

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С. П. КОРОЛЕВА»  
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

## ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ ЖИВЫХ СИСТЕМ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева» в качестве практикума для обучающихся по основной образовательной программе высшего образования по направлению подготовки 06.03.01 Биология

С А М А Р А  
Издательство Самарского университета  
2026

УДК 544(075)  
ББК Г5я7+Г6я7  
К205

Рецензенты: канд. хим. наук, доц. М. О. Карасев,  
канд. фармацевт. наук, доц. З. Е. Машенко

***Капралова, Татьяна Сергеевна***

**К205    Физическая и коллоидная химия живых систем:** практикум /  
*Т. С. Капралова, Е. Е. Финкельштейн, Р. В. Шафигулин,*  
*А. В. Буланова.* – Самара: Издательство Самарского университета,  
2026. – 84 с.

**ISBN 978-5-7883-2289-6**

Практикум содержит методические рекомендации к лабораторным работам по основным разделам дисциплины «Физическая и коллоидная химия живых систем» (химическая термодинамика, кинетика и катализ, электрохимия, коллоидная химия), выполняемым на кафедре физической химии и хроматографии Самарского университета. Каждой работе предшествуют краткие теоретические сведения, позволяющие уяснить основные закономерности, лежащие в основе исследуемого явления. Подробно изложен порядок выполнения работ и обработки результатов эксперимента.

Предназначен для обучающихся по направлению 06.03.01 Биология.

Подготовлен на кафедре физической химии и хроматографии.

УДК 544(075)  
ББК Г5я7+Г6я7

ISBN 978-5-7883-2289-6

© Самарский университет, 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....                                                                                   | 5  |
| <b>ГЛАВА 1. ТЕРМОДИНАМИКА</b> .....                                                                     | 6  |
| 1.1. КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ<br>ТЕРМОДИНАМИКИ .....                                     | 6  |
| 1.2. РАБОТА №1. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ<br>ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ ВЕЩЕСТВА.....                      | 9  |
| 1.3. РАБОТА №2. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ<br>ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ .....            | 14 |
| 1.4. РАБОТА №3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ<br>НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНЫМ<br>ОСНОВАНИЕМ .....         | 20 |
| 1.5. РАБОТА №4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМОТИЧЕСКОГО<br>ДАВЛЕНИЯ РАСТВОРА КОНГО КРАСНОГО .....                     | 21 |
| 1.6. РАБОТА №5. ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ГОМОГЕННОЙ<br>РЕАКЦИИ В РАСТВОРЕ .....                              | 26 |
| <b>ГЛАВА 2. ЭЛЕКТРОХИМИЯ</b> .....                                                                      | 33 |
| 2.1. КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ<br>ЭЛЕКТРОХИМИИ .....                                      | 33 |
| 2.2. РАБОТА №6. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ<br>ОПРЕДЕЛЕНИЕ PH РАСТВОРА .....                                    | 39 |
| 2.3. РАБОТА №7. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ КИСЛОТНО-<br>ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ .....                              | 42 |
| 2.4. РАБОТА №8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ<br>ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ И КОНСТАНТЫ<br>ГИДРОЛИЗА СОЛИ ..... | 45 |

|                                                                                                                          |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ГЛАВА 3. КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ .....</b>                                                                                 | <b>49</b> |
| 3.1. КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ<br>КИНЕТИКИ И КАТАЛИЗА .....                                                | 49        |
| 3.2. РАБОТА №9. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ<br>КОМПЛЕКСНОГО ИОНА ТРИОКСАЛАТА МАРГАНЦА<br>ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ .....  | 53        |
| 3.3. РАБОТА №10. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ<br>ФЕРМЕНТАТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ<br>КИСЛОРОДОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ .... | 56        |
| <b>ГЛАВА 4. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ.....</b>                                                                                    | <b>61</b> |
| 4.1. КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ<br>КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ .....                                                   | 61        |
| 4.2. РАБОТА №11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА<br>КОАГУЛЯЦИИ.....                                                                   | 63        |
| 4.3. РАБОТА №12. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАВ<br>НА ПОВЕРХНОСТИ РАСТВОР-ВОЗДУХ .....                                       | 67        |
| 4.4. РАБОТА №13. ЭМУЛЬСИИ И ИХ СВОЙСТВА .....                                                                            | 73        |
| <b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>                                                                             | <b>81</b> |

## ВВЕДЕНИЕ

Способность поглощать, трансформировать энергию в различных формах и использовать ее в процессах метаболизма для обеспечения роста, развития, размножения составляет одно из важнейших свойств живых объектов. Общие закономерности процессов энергообмена, сопровождающих биохимические превращения, поведение белков, агрегирование, мембранные процессы, стабилизацию эмульсий и наноконструкций изучают с помощью методов физической и коллоидной химий. Понимание физико-химических основ позволяет объяснить процессы, идущие в биологических системах.

Данный практикум охватывает фундаментальные разделы физической химии (термодинамика, кинетика, катализ, электрохимия) и коллоидной химии с учетом специфики биологических систем. Практикум содержит краткую теорию по ключевым темам и 13 лабораторных работ, ориентированных на формирование практических навыков анализа, измерений и интерпретации данных, актуальных для современной биологии и биотехнологии.

Каждая лабораторная работа содержит пояснительный теоретический материал для изучаемой темы и порядок выполнения работы. В теоретическом обосновании работы достаточно полно рассматриваются основные понятия, закономерности изучаемых физико-химических процессов и расчетные уравнения.

## ГЛАВА 1. ТЕРМОДИНАМИКА

### 1.1. КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения энергии, один из всеобщих законов природы (наряду с законами сохранения импульса, заряда и симметрии):

*Энергия неуничтожаема и несотворяема; она может только переходить из одной формы в другую в эквивалентных соотношениях.*

Первое начало термодинамики представляет собой постулат – оно не может быть доказано логическим путем или выведено из каких-либо более общих положений. Истинность этого постулата подтверждается тем, что ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом. Приведем еще некоторые формулировки первого начала термодинамики:

*Полная энергия изолированной системы постоянна;*

*Невозможен вечный двигатель первого рода (двигатель, совершающий работу без затраты энергии).*

Первое начало термодинамики устанавливает соотношение между теплотой  $Q$ , работой  $A$  и изменением внутренней энергии системы  $\Delta U$ :

*Изменение внутренней энергии системы равно количеству сообщенной системе теплоты минус количество работы, совершенной системой против внешних сил.*

$$\Delta U = Q - A \quad (1)$$

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (2)$$

Уравнение (1) является математической записью 1-го начала термодинамики, уравнение (2) – для бесконечно малого изменения состояния системы.

Внутренняя энергия является функцией состояния; это означает, что изменение внутренней энергии  $\Delta U$  не зависит от пути перехода системы из состояния 1 в состояние 2 и равно разности величин внутренней энергии  $U_2$  и  $U_1$  в этих состояниях:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (3)$$

Следует отметить, что определить абсолютное значение внутренней энергии системы невозможно; термодинамику интересует лишь изменение внутренней энергии в ходе какого-либо процесса.

Рассмотрим приложение первого начала термодинамики для определения работы, совершаемой системой при различных термодинамических процессах (мы будем рассматривать простейший случай – работу расширения идеального газа).

### **Изохорный процесс ( $V = \text{const}$ ; $\Delta V = 0$ ).**

Поскольку работа расширения равна произведению давления и изменения объема, для изохорного процесса с учетом уравнения (1) получаем преобразованное выражение первого закона термодинамики (5):

$$A = P\Delta V = 0 \quad (4)$$

$$\Delta U = Q_V \quad (5)$$

### **Изотермический процесс ( $T = \text{const}$ ).**

Из уравнения состояния одного моля идеального газа получаем:

$$P = \frac{RT}{V} \quad (6)$$

Отсюда:

$$\delta A = PdV = RT \frac{dV}{V} \quad (7)$$

Проинтегрировав выражение (7) от  $V_1$  до  $V_2$ , получим

$$A = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (8)$$

**Изобарный процесс ( $P = \text{const}$ ).**

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P\Delta V = R(T_2 - T_1) \quad (9)$$

Подставляя полученные выражения для работы различных процессов в уравнение (1), для тепловых эффектов этих процессов получим:

$$Q_V = \Delta U \quad (10)$$

$$Q_T = A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (11)$$

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V \quad (12)$$

В уравнении (12) сгруппируем переменные с одинаковыми индексами. Получаем:

$$Q_P = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad (13)$$

Введем новую функцию состояния системы – энтальпию  $H$ , тождественно равную сумме внутренней энергии и произведения давления на объем:

$$H = U + PV$$

Тогда выражение (13) преобразуется к следующему виду:

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (14)$$

Таким образом, тепловой эффект изобарного процесса равен изменению энтальпии системы.

## **1.2. РАБОТА №1. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ ВЕЩЕСТВА**

### **Теоретическое введение.**

Изменение энтальпии при переходе вещества из твердого или газообразного состояния в раствор называется теплотой растворения, при переходе из жидкого состояния в раствор – теплотой смешения. Изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в определенном объеме растворителя, называется интегральной теплотой растворения. Величина интегральной теплоты растворения зависит от концентрации получаемого раствора. Первой интегральной теплотой растворения называют растворение 1 моль вещества в бесконечно большом объеме растворителя с образовани-

ем бесконечно разбавленного раствора. Теплота, отнесенная к 1 грамму растворенного вещества, называется удельной теплотой растворения. Процесс растворения может быть экзо- или эндотермическим в зависимости от природы вещества и растворителя.

### **Цель работы.**

Определить удельную и интегральную теплоту растворения неизвестного вещества в воде. Рассчитать относительную погрешность определения, используя справочные данные.

### **Выполнение работы.**

Для определения теплоты растворения используется прибор – калориметр (рис.1), состоящий из сосуда Дьюара, пробирки, закрытой широкой пробкой с отверстиями для термометра, мешалки и специальной воронки для введения в пробирку исследуемого вещества. Для проведения эксперимента можно использовать как обычный термометр, так и термометр Бекмана.

Первый этап выполнения эксперимента состоит в определении теплоемкости калориметрической системы, называемой постоянной калориметра  $K$ . Для этого проводят растворение эталонного вещества, тепловой эффект растворения которого точно известен. В качестве эталона в работе применяется химически чистый хлорид калия.

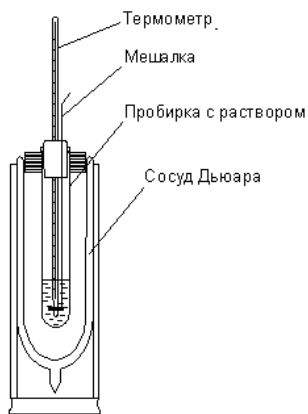


Рис. 1. Схема калориметра.

На аналитических весах отвешивают приблизительно 2.5 г растертого в ступке хлорида калия. В реакционную пробирку наливают с помощью бюретки 100 мл дистиллированной воды (зависимостью плотности воды от температуры можно пренебречь). Вставив в пробирку пробку с мешалкой и термометром, помещают ее в сосуд Дьюара и выжидают около 10 мин для уравнивания температуры всех частей калориметра.

Включив секундомер и равномерно помешивая содержимое калориметра мешалкой, в течение четырех минут каждые 30 секунд фиксируют температуру воды (температура может оставаться постоянной либо равномерно изменяться в зависимости от соотношения температур калориметра и окружающей среды).

После этого, не выключая секундомер, быстро вносят в реакционную пробирку навеску хлорида калия и интенсивно перемешивают содержимое для полного растворения соли. Через 2 минуты после внесения  $KCl$  (с момента времени  $\tau = 6$  мин) вновь начинают производить снятие показаний термометра каждые 30 секунд еще в течение 4 минут. Для расчета изменения температуры в процессе растворения  $KCl$  строят на миллиметровой бумаге график зависимости температуры от времени (рис. 2).

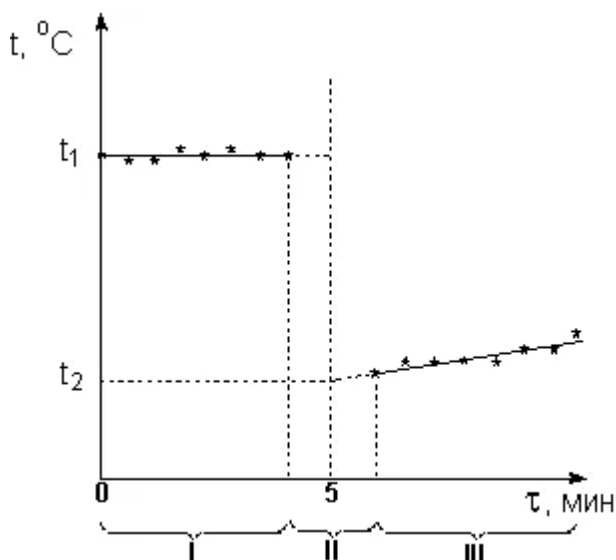


Рис. 2. Графическое определение изменения температуры в калориметрическом процессе (I – начальный период, II – главный период, III – конечный период).

