концентрация растворенного вещества, тем больше вещества будет адсорбироваться на поверхности, однако пропорциональность должна носить не прямой, а экспоненциальный характер. Это положение выражается эмпирическим уравнением:

Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования. Ошибка!

Объект не может быть создан из кодов полей редактирования. (7)

где x - масса адсорбированного вещества, приходящаяся на 1 г адсорбирующего материала, г; p - равновесное давление; c - равновесная концентрация; K и n -

константы. Константа K колеблется в широких пределах и зависит от природы адсорбента и адсорбата, а также от температуры. K представляет собой величину адсорбции при давлении или концентрации равных единице. Константа $1/n$ – адсорбционный показатель, её значения обычно лежат в пределах 0,1-1 и зависят от природы адсорбата и температуры. С повышением температуры константа K уменьшается, а $1/n$ увеличивается.

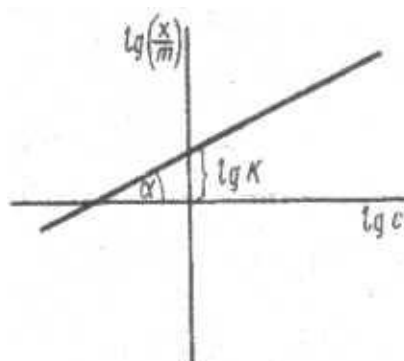
Переписывая уравнение в логарифмической форме, получаем

$$\lg \left(\frac{x}{m} \right) = \frac{1}{n} \lg c + \lg K \quad (8)$$

Зависимость $\lg x$ от $\lg C$ выражается прямой линией, тангенс угла наклона которой равен $1/n$, отсекающий на оси ординат отрезок, равный $\lg K$ (рисунок 3).

Рисунок 3

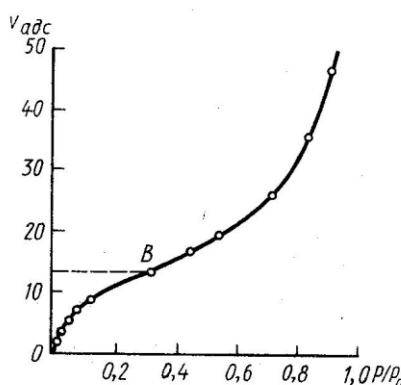
График для определения констант уравнении адсорбции



3.2 Теория полимолекулярной адсорбции Поляни

Если адсорбция протекает с образованием полимолекулярного адсорбционного слоя, то изотерма адсорбции отличается от ленгмюровской и имеет более сложный вид (рисунок 4).

Изотерма полимолекулярной адсорбции



Для объяснения и описания S-образных изотерм адсорбции М.Поляни предложил теорию полимолекулярной адсорбции. В основе этой теории лежали следующие положения.

1. Адсорбция создается чисто физическими силами.
2. На поверхности адсорбента нет активных центров, а адсорбционные силы действуют вблизи от поверхности адсорбента, образуя непрерывное силовое поле.
3. Силовое поле, обуславливающее адсорбцию, действуют на расстояния, которые больше, чем размеры отдельных молекул адсорбата. Иначе говоря, у поверхности адсорбента существует так называемый адсорбционный объем, который заполняется при адсорбции молекулами адсорбата. По природе адсорбционные силы являются силами Ван-дер-Ваальса. Молекулы газа, попадая в адсорбционный поле, притягиваются поверхностью адсорбента. Образуется полимолекулярный слой, плотность которого убывает по мере удаления от поверхности адсорбента (подобно атмосфере воздуха).
4. Притяжение молекулы адсорбата поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном объеме других молекул, вследствие чего возможна полимолекулярная адсорбция.
5. Адсорбционные силы не зависят от температуры и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не изменяется.

Обе рассмотренные теории адсорбции – теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и теория полимолекулярной адсорбции не могут описать с достаточной полнотой сложного процесса адсорбции.

3.3 Обобщенная теория Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ)

Делались попытки обобщить представления И.Ленгмюра и М.Поляни и описать изотермы различной формы с помощью одного уравнения. Такая обобщенная теория была разработана С.Брунауэром, П.Эмметом и Е.Теллором применительно к адсорбции паров. Она получила название БЭТ по первым буквам фамилий авторов. Основные положения этой теории следующие.

1. На поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров.

2. Взаимодействие соседних адсорбционных молекул в первом и последнем слоях отсутствует.

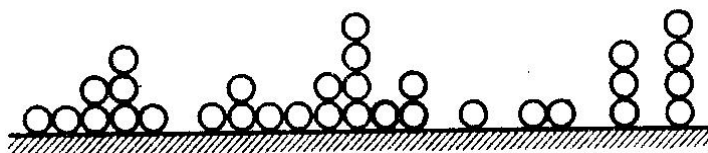
3. Каждая молекула предыдущего слоя представляет собой возможный активный центр для адсорбции следующего адсорбционного слоя.

4. Предполагается, что все молекулы во втором и более далеких слоях ведут себя подобно молекулам жидкости.

Таким образом, адсорбционная фаза может быть представлена как совокупность адсорбционных комплексов – цепей молекул, первая из которых связана с поверхностью адсорбента. Все эти цепи энергетически не взаимодействуют друг с другом. Схема строения адсорбционного слоя по теории БЭТ показана на рисунке 5.

Рисунок 5

Схема строения адсорбционного слоя по теории БЭТ



С.Брунауэр, П.Эммет и Е.Теллер вывели уравнение:

Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования. (9)

где p_0 – давление насыщенного пара; V – объем адсорбированного газа при данном давлении газа p ; V_M – объем адсорбированного газа в монослое; Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования. ($\Delta\varepsilon$ – разность между теплотой адсорбции газа в первом слое и теплотой сжижения газа).

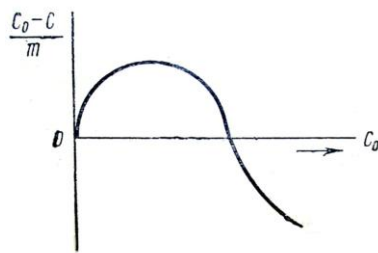
§ 4 Адсорбция на границе твердое тело раствор

Первые исследования по адсорбции из растворов принадлежат русскому ученому Т.Е.Ловицу. Он впервые предложил использовать уголь для очистки спирта от сивушных масел и удаления из воды неприятно пахнущих веществ.

Изотермы адсорбции растворенных веществ из раствора в общем по своему виду аналогичны адсорбционным изотермам для газов, и, как было показано, для разбавленных растворов эти изотермы достаточно хорошо подчиняются уравнению Фрейндлиха или уравнению Ленгмюра, если в них подставить равновесную концентрацию C растворенного вещества в растворе (рисунок 6).

Рисунок 6

Изотерма адсорбции из растворов



Однако адсорбция из растворов по сравнению с газовой адсорбцией оказывается значительно более сложным явлением прежде всего потому, что наряду с адсорбцией растворенного вещества (адсорбата) на поверхности адсорбента может происходить и адсорбция самого растворителя. В результате этого между адсорбатом и растворителем происходит конкуренция за «обладание адсорбентом» и чем хуже адсорбируется растворитель, тем лучше адсорбируется растворенное вещество из раствора. Поэтому различного рода искажения обычной изотермы адсорбции происходят довольно часто.

Советский физико-химик П.А.Ребиндер сформулировал правило выравнивания полярностей: *на полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные адсорбаты из малополярных растворителей; на неполярных адсорбентах — неполярные адсорбаты из полярных растворителей.*

Для системы адсорбат — адсорбент влияние природы растворителя на адсорбцию может быть сформулировано в виде правила: *чем лучше в данном растворителе растворяется данный адсорбат, тем он лучше адсорбируется; чем хуже растворяется — тем лучше из него адсорбируется.*

Адсорбция вещества из раствора идет медленнее адсорбции газа, так как уменьшение концентрации в граничном слое может восполняться только путем диффузии растворенного вещества в поры адсорбента, что осуществляется довольно медленно. Для ускорения установления адсорбционного равновесия часто применяют перемешивание системы.

На адсорбцию влияет также способность растворителя растворять адсорбент. Чем лучше растворитель растворяет адсорбент, тем хуже идет адсорбция из раствора. С повышением температуры адсорбция обычно уменьшается, однако не так сильно, как адсорбция газов, но иногда, например, когда температурный коэффициент растворимости вещества отрицательный, адсорбция увеличивается.

Массу a вещества, адсорбированного одним килограммом адсорбента из раствора, обычно вычисляют по уравнению:

$$\text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.} \quad (10)$$

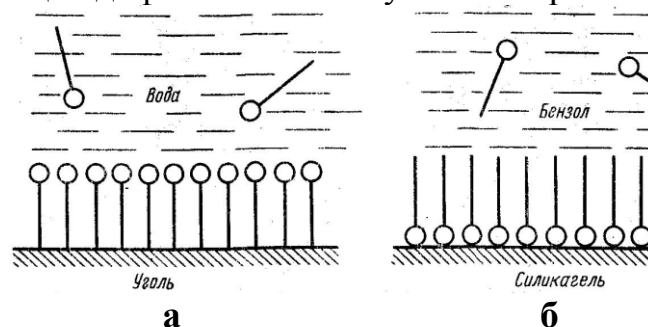
Где C_0 и C — начальная и равновесная концентрация адсорбата соответственно, кмоль/м³; V — объем раствора, из которого происходит адсорбция, м³; m — масса адсорбента, кг. Если есть возможность определить площадь адсорбции, величину адсорбции относят к единице поверхности (м²).