График делят на три части: I – начальный период, II – главный период, III – конечный период. Проведя прямые линии через экспериментальные точки, экстраполируют их на середину главного периода (5 мин).

Расстояние между точками пересечения  $\Delta t = t_1 - t_2$  будет равно изменению температуры в процессе растворения  $KCl$ . Найденные величины подставляют в формулу (15):

$$K = \frac{\Delta_{\text{раст}} H \cdot g}{\Delta t}, \quad (15)$$

где  $g$  – масса навески  $KCl$ , г;  $\Delta t$  – изменение температуры,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $\Delta_{\text{раст}} H$  – удельная теплота растворения, которую находят из зави-

симости удельной теплоты растворения  $KCl$  от температуры в интервале  $10 - 30^{\circ}C$

$$\Delta_{\text{раст}}H = (334,30 - 3,87) \cdot t \quad (16)$$

где  $t$  – средняя температура опыта  $t_{cp} = 0,5(t_1 + t_2)$ ,  $^{\circ}C$ .

Для определения удельной теплоты растворения неизвестного вещества проводят опыт, аналогичный описанному выше, при этом вместо  $KCl$  берется навеска неизвестно вещества массой  $g \approx 2,5$  г. По формуле (17) вычисляют удельную теплоту растворения при  $t_{cp}$ :

$$\Delta_{\text{раст}}H = \frac{K \cdot \Delta t}{g}, \text{ Дж/г} \quad (17)$$

Проведя эксперименты для нескольких навесок вещества меньших 2,5 г, и рассчитав концентрацию получаемых растворов, можно найти первую интегральную удельную теплоту путем экстраполяции на нуль прямой на графике в координатах теплота – концентрация. При этом считают теплоемкость получаемых растворов для разных концентраций растворов величиной постоянной. Умножив получаемые величины удельных теплот на молекулярную массу, рассчитывают молярную теплоту растворения.

Относительную погрешность измерений рассчитывают по формуле

$$\delta(\Delta_{\text{раст}}H) = \frac{\Delta H_{\text{эксп}} - \Delta H_{\text{теор}}}{\Delta H_{\text{теор}}} \cdot 100, \% \quad (18)$$

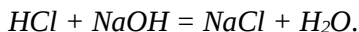
Делают вывод по работе.

### 1.3. РАБОТА №2. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

#### Теоретическое введение.

Теплотой нейтрализации называют количество теплоты, которое выделяется при взаимодействии 1 моль-эквивалента сильной кислоты с 1 моль-эквивалентом сильного основания.

Рассмотрим реакцию нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, например, нейтрализацию соляной кислоты гидроксидом натрия:



Оба реагента в водном растворе полностью диссоциированы, поэтому уравнение реакции нейтрализации в ионной форме будет иметь вид:



Таким образом, в случае нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, независимо от природы аниона кислоты и катиона основания, протекает один и тот же процесс образования молекулы воды из водородных и гидроксильных ионов. Установлено, что реакция нейтрализации 1 моль сильной одноосновной кислоты сильным основанием в достаточно разбавленных водных растворах сопровождается одинаковым экзотермическим тепловым эффектом, который при 298 К равен -57.1 кДж/моль.

При выполнении работ пользуются калориметром, схема которого описана в работе 1.

### Цель работы.

Определить теплоту нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

### Выполнение работы.

Проводят калибровку термометров. Получив у лаборанта два термометра (для измерения температуры кислоты и щелочи), их показания сравнивают. Делают это следующим образом: оба термометра плотно связывают резинкой так, чтобы резервуары с ртутью были на одном уровне и помещают их в стакан с холодной водопроводной водой и через 1 минуту записывают показания обоих термометров. Стакан с водой помещают на холодную плитку, плитку включают в сеть на непродолжительное время (3–5 минут). В процессе осторожного и медленного (не более чем на  $0.5^{\circ}\text{C}$  в минуту) нагревания воды записывают показания термометров. Всего делают 5–6 измерений. Конечная температура воды должна быть выше комнатной не более чем на  $5\text{--}10^{\circ}\text{C}$ . Результаты измерений записывают в таблицу 1.

Таблица 1. Результаты одновременного измерения температуры двумя термометрами

| № | $t_{\text{щ}}, ^{\circ}\text{C}$ | $t_{\text{к}}, ^{\circ}\text{C}$ | № | $t_{\text{щ}}, ^{\circ}\text{C}$ | $t_{\text{к}}, ^{\circ}\text{C}$ |
|---|----------------------------------|----------------------------------|---|----------------------------------|----------------------------------|
| 1 |                                  |                                  | 4 |                                  |                                  |
| 2 |                                  |                                  | 5 |                                  |                                  |
| 3 |                                  |                                  | 6 |                                  |                                  |

На технических весах взвешивают внутренний стакан калориметра и мешалку, их массы записывают в лабораторный журнал.

Проводят калориметрический опыт. Теплоту нейтрализации определяют в калориметре, во внутренний цилиндр которого

наливают  $V_K = 50 \text{ см}^3$  раствора сильной кислоты ( $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$  с концентрацией  $C_M = 0,2$  моль/л). Калориметр закрывают, вставляют в отверстие крышки мешалку, воронку и термометр. До окончания эксперимента калориметр не открывают! В коническую колбу наливают  $V_{щ} = 50 \text{ см}^3$  раствора щелочи ( $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$  с  $C_M = 0,2$  моль/л) и погружают термометр. Сосуды с кислотой и щелочью должны находиться в одном и том же месте, вдали от нагревательных приборов.

В течение опыта каждую минуту наблюдают за температурой, которая может изменяться в результате обмена сокружающей средой. Когда установится равномерный ход температуры, т.е. когда изменение температуры каждую минуту будет одинаковым, начинают ее записывать. Производят 10 измерений температур. На 11-ой минуте в калориметр через воронку вливают раствор щелочи. Смесь тщательно перемешивают. На 11-ой минуте измерение температуры не производят. Начиная с 12-ой минуты, измеряют температуру смеси тем же термометром, что и температуру раствора кислоты. Результаты измерений записывают в таблицу 2.

После завершения калориметрического опыта по объему вытесненной в мерном цилиндре воды определяют объем погруженной части термометра (стеклянного резервуара с ртутью), с помощью которого измерялась температура жидкости в калориметре.

На основании данных таблицы 1 строят график зависимости показаний одного термометра от показаний другого (рис. 3).

Пересчет показаний термометров можно сделать по графику или аналитически, если найти уравнение калибровочной прямой методом наименьших квадратов.

Таблица 2. Результаты измерения температуры растворов и их смеси в калориметре

| Время от начала опыта<br>$\tau$ , мин | Температура раствора кислоты<br>$t_K$ , °C | Температура раствора щелочи<br>$t_{щ}$ , °C | Время от начала опыта<br>$\tau$ , мин | Температура смеси (по «кислотному» термометру)<br>$t_K$ , °C |
|---------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 1                                     |                                            |                                             | 12                                    |                                                              |
| 2                                     |                                            |                                             | 13                                    |                                                              |
| ...                                   | ...                                        | ...                                         | ...                                   | ...                                                          |
| 10                                    |                                            |                                             | 20                                    |                                                              |

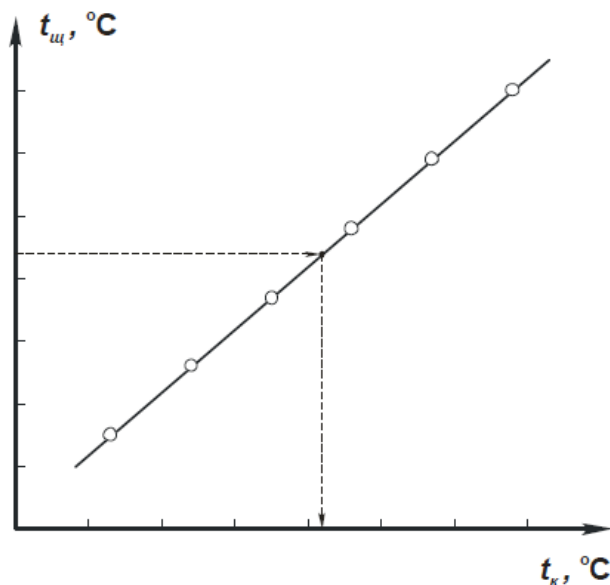


Рис. 3. Сопоставление шкал двух термометров (пунктирными линиями показано, как перевести показания одного термометра в показания другого).

На основании данных калориметрического опыта (таблица 2) строят график зависимости температуры реагентов до смешения и температуры смеси в калориметре от времени на миллиметровой бумаге (см. рис. 4), откладывая на оси абсцисс время (мин), а на оси ординат температуру опыта  $t$  ( $^{\circ}\text{C}$ ). При этом соблюдают следующий масштаб: 1 мин = 0,5 см,  $1^{\circ} = 5$  см.

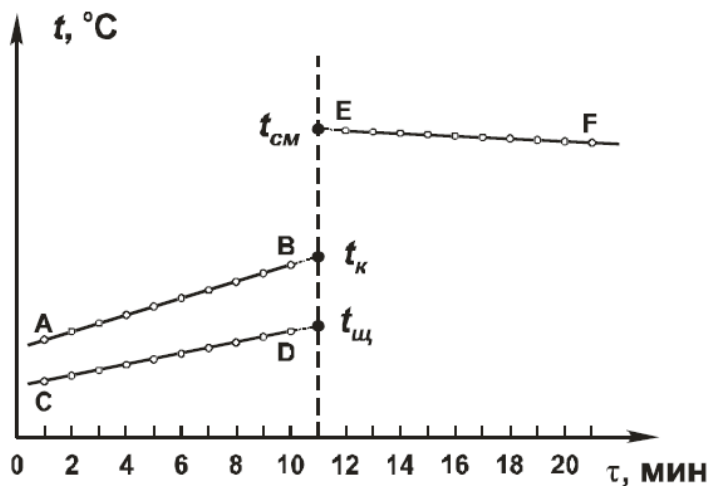


Рис. 4. Зависимость температуры реагентов и смеси в калориметре от времени.

Температуру обоих растворов и температуру смеси в момент смешения (11-ая минута от начала опыта) определяют экстраполяцией температурных зависимостей на графике (отрезки AB, CD и EF продолжают до пересечения с вертикальной линией, соответствующей моменту смешения на 11-ой минуте).

Температуру раствора щелочи  $t_{щ}$ , экстраполированную на 11-ю минуту, пересчитывают по калибровочному графику (рис. 3), чтобы все измерения температуры были представлены в шкале одного («кислотного») термометра. Экстраполированные значения

температуры раствора кислоты, смеси и температуры щелочи, пересчитанной по графику, записывают в лабораторный журнал.

Рассчитывают поглощенное калориметром количество теплоты (Дж) по формуле:

$$Q = (g_1 c_1 + K) \cdot (t_{\text{см}} - t_{\text{к}}) + g_2 c_2 \cdot (t_{\text{см}} - t'_{\text{щ}}) \quad (19)$$

где  $K$  (постоянная калориметра рассчитывается по формуле:

$$K = g_3 c_3 + g_4 c_4 + V c_5 \quad (20)$$

$g_1$  – масса раствора кислоты,  $g_2$  – масса раствора щелочи,  $g_3$  – масса внутреннего стакана калориметра,  $g_4$  – масса мешалки,  $V$  – объем погруженной части термометра,  $c_1=c_2= 4,10$  Дж/г·К – теплоемкости растворов кислоты и щелочи,  $c_3=c_4= 0,84$  Дж/г·К – теплоемкости материала внутреннего (стеклянного) стакана калориметра и материала мешалки,  $c_5=1,92$  Дж/см<sup>3</sup>·К – теплоемкость ртутной части термометра.

Теплоту нейтрализации в Дж/моль-экв определяют, пренебрегая в случае разбавленных растворов тепловыми эффектами смешения, по формуле:

$$\Delta H_{\text{н}} = \frac{-Q \cdot 1000}{V_{\text{к}} \cdot C_{\text{к}}} \quad (21)$$

где  $Q$  – количество теплоты, поглощенное калориметром (Дж),  $V_{\text{к}}$  – объем кислоты (см<sup>3</sup>),  $C_{\text{к}}$  – концентрация раствора кислоты (моль-экв/л).