Зависимость адсорбции от строения молекул адсорбата очень сложна. Многие молекулы органических веществ (кислот, спиртов, аминов) состоят из двух частей: полярной группы и неполярного углеводородного радикала. Такие молекулы называются дифильными. К полярным группам относятся группы —

COOH, -OH, -NH₂, -SH, -CN, -NO₂, -CHO, -SO₂OH. Эти группы при взаимодействии с водой хорошо гидратируются, т.е. являются гидрофильными. В отличие от них углеводородные радикалы гидрофобны. Они не взаимодействуют с водой, но сольватируются молекулами неполярных растворителей. Схематически прямой чертой обозначен углеводородный (неполярный) радикал, а кружком – полярная группа (рисунок 7).

Рисунок 7

Ориентация дифильных молекул на поверхности адсорбента



При адсорбции на твердом адсорбенте дифильные молекулы растворенного вещества ориентируются на его поверхности так, чтобы полярная группа молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная – к неполярной. Так, при адсорбции органической кислоты из водного раствора на неполярном адсорбенте – угле молекулы её будут ориентироваться «хвостами» к адсорбенту (рисунок 7а). При адсорбции этой же кислоты из раствора в бензоле (неполярный растворитель) на полярном адсорбенте – силикагеле ориентация будет другой (рисунок 7б).

Следовательно, гидрофобные адсорбенты (уголь, тальк) лучше адсорбируют органические (дифильные) вещества из водных растворов, а гидрофильные адсорбенты (силикагель, глины) лучше адсорбируют их из неполярных и слабополярных жидкостей.

§ 5 Адсорбция из растворов электролитов

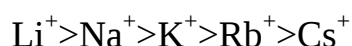
Адсорбция из водных растворов, как правило, происходит таким образом, что на твердом адсорбенте преимущественно ионы одного вида. Избирательная адсорбция ионов – это процесс фиксации на твердой поверхности ионов противоположного знака. Поглощаться будет в основном тот ион, который имеет большее химическое сродство к веществу твердой фазы и химический потенциал которого в растворе выше, чем в твердой фазе. Избирательную адсорбцию следует считать химическим процессом, т.е. хемосорбцией, поскольку она происходит под действием сил остаточных валентностей и скорость её с повышением температуры в большинстве случаев возрастает.

Избирательная адсорбция ионов подчиняется правилу, сформулированному Ф. Панетом и К.Фаянсом, согласно которому: *на поверхности кристаллов из раствора преимущественно адсорбируются те ионы, которые могут образовать с ионами противоположного знака,*

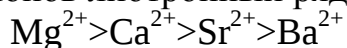
входящими в кристаллическую решетку, труднорастворимое соединение или достраивать кристаллическую решетку.

Преимущественно адсорбция из раствора или катиона, или аниона зависит от природы адсорбента или от природы ионов – их заряда, радиуса и степени гидратации. Чем больше заряд иона, лучше он адсорбируется. Из ионов с одинаковым зарядом лучше адсорбируется ион. Имеющий наибольший радиус, так как он имеет наименьшую степень гидратации. Гидратная оболочка препятствует адсорбции ионов, и чем она меньше, т.е. чем меньше степень гидратации, тем она адсорбируется лучше.

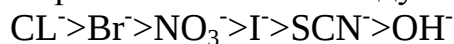
Катионы и анионы одинакового заряда можно расположить в так называемые лиотропные ряды (ряды Гофмейстера) в порядке уменьшения их сродства к воде (каждый последующий ион гидратируется хуже, чем предыдущий):



Для двухзарядных катионов лиотропный ряд имеет вид:



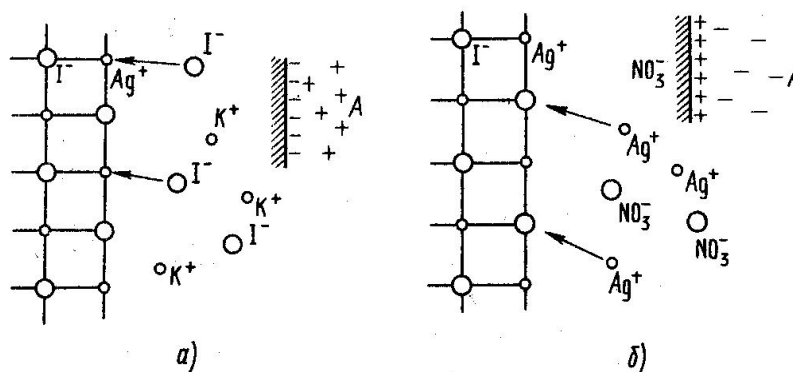
Однозарядные анионы располагаются в следующем порядке:



Рассмотрим адсорбцию ионов раствора KI на поверхности кристалла AgI (рисунок 8а). На поверхности кристаллов иодида серебра в определенном порядке расположены ионы Ag^+ и I^- . Иодид-ионы, которые могут образовать с ионами-серебра, находящимися в кристаллической решетке, малорастворимое соединение, адсорбируются на поверхности создавая на ней избыток отрицательных зарядов. Ионы калия не адсорбируются, так как они не образуют с ионами иода нерастворимое соединение, но под действием электростатического притяжения они располагаются вблизи поверхности. Иодид-ионы, сорбированные поверхностью, и ионы калия, находящиеся в жидкой фазе, образуют двойной электрический слой (рисунок 8).

Рисунок 8

Схема адсорбции иодид-ионов (а) и ионов серебра (б) на поверхности кристалла иодида серебра: А – двойной электрический слой



Если кристаллы AgI находятся в контакте с раствором AgNO_3 , то на поверхности кристаллов будут адсорбироваться ионы Ag^+ , ионы NO_3^- остаются в жидкой фазе (рисунок 8б).

Таким образом, на поверхности кристаллического твердого тела из раствора адсорбируются тот ион, который входит в состав кристаллической решетки или может образовывать с одним из ионов решетки малорастворимое соединение.

§ 6 Обменная адсорбция на твердой поверхности и её особенности.

Понятие об ионитах

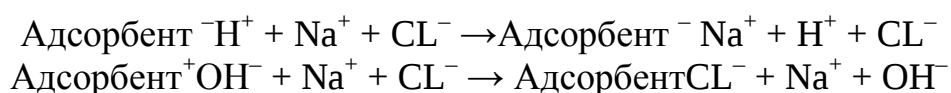
Обменная адсорбция представляет собой процесс обмена ионов между раствором и твердой фазой – адсорбентом, точнее, обмен ионов между двойным электрическим слоем адсорбента и средой. При этом твердая фаза поглощает из раствора ионы одного знака (катионы или анионы) и вместо них выделяет в раствор эквивалентное число ионов того же знака.

Обменная адсорбция имеет ряд особенностей.

1. Обменная адсорбция специфична, т.е. для данного адсорбента к обмену способны только определенные ионы.

2. Обменная адсорбция протекает более медленно, чем молекулярная адсорбция. Это особенно заметно тогда, когда осуществляется обмен ионов, находящихся в глубине адсорбента. Время обмена ионов, находящихся в глубине адсорбента, лимитируется скоростью диффузии ионов из раствора в глубь адсорбента. Вытесненные из адсорбента ионы затем переходят в раствор.

3. При обменной адсорбции может изменяться pH среды. Это наблюдается тогда, когда обмениваемый адсорбентом ион является водородным или гидроксильным ионом. Если адсорбент заменяет катион на какой-нибудь водородный ион, то последний, поступая в раствор, уменьшает pH среды. Если адсорбент меняет на какой-нибудь анион гидроксильный ион, то pH раствора, наоборот увеличивается. Схематически обмен ионов можно представить следующими реакциями:



Сорбенты, способные к обмену ионов, называют **ионообменниками или ионитами**. Иониты могут иметь кислотный, основной или амфотерный характер. Вещества кислотного типа обмениваются с раствором катионами и носят название катионитами. Основные сорбенты – аниониты – отдают в раствор анионы, на место которых становятся анионы из раствора. Амфотерные иониты содержат и катионные, и анионные обмениваемые группы. Эти иониты могут сорбировать одновременно катионы и анионы. Свойствами кислых сорбентов обладают алюмосиликаты (цеолиты, пермутиты), силикагель, целлюлоза и многие другие вещества. К основным сорбентам относятся, например, гидроксиды алюминия, железа. Амфотерные иониты – это синтетические вещества типа $\text{H}^+\text{SO}_3^- - \text{R} - \text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$, где R – органическая полимерная основа.

Большинство ионитов – твердые соединения; многие из них после набухания образуют мягкие гели. Существуют и жидкие иониты –

низкомолекулярные соединения, содержащие в молекулах ионную группу и большой гидрофобный радикал. Эти ионы растворимы в неполярных жидкостях и используются для проведения экстракций.

Ионообменные смолы – это высокомолекулярные нерастворимые соединения, способные набухать в водных растворах, поглощая значительное количество воды, и высвобождать ионы в процессе электролитической диссоциации. Высвободившиеся ионы замещаются на другие присутствующие в растворе ионы, имеющие большее сродство к ионообменнику. Процесс ионного обмена обратим, и направление его зависит главным образом от концентраций обмениваемых ионов. Природные и синтетические ионообменники могут быть органической и неорганической природы. Неорганические ионообменники имеют кристаллическую структуру различного типа; способные к обмену ионы содержатся в их решетках. Органические полимерные ионообменники имеют пространственную структуру из сшитых полимерных цепей, на которых нерегулярно расположены ионогенные группы (рисунок 9).

Рисунок 9

Структура органического ионита. Свободно перемещающиеся противоионы (–) и коионы (+)



Функциональные группы определяют функциональные свойства свойства ионитов, поэтому их называют **функциональными группами**. Функциональные группы ионитов ковалентно связаны с цепочками основы – матрицы ионита. Свободно перемещающиеся противоионы связаны с ионогенными группами электростатически и могут стехиометрически обмениваться с другими ионами, обладающими тем же зарядом. Помимо противоионов в растворе имеются сопутствующие им коионы, заряженные одноименно с потенциаобразующими ионами. В результате ионного обмена сохраняется электронейтральность как ионита, так и раствора.

Основными достоинствами синтетических ионообменных смол как адсорбентов являются их большая обменная емкость, химическая стойкость и механическая прочность, разнообразие кислотно-основных свойств.

Значение ионного обмена для фармации чрезвычайно велико. Применяя иониты, можно умягчать жесткую воду или опреснять засоленную и получать пригодную для фармацевтических целей. В стадии изучения находится вопрос о медицинском применении ионитов путем введения их высокодисперсных

форм непосредственно в желудочно-кишечный тракт для связывания ядовитых веществ, токсинов, а также для нормализации ионного баланса в организме.

§ 7 Лабораторный практикум

”Изучение адсорбции уксусной кислоты на угле”

Цель работы:

- 1) построить изотерму адсорбции уксусной кислоты на угле;
- 2) графически определить константы уравнения Фрейндлиха.

Необходимые реактивы и оборудование: аппарат для встряхивания растворов в колбе, четыре плоскодонные колбы вместимостью 100 мл, четыре стеклянные воронки, пипетки вместимостью 25 и 10 мл, активированный уголь марки БАУ или таблетки карболена, фарфоровая ступка, бумажные фильтры, раствор фенолфталеина, раствор NaOH 0,1N, растворы уксусной кислоты 0,025; 0,1; 0,3; 0,4N.

Ход работы

На весах отвешивают 4 навески активированного угля по 1г, предварительно растертому в порошок и помещают в плоскодонные колбы с резиновыми пробками.

В каждую колбу с помощью пипетки вносят по 25 мл уксусной кислоты следующих концентраций: 0,025; 0,1; 0,3; 0,4N. Растворы с углем тщательно перемешивают в течении 20 мин. Затем оставляют стоять на 40-60 мин, периодически взбалтывая суспензию угля для ускорения достижения адсорбционного равновесия.

Определяют исходные концентрации растворов уксусной кислоты ($C_{исх}$). Для этого в колбу отмеряют пипеткой или бюреткой 10 мл исходного раствора кислоты и титруют раствором NaOH 0,1N концентрации в присутствии фенолфталеина. Титрование проводят 3 раза, потом находят средний результат ($V_{ср}$).

По истечении заданного времени адсорбции суспензию угля отфильтровывают через фильтры, смоченные дистиллированной водой, в конические колбы вместимостью 100 мл. Первые порции фильтратов 1-2 мл отбрасывают, так как в них концентрация уксусной кислоты может быть понижена за счет адсорбции фильтровальной бумагой. Концентрацию равновесного раствора определяют так же, как и $C_{исх}$. Результаты эксперимента заносят в таблицу 9.1.

Таблица 9.1

Результаты опыта

Объем NaOH	Кон-ция кислоты	Объем NaOH	Кон-ция кислоты	Кол-во кислоты	Кол-во кислоты	Ошибка! Объект не	Ошибка!	Ошибка!
------------	-----------------	------------	-----------------	----------------	----------------	-------------------	---------	---------

для титр-ие кислоты до адсорб., мл	до адсорб. $C_{\text{РАВ}}$, моль/л	для титр-ия кислоты после адсорб., мл	после адсорб. $C_{\text{РАВ}}$, моль/л	до адсорб. в 25 мл р-ра, ммоль	после адсорб. в 25 мл р-ра, ммоль	может быть создан из кодов полей редактиро вания.	Объект не может быть создан из кодов полей редакт ирован ия.	Объект не может быть создан из кодов полей редакт ирован ия.

По количеству израсходованной щелочи на титрование находят точную концентрацию растворов уксусной кислоты по закону эквивалентов:

Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.

По результатам измерений и расчетам строят график на миллиметровой бумаге: **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования..** В соответствии с уравнением Фрейндлиха в логарифмической форме **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.,** отрезок отсекаемый прямой на оси ординат равен $\lg K$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования..** По графику находят K и **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования..**

ГЛАВА X ПОЛУЧЕНИЕ И МЕТОДЫ ОЧИСТКИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Вопросы к занятию

1. Понятие о дисперсных системах и их классификация.
2. Методы получения коллоидных растворов.
3. Методы очистки дисперсных систем.
4. Понятие об аэрозолях, суспензиях и эмульсиях. Особенности получения и очистки.
5. Строение коллоидных частиц, правила их записи.
6. Применение дисперсных систем в биологии и медицине.

Своим названием **коллоидная химия** обязана коллоидам или коллоидным растворам. В истинных растворах вещество раздроблено до молекул, а между растворенными веществами и растворителем отсутствует граница раздела фаз. Мельчайшие частицы коллоидных растворов, которые нельзя увидеть в обычный микроскоп, составляют одну фазу, а среда, в которой они находятся, - другую.

Современная коллоидная химия существенно расширила свои границы. Ее объектами являются дисперсные системы, размеры частиц которых могут быть значительно больше размеров частиц коллоидных растворов, а сами коллоидные растворы составляют лишь один из видов дисперсных систем.

Дисперсные системы, как правило, многофазны; они состоят из двух и более фаз, т.е. гетерогенны. Раздробленную (прерывную) часть дисперсной системы принято называть дисперсной фазой, а нераздробленную (непрерывную) – дисперсионной средой. Между дисперсной фазой и дисперсионной средой образуется граница раздела. Необходимым условием образования дисперсных систем является растворимость или ограниченная растворимость дисперсной фазы и дисперсионной среды.

§ 1 Классификация коллоидных систем

Многочисленные дисперсные системы можно классифицировать по различным признакам. Существуют общие признаки, которые характерны для всех дисперсных систем, и частные, распространяющиеся лишь на отдельные виды этих систем.

Классифицировать дисперсные системы можно на основе следующих общих признаков: агрегатное состояние дисперсной фазы и дисперсионной среды; размер и распределение частиц дисперсной фазы по размерам; вид дисперсной фазы.

Классификация дисперсных систем в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды приведена в таблице 10.1.

Таблица 10.1

Классификация дисперсных систем в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды

Дисперсионная среда	Дисперсные системы для дисперсных фаз		
	твердых	жидких	газовых
жидкая	т/ж естественные водоемы, краски, красители для тканей	ж/ж нефть, теплое молоко, майонез, краски, лаки	г/ж мыльная пена, игристые вина, газированная вода
твердая	т/т уголь, драгоценные камни, бетон, цемент, асфальт	ж/т древесина, растительный мир	г/т хлеб, сыр, пенопласт, пемза
газовая	т/г мука и сыпучие пищевые массы, пыль и дым в атмосфере	ж/г туман, облака, бытовые средства в аэрозольном состоянии	г/г маловероятны (образуются за счет флуктуации плотности)

Каждая система имеет свое обозначение и название: в числителе указывается агрегатное состояние дисперсной фазы, а в знаменателе – дисперсионной среды.

Второй отличительный признак, по которому возможно осуществить классификацию всех дисперсных систем, является размер частиц дисперсной фазы.

Классификация дисперсных систем по этому признаку приведена в таблице 10.2.

Таблица 10.2

Классификация дисперсных систем по размеру частиц дисперсной фазы

Класс	Размер частиц		дисперсность	представители
	мк	м	м ⁻¹	
высокодисперсные	10 ⁻³ -10 ⁻¹	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁷	10 ⁹ -10 ⁷	рубиновое стекло, золь кремниевой кислота
среднедисперсные	0,1-10	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁵	10 ⁷ -10 ⁵	растворимый кофе, сахарная

				пудра, сажа
грубодисперсные	>10	$>10^{-5}$	$<10^5$	крупа, капли дождя

Высокодисперсные системы типа Т/Ж образуют золи, которые часто называют коллоидными растворами. Именно с изучения коллоидных растворов и растворов высокомолекулярных соединений берет начало коллоидная химия, как самостоятельная наука. «Коллоид» - от греческого слова «колла» - клея, одного из представителей ВМС.

Существует еще и третий признак, по которому классифицируют все дисперсные системы. Этот признак обусловлен видом дисперсной фазы. Нельзя представлять дисперсную фазу, т.е. раздробленное вещество, только в качестве частиц определенного размера. Дисперсную фазу могут составлять пленки, мембраны, нити или капилляры (таблица 10.3).

Таблица 10.3

Классификация дисперсных систем по виду дисперсной фазы

Дисперсная система		Представители
вид	характеристика	
трехмерная	твердые частицы, капли, пузырьки	Почва, порошок цемента и бетона, мука, молоко, майонез, растворимый кофе
двухмерная	нити, волокна, капилляры, пора	Древесина, ткани, пористые вещества, хлеб, сухари, волосы, кожа
одномерная	пленки, мембраны	Жидкие пленки (в том числе пленки нефти на поверхностях), тонкие пленки (мембраны)

По кинетическим свойствам дисперсные фазы все дисперсные системы можно подразделить на два класса: **свободно-дисперсные**, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться (лиозоли, аэрозоли, суспензии, эмульсии), и **связанно-дисперсные**, к которых одна из фаз структурно закреплена и не может перемещаться свободно. К этому классу относятся гели и студни, пены и др.