Поскольку количество теплоты, поглощенное калориметром, представляет собой количество теплоты, выделившееся в результате реакции (без учета тепловых потерь), то (без учета тепловых потерь), то  $Q > 0$ , а  $\Delta H_{\text{н}} < 0$ .

Делают выводы по работе.

#### 1.4. РАБОТА №3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ

##### Теоретическое введение.

Тепловой эффект реакции нейтрализации слабой кислоты сильным основанием  $\Delta H_{\text{н.сл}}$  не равен тепловому эффекту реакции нейтрализации сильной кислоты  $\Delta H_{\text{н}}$  и зависит от природы электролита. По закону Гесса (см. рис. 5):

$$\Delta H_{\text{н.сл}} = \Delta H_{\text{н}} + \Delta H_{\text{дис}} \quad (22)$$

Определив опытным путем  $\Delta H_{\text{н.сл}}$  и зная теплоту нейтрализации сильной кислоты сильным основанием  $\Delta H_{\text{н}}$  (работа 2), определяют теплоту диссоциации слабого электролита:

$$\Delta H_{\text{дис}} = \Delta H_{\text{н.сл}} - \Delta H_{\text{н}} \quad (23)$$

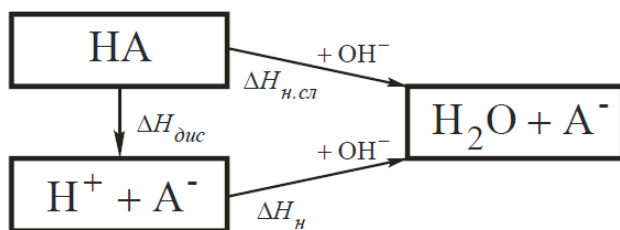


Рис. 5. Применение закона Гесса к расчету теплоты нейтрализации слабой кислоты.

##### Цель работы.

Определить теплоту нейтрализации слабой кислоты сильным основанием и теплоту диссоциации слабого электролита.

### **Выполнение работы.**

В данной работе предлагается определить теплоту нейтрализации уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с концентрацией  $C_M = 0,2$  моль/л раствором гидроксида натрия или калия ( $C_M = 0,2$  моль/л). Работа выполняется также, как и работа 2.

Обработка экспериментальных данных калориметрического опыта аналогична описанной в работе 2 (формулы 19-21). Теплоту диссоциации уксусной кислоты рассчитывают по уравнению (23).

Делают выводы по работе.

## **1.5. РАБОТА №4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ РАСТВОРА КОНГО КРАСНОГО**

### **Теоретическое введение.**

Свойства разбавленных растворов, зависящие от количества нелетучего растворенного вещества и не зависящие от его химической природы, называются *коллигативными свойствами*. К ним относятся: понижение давления пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения и понижения температуры замерзания раствора (эбулиоскопия и криоскопия, соответственно), а также осмотическое давление.

Рассмотрим явление осмоса, имеющее большое биологическое значение для «живых» мембран и их избирательной проницаемости. Впервые явление осмоса наблюдал в 1748 г. французский ученый А. Нолле: при погружении в воду стеклянной трубки с раствором сахара и закрытой с одного конца полупроницаемой мембраной, в ней происходит увеличение объема. Таким образом, было обнаружено, что мембрана проницаема для молекул воды и непроницаема для молекул сахара. Исследование этого явления было начато спустя столетие. Немецкий химик и ботаник В. Пфедфер создал прибор, который стал называться осмометром Пфедфера. Голландский ученый Якоб

Хендрик Вант-Гофф экспериментально установил зависимость осмотического давления ( $\pi$ ) от температуры, и что осмотическое давление может быть рассчитано по уравнению

$$\pi = cRT, \quad (24)$$

где  $c$  – молярность раствора при температуре  $T$ ,  $R$  – газовая постоянная.

Это уравнение напоминает закон идеальных газов: осмотическое давление равно давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа занимало тот же объем, что и раствор при той же температуре. Уравнение (24) можно применять для коллоидных растворов с незаряженными частицами, например, раствора белка в изoeлектрическом состоянии. Если же коллоидные частицы заряжены, то коллоидную систему можно рассматривать как раствор электролита, введя в уравнение поправочный, так называемый изотонический коэффициент  $i$ :

$$\pi = icRT, \quad (25)$$

коэффициент  $i$  связан со степенью диссоциации  $\alpha$ :  $i = 1 + \alpha(v - 1)$ , где  $v$  – количество ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы.

Осмоз определяет распределение растворенных веществ и воды в тканях, создавая водно-солевое равновесие. В состав биологической мембраны входят липиды и белки, при этом липиды расположены между белками по типу сэндвича сложного строения. Осмотическая работа совершается в живых системах, например, в почках.

Почки концентрируют растворенные в воде вещества, реабсорбируя при этом воду. Особенностью человеческого организма

является постоянство осмотического давления (изоосмия) во многих физиологических системах, и прежде всего в системе кровообращения (примерно 780 кПа или 7,8 атм). Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются изотоническими, соответственно с меньшим или большим давлением гипотоническим и гипертоническим соответственно.

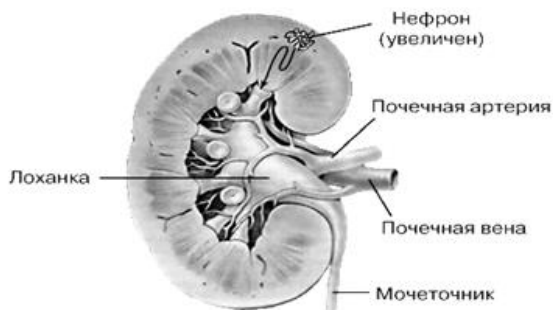


Рис. 6. Строение почки.

Повышенное осмотическое давление определяет так называемый тургор клетки, оно может достигать 400 атм ( $4 \times 10^4$  кПа). Если поместить растительную клетку в гипертонический раствор, то наблюдается уменьшение ее объема и сморщивание протоплазмы (*плазмолиз*). В гипотоническом растворе начинается осмотическое всасывание воды в клетку (*эндосмос*), объем клетки увеличивается. Если поместить эритроциты в дистиллированную воду, то в результате наличия тургора они лопаются, выделяя гемоглобин во внешний раствор (*гемолиз*).

Явление осмоса, известное под названием *диализа*, используют в практике для очистки белков и ферментов от низкомолекулярных примесей. При этом дистиллированную воду заменяют

раствором буфера для предотвращения выпадения осадка и конформационных изменений молекулы.

### **Цель работы.**

С помощью прибора осмометра определить осмотическое давление раствора красителя конго красного и его молярную массу.

### **Выполнение работы.**

Схема наиболее простого осмометра представлена на рис. 7.

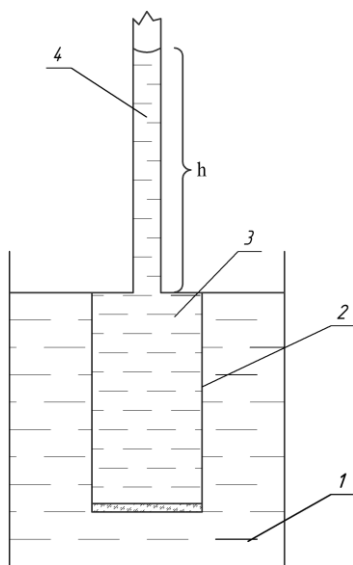


Рис. 7. Схема осмометра: 1 – вода, 2 – сосуд с полупроницаемой мембраной, 3 – раствор, 4 – стеклянная трубка.

В термостатируемый сосуд 1 с водой опущена осмометрическая трубка 4 с исследуемым раствором определенной концентрации. Вода, проникая через мембрану в трубке 4, поднимает раствор

на высоту  $h$ , создавая гидростатическое давление, равное осмотическому давлению и позволяет установиться равновесию в системе.

Осмометрическую трубку 4 заполняют исследуемым раствором и помещают в стакан 1 с дистиллированной водой так, чтобы уровни жидкостей были одинаковыми (нулевое давление). Готовят 100 мл 0,1 %-го раствора конго красного. Рассчитанную навеску красителя растворяют при нагревании в небольшом количестве воды. Охлажденный раствор вливают в мерную колбу на 250 мл и доводят водой до метки. Осмометр помещают в термостат и оставляют до установления равновесия, когда высота  $h$  жидкости в трубке 4 перестанет изменяться. Рассчитывают осмотическое давление, равное по абсолютной величине гидростатическому. Расчет ведется по уравнению  $\pi = h\rho$ , где  $\rho$  – плотность исследуемого раствора (г/см<sup>3</sup>), затем находят молярную массу красителя (г/моль) по уравнению

$$M = \frac{mRT}{V\pi}, \quad (26)$$

где  $m$  – навеска растворенного вещества (г) в объеме  $V$  (л) раствора. Газовая постоянная  $R$  должна соответствовать размерности величины  $\pi$ :

для [кПа]  $R = 8314 \text{ кПа} \times \text{см}^3 (\text{К} \times \text{моль})^{-1}$ ,

для [атм]  $R = 82,057 \text{ см}^3 \times \text{атм} (\text{К} \times \text{моль})^{-1}$ .

Перевод массовой процентной концентрации (%) в молярную концентрацию ( $C_m$ ) производят с использованием уравнения (26) по уравнению

$$C_m = \frac{\omega\% \cdot \rho \cdot 10}{M}, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \quad (27)$$

Вычисляют осмотическое давление и определяют молекулярную массу красителя по уравнению (24). Затем находят степень ассоциации красителя, равную отношению найденной молекулярной массы к теоретической. Теоретическая молекулярная масса конго красного равна 696 г/моль.

Делают вывод по работе.

## 1.6. РАБОТА №5. ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ В РАСТВОРЕ

### Теоретическое введение.

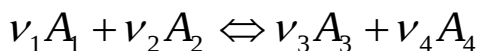
С точки зрения термодинамики живые клетки представляют собой открытые системы, которые обмениваются с внешней средой энергией и веществом.

Многие химические и биохимические реакции протекают самопроизвольно до установления химического равновесия между реагирующими веществами. Условия равновесия определяются молекулярно-статистическим и термодинамическим методами.

Молекулярно-статистическое равновесие предполагает равенство скоростей прямой и обратной реакций для двусторонних реакций.

Термодинамическое равновесие характеризуется минимумом свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) или Гельмгольца ( $\Delta F$ ) для реакций, протекающих в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, соответственно.

Запишем уравнение химической реакции в виде



Равновесие достигается при равенстве химических потенциалов  $\mu_i$  исходных веществ и продуктов реакции, из чего вытекает уравнение для константы равновесия как функции их концентраций:

$$K_C = \frac{C_3^{\nu_3} \cdot C_4^{\nu_4}}{C_1^{\nu_1} \cdot C_2^{\nu_2}}, \quad (28)$$

где  $C_i$  – молярные концентрации участников реакции.

Аналогично записывается константа  $K_x$ , если концентрации выражаются молярными долями  $x_i$ . Для газовых реакций удобно пользоваться константой  $K_p$ , в этом случае термодинамическая константа равновесия рассчитывается из отношения произведений парциальных давлений  $P_i$  продуктов реакции и исходных веществ. Для неидеальных систем следует концентрации реагирующих веществ заменить активностями, в этом случае рассчитывается термодинамическая константа  $K_a$ .

При изменении внешних условий, и соответственно параметров системы, происходит смещение химического равновесия по правилу Ле-Шателье: *если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое-либо внешнее воздействие, то равновесие смещается в направлении, препятствующем этому воздействию.* Изменение температуры смещает равновесие для эндо- и экзотермических реакций в противоположных направлениях в соответствии с уравнениями изобары ( $P = const$ ) (уравнение 29) и изохоры ( $V = const$ ) (уравнение 30) Вант-Гоффа:

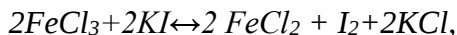
$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H}{RT^2}, \quad (29)$$

$$\left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_r U}{RT^2} \quad (30)$$

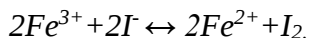
По уравнениям (29) и (30) вычисляют тепловой эффект реакции.