Для характеристики взаимодействия между веществом дисперсной фазы и жидкой дисперсионной средой служат понятия «лиофильность» и «лиофобность». Под взаимодействием фаз дисперсных систем подразумевают процессы сольватации (гидратации), т. е. образованию сольватных (гидратных) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг

частиц дисперсной фазы. Системы, в которых сильно выражено взаимодействие частиц дисперсной фазы с растворителем, называют **лиофильными** (по отношению к воде – гидрофильными). Если частицы дисперсной фазы состоят из вещества, слабо взаимодействующего со средой, системы являются **лиофобными** (по отношению к воде – гидрофобными).

§ 2 Методы получения коллоидных растворов

Размеры коллоидных частиц настолько велики по сравнению с молекулами дисперсионной среды, что между ними образуется поверхность раздела. Собственно коллоидные системы занимают промежуточное положение по размерам своих частиц между грубодисперсными и молекулярно-дисперсными системами.

То или иное вещество может быть получено в коллоидном состоянии при следующих условиях:

- 1) размеры частиц данного вещества должны быть доведены до коллоидных размеров, что осуществимо двумя методами:
 - а) раздроблением более или менее крупных тел до частиц коллоидных размеров (дисперсионные методы); б) укрупнением молекул, атомов или ионов до частиц коллоидного размера (конденсационные методы);
- 2) необходимо присутствие стабилизатора (ионов электролитов, которые на поверхности коллоидной частицы образуют ионно-гидратную оболочку, препятствующую слипанию частичек при их взаимном столкновении в растворе);
- 3) коллоидные частицы (дисперсная фаза) должны обладать плохой растворимостью в дисперсионной среде, хотя бы в момент их получения.

При соблюдении этих условий коллоидные частицы приобретают электрический заряд и гидратную оболочку, что препятствует выпадению их в осадок.

2.1 Дисперсионные методы

Механические методы

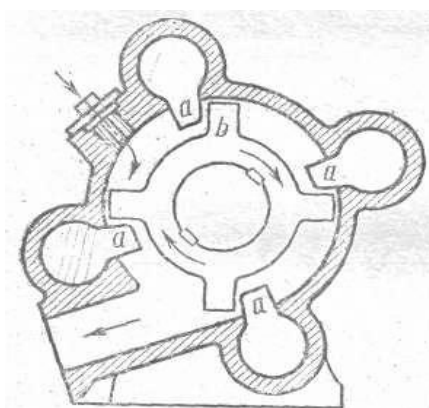
Сущность методов механического диспергирования заключается в энергичном и продолжительном растирании, размалывании и прочих механических приемах раздробления вещества. Для этих целей применяются специальные машины, работающие по принципу ударного измельчения и растирания диспергируемых веществ. Наиболее широкое распространение получили шаровые и коллоидные мельницы. Шаровая мельница представляет собой полый цилиндр, в котором находятся стальные или фарфоровые шарики различного диаметра. В цилиндр загружается вещество, подлежащее диспергированию, и он с помощью электромотора приводится в быстрое вращение. Измельчение вещества достигается за счет движения

шаров, находящихся в цилиндре. Шаровые мельницы широко используются в технике для получения различных тонкодисперсных порошков: серы, графита, различных минеральных красок. Однако степень дисперсности, достигаемая на этих мельницах, остается сравнительно низкой – диаметр частиц составляет около 50-60 мк.

Если требуется более высокая степень дисперсности, используют специальные **коллоидные мельницы**. Сконструированная Плауссоном (1920), коллоидная мельница представляет собой полый цилиндр, внутри которого находится специальный ротор с лопастями, вращающийся со скоростью до 20000 об/мин. На рисунке 1 показана схема коллоидной мельницы.

Рисунок 1

Схема коллоидной мельницы



Измельчение вещества происходит в зазорах между лопастями ротора b и выступами a внутри корпуса в результате быстрого вращения вала. На этих мельницах может быть достигнута степень дисперсности от 0,1 до 1,0 мк.

Во всех случаях диспергирование обычно ведут, добавляя соответствующие вещества, препятствующие слипанию раздробленных частиц.

Ультразвуковой метод

В последующие годы довольно широкое распространение получил метод измельчения веществ с помощью ультразвука. Механизм действия ультразвука очень сложен и в настоящее время еще сравнительно мало изучен. Можно лишь предполагать, что диспергирование взвешенных в жидкости веществ происходит под действием быстро сменяющихся сжатий и расширений системы, в результате чего появляются разрывающие силы, ведущие к раздроблению вещества.

Метод химического диспергирования

Наиболее распространен метод пептизации. Это процесс перехода из геля в золь под влиянием диспергирующих веществ – пептизаторов.

Сущность пептизации заключается в том, что к свежему приготовленному рыхлому осадку диспергируемого вещества прибавляют небольшое количество пептизатора (чаще всего электролита), который уменьшает взаимодействие между частицами осадка и облегчает их переход в состояние золя. Пептизаторами служат различные электролиты, которые способствуют дезагрегации аморфных осадков. В качестве примера можно назвать получение золя гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при действии на её осадок небольшим количеством соли FeCl_3 , выполняющей роль пептизатора. Практически все рыхлые свежеприготовленные осадки гидроксидов металлов, например $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, подвергаются пептизации.

К химическим методам диспергирования относится и так называемый метод самопроизвольного диспергирования. Он заключается в получении коллоидных растворов веществ путем растворения их в соответствующих растворителях. Так, путем растворения в воде можно получить коллоидные растворы крахмала, желатина, агар-агара. Самопроизвольное диспергирование совершается без внешних механических воздействий. Этот метод широко применяется для получения растворов высокомолекулярных веществ из твердых полимеров.

Образование коллоидов в природе. В природе активно протекают процессы диспергирования. Приливно-отливные явления прибоев, резкие колебания температур, ветер и другие явления природы развивают колоссальные силы, которые дробят горные породы вплоть до частиц коллоидных размеров. Постоянное действие ледников и рек также приводит к интенсивным процессам измельчения слагающих пород.

Мощным фактором механического диспергирования твердых горных пород является расширение воды при её замерзании. Проникая глубоко в трещины породы и замерзая там, вода вызывает дробление породы на частицы различного (вплоть до коллоидного) размера.

Громадные массы осадочных пород, глины, леса, которые мы встречаем в природе – все это результат диспергирования твердых осадочных пород, которое происходит не только под влиянием механических факторов, но и под влиянием химического воздействия (выветривание под действием углекислоты и воды), а также под влиянием биологических факторов. Животные, как и растения, разрыхляют горные породы и своими выделениями способствуют их изменению. Таким образом, в результате всех перечисленных выше способов горные породы, подвергаясь глубоким физическим и химическим изменениям, могут образовать сложные коллоидные системы.

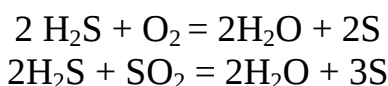
2.2 Конденсационные методы

В основе большинства конденсационных методов получения коллоидных растворов лежат различные химические реакции: окисления, восстановления, реакции обменного разложения, гидролиза и др. В результате всех этих реакций молекулярные или ионные растворы переходят

в коллоидные путем перевода растворенных веществ в нерастворимое состояние. В основе методов конденсации, помимо химических процессов, могут лежать и процессы физические, главным образом явления конденсации паров.

Метод окисления

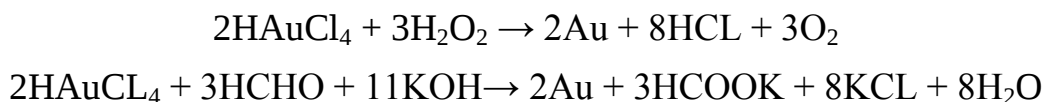
Он основан на реакциях окисления, в результате которых одно из веществ может быть получено в коллоидном состоянии. Так при окислении сероводорода кислородом воздуха или диоксидом серы можно получить золь серы:



Эти реакции, как показали исследования, протекают гораздо сложнее, так как наряду с коллоидной серой образуется ряд тионовых кислот.

Метод восстановления

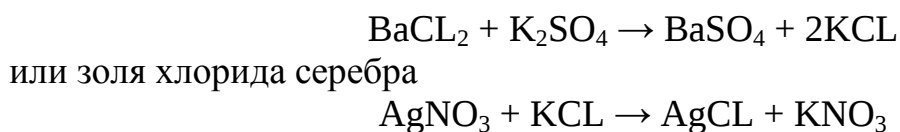
Наиболее распространенные химические методы получения коллоидных растворов различных металлов основаны на реакциях восстановления. Ионы, восстанавливаясь, т.е. присоединяя электроны и превращаясь в нейтральные атомы, концентрируются затем в коллоидные частицы. В качестве примера рассмотрим реакцию получения золя золота путем восстановления перекисью водорода или формалином:



Реакцией восстановления были получены в коллоидном состоянии многие металлы Au, Ag, Pt, Rd, Ph, Os, Hg и многие другие.

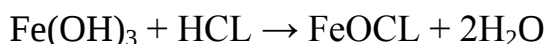
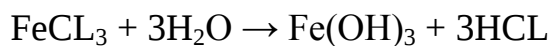
Метод обменного разложения

Сущность его разложения заключается в том, что при взаимодействии двух веществ в результате реакции обменного разложения образуется новое труднорастворимое вещество, которое при наличии определенных условий способно находиться в коллоидном состоянии. В качестве примера можно назвать реакцию получения золя сульфата бария:

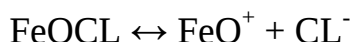


Метод гидролиза

Этим методом широко пользуются при получении золей различных металлов из их солей, если в результате реакции гидролиза образуется труднорастворимый гидроксид. Так, например, труднорастворимый гидроксид железа образуется при гидролизе хлорида железа по уравнениям реакций:



Образующаяся в результате этих реакций соль железа FeOCl диссоциирует частично на ионы:



Эти ионы и обеспечивают ионогенный слой вокруг частиц Fe(OH)₃, благодаря чему они удерживаются во взвешенном состоянии.

2.3 Замена растворителя

Сущность метода заключается в том, что при замене растворителя вещество, ранее находившееся в растворенном состоянии, выделяется из раствора в виде высокодисперсной фазы, нерастворимой в данном растворителе. Так, если спиртовой раствор канифоли (который представляет собой истинный раствор) небольшими порциями прибавлять в воду, образуется коллоидный раствор канифоли в воде. В данном случае спирт хорошо смешивается с водой, а канифоль очень мало в ней растворяется и поэтому выделяется в виде высокодисперсной фазы. Кроме канифоли, этим методом можно готовить золи серы, фосфора, мастики и т.п. также путем вливания их спиртовых растворов в воду.

2.4 Электрический метод

Этот метод, предложенный Бредигом и используется преимущественно для приготовления коллоидных растворов благородных металлов. Сущность его заключается в получении электрической дуги между находящимися в воде электродами, состоящими из золота или платины, серебра, т.е. из металла, золь которого хотят получить. В дуге под воздействием высокой температуры металл электродов испаряется, а затем пары его конденсируются в частицы коллоидных размеров, образуя соответствующий золь. Весь процесс происходит при охлаждении.

§ 3 Методы очистки дисперсных систем

Гидрофобные золи при их образовании почти всегда «загрязняются» различными примесями, чаще всего электролитами. Особенно загрязняются золи, в которых в избытке введен стабилизатор. Чаще в системе присутствует исходный электролит. Для получения коллоидных растворов с наибольшей устойчивостью необходимо удалять из них примеси. Рассмотрим различные методы очистки зольей.

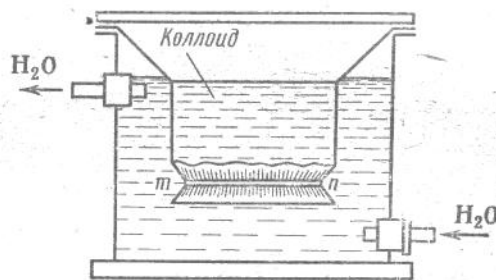
3.1 Диализ

Диализ – это процесс освобождения коллоидных растворов от примесей, способных проникать через полупроницаемые мембраны. Этот метод очистки, предложенный еще Грэмом, является наиболее простым и доступным. Процесс очистки основан на способности примесных ионов и молекул малых размеров свободно проникать через полупроницаемые мембраны, тогда как крупные коллоидные частицы такой способностью не обладают.

Полупроницаемыми являются различные растительные, животные и искусственные мембраны; их можно приготовить из пергаменты, бычьего, свиного и рыбьего пузыря; из коллодия, целлофана и т.д. Приборы, в которых проводится диализ, называют диализаторами, простейший диализатор Грэма (рисунок 2).

Рисунок 2

Схема простейшего диализатора



mn — полупроницаемая перепонка (мембрана)

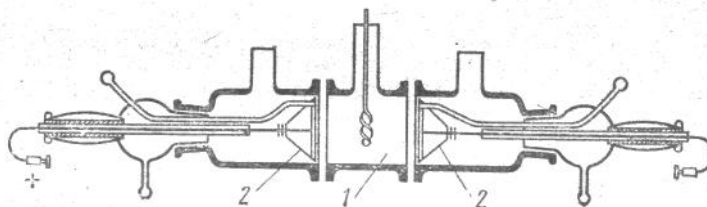
В нем очищаемый золь контактирует с проточной дистиллированной водой через полупроницаемую мембрану. Чем больше разность концентраций по обе стороны мембраны, тем эффективнее идет диализ. Вот почему очистка золя ускоряется, если во внешней камере диализатора вода проточная или часто сменяется. Однако даже при этих условиях диализ идет очень медленно, длится иногда недели и даже месяцы и требует огромного количества растворителя. Для ускорения процесса диализа было предложено использовать электрический ток.

3.2 Электродиализ

Этот метод представляет собой ускоренный процесс диализа с применением электрического тока. В электродиализаторах различных конструкций имеется три камеры (рисунок 3) с внутренними стенками из полупроницаемых мембран.

Рисунок 3

Электродиализатор Паули



1 – коллоидный раствор; 2 – электроды

В среднюю камеру наливают коллоидный раствор, подлежащий очистке, а во внешние камеры растворитель – проточную воду. Во внешних камерах находятся электроды, на которые подается напряжение постоянного тока. При падении потенциала 20-50 в/см и более образуется направленное движение ионов к соответствующим электродам. Поскольку ионы свободно проходят через полупроницаемую перегородку, а коллоидно-дисперсные частицы не проходят, коллоидный раствор постепенно очищается от электролитов.

Продолжительность электролиза в отличие от простого диализа измеряется не днями, а лишь часами и минутами, причем затрата растворителя сведена до минимума. В настоящее время широкое применение метод электродиализа получил в биохимии и медицине, а также в народном хозяйстве.

3.3 Компенсационный диализ или вивидиализ

Для исследования биологических жидкостей Михаэлисом и Рона был предложен метод, позволяющий определять концентрацию тех или иных низкомолекулярных веществ, находящихся в свободном состоянии в коллоидных растворах.

Сущность компенсационного диализа заключается в том, что жидкость в диализаторе омывается не чистым растворителем, а растворами с различными концентрациями определяемого вещества. Так, например, сахар в сыворотке крови, не связанный с белками, определяется путем диализа сыворотки против изотонического раствора, к которому прибавляют различные количества сахара. Концентрация сахара в солевом растворе при диализе не меняется лишь в том случае, если оно равно концентрации свободного сахара в сыворотке. Этот метод позволяет судить об истинных концентрациях веществ в исследуемых коллоидных растворах. Таким путем,

например, было выявлено наличие глюкозы и мочевины в крови в свободном состоянии.

Примерно на том же принципе основано прижизненное определение низкомолекулярных составных частей крови методом вивидиализа (вивидиффузия по Абелю). В концы перерезанного кровеносного сосуда вставляют стеклянные канюли, разветвленные части которой соединяются между собой трубочками из коллодия и вся система погружается в сосуд, заполняемый физиологическим раствором NaCl или водой. Было установлено, что аммиакаты в крови, так же как и глюкоза, могут находиться в свободном состоянии.

На принципе компенсационного вивидиализа был сконструирован аппарат, получивший название «искусственной почки», при помощи которого можно освобождать кровь от продуктов обмена веществ и, следовательно, временно замещать функцию больной почки. Показаниями к применению «искусственной почки» является острая почечная недостаточность, например, при отравлении сулемой, сульфаниламидными препаратами, при уремии после переливания крови, при тяжелых ожогах, токсикозе беременности и т.п.

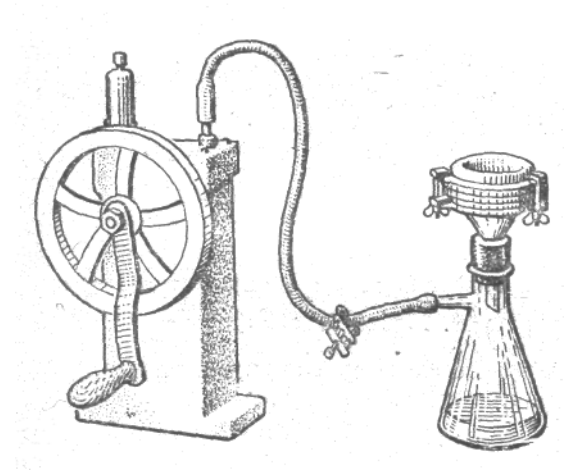
3.4 Ультрафильтрация

Ультрафильтрацией называют фильтрование коллоидного раствора через полупроницаемые мембраны, которые укрепляются в специальных ультрафильтрах на твердой пористой подкладке.

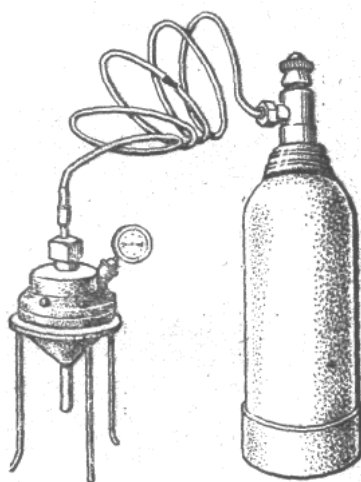
Поскольку через поры обычной фильтровальной бумаги (от 1,5 до 5 мк) коллоидно-дисперсные частицы проходят легко, при ультрафильтрации пользуются специальными фильтрами, например целлофаном или фильтровальной бумагой, пропитанной коллодием. При ультрафильтрации дисперсная фаза остается на фильтре. Обычно процесс ультрафильтрации проводят под разрежением или под повышенным давлением. На рисунке 4 и 5 показаны установки для обоих способов ультрафильтрации.

Рисунок 4

Ультрафильтрация под вакуумом



Ультрафильтрация под давлением



Применяя для ультрафильтров мембраны с определенной степенью пористости, можно в известной мере произвести разделение коллоидных частиц и одновременно приближенно определить их размеры. Этим методом впервые были определены размеры целого ряда вирусов и бактериофагов.

В настоящее время методы ультрафильтрации иногда применяют в сочетании с электродиализом. Этот комбинированный метод получил название метода **электроультрафильтрации**. В таблице 10.4 дано сопоставление относительных скоростей очистки по различным методам при сравнимых условиях.