### **Цель работы.**

Определить константу равновесия и тепловой эффект обратной окислительно-восстановительной реакции, протекающей между хлорным железом и иодидом калия в водном растворе:



ионная форма уравнения этой реакции имеет вид:



### **Выполнение работы.**

В четыре пронумерованные колбы с притертыми пробками емкостью 100 мл помещают различные объемы 0,03М растворов хлорного железа и иодида калия. В таблице 3 представлены объемы растворов этих солей, помещенных отдельно в разные колбы.

Таблица 3. Соотношение объемов исходных веществ

| № колбы                        | 1  | 2  | 3  | 4  |
|--------------------------------|----|----|----|----|
| Объем $V^\circ FeCl_3$ ,<br>мл | 50 | -  | 55 | -  |
| Объем $V^\circ KI$ ,<br>мл     | -  | 50 | -  | 45 |

Затем колбы устанавливают на 30 мин. в водяной термостат при температуре  $25 \pm 0,2$  °С. Готовят для титрования восемь конических колб емкостью 100 мл. В каждую колбу наливают 35 – 50 мл дистиллированной воды и ставят их для охлаждения на лед. Сливают вместе содержимое колб 1 и 2 (смесь №1), а через 10 мин после этого содержимое колб 3 и 4 (смесь № 2). Момент сливания растворов принимают за начало реакции (отметить по часам). Колбы должны быть плотно закрыты пробками и установлены в термостат.

Через 25 мин от момента смешения из каждой колбы, не вынимая ее из термостата, отбирают пипеткой 15 мл раствора и сливают в охлажденную колбу для титрования. За время отбора пробы принимают момент сливания раствора из пипетки в колбу для титрования. Время отбора пробы отмечают с точностью до 1 минуты. Сразу после сливания образовавшийся в результате реакции йод оттитровывают 0,015 М раствором тиосульфата натрия. Раствор тиосульфата прибавляют до образования бледно-желтой окраски раствора. Затем добавляют несколько капель раствора крахмала и титруют раствором тиосульфата натрия до исчезновения синего

окрашивания раствора. Светло-синяя окраска раствора, появляющаяся через некоторое время после титрования, не учитывается.

Через 20 мин после отбора пробы из каждой смеси берут 15 мл раствора и титруют раствором тиосульфата натрия. Титрование повторяют до тех пор, пока в двух последовательно взятых пробах из одной и той же колбы не будет расходоваться одинаковый объем тиосульфата. Это указывает на достижение равновесия в реакции.

Результаты титрования заносят в таблицу 4.

Для расчета равновесных концентраций и констант равновесия берут значения объемов тиосульфата натрия, пошедших на последнее титрование ( $V_p$ ).

Таблица 4. Результаты титрования взятых проб реакционных смесей №1 и № 2

| № пробы  | Время отбора пробы | $V(Na_2S_2O_3)$ , мл | № пробы   | Время отбора пробы | $V(Na_2S_2O_3)$ , мл |
|----------|--------------------|----------------------|-----------|--------------------|----------------------|
| смесь №1 |                    |                      | смесь № 2 |                    |                      |
| 1        |                    |                      | 1         |                    |                      |
| ...      |                    |                      | ...       |                    |                      |

Расчет равновесных концентраций ведут следующим путем:

1. Молярная концентрация ионов  $Fe^{2+}$  будет равна удвоенной концентрации йода, так как по уравнению реакции образуется одна молекула йода и два иона  $Fe^{2+}$ , следовательно,

$$C_{Fe^{2+}, \text{ равн}} = 2C_{I_2, \text{ равн}}$$

2. Концентрация  $Fe^{3+}$  при равновесии равна разности начальной концентрации ионов  $Fe^{3+}$  и равновесной концентрации  $Fe^{2+}$ ,

так как согласно уравнению реакции, прирост концентрации  $Fe^{2+}$  равен убыли концентрации  $Fe^{3+}$ ,

$$C_{Fe^{3+}, \text{равн}} = C_{FeCl_3, o} - C_{Fe^{2+}, \text{равн}},$$

или

$$C_{Fe^{3+}, \text{равн}} = C_{FeCl_3, o} - 2C_{I_2, \text{равн}}.$$

Начальная концентрация хлорида железа (III)  $C_{FeCl_3, o}$  вычисляется из концентрации исходного раствора  $C_{FeCl_3}^*$  и степени разбавления его при смешении растворов:

$$C_{FeCl_3, o} = C_{FeCl_3}^* \cdot \frac{a}{a+b},$$

где  $C_{FeCl_3}^*$  – концентрация исходного раствора  $FeCl_3$ , равная 0,03М;  $a$  и  $b$  – объемы растворов  $FeCl_3$  и  $KI$  соответственно, взятых для проведения реакции.

$$C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3, o}$$

3. Равновесная концентрация иона  $I^-$  вычисляется по уравнению:

$$C_{I^-, \text{равн}} = C_{KI, o} - 2C_{I_2, \text{равн}}.$$

Начальная концентрация йодида калия  $C_{KI, o}$  вычисляется из концентрации исходного раствора  $C_{KI}^*$  и степени разбавления его при смешении растворов

$$C_{KI, o} = C_{KI}^* \cdot \frac{b}{a+b},$$

где  $C_{KI}^*$  – концентрация исходного раствора  $KI$ , равная 0,03 М.

$$C_{I^-} = C_{KI, o}.$$

Полученные результаты расчетов равновесных концентраций смесей №1 и №2 вносят в таблицу 5.

Таблица 5. Равновесные концентрации участников окислительно-восстановительной реакции

| № смеси | $C_{I_2}$ ,<br>моль / л | $C_{Fe^{2+}}$ ,<br>моль/л | $C_{I^-}$ ,<br>моль/л | $C_{FeCl_3}$ ,<br>моль/л |
|---------|-------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------|
| 1       | ...                     | ...                       | ...                   | ...                      |
| 2       | ...                     | ...                       | ...                   | ...                      |

По равновесным концентрациям реагентов вычисляют  $K_C$ :

$$K_C = \frac{C_{Fe^{2+}}^2 \cdot C_{I_2}}{C_{Fe^{3+}}^2 \cdot C_{I^-}^2} \quad (31)$$

В результате эксперимента получили два параллельных значения константы равновесия  $K_C$ , для двух реакционных смесей. Далее находят среднюю величину  $K_C$ .

В такой же последовательности проводят опыт при другой температуре (например, при 40 °C).

Тепловой эффект реакции рассчитывают на основании констант равновесия при двух температурах по уравнению изохоры Вант-Гоффа (32).

$$\frac{\Delta_r U}{RT^2} = \left( \frac{\partial \ln K_C}{\partial T} \right)_V = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{C,T_2}}{K_{C,T_1}} \quad (32)$$

где  $R$  – молярная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/ (моль\*К). Тепловой эффект  $\Delta_r U$  измеряется в единицах Дж/моль.

Делают вывод по работе.

## ГЛАВА 2. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

### 2.1. КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Электрохимия занимается изучением закономерностей, связанных с взаимным превращением химической и электрической форм энергии. Электрохимические процессы – процессы химического превращения вещества, происходящие на границе раздела фаз «электрод – электролит» при прохождении электрического тока.

Электрохимическими называются процессы, которые связаны с превращением электрической энергии в химическую или химической в электрическую.

Реакции, в которых атомы химических элементов изменяют степень окисления, называются окислительно-восстановительными (ОВР). В этих реакциях одни атомы служат источником электронов, а другие – потребителями. Такие процессы могут осуществляться в двух вариантах:

1) передача электронов от атома (иона) – восстановителя к атому (иону) окислителю происходит при непосредственном взаимодействии (контакте) частиц;

2) электроны от одних атомов к другим передаются через внешний проводник электронов, в химических превращениях непосредственно не принимающий участия.

Поток электронов внутри проводника – электрический ток. Это тип ОВР называется электрохимическими процессами.

Электрохимия – раздел химии, изучающий механизм возникновения электродных потенциалов, их количественное определение, процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или вызванные электрическим током. Электрохимические процессы осуществляются с участием устройств – электродов, с кото-

рыми непосредственно взаимодействует окислитель и восстановитель. Первый передает электроду свои электроны, второй – электроны получает от электрода. Электродами могут быть пластины, стержни, изготовленные из электропроводящего материала. В зависимости от природы материала, электрод может участвовать в электрохимическом процессе (растворяться) или не участвовать (инертный).

Анод – электрод, на котором идет окисление (электрод принимает электроны от атома или иона, который окисляется, т.е. отдает электроны) – анодный процесс. Катод – электроды, на котором идет восстановление (электрод отдает атомы или иону электроны, который восстанавливается, т.е. принимает электроны) – катодный процесс. Таким образом, окислительный и восстановительный процессы пространственно разделены, но являются неразделимым целым и протекают одновременно. Анодный и катодный процессы называются электродными процессами. Электродные процессы могут протекать самопроизвольно, как результат взаимодействия вещества, образующего электрод, со средой, в которую он помещен, или инициироваться искусственно, под действием внешнего источника тока.

Если металлическую пластину опустить в полярный растворитель, на пример в воду, то поверхностные катионы металла будут гидратироваться, их связь с металлом ослабляется и катионы переходят в раствор. Их валентные электроны, участвовавшие в образовании электронного газа, останутся в кристалле металла и на пластине возникнет избыток электронов, а вблизи пластинки в растворе – избыток катионов металла. Возникнет двойной электрический слой. То есть на границе металл / вода – возникает разность потенциалов – электродный потенциал.

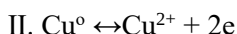
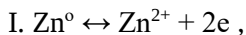
Электродный потенциал – это разность электростатических потенциалов, возникающих на границе металла (электрод) и жид-

кой фазы (вода, раствор электролита). Процесс растворения продолжается до определенного состояния, так как между отрицательно заряженной платиной и катионами существует электростатическое притяжение, которое приводит к установлению равновесия, делающего величины отрицательного заряда на пластине и положительного вблизи ее величиной для данных условий постоянной. Абсолютное значение разности потенциалов зависит от природы металла (определяется энергией, необходимой для отрыва катиона от металла, и энергией, выделяющейся при его сольватации). То есть для каждого металла, помещенного в воду, на металле возникает свой электродный потенциал. Если в воду опустить две пластинки, на каждой возникнет свой электродный потенциал. Эти электродные потенциалы не равны, поэтому можно говорить о разности потенциалов. Если пластины соединить внешним проводником, по которому возможен переток электронов от пластины, где электронов больше, к пластине, где их меньше, по нему потекут электроны, и величины электродных потенциалов сравняются. Но положение изменится, если пластины опустить не в чистую воду, а в растворы электролитов.

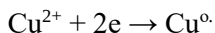
Электролитами называют вещества, растворы которых или расплавы проводят электрический ток и обладают ионной проводимостью. Взаимодействие электродов с электролитом не позволяет сравнивать величины электродных потенциалов и разность потенциалов сохраняется, переток электронов по проводнику продолжается достаточно долго. Это значит, что в проводнике есть электрический ток, а само устройство создает электродвижущую силу (ЭДС) и может служить источником тока. При этом ЭДС создается за счет ОВР, протекающей в системе.

Устройство, создающее ЭДС за счет ОВР, называется гальваническим элементом. Впервые оно было создано в 1836–1840 гг. Даниэлем и Якоби. Устройство представляло собой сосуд, разде-

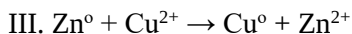
ленный на две половины. В одну был помещен раствор сульфата цинка, с погруженной в него цинковой пластиной. Во 2-ую – раствор сульфата меди с медной пластиной. Пока пластины не соединены проводником, за счет взаимодействия с растворами, на их поверхности устанавливаются равновесия:



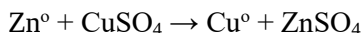
За счет равновесных процессов на них возникают определенной величины электродные потенциалы. При этом, как показал эксперимент электродный потенциал Zn больше электродного потенциала Cu, поэтому после соединения пластин проводником, избыточные электроны перетекают с цинковой пластины на медную, а повышение их концентраций на медной пластине сместит равновесие II влево, т.е. на медной пластине начнется процесс восстановления:



На медной пластине будет происходить катодный процесс, а внутри электролита медная пластина будет выполнять роль катода. За счет перетока электронов с цинковой пластины на медную уменьшится концентрация электронов на цинковой пластине и равновесие I сместится вправо, то есть на цинковой пластине продолжится анодный процесс, а сама пластина будет выполнять роль анода. Если из уравнения I вычесть уравнение II и величины со знаком минус перенести в другую половину, получим уравнение:

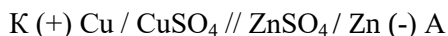


или краткое ионное уравнение взаимодействующих в системе веществ:



Таким образом, в гальваническом элементе протекает ОВР. Цинк – восстановитель, его окисление происходит на цинковой пластине, которая выполняет роль анода. Катионы меди – окислитель, их восстановление происходит на медной пластине, которая выполняет роль катода. Внешний проводник передает избыточные электроны с цинковой пластины на медную и не позволяет установиться равновесиям I и II. В нем протекает электрический ток. Если во внешний проводник подключить электроизмерительный прибор, он покажет величину этого тока. Внутри электролита (растворов  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$ ) также будут происходить определенные процессы: около цинковой пластины за счет растворения цинка увеличивается концентрация ионов цинка, возникает область повышенного положительного заряда. Около медной пластины возникает область отрицательного заряда, т.к. ионы меди будут восстанавливаться и исчезать, а их сульфат-анионы оставаться и накапливаться. Это вызовет перемещение ионов: цинка – в сторону медной пластины (катода), сульфатов – в сторону цинковой пластины (анода). Значит, в растворе начнется протекать электрический ток, носителями которого являются ионы. Электролит, в котором происходит перенос тока ионами, называется внутренней цепью гальванического элемента. Проводник, по которому переносятся электроны – внешняя цепь. Следовательно гальванический элемент образован 4 компонентами: анод (окисляющееся вещество), катод (восстанавливающееся вещество), раствор электролита (внутренняя электрическая цепь), проводник электронов (внешняя электрическая цепь).

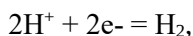
Гальванический элемент изображают схемами, показывающими вещества, образующие его:



Одинарные линии обозначают границу электрод-электролит, двойная черта – граница, разделяющая области анода и катода. Электродвижущая сила, создаваемая гальваническим элементом может быть представлена как:

$$E = \varphi_K - \varphi_A,$$

где  $\varphi_A$  и  $\varphi_K$  – электродные потенциалы анода и катода. Абсолютные потенциалы не могут быть определены, так как не известна точка их отсчета. Поэтому за  $\varphi = 0$  был принят потенциал водородного электрода  $H_2/2H^+$ . Он изготавливается из платины, погруженной в раствор серной кислоты с концентрацией ионов водорода 1 моль/л. Через раствор при 298K (25°C) под давлением 101,325 кПа пропускается газообразный водород, который поглощается платиной. В результате в системе устанавливается равновесие:



которое характеризуется определенным значением скачка потенциала на межфазной границе. Электродный потенциал, отвечающий данным условиям, называется стандартным водородным потенциалом. Его численное значение условно принято равным нулю. Сочетая исследуемый электрод со стандартным водородным электродом, определяют электродный потенциал данной окислительно-восстановительной системы. Исследование проводят при стан-

дартных условиях. Знак конкретного  $\varphi^\circ$  соответствует заряду электрода по отношению к стандартному водородному электроду. Значения стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительных систем приведены в соответствующих таблицах в порядке возрастания. В этом случае, если составить при нормальных условиях гальванический элемент из электрода данного металла и водородного, формула для расчета его ЭДС имеет вид:

$$\varphi = \varphi(\text{Me}/\text{Me}^+) - \varphi_{\text{H}_2/2\text{H}^+}.$$

Поскольку электродный потенциал водородного электрода = 0, то ЭДС такого гальванического элемента и электродный потенциал данного металла – одно и то же. Определенные таким образом электродные потенциалы разных металлов называются нормальными электродными потенциалами, обозначаются  $\varphi^\circ$ , измеряются в вольтах (В).

## 2.2. РАБОТА №6. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРА

### Теоретическое введение.

Все биологические жидкости характеризуются определенным значением *pH*. Так, *pH* крови составляет 7,36, желудочного сока *pH*  $\approx$  0,9, желчи 5,75.

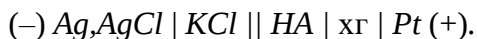
Величина *pH* является кислотно-основной характеристикой буферных растворов с определенным значением буферной емкости. Буферные системы играют в организме огромную роль в поддержании кислотно-основного гомеостаза, в том числе белковом, гемоглобиновом, оксигемоглобиновом, фосфатном.

Потенциометрический метод исследования основан на измерении ЭДС гальванического элемента, в котором потенциал одного из электродов (индикаторного) зависит от активности определяемого иона. К таким электродам, обратимым по  $H^+$ -ионам, относятся водородный, хингидронный и стеклянный. Электродом сравнения служат хлорсеребряный или каломельный электроды.

Потенциометрические измерения используют для определения  $pH$  (водородного показателя) раствора, ионного произведения воды, констант гидролиза солей и констант диссоциации кислот и оснований, а также для кислотно-основного титрования.

Согласно условиям равновесия, возникающего на окислительно-восстановительном хингидронном электроде, его можно применять для измерения  $pH$  до 8 единиц, т.е. в кислых и нейтральных средах.

Для определения  $pH$  раствора собирают цепь:



Здесь справа изображен хингидронный, а слева хлорсеребряный электроды. ЭДС такой цепи равна

$$E_x = \varphi_{x_2} - \varphi_{x_1} = \varphi_{x_2}^o + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \varphi_{x_1} = \varphi_{x_2}^o - \frac{2,3RT}{F} pH - \varphi_{x_1} \quad (33)$$

Откуда

$$pH = \frac{\varphi_{x_2}^o - \varphi_{x_1} - E_x}{2,3 \frac{RT}{F}} \quad (34)$$

где  $\varphi_{x_2}^o$  – стандартный потенциал хингидронного электрода;  $\varphi_{xc}$  – электродный потенциал насыщенного хлорсеребряного электрода;  $E_x$  – измеренное значение ЭДС исследуемой цепи.

Значение  $\varphi_{x_2}^o$  при  $t$  °C опыта рассчитывают по формуле

$$\varphi_{x_2}^o = 0,6992 - 7,2 \cdot 10^{-4} (t - 25^\circ \text{C}). \quad (35)$$

### **Цель работы.**

С помощью хингидронного электрода определить  $pH$  исследуемого раствора.

### **Выполнение работы.**

Сначала измеряют  $pH$  раствора с известной концентрацией или буферным раствором. Хингидронный электрод готовят следующим образом: в стаканчик с исследуемым раствором добавляют с кончика стеклянной палочки небольшое количество порошка хингидрона при помешивании до насыщения раствора (на поверхности раствора плавает небольшой избыток порошка). В полученный раствор погружают платиновый электрод. Приготовленный таким образом хингидродный электрод с помощью солевого мостика соединяют с электродом сравнения. Подсоединяют электроды к соответствующим клеммам  $X$  на потенциометре и производят измерение ЭДС. Опыт повторяют два раза со свежей порцией раствора. Значение ЭДС в параллельных опытах не должно отличаться более, чем на 0,0005 В.

По измеренному значению  $E_x$  рассчитывают  $pH$  раствора и при сходимых результатах получают контрольный раствор. Результаты заносят в рабочую тетрадь.

Делают вывод по работе.

## 2.3. РАБОТА №7. КОНДУКТOMETРИЧЕСКОЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

### Теоретическое введение.

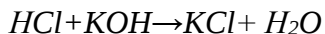
Кондуктометрия – это метод исследования, основанный на измерении электрической проводимости растворов. Метод позволяет автоматизировать контроль производства, связанного с растворами электролитов, с определением качества воды и других жидких сред. При помощи кондуктометрии можно определить с высокой точностью ряд физико-химических параметров электролитов, таких, как степень и константа диссоциации, произведение растворимости труднорастворимых соединений.

Кондуктометрия имеет большое практическое значение как аналитический метод. Он особенно удобен для титрования окрашенных и мутных растворов, а также для титрования очень слабых кислот слабыми основаниями, когда индикаторы не могут указать точку эквивалентности.

Методом кондуктометрического титрования может быть найдена точка эквивалентности в реакциях кислотно-основного взаимодействия, в реакциях осаждения труднорастворимых соединений, а также в окислительно-восстановительных реакциях по точке перегиба на графике зависимости  $L$  электрической проводимости ( $1/R$ ) исследуемого раствора от объема  $V$  титранта.

Изменение электрической проводимости раствора при кондуктометрическом титровании связано с тем, что в ходе реакции образуются малодиссоциированные или малорастворимые соединения. Чувствительность кондуктометрического титрования зависит от разности в подвижностях связываемых и появляющихся ионов, причем она будет тем выше, чем больше эта разность. Так, в связи с тем, что подвижности ионов  $H_3O^+$  и  $OH^-$  значительно превышают подвижности других ионов, кондуктометрическое

титрование наиболее целесообразно применять для кислотно-основного титрования. На рис.8 а показана кривая титрования раствора сильной кислоты раствором сильного основания, например:



в результате чего более подвижные ионы  $H_3O^+$  замещаются в растворе менее подвижными ионами калия. По достижении эквивалентной точки «b», где электрическая проводимость имеет минимальное значение, снова наступает увеличение электрической проводимости, так как в раствор дополнительно продолжают поступать ионы  $K^+$  и  $OH^-$ . Иной вид имеют кривые кондуктометрического титрования растворов слабой кислоты (рис.8 б), смеси сильной и слабой кислот (рис.8 в) раствором сильного основания. При титровании смеси кислот имеются две точки эквивалентности: «b» – для сильной и «c» – для слабой кислоты, соответственно.

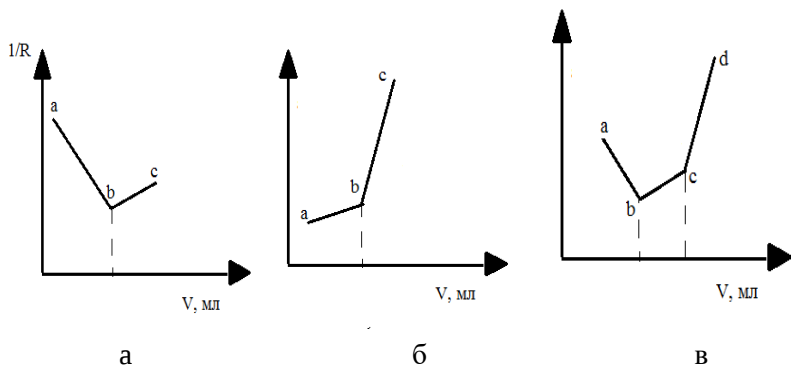


Рис. 8. Кривые кондуктометрического титрования сильной кислоты (а), слабой кислоты (б), смеси сильной и слабой кислот (в) раствором сильного основания.

### **Цель работы.**

Методом измерения электрической проводимости с использованием кондуктометра определить концентрацию неизвестного раствора.

### **Выполнение работы.**

Титрование проводят в сосуде для измерения электрической проводимости. Сосуд с ячейкой и исследуемым раствором (30–40 мл) помещают в термостат. Титрование проводят два раза. В первый раз титрующий раствор добавляют по 0,5 мл. После каждого прибавления титранта исследуемый раствор в сосуде перемешивают и через некоторое время (2–3 мин), необходимое для охлаждения раствора до температуры термостата (реакция нейтрализации идет с большим выделением тепла), измеряют его электрическую проводимость. Титрование проводят до тех пор, пока понижение электрической проводимости ( $1/R$ ) раствора не сменится его повышением по мере добавления титранта. Определив приблизительно область перегиба, титрование повторяют, но в области, близкой к точке эквивалентности; титрант добавляют уже маленькими дозами, по 0,1–0,2 мл раствора. По полученным данным строят график зависимости электрической проводимости от  $V$  (мл) прибавленного титранта.

Две полученные прямые линии продолжают до взаимного пересечения. Точка их пересечения, или точка перегиба, будет отвечать точке эквивалентности. Необходимо учесть, что объем раствора в сосуде по мере титрования не должен практически меняться. Для этого необходимо титрующий раствор брать с концентрацией во много раз большей, чем концентрация исследуемого раствора.

Концентрация исследуемого раствора рассчитывается по известному уравнению:

$$C_1V_1 = C_2V_2.$$

Делают вывод по работе.

## **2.4. РАБОТА №8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ И КОНСТАНТЫ ГИДРОЛИЗА СОЛИ**

### **Теоретическое введение.**

Гидролиз является весьма распространенным процессом в биологических системах. Примером служит гидролиз АТФ-соединения, участвующего в явлениях метаболизма.

Гидролиз солей в воде является частным случаем общего процесса сольволиза. Сольволиз происходит тем в большей степени, чем сильнее диссоциация растворителя, то есть. чем больше константа автопротолиза  $K_s$  (меньше  $pK_s$ ). Величины  $K_s$  многих неводных растворителей меньше, чем у воды, поэтому соли в значительно меньшей степени подвергаются сольволизу по сравнению с водными растворами.