Таблица 10.4

Относительные скорости очистки растворов

Метод	Удельное вещество	
	NaCl	сахар
Диализ	1	0,3
Электродиализ	163	2
Ультрафильтрация	14	14
электроультрафильтрация	182	14

Как видим, метод электроультрафильтрации по скорости превосходит метод электродиализа. Идея этого метода впервые была высказана А.В.Думанским, который применил центрифугу для осаждения коллоидных частиц. За последние годы этот метод получил исключительно широкое применение в коллоидной химии. В ультрацентрифуге оседают не только коллоидные частицы гидрофобных коллоидов, но и молекулы белков и высокомолекулярных соединений. Данный метод используют для вычисления молекулярного веса высокомолекулярных соединений, для определения среднего радиуса коллоидных частиц.

§ 4 Строение коллоидных частиц и правила их записи

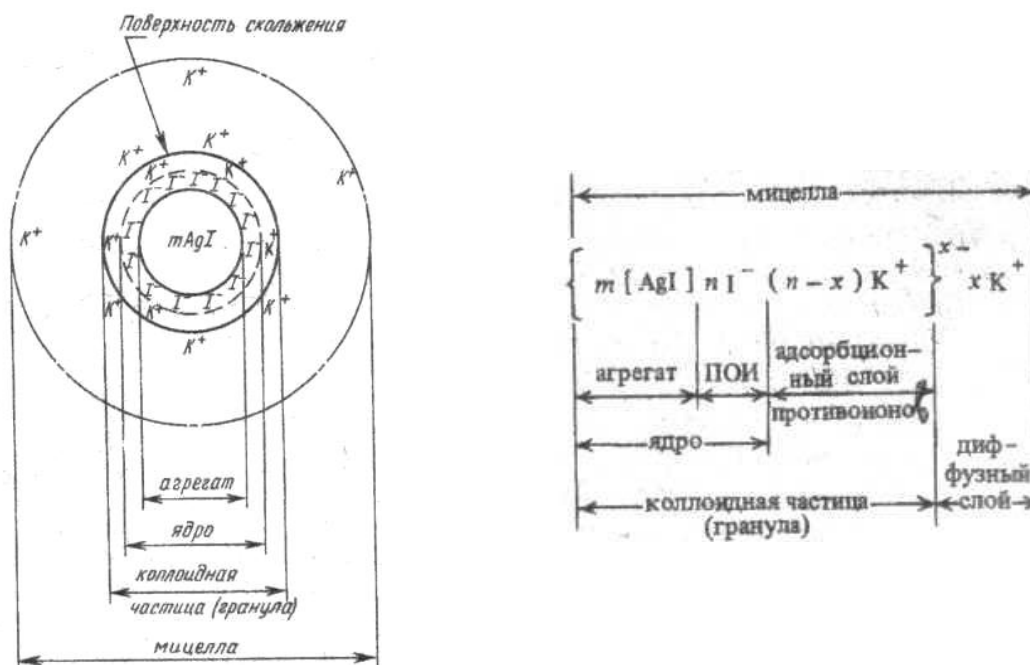
Согласно общепринятой мицеллярной теории строения коллоидных растворов, золь состоит из двух частей: мицелл и интермицеллярной жидкости. Мицелла – это структурная коллоидная единица, т.е. частица дисперсной фазы, окруженная двойным электрическим слоем. Интермицеллярной (т.е. межмицеллярной) жидкостью называют дисперсионную среду, разделяющую мицеллы, в которой растворены электролиты, неэлектролиты и ПАВ, являющиеся стабилизаторами коллоидной системы. Частицы дисперсной фазы лиофобных зольей имеют сложную структуру, которая зависит от условий получения зольей.

Предположим, что золь иодида серебра в ходе химической реакции между KNO_3 и KI . При этом основу коллоидных частиц составят микрокристаллы труднорастворимого AgI , включающие в себя m молекул AgI (а точнее, m пар ионов Ag^+ и I^-). Эти микрокристаллы называются **агрегатами**. Если реакция протекает в присутствии избытка иодида калия, то на поверхности агрегата возникает отрицательно заряженный слой в результате избирательной адсорбции n ионов I^- . Ионы иодида в таком случае являются потенциалобразующими (сокращенно ПОИ). Агрегат вместе с потенциалобразующими ионами является частицей твердой фазы и его называют **ядром**. Под действием электростатических сил к ядру притягивается число n ионов противоположного знака – противоионов, компенсирующих заряд ядра. В данном случае эту роль выполняют ионы K^+ . Часть противоионов ($n-x$), наиболее близко расположенных к ядру, находится в слое жидкости, смачивающем поверхность твердого ядра. Эти ионы испытывают действие не только электростатических, но и Ван-дер-ваальсовых сил ядра, поэтому прочно удерживаются около него и образуют так называемый **адсорбционный слой противоионов**. Остальные x противоионов, слабее связанных с ядром (только электростатически), под влиянием теплового движения располагаются в жидкой фазе диффузно (т.е. размыто), почему и носят название **диффузного слоя**. Всё это образование вместе и является мицеллой. Мицеллы зольей электронейтральны.

Структуру мицеллы можно изобразить схемой (рисунок 6) и записать в виде формулы:

Схема строения мицеллы золя иодида серебра с отрицательно заряженными частицами

Где m -число молекул, входящих в состав агрегата; n -число



потенциалобразующих ионов; $(n-x)$ – число протопозитивных ионов, входящих в адсорбционный слой; x - число протопозитивных ионов, образующих диффузный слой. Числа m , n , и x могут меняться в широких пределах в зависимости от условий получения и хранения золь. Обычно $m \gg n$. Ядро вместе с адсорбционным слоем образует собственно коллоидную частицу или гранулу. В отличие от электронейтральной мицеллы коллоидная частица имеет заряд, в данном случае отрицательный (x^-). Граница между коллоидной частицей и диффузным слоем носит название границы (или поверхности) скольжения. В формуле мицеллы этой границе соответствует фигурная скобка между адсорбционным и диффузным слоями. Граница разрыва обозначает ту геометрическую поверхность, по которой происходит разделение (разрыв) мицеллы на коллоидную частицу и диффузный слой в случае её перемещения относительно дисперсионной среды (например, при участии мицеллы в броуновском движении или при движении под действием электрического поля).

§ 5 Понятие об аэрозолях, суспензиях и эмульсиях. Особенности получения и свойств

Аэрозоли. Аэрозолями называют свободно-дисперсные системы с газообразной дисперсной средой и дисперсной фазой, состоящей из твердых или жидких частиц. Аэрозоли образуются при взрывах, дроблении и распылении веществ, а также в процессах конденсации при охлаждении

пересыщенных паров воды и органических жидкостей. Аэрозоли можно получить и с помощью химических реакций, протекающих в газовой фазе.

По агрегатному состоянию частиц аэрозоли классифицируют на туманы (ж/г) – дисперсная система состоит из капелек жидкости, дымы (т/г) – аэрозоли с твердыми частицами конденсационного происхождения, пыли (т/г) – твердые частицы, образованные путем диспергирования. Возможны системы смешанного типа, когда на твердых частицах конденсируется влага. Так возникает «смог» – туман, образовавшийся на частицах дыма.

Наиболее высокодисперсными аэрозолями являются дымы, размеры твердых частиц которых находятся в пределах $10^{-9} - 10^{-5}$ м; частицы пыли имеют размеры свыше 10^{-5} м, размеры капелек туманов от 10^{-7} до 10^{-5} м.

Особенности аэрозолей заключается в том, что из-за низкой вязкости воздуха седиментация и диффузия частиц аэрозоля протекает очень быстро. Кроме того туманы и дымы очень легко переносятся ветром, что используют для создания дымовых завес, окуливания и опрыскивания сельскохозяйственных культур. Электрические свойства аэрозолей очень сильно отличаются от электрических свойств систем с жидкой средой, что объясняется резким различием плотностей и диэлектрических свойств газов и жидкостей. В газовой среде отсутствуют электролитическая диссоциация и ДЭС. Однако частицы в аэрозолях имеют электрические заряды, которые возникают при случайных столкновениях частиц друг с другом или с какой-нибудь поверхностью. Возможна также адсорбция ионов, образующихся при ионизации газов под действием космических, ультрафиолетовых и радиоактивных излучений. Для аэрозолей характерна крайняя агрегативная неустойчивость. Их длительное существование связано с высокой дисперсностью и малой концентрацией. Это значит, что устойчивость аэрозолей является лишь кинетической, термодинамические факторы устойчивости отсутствуют.

Как и любые дисперсионные системы, аэрозоли образуются двумя методами – конденсационным и диспергационным. К конденсационному методу относятся возникновение тумана при охлаждении насыщенного пара.

При диспергационных методах получения аэрозолей твердые или жидкие тела размельчают обычно механическим путем, а затем твердые частицы или жидкие капельки распределяются в газе. Например, пневматическое распыление жидкостей осуществляется с помощью аэрозольных баллончиков при получении парфюмерно-косметических аэрозолей, аэрозолей инсектицидов, эмалей.

Для аэрозолей характерны специфические процессы, связанные с их кинетическими свойствами: термофорез, фотофорез и термопреципитация. Явление **термофореза** заключается в движении частиц в направлении снижения температуры. Это объясняется тем, что более нагретую сторону частицы молекулы газа бомбардируют с большей скоростью, чем менее нагретую. **Фотофорез** заключается в передвижении частиц при одностороннем их освещении. Термофорез и фотофорез имеют большое

значение в движении атмосферных аэрозолей, например при образовании облаков.

Термопреципитация представляет собой осаждение частиц аэрозоля на холодных поверхностях за счет потери частицами кинетической энергии. Этим объясняется осаждение пыли на стенах и потолке около обогревательных приборов.