Рассмотрим далее гидролиз солей, образованных слабой кислоты и сильным основанием.

Для слабой кислоты 1,1- типа со степенью диссоциации намного меньше единицы константа диссоциации выражается упрощенным уравнением  $K_{diss} = a^2c$ . Концентрация ионов водорода в растворе такой кислоты связана со степенью диссоциации соотношением:

$$[H^+] = \alpha \cdot c = \sqrt{K_{\text{дисс}} \cdot c}.$$

После логарифмирования  $pH$  раствора выразится так:

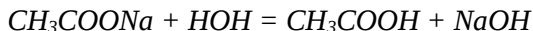
$$pH = 1/2 pK_{\text{дисс}} - 1/2 \lg c,$$

где  $pK_{\text{дисс}} = -\lg K_{\text{дисс}}$ ,  $c$  – концентрация кислоты.

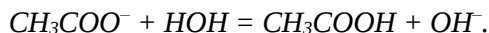
Строят график зависимости  $pH$  от концентрации раствора ( $\lg \sqrt{c}$ ). Получают прямую, продолжение которой до пересечения с осью ординат даст отрезок, равный  $1/2 pK_{\text{дисс}}$ . Затем рассчитывают  $K_{\text{дисс}}$  слабой кислоты.

В практических целях и при работе со справочной литературой удобно пользоваться величиной  $pK_a = -\lg K_a$ , где индекс «а» относится к кислотным свойствам растворам, по аналогии для оснований записывается величина  $pK_b$ . В сумме  $pK_a + pK_b = pK_s$ , где  $K_s$  – ионное произведение растворителя, так называемая константа автопротолиза. Для воды  $pK_s = 14$ . Величину  $pK_s$  удобно использовать для неводных и биологических растворов.

Рассмотрим гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием:



или



Для достаточно разбавленных растворов можно считать, что соль полностью диссоциирована, и концентрация воды постоянна, тогда

$$K_h = K_{\text{дисс}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (36)$$

Выразим концентрацию  $\text{OH}^-$ – ионов через ионное произведение воды  $[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}$  и подставим в уравнение (36):

$$K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисс}}}. \quad (37)$$

Таким образом,  $K_h$  можно рассчитать, взяв табличные данные для ионного произведения воды и измеренное значение  $K_{\text{дисс}}$  при температуре опыта.

Раствор соли слабой кислоты и сильного основания в результате гидролиза оказывается щелочным. Отношение концентрации образовавшегося  $\text{OH}^-$  – иона к начальной концентрации соли  $C_c$  называется степенью гидролиза  $\beta$ :

$$\beta = \frac{[\text{OH}^-]}{C_c}. \quad (38)$$

Определив  $pH$  раствора и найдя соответствующую концентрацию  $\text{OH}^-$ – ионов по уравнению  $p\text{OH}^- = pK_{\text{H}_2\text{O}} - pH$ , нетрудно рассчитать величину  $\beta$ .

### **Цель работы.**

Потенциометрическим методом определить константу диссоциации слабой кислоты, константу и степень гидролиза соли.

### **Выполнение работы.**

Готовят две серии 4–5 растворов слабой кислоты и ее соли с концентрацией в пределах 0,01–0,5 н. Затем потенциометрическим методом с помощью хингидронного и хлорсеребряного электродов измеряют  $pH$  этих растворов. По результатам измерений строят график  $pH - \lg \sqrt{c}$  для растворов кислоты и определяют  $K_{дисс}$ . По уравнениям (37) и (38) рассчитывают величины констант  $K_h$  и степени гидролиза  $\beta$ . Находят средние значения для исследуемого интервала концентраций растворов соли.

Делают вывод по работе.

## ГЛАВА 3. КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

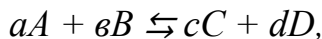
### 3.1. КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КИНЕТИКИ И КАТАЛИЗА

Химическая кинетика представляет собой учение о скоростях химических реакций, о факторах, определяющих эти скорости (природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, присутствия катализаторов и др.), а также о механизме химических реакций.

Скоростью химической реакции называется изменение количества одного из реагирующих веществ в единицу времени в единице объема, а для реакций при постоянном объеме – изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. Различают среднюю и истинную скорости:

$$\omega = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$
$$\omega = \pm \frac{dn}{V \cdot dt} = \pm \frac{dc}{dt}.$$

В выражение скорости по исходному веществу ставят знак минус, а по продукту реакции – плюс. Пусть имеется реакция:



тогда

$$\omega_A = -\frac{dc_A}{dt}, \omega_B = -\frac{dc_B}{dt}, \omega_C = \frac{dc_C}{dt}, \omega_D = \frac{dc_D}{dt}.$$

Между скоростями, определенными по различным веществам, существует связь:

$$-\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dc_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dc_D}{dt}$$

$$\frac{1}{a} \omega_A = \frac{1}{b} \omega_B = \frac{1}{c} \omega_C = \frac{1}{d} \omega_D.$$

Сформулируем основной постулат химической кинетики, определяющий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ: *скорость химической реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях.*

Например, если реагируют вещества А и В, то

$$\omega = kC_A^{n_1}C_B^{n_2}.$$

Коэффициент пропорциональности  $k$  называется константой скорости химической реакции и численно равен скорости при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Показатели степени ( $n_1, n_2$ ), в которые возведены концентрации соответствующих веществ ( $c_A$  и  $c_B$ ), называются порядком реакции по соответствующему веществу. Общий порядок равен сумме порядков реакций по каждому веществу или сумме показателей степеней  $n = n_1 + n_2$ . Порядок может быть целым, дробным, положительным, отрицательным и даже нулевым. Для очень многих реакций, даже сравнительно простых реакций, порядок не совпадает со стехиометрическим коэффициентом. Это объясняется тем, что реакции протекают обычно по сложным механизмам в несколько стадий, которые не находят отражения в химических уравнениях. Порядок реакции понятие формальное, поскольку в большинстве случаев не

отражает механизма реакции. Определяется порядок реакции экспериментально и отражает зависимость скорости реакции от концентрации вещества. Для элементарных реакций вместо порядка реакции говорят о ее молекулярности. Молекулярность реакции равна числу частиц (молекул, радикалов, атомов), принимающих участие в элементарной реакции или элементарном акте реакции. Молекулярность реакции всегда целочисленна, положительна и не превышает трех.

Каталитические реакции чрезвычайно распространены в природе. Большинство биологических процессов катализируется и регулируется особыми веществами – ферментами. Более 90% всей продукции на химических предприятиях основаны на катализе. Это полимеризация, крекинг нефти и многие другие процессы.

Катализ – процесс, заключающийся в изменении скорости химических реакций в присутствии веществ, называемых катализаторами.

Катализаторы – вещества, изменяющие скорость химической реакции, которые могут участвовать в реакции, входить в состав промежуточных продуктов, но не входят в состав конечных продуктов реакции и после окончания реакции остаются неизменными.

Катализаторами могут быть самые разнообразные вещества в любом из трех агрегатных состояний: кислоты, соли, основания, оксиды, металлы, различные органические и органоминеральные соединения, газообразные вещества.

В ряде случаев каталитическое действие оказывают всевозможные примеси (например, пыль), поверхность стенок сосуда, а также продукты реакций.

Различают положительный и отрицательный катализ. Положительным называют катализ, при котором скорость реакции возрастает. Отрицательным (или ингибированием) называют катализ,

при котором скорость реакции убывает. Вещество, в присутствии которого скорость уменьшается, называется ингибитором.

Каталитическая активность катализаторов определяется изменением скорости реакции в присутствии катализатора. Общим для каталитических процессов является то, что катализатор не влияет на положение термодинамического равновесия, т. е. на величину константы равновесия. Он одинаково ускоряет прямую и обратную реакцию. Катализатор уменьшает время достижения равновесия. Поэтому можно добиться значительной скорости экзотермических обратимых реакций при невысоких температурах (такие реакции протекают тем полнее, чем ниже температура, но без катализатора недостаточно быстро). Изменение скорости химической реакции под влиянием положительного катализатора объясняется уменьшением энергии активации, т.е. снижением потенциального барьера. При этом образуется активированный комплекс с более низким уровнем энергии и реакция существенно возрастает.

Каталитические процессы бывают двух типов: гомогенный катализ (катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе) и гетерогенный катализ (катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах, и реакция протекает на поверхности раздела двух фаз, т. е. на поверхности катализатора).

В процессе жизнедеятельности в любом живом организме совершаются сложнейшие и многообразные превращения химических веществ различной природы. Большинство из них протекают с участием биологических катализаторов – ферментов.

Ферментативный катализ существенно отличается от химического катализа:

1) По активности биологические катализаторы в миллионы раз превосходят активность химических катализаторов.

2) Ферменты обладают значительно большей специфичностью. Каждый из них действует лишь на строго определенную реакцию или группу реакций.

3) В процессе каталитической реакции фермент постепенно разрушается и утрачивает свою активность. Это явление получило название инактивация.

### **3.2. РАБОТА №9. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО ИОНА ТРИОКСАЛАТА МАРГАНЦА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

#### **Теоретическое введение.**

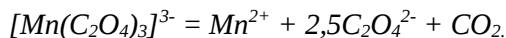
Фотометрический метод изучения кинетики химических реакций удобен тем, что вещество анализируется непосредственно в растворе по изменению во времени его окраски и интенсивности. Данный метод исследования применим в тех случаях, когда окраска исходного вещества отличается от окраски смеси продуктов реакции.

Определения основаны на сравнении поглощения или пропускания света стандартным и исследуемым окрашенным растворами. В основе метода лежит закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (39)$$

где  $D$  – оптическая плотность раствора;  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения;  $c$  – концентрация раствора, моль/л;  $l$  – толщина поглощающего слоя, см.

Исследуется реакция разложения комплексного иона триоксалаата  $Mn$ , протекающего по уравнению:



Реакция сопровождается изменением окраски от коричневой до бесцветной.

Несмотря на то, что механизм реакции сложен, зависимость ее скорости от времени подчиняется уравнению первого порядка. Константу скорости при данной температуре рассчитывают следующим образом:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) \quad (40)$$

где  $a$  – начальная концентрация исходного вещества;  $x$  – количество исходного вещества, израсходованного к моменту времени  $t$ ;  $a-x$  – текущая концентрация реагирующего вещества.

Если вместо концентрации реагента измерять пропорциональную ей оптическую плотность системы, тогда константа скорости будет рассчитываться по уравнению:

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \lg\left(\frac{D_o}{D_t}\right) \quad (41)$$

где  $D_o$  – оптическая плотность раствора в начальный момент времени,  $D_t$  – оптическая плотность раствора в момент времени  $t$ .

Для исследований удобно использовать фотоколориметры марки ФЭК-М.

### **Цель работы.**

Определить среднее значение константы скорости реакции графическим и аналитическим способами.

### Выполнение работы.

Подготовить прибор к работе: включить, подобрать светофильтр (синий с областью спектра 440-495 нм). Приготовить следующие раствора: 0,01М  $\text{KMnO}_4$ , 0,1М  $\text{MnSO}_4$ , 0,1М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Смешать растворы  $\text{MnSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в соотношении 1:7. К четырём частям бесцветной смеси прибавить одну часть раствора  $\text{KMnO}_4$ . Быстро образуется коричневая комплексная соль. В этот момент включить секундомер и начать отсчет времени от начала реакции. Поместить полученный раствор в 10-миллиметровую кювету и начать измерения. За начало опыта принять первое измерения; в этот момент включить секундомер. Измерения делать через 1, 2, 4 и далее минуты, увеличивая временной интервал. Закончить измерения, когда оптическая плотность снизится до 0,1.

Результаты наблюдений и расчетов сводят в таблицу 6.

Таблица 6. Результаты измерений оптической плотности раствора во времени

| № измерения | Время от начала реакции $t$ , мин | $D_t$ | $\lg D_t$ | $k_i, \text{мин}^{-1}$ |
|-------------|-----------------------------------|-------|-----------|------------------------|
| 1           | ...                               | ...   | ...       | ...                    |
| 2           | ...                               | ...   | ...       | ...                    |

### Графический способ

Построить график в координатах  $\lg D_t - t$ . Для реакции первого порядка получают прямую линию. Экстраполяция прямой на начало координат ( $t = 0$ ) дает величину  $\lg D_0$ , тангенс угла наклона соответствует константе скорости:  $\text{tg} \alpha = -k_1$ .

### Аналитический способ

Рассчитывают по графику начальную оптическую плотность  $D_0$ . Подставляют в уравнение (41) значение  $D_0$ , а также значения

$D_t$ , соответственно к различным моментам времени  $t$  от начала реакции. Получив 5-7 параллельных констант скорости, находят среднюю величину  $k_1$ .

Делают вывод по работе.

### 3.3. РАБОТА №10. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ КИСЛОРОДОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ

#### Теоретическое введение.

Для биохимического определения глюкозы в крови (плазме, сыворотке) у больных сахарным диабетом используют глюкозооксидазу. В медицинской практике часто используют ферменты для анализа метаболитов по следующей схеме:

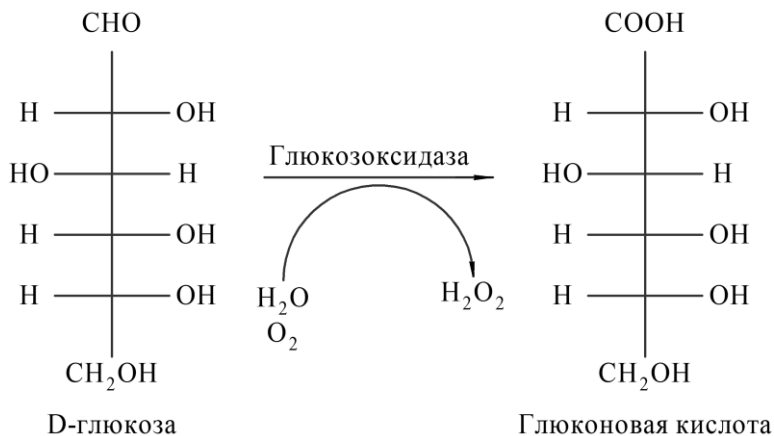


Рис. 9. Схема реакции окисления глюкозы.

Продуктами реакции являются глюконовая кислота и пероксид водорода. Пероксид водорода определяется фотометрически по реакции



В состав известных активных центров ферментов входят ионогенные группы, поэтому проведение реакции определенной величины  $pH$  и применение буфера.

Ферментативная реакция протекает по механизму Михаэлиса – Ментен (формула 42):

$$V = \frac{V_{\max} S}{S + K_M} \quad (42)$$

где  $V_{\max}$  – максимальная скорость реакции,  $K_M$  – константа Михаэлиса, равная концентрации субстрата, при которой скорость реакции составляет половину от максимальной;  $S$  – концентрация субстрата.

Зависимость скорости от концентрации представлена на рисунке 10.

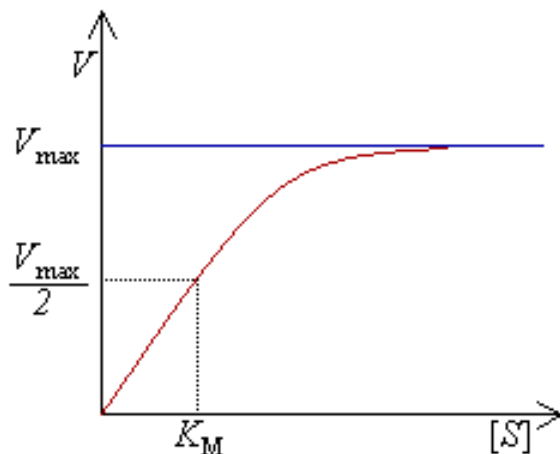


Рис. 10. Зависимость скорости от концентрации.

Графически константу Михаэлиса можно определить из зависимости обратной скорости ферментативной реакции от обратной концентрации субстрата по уравнению Лайнуивера-Берка:

$$\frac{1}{V} = \frac{K_M}{V_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}}. \quad (43)$$

Эффективность ферментативного катализа оценивается по основным кинетическим параметрам – константы Михаэлиса –  $K_M$  и максимальной скорости –  $V_{\max}$ .

### Цель работы.

Определение кинетических параметров реакции окисления глюкозы кислородом в присутствии фермента глюкозооксидазы: константы Михаэлиса  $K_M$  и максимальной скорости реакции  $V_{\max}$  при начальной концентрации субстрата  $S_0$ .

### Выполнение работы.

Измерение скоростей ферментативной реакции проводят непосредственно в кювете спектрофотометра при длине волны  $\lambda = 350$  нм в кварцевой кювете толщиной 1 см при  $t^{\circ} = 20-25^{\circ}\text{C}$ .

Перед проведением реакции необходимо подготовить следующие реактивы:

1. Калий-фосфатный буфер с  $pH = 6,0$ . 1,71 г калия фосфорного кислого однозамещенного растворить в дистиллированной воде в стакане объемом 200 мл. Довести  $pH$  полученного раствора до значения 6,0 на  $pH$ -метре с помощью раствора едкого натра. Перенести содержимое стакана в мерную колбу на 250 мл, довести до метки дистиллированной водой.

2. Реактив  $KI$ . 0,83 г йодистого калия растворить в 8 мл буферного раствора  $pH$  6,0, добавить 2 мл 9%-го раствора молибдата натрия, перемешать.

3. 10%-й раствор D-глюкозы. 1 г D-глюкозы растворить в 10 мл буферного раствора, выдержать не менее 2 г для протекания реакции мутаротации с образованием эквимольной смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -D-глюкозы.

4. Раствор глюкозооксидазы (хранить в холодильнике).

В кварцевую кювету помещают 0,5 мл  $KI$ -реактива, затем добавляют 10%-ный раствор глюкозы и буфера  $pH$  6,0 в следующих пропорциях:

| 10%-ый раствор глюкозы, мкл      | 10  | 20  | 50   | 100 | 200 | 400 |
|----------------------------------|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| Калий-фосфатный буфер с $pH=6,0$ | 1,5 | 1,5 | 1,45 | 1,4 | 1,3 | 1,1 |

Микропипеткой вносят 5 (или 10) мкл раствора глюкозооксидазы, интенсивно перемешивают и записывают кинетическую кривую. Эксперимент повторяют 2–4 раза.

Строят график в зависимости начальной скорости  $V_o$ , выраженной в мкмоль выделившейся  $H_2O_2$  в 1 мин на 1 мкл раствора фермента, от начальной концентрации субстрата  $S_o$  в растворе (моль/л). Затем строят график в координатах уравнения (43) и вычисляют константу Михаэлиса  $K_M$  по глюкозе и максимальную скорость реакции  $V_{max}$  в данных условиях.

Делают вывод по работе.

## ГЛАВА 4. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

### 4.1. КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Коллоидная химия – это наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях, возникающих на границах раздела фаз. Она является химией реальных тел, поскольку реальные объекты живой и неживой природы, продукты и материалы, создаваемые и используемые человеком, практически всегда находятся в дисперсном состоянии:

а) почва, глина, минералы и драгоценные камни в недрах Земли, мутная вода в водоемах, дым, пыль, облака, туман;

б) биологические ткани: кровь, плазма, лимфа, спинномозговая жидкость, кожа, волосы, мех, стекловидное тело глаза;

в) продукты питания: молоко и молочные продукты (сливки, сметана, сливочное масло, йогурт, сыр), тесто и изделия из него (сухари, печенье), кондитерские изделия, зефир, безе, шоколад, различные соусы и кремы, бульоны, паштеты, фарши;

г) многие лекарственные формы: порошки, мази, болтушки, аэрозоли (ингаляторы, вакцины от ожогов)

д) парфюмерные препараты в виде: аэрозоли, кремы, дезодоранты, губная помада, зубная паста, пудра, лаки.

Дисперсная (коллоидная) система – это микрогетерогенная система, состоящая из двух и более фаз. Одна из фаз называется дисперсионной средой, вторая – дисперсной фазой.

Дисперсная фаза – это раздробленное (диспергированное) на частицы вещество.

Дисперсионная среда – это однородная среда, в которой распределены частицы дисперсной фазы.

Коллоидные системы характеризуются дисперсностью – раздробленностью вещества. Вещество в коллоидном состоянии диспергировано до очень малых частиц или пронизано мельчайшими порами. Эти частицы или поры не видимы в оптическом микроскопе, но превышают по размерам обычные молекулы. Мерой дисперсности могут служить либо поперечный размер частиц  $a$ , либо обратная ему величина  $D = 1/a$ .

Существует большое количество классификаций дисперсных систем, основанных на различных свойствах:

- 1) По размеру частиц дисперсной фазы.
- 2) По агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.
- 3) По степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой.
- 4) По наличию взаимодействия между частицами дисперсной фазы.

Например, по размеру частиц дисперсной фазы коллоидные системы делят на:

- 1) Ультрадисперсные ( $d$  от 1 до 10 нм).
- 2) Высокодисперсные ( $d$  от 10 нм до 1 мкм).
- 3) Грубодисперсные ( $d$  от 1 мкм до 100 мкм).

Существуют два типа методов получения коллоидных систем: методы, основанные на диспергировании и конденсировании.

Диспергационные методы:

- 1) Механическое измельчение крупных частиц путем дробления (шаровые, вибрационные, струйные и коллоидные мельницы).
- 2) Ультразвуковое диспергирование.
- 3) Электрические методы – распыление металлов в электрической дуге.
- 4) Методы искрового разряда.

5) Химическое диспергирование. Переход в коллоидный раствор свежеполученного осадка. Этот процесс носит название – пептизация.

Конденсационные методы:

1) Химическая конденсация. В этом методе вещество дисперсной фазы образуется за счет химической реакции, которая приводит к возникновению некоторого количества малорастворимого осадка. Используются окислительно-восстановительные реакции, гидролиз, ионный обмен.

2) Физическая конденсация.

а) конденсация из паров – путем охлаждения вещества, находящегося в паровой фазе.

б) замена растворителя – суть этого метода в том, что к раствору добавляется растворитель, который хорошо растворяет растворитель, но плохо - растворенное вещество. В результате образуется пересыщенный раствор растворенного вещества в новом растворителе.

## **4.2. РАБОТА №11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА КОАГУЛЯЦИИ**

### **Теоретическое введение.**

Дисперсионные системы чрезвычайно распространены в живой природе, технике, окружающей нас среде. Биологические системы в живых организмах могут быть отнесены к коллоидным, такие как кровь, плазма, лимфа, спинномозговая жидкость, моча и др. Любая дисперсионная система, являясь гетерогенной, имеет две основные фазы – дисперсную фазу и дисперсионную среду, а также поверхностную фазу. Устойчивость дисперсионных систем (агрегативная и седиментационная) определяет их способность сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Разрушение коллоидных систем, так называемая коагуляция, происходит вследствие их термодинамической неустойчивости и может быть вызвана различными причинами. Для человека коагуляция может быть связана с тромбозами, отложением холестерина на стенках сосудов. Скорость оседания эритроцитов (СОЭ) используется в медицинской диагностике.

Коагуляция под воздействием электролитов количественно характеризуется порогом коагуляции и связана с электрическими свойствами коллоидных систем. Порогом коагуляции называется минимальное количество электролита, добавление которого к 1 л золя вызывает заметную для глаза коагуляцию. Была установлена эмпирическая закономерность коагуляции, известная как правило Шульце-Гарди: коагулирующее действие оказывают ионы электролита, имеющие заряд противоположный заряду мицеллы. Коагулирующее действие иона-коагулянта прямо пропорционально его заряду в шестой степени

$$V = f(z)^6. \quad (44)$$

Потеря устойчивости коллоидного раствора связана с уменьшением величины  $\xi$ -потенциала (дзета-потенциал) до  $\pm 25$ -50 мВ.

Современные исследования показали, в живых организмах существуют растворы биополимеров. К ним относятся полисахариды, белки, нуклеиновые кислоты, представляющие собой макромолекулы. Такие системы обладают свойствами одновременно коллоидных и истинных растворов.

### **Цель работы.**

Определение порога коагуляции золя гидроокиси железа раствором сульфата калия.

### Выполнение работы.

Для работы применяют 0,05 молярный раствор  $K_2SO_4$ . В 4 пробирки наливают по 5 мл золя гидроксида железа и указанное в таблице 7 количество миллилитров дистиллированной воды и раствора электролита, после чего содержимое каждой пробирки немедленно хорошо перемешивают и через 30 минут отмечают, в каких пробирках произошла явная коагуляция. (При помутнении поставить в таблице знак «+»).

Таким образом, в каждой пробирке концентрация золя одинакова (1:1), а концентрация электролита в каждой следующей пробирке больше, чем в предыдущей, в два раза. Если ни в одной из пробирок коагуляции нет, то повторяют опыт, применяя в 2–5 раз более концентрированный раствор электролита.

Таблица 7. Грубое определение порога коагуляции

| № пробирки | Золь гидроксида железа, мл | Дистиллированная вода, мл | Раствор электролита, мл | Коагуляция через 30 минут |
|------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|
| 1          | 5                          | 4,5                       | 0,5                     |                           |
| 2          | 5                          | 4,0                       | 1,0                     |                           |
| 3          | 5                          | 3,0                       | 2,0                     |                           |
| 4          | 5                          | 1,0                       | 4,0                     |                           |

Порог коагуляции вычисляют по формуле

$$C_{пор} = 1000 \cdot C \cdot V (\text{ммоль/л}) \quad (45)$$

где  $C$  – молярная концентрация;  $V$  – наименьшее число миллилитров раствора электролита, достаточное для коагуляции золя.

Например, если коагуляция золя 0,05 М раствором  $K_2SO_4$  произошла только в третьей и четвертой пробирках, то порог коагуляции равен миллимолярной концентрации  $K_2SO_4$  в третьей пробирке, а именно

$$C_{пор} = 1000 \cdot 0,05 \cdot 2 = 10 \text{ ммоль/л золя.}$$

Для получения более точных результатов повторяют определение, применяя промежуточные количества электролита между теми, которые в первой серии вызывали и не вызывали коагуляцию золя (таблица 8).

В каждую пробирку с золем 5 мл, помимо указанного количества электролита, приливают недостающее до 5 мл количество дистиллированной воды. Значение порога коагуляции рассчитывают по уравнению (45).

Таблица 8. Точное определение порога коагуляции

| Первая серия опытов                                    | Вторая серия опытов                            |     |     |     |
|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----|-----|-----|
| Наименьший объем электролита, вызвавший коагуляцию, мл | Количество раствора электролита в пробирке, мл |     |     |     |
| 0,5                                                    | 0,1                                            | 0,2 | 0,3 | 0,4 |
| 1,0                                                    | 0,6                                            | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
| 2,0                                                    | 1,2                                            | 1,4 | 1,6 | 1,8 |
| 4,0                                                    | 2,4                                            | 2,8 | 3,2 | 3,6 |

Делают вывод по работе.

### 4.3. РАБОТА №12. ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАСТВОР-ВОЗДУХ

#### Теоретическое введение.

На поверхности раздела двух фаз существуют некомпенсированные силы межмолекулярных взаимодействий по сравнению с примыкающими к ней фазами. Самопроизвольное изменение концентрации компонентов системы в поверхностном слое по сравнению с объемной концентрацией называется адсорбцией  $\Gamma$ . Многие биохимические процессы в живых организмах и растениях протекают на поверхностях раздела, например, клеточных мембранах.

Термодинамическую трактовку адсорбции дал в 1876 г Гиббс. Величина избыточной гиббсовой адсорбции может быть определена из соотношения

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (46)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение, соответствующее удельной свободной поверхностной энергии в расчете на единицу поверхности,  $C$  – концентрация адсорбируемого вещества. Величина  $\Gamma$  определяется производной  $d\sigma/dC$ .

При адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) величина  $\sigma$  снижается при увеличении концентрации  $C$ , приводя к положительной адсорбции  $\Gamma$ . Веществами, для которых  $\sigma_{p-p} < \sigma_{H_2O}$ , являются сложные эфиры, белки, спирты, желчные кислоты, органические кислоты, новокаин (лекарство), кокаин (наркотик). При увеличении  $\sigma$ , соответственно, адсорбция  $\Gamma$  уменьшается. Такие вещества называются поверхностно-инактивными ( $\sigma_{p-p} >$

$\sigma_{H_2O}$ ), к ним относятся аминокислоты, многие неорганические соединения. Здесь в качестве растворителя выбрана вода, поскольку физиологические среды в основном содержат воду.

Изотерма адсорбции наряду с уравнением (46) может быть описана уравнением Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (47)$$

где  $\Gamma_{\infty}$  – предельная адсорбция при плотноупакованном мономолекулярном слое адсорбированного вещества,  $K$  – константа адсорбционного равновесия.

### **Цель работы.**

Изучить зависимость поверхностного натяжения водных растворов ПАВ от концентрации на поверхности раствор – воздух. Рассчитать изотерму Ленгмюра для конкретного ПАВ. Определить величину критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

### **Выполнение работы.**

Приготовленный лаборантом исходный водный раствор новокаина с концентрацией  $C$  моль/л разбавить и получить растворы разной концентрации. Для этого отобрать пипеткой 25 мл исходного раствора и довести дистиллированной водой до метки в мерной колбе на 50 мл. Получили раствор с концентрацией  $C/2$  моль/л. Затем путем последовательного разбавления приготовить растворы с концентрациями  $C/4$ ,  $C/8$ ,  $C/16$  и  $C/32$  моль/л.

Поверхностное натяжение растворов определяют сталагмометрическим методом. Для этого прибор заполняют дистиллированной водой выше верхней метки и медленно по каплям сливают

воду. После достижения верхней метки начинают отсчет капель и заканчивают его после прохождения нижней метки. Измерения повторяют не менее 3 раз до получения сходимых результатов  $n_o$ , находят среднее значение  $\overline{n_o}$ . Таким же способом измеряют число капель ( $\overline{n_i}$ ) для всех растворов, начиная с разбавленного, предварительно ополаскивая прибор исследуемым раствором. Поверхностное натяжение рассчитывают по формуле

$$\sigma_i = \sigma_o \cdot \frac{\overline{n_o}}{\overline{n_i}} \quad (48)$$

Поверхностное натяжение воды  $\sigma_o$  для температуры опыта  $t$ , °C вычисляют по формуле

$$\sigma_o = 73,48 - 0,153(t - 15) \quad (49)$$

Опытные данные для исследуемого ПАВ и температуры  $t$  °C, заносят в таблицу 9.

По определенным в соответствии с уравнением (48) величинам  $\sigma_i$  строят график изотермы адсорбции как функцию  $\sigma = f(C)$ .

Величину адсорбции  $\Gamma$  (моль/м<sup>2</sup>) рассчитывают по уравнению (46). Здесь  $T = 273,15 + t$  есть температура опыта (К), газовая постоянная  $R = 8,314 \cdot 10^3$  мДж/(моль·К) и производную  $\frac{d\sigma}{dc}$  находят как отношение  $\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$  соответствующих отрезков для двух соседних точек на рис. 11. Строят изотерму адсорбции ПАВ в координатах  $\Gamma - C$  (рис. 12) и находят предельную адсорбцию  $\Gamma_\infty$ .

Таблица 9. Экспериментальные результаты определения поверхностного натяжения растворов ПАВ

| $C$ , моль/л | $n_i$ | $\overline{n}$   | $\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup> |
|--------------|-------|------------------|-------------------------------|
| 0            |       | $\overline{n}_o$ | $\overline{\sigma}_o$         |
| ...          | ...   | ...              | ...                           |
| $C_i$        |       | $\overline{c}_o$ | $\overline{\sigma}_i$         |

Затем для нескольких значений концентрации  $C$  определяют по уравнению (47) константы  $\overline{K}_i$  и на основании полученных значений определяют среднюю константу адсорбции  $\overline{K}$ . Записывают уравнение Ленгмюра с численными значениями  $\Gamma_\infty$  и  $\overline{K}$ .

Некоторые ПАВ способны образовывать коллоидные растворы. Молекулы таких веществ имеют явно выраженный дифильный характер с длинным углеводородным радикалом (до 10–12 углеродных атомов) и полярную группу.

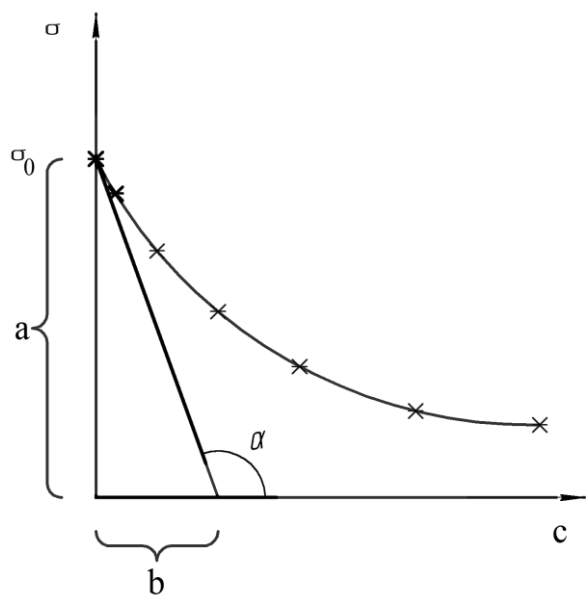


Рис. 11. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворов ПАВ.

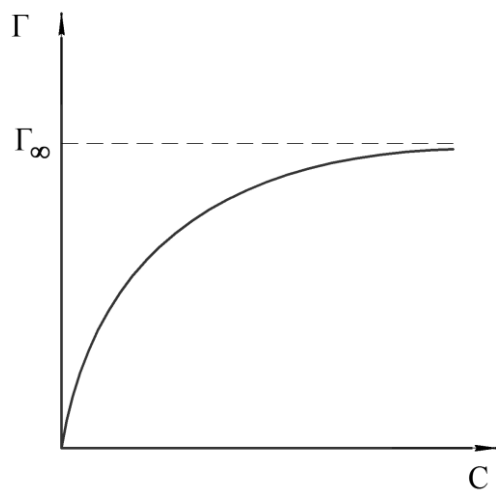


Рис. 12. Изотерма адсорбции Ленгмюра.

Образование мицелл в растворе происходит при достижении некоторой критической концентрации мицеллообразования (ККМ). При этом на кривых зависимости  $\sigma$  от  $\ln C$  наблюдается резкий излом (рис. 13).

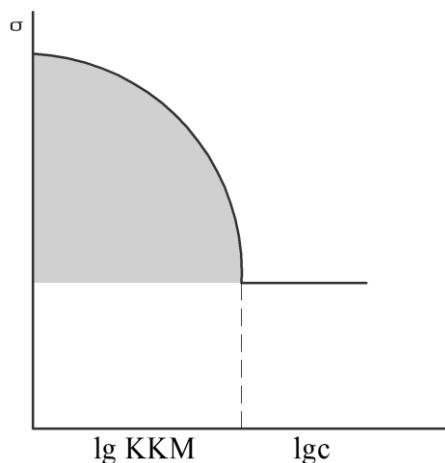


Рис. 13. Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации ПАВ.

Коллоидные системы ПАВ имеют большое практическое значение, в частности как стабилизаторы дисперсных систем.

В работе можно использовать различные ПАВ по указанию преподавателя.

Делают вывод по работе.

#### 4.4. РАБОТА №13. ЭМУЛЬСИИ И ИХ СВОЙСТВА

##### Теоретическое введение.

Эмульсии – грубодисперсные системы, состоящие из двух практически нерастворимых друг в друге жидкостей. Образуются эмульсии в результате энергичного перемешивания этих жидкостей.

Размеры капель (глобул) дисперсной фазы в эмульсиях обычно находятся в пределах 0,1–50 мкм. Различают два типа эмульсий: «масло в воде» – М/В (эмульсии 1-го рода, или прямые эмульсии), где дисперсионной (непрерывной) средой является вода, и «вода в масле» – В/М (эмульсия 2-го рода, или обратная эмульсия), где дисперсионная среда – любая неполярная жидкость, условно называемая маслом.

По относительному содержанию дисперсной фазы эмульсии делятся на разбавленные (объемное содержание дисперсной фазы до 0,1% объем.), концентрированные, где дисперсная фаза составляет от 0,1 до 74 % объем.; высококонцентрированные эмульсии представляют собой системы с содержанием дисперсной фазы свыше 74% объем. В них глобулы деформированы в многогранники с тонкой межфазной пленкой, предупреждающей слияние капелек. Концентрация высококонцентрированных эмульсий, содержащих 95% и более дисперсной фазы, ограничена некоторым пределом. Превышение предельной концентрации снижает толщину пленок дисперсионной среды до критической, величины, ниже которой пленка теряет прочность и эмульсия разрушается. Схема строения высококонцентрированной эмульсии представлена на рис.14.

Обычно при энергичном перемешивании двух резко отличающихся по полярности жидкостей одновременно образуются эмульсии типа В/М и М/В. При этом существенно возросшая межфазная поверхность и, следовательно, избыточная поверхностная энергия ( $\sigma_s$ ). Снижение избыточной поверхностной энер-

гии происходит в результате слияния капель (глобул) дисперсной фазы и эмульсия быстро разрушается