Роль аэрозолей в природе, промышленности и быту чрезвычайно велика. Например, влияние облаков и туманов на климат, перенос ветром семян и пыльцы растений, пневматические способы окраски и покрытие поверхностей распыленными металлами, применение распыленного топлива, внесение удобрений.

Аэрозоли нашли широкое применение в медицине и фармации. Стерильные аэрозоли в специальных упаковках типа баллонов применяются для стерилизации операционного поля, ран, ожогов; ингаляционные аэрозоли, содержащие антибиотики и другие лекарственные вещества, применяют для лечения дыхательных путей; аэрозоли локального применения используют вместо перевязочных средств; аэрозоли в виде клея применяют в хирургической практике для склеивания ран, кожи, бронхов, сосудов и т.д.

Суспензии. Суспензии – очень распространенные микрогетерогенные системы с жидкой средой твердой и твердой дисперсной фазой с размерами частиц выше, чем в коллоидных системах, т.е. в диапазоне 10^{-6} – 10^{-4} м. Наиболее грубодисперсные системы называют взвесями. К ним относятся глинистые, цементные и известковые «растворы», масляные краски.

Отличаясь от лиофобных коллоидов в основном только более низкой степенью дисперсности, суспензии, в принципе, могут быть получены как конденсационными, так и диспергационными методами. Однако на практике их получают путем диспергирования нерастворимых твердых веществ в жидкой среде или взмучиванием в этой среде предварительно полученного порошка.

Благодаря низкой степени дисперсности в суспензиях слабо проявляются или отсутствует такое молекулярно-кинетическое свойство, как броуновское движение, а значит и диффузия. Осмотическое давление, весьма слабо выраженное в лиофобных коллоидах, в суспензиях практически не обнаруживается, так как частичная концентрация в них еще меньше, чем в лиофобных коллоидах. Вязкость разбавленных суспензий мало отличается от вязкости дисперсионной среды. Высококонцентрированные суспензии (пасты) имеют свойства структурированных систем и характеризуются высокой вязкостью.

Суспензии не проявляют светорассеяния, и к ним неприменим закон Релея, так как размер частиц в суспензиях исключает возможность дифракции.

Вследствие низкой степени дисперсности суспензии являются кинетически не устойчивыми системами (они легко седиментируются), а для достижения агрегативной устойчивости необходимо выполнение по крайней

мере одного из двух условий: 1) смачиваемость поверхности частиц дисперсной фазы дисперсной средой; 2) наличие стабилизатора. Добавляемый стабилизатор вводят в виде поверхностно-активных веществ, либо в виде высокомолекулярного соединения. Если стабилизатор отсутствует, но частицы суспензии хорошо смачиваются дисперсионной средой, то на их поверхности образуется сольватная оболочка, обладающая упругими свойствами и препятствующая соединению частиц в крупные агрегаты.

Эмульсии. Эмульсии – система, состоящая из двух жидких фаз, одна из которых диспергирована в виде капелек в другой. Жидкость, раздробленная на капельки, называется дисперсной фазой, а жидкость, заполняющая объем между капельками, – дисперсионной средой. Для существования устойчивой эмульсии необходимо, чтобы жидкости, образующие эмульсию, были практически взаимно нерастворимы или обладали достаточно малой растворимостью. Размер частиц дисперсной фазы эмульсий колеблется в пределах от 10^{-7} до 10^{-5} м, и поэтому их можно отнести к микрогетерогенным системам.

Характерной чертой эмульсий является то, что в зависимости от условий возникновения любая из двух жидкостей, образующих дисперсионную систему, может оказаться как дисперсной фазой, так и дисперсионной средой. Наиболее частый случай – эмульсия воды (В) и нерастворимой в ней органической жидкости (например масло, бензол, хлороформ), которую условно называют маслом (М). Возможны два типа таких эмульсий: эмульсии в которых дисперсионной средой является масло, и эмульсии с водой дисперсной фазой. Первый тип эмульсий называют эмульсией масла в воде (сокращенно М/В) или эмульсиями первого рода (прямые). Второй тип – эмульсии воды в масле (В/М) или эмульсии второго рода (обратные).

Эмульсии получают методом механического диспергирования, хотя, в принципе, возможно использование и методов конденсации. Для диспергирования применяют различные мешалки, смесители, гомогенизаторы, коллоидные мельницы. Высокодисперсные эмульсии часто получают способом ультразвукового диспергирования.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы различают эмульсии разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные. К разбавленным эмульсиям относят эмульсии, содержащие не больше 0,1% (об.) дисперсной фазы. Концентрированными считают эмульсии с содержанием дисперсной фазы не более 74% (об.), в которых сохраняется сферическая форма частиц. Эмульсии с содержанием дисперсной фазы больше 74% (об.) называют высококонцентрированными.

Эмульсии являются седиментационно неустойчивыми системами. Если дисперсная фаза и дисперсионная среда отличаются по плотности, то возможна седиментация (или всплытие) капель дисперсной фазы, т.е. нарушение однородности концентрации. Агрегативная неустойчивость эмульсий проявляется в самопроизвольном слиянии капелек в дисперсной

фазе – коалесценция. Этот процесс может привести к разрушению эмульсии и разделению её на два жидких слоя.

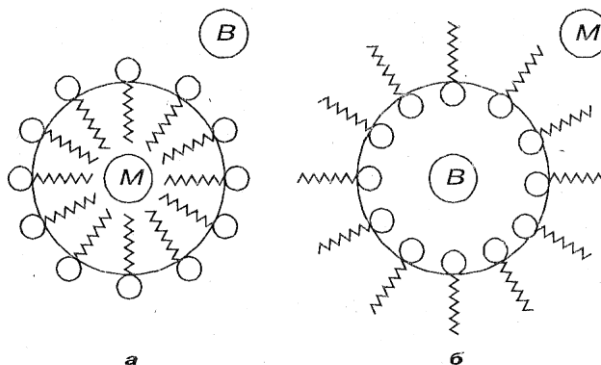
Эмульсии, как и все микрогетерогенные системы, обладают большой поверхностью раздела фаз. Образование поверхности раздела всегда требует работы, и работа эта тем больше, чем выше поверхностное натяжение на этой поверхности. Поэтому легкость образования эмульсии и повышение ее устойчивости обеспечиваются введением веществ, которые адсорбируясь на границе раздела фаз, уменьшают поверхностное натяжение на ней. Такие вещества называются **эмульгаторами**.

Наряду с понижением поверхностного натяжения эмульгаторы могут стабилизировать эмульсию также и тем, что на поверхности раздела образуется компактная пленка из эмульгатора, обладающая известной механической прочностью. Такие пленки защищают частицы эмульсии от коалесценции. В отличие от суспензий этот фактор может быть более важным, чем создание на поверхности капелек электрических зарядов.

Рассмотрим подробнее механизм эмульгирования на примере эмульгатора в эмульсии М/В. Полярные (дифильные) молекулы эмульгатора (рисунок 7) адсорбируются на поверхности капельки масла, растворяясь неполярными углеводородными радикалами в масле, а полярными группами в воде.

Рисунок 7

Обращение эмульсий



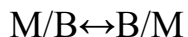
В результате адсорбции эмульгатора поверхностное натяжение капли масла понижается, значит, значение поверхностной энергии уменьшается. В результате система становится устойчивее. Кроме того, образующаяся гидратная клетка прочно свяжет капельки масла с дисперсионной средой (в данном случае с водой), что будет препятствовать коалесценции.

Если в качестве эмульгатора используют молекулы, способные к диссоциации на ионы (например, мыло, представляющее собой смесь жирных кислот), то капелька масла зарядится отрицательно, что приведет к ещё большей стабильности эмульсии.

В качестве эмульгаторов могут быть использованы и твердые вещества, применяемые в виде порошка. В этом случае механизм эмульгирования

связан со смачиваемостью порошка жидкостью, входящей в состав эмульсии, и с образованием вокруг капелек твердых прочных оболочек. Гидрофильные эмульгаторы, такие, как глина, мел, гипс, стабилизируют эмульсии типа М/В, а гидрофобные (порошок сажи) – эмульсии типа В/М.

Специфическим свойством большинства эмульсий является взаимное превращение эмульсий двух типов:



Этот процесс, получивший название **обращение фаз**, приводит к тому, что дисперсная фаза данной эмульсии становится дисперсионной средой вновь образованной системы, а дисперсионная среда данной эмульсии – дисперсной фазой вновь образованной эмульсии. Осуществляется это введением поверхностно-активного вещества, которое стабилизирует обратный тип эмульсии. Например, эмульсию типа М/В, стабилизированную олеатом натрия, переводят в эмульсию В/М введением избытка олеата кальция. Эмульсию бензола в воде, стабилизированную мылом щелочного металла, превращают в эмульсию воды в бензоле прибавлением к ней при встряхивании небольшой массы хлорида кальция. Образующаяся при этом кальциевая соль мыла, хорошо растворимая в бензоле, стабилизирует эмульсию воды в бензоле.

Обращение эмульсии иногда может быть вызвано длительным механическим воздействием. Так, сбивание сливок (эмульсия типа М/В) приводит к получению масла (эмульсия типа В/М с малым содержанием воды в виде дисперсной фазы).

Биологическое значение эмульсий очень велико. Например, молоко и яичный белок представляет собой эмульсии типа М/В. Усвоение жиров в организме осуществляется через их эмульгирование под влиянием желчи. Млечный сок каучуконосных растений (латекс) также представляет собой эмульсию. Эмульсии находят широкое применение в промышленности: битумные эмульсии для асфальтирования, краски, «режущие эмульсии», используемые при обработке металлов.

Значение суспензий, эмульсий и суспензий в фармации заключается в том, что они входят в обязательный ассортимент лекарств, выпускаемых как по заводской технологии, так и по аптечной технологии. К ним относятся альбихоловая и нафталановая, масляные эмульсии, эмульсии для внутреннего применения; суспензии – линименты синтомициновый, стрептоцидовый, новоциллин и др.; взвеси лиофильных набухающих веществ (танальбин) и лиофобных веществ (камфоры, фенилсалицилата, ментола, серы и до.), пенные препараты против воспаления кожных покровов, ожогов и т.п.

§6. Лабораторный практикум ”Определение порогов коагуляции”

Цель работы:

- 1) провести коагуляцию тремя электролитами, содержащими ионы-коагуляторы разной величины заряда;
- 2) вычислить пороги коагуляции для каждого электролита и их соотношения;
- 3) проверить выполнение правила Шульца-Гарди.

Ход работы

Определяют порог коагуляции титрованием золя раствором электролита. В 6 пробирок одинакового диаметра наливают из пробирок по 5 мл приготовленного золя. Пробирки ставят в штатив. Сначала проводят коагуляцию золя электролитом с однозарядным ионом коагулятором. Для этого берут в руки две пробирки с золем и прибавляют каплями из бюреток в одну – электролит, а в другую (контрольную) – воду. Пробирки встряхивают, каждый раз сравнивая титруемый золь с контрольной пробиркой. Отмечают визуальные признаки коагуляции (потемнение или образование хлопьев) и фиксируют по бюретке отвечающий ей объем электролита. Опыт повторяют ещё два раза с оставшимися четырьмя пробирками. Затем аналогично проводят коагуляцию электролитами, содержащими двух- и трехзарядные ионы-коагуляторы.

Экспериментальные данные заносят в таблицу 10.5:

Рисунок 10.5

Результаты опыта

Электролит	Концентрация электролита, моль/л	Объем электролита, мл	Порог коагуляции, моль/л
1.			
2.			
3.			

Пороги коагуляции вычисляют на основе экспериментальных данных по формуле:

Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.

где C_K – порог коагуляции, моль/л; C_0 – концентрация исходного электролита, моль/л; V_K – объем электролита вызвавшего коагуляцию 5 мл золя, мл.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Произведение растворимости некоторых соединений

Электролит	ПР	Электролит	ПР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Fe(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-16}$
Ag ₂ CO ₃	$8,2 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-38}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	MgCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Mg(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-12}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-13}$
Al(OH) ₃	$5 \cdot 10^{-33}$	MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$
AlPO ₄	$5,7 \cdot 10^{-19}$	Mn(OH) ₂	$4,0 \cdot 10^{-14}$
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	Ni(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-6}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
BeCO ₃	$1 \cdot 10^{-3}$	PbCl ₂	$1,56 \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	PbF ₂	$2,7 \cdot 10^{-8}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
CaHPO ₄	$2,7 \cdot 10^{-7}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-3}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-8}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	Sb ₂ S ₃	$1,6 \cdot 10^{-93}$
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CoCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-13}$	SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Co(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-16}$	SrF ₂	$2,5 \cdot 10^{-9}$
α-CoS	$4,0 \cdot 10^{-21}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
β-CoS	$2,0 \cdot 10^{-25}$	ZnCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-14}$
CrPO ₄	$1,0 \cdot 10^{-17}$	Zn(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-17}$
CuCO ₃	$1,6 \cdot 10^{-19}$	α-ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$
Cu(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-19}$	β-ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	Zn ₃ (PO ₄) ₂	$9,1 \cdot 10^{-33}$

Таблица 2. pH некоторых растворов

Раствор	pH	Раствор	pH
Концентрированная Соляная кислота	-1,1	Дождевая вода	6,5
		Чистая вода при 25°C	7,0
1М раствор HCl	0,0	Раствор пищевой соды	8,5
Желудочный сок	1,4	Раствор буры	9,2
Лимонный сок	2,1	Известковая вода	10,5
Апельсиновый сок	2,8	Кровь	7,4
Томатный сок	4,1	1М раствор NaOH	14,0
Молоко	6,9	Насыщенный раствор NaOH	~15,0

Таблица 3. Константы диссоциации некоторых электролитов

Кислота	Формула	К _д	pK
Трихлоруксусная	CCl ₃ COOH	$2 \cdot 10^{-1}$	0,70
Щавелевая	HOOC-COOH		
K ₁		$5,9 \cdot 10^{-3}$	1,23
K ₂		$6,4 \cdot 10^{-5}$	4,19
Сернистая	H ₂ SO ₃		
K ₁		$1,54 \cdot 10^{-2}$	1,81
K ₂		$1,02 \cdot 10^{-7}$	6,37
Ортофосфорная	H ₃ PO ₄		
K ₁		$7,52 \cdot 10^{-3}$	2,12
K ₂		$6,23 \cdot 10^{-8}$	7,21
K ₃		$2,2 \cdot 10^{-13}$	12,67
Азотистая	HNO ₂	$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,34
Фтористоводородная	HF	$3,53 \cdot 10^{-4}$	3,45
Муравьиная	HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
Уксусная	CH ₃ COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,75
Угльная	H ₂ CO ₃		
K ₁		$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,37
K ₂		$5,61 \cdot 10^{-11}$	
Сероводородная	H ₂ S		
K ₁		$9,1 \cdot 10^{-8}$	7,04
K ₂		$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,96
Цианистоводородная	HCN	$4,93 \cdot 10^{-10}$	9,31
Пероксид водорода	H ₂ O ₂	$2,4 \cdot 10^{-12}$	11,62
Вода	H ₂ O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,76

Таблица 4.

Криоскопические и эбулиоскопические константы некоторых растворителей

Формула растворителя	E	K
H ₂ O	0.52	1.86
C ₆ H ₆	2.57	5.10
C ₆ H ₅ NH ₂	3.69	5.87
CCl ₄	5.30	29.80

Таблица 5 Стандартные энтальпии образования, абсолютные энтропии и энергии Гиббса при 25⁰С.

Формула	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	ΔG_{298}° , кДж/моль
O ₂ (г)	0	205,0	0
P ₂ O ₅ (г)	-1492	114,5	-1348,8
H ₂ O _(ж)	-285,8	70,1	-237,3
H ₂ O _(г)	-241,8	188,7	-228,6
CaCO ₃ (г)	-1207	88,7	-1127,7
CaO _(г)	-635,5	39,7	-604,2
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
FeO _(г)	-264,8	60,8	-244,3
C _(г)	0	5,7	0
Fe _(г)	0	27	0
HCl _(г)	-92,3	186,8	-95,2
Cl ₂ (г)	0	222,9	0
NO _(г)	90,3	210,6	86,6
NO ₂ (г)	33,5	240,2	51,5
Fe ₂ O ₃ (г)	-822,2	87,4	-740,3
H ₂ (г)	0	130,5	0
NH ₄ NO ₃ (г)	-365,4	151	-183,8
N ₂ O _(г)	82,0	219,9	104,1
CO _(г)	-110,5	197,5	-137,1
Ca ₃ (PO ₄) ₃ (г)	-4125	236	-4195,3
H ₂ S _(г)	-21,0	205,7	-33,8
SO ₂ (г)	-296,9	248,1	-300,2
Al _(г)	0	28	0
Al ₂ O ₃ (г)	-1676	50,9	-1582
SO ₃ (г)	-395,8	256,7	-371,2
Al ₂ (SO ₄) ₃ (г)	-3441,8	239,2	-3100,87
N ₂ O ₄ (г)	9,6	303,8	98,4
PbS _(г)	-101	91	-128,1
PbO _(г)	-219,3	66,1	-189,1
Hg ₂ Cl ₂ (г)	-266	192	-323,2
HgCl ₂ (г)	-225	146	-268,5
CaC ₂ (г)	-59,83	69,96	-64,85
N ₂ (г)	0	191,5	0
NH ₃ (г)	-46,2	192,6	-16,7
MgO _(г)	-601,8	26,9	-569,6
MgCO ₃ (г)	-1096	66	-1115,7
NiO _(г)	-239,7	38,0	-211,6
CH ₄ (г)	-74,9	186,2	-50,8

$\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$	-89,7	229,5	-32,9
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$	52,3	219,4	68,1
$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$	-238,57	126,78	-166,77
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$	226,8	200,8	209,2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$	-277,6	160,7	-174,8
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{г})$ (глюкоза)	-1273,0	–	-919,5
$\text{C}_6\text{H}_6_{(\text{ж})}$	82,9	269,2	129,7
$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})}$	-484,09	159,83	-389,36
$\text{C}_3\text{H}_8_{(\text{ж})}$	-103,85	269,91	-23,53

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Ардашкова Е.И., Мазо Г.Н., Тамм М.Е. Сборник задач по неорганической химии. Москва «Академия», 2010
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Москва «Высшая школа», 2009.
3. Батаева Е.В., Буданова А.А.. Задачи и упражнения по общей химии. Москва «Академия», 2010.
4. Беляева А.П., Кучук В.И., Евстратова К.И., Купина Н.А. «Физическая и коллоидная химия. Москва «Геотар – Медиа», 2010.
5. Попков В.А., Пузаков С.А. Общая химия. Москва «Геотар – Медиа», 2010.
6. Тюкавкина Н.А. и др. Биоорганическая химия: учебник. - Москва «Геотар – Медиа», 2011.

Дополнительная литература

1. Дробашева Т.И. Общая химия. учебник, Ростов – на- Дону «Феникс», 2004.
2. Попков В. А. Практикум по общей и биоорганической химии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / И.Н. Аверцева, О.В. Нестерова, В.А. Попков, В.В. Решетняк, Ю.В. Сковпень, Под ред. В.А. Попкова / Москва «Академия», 2005.

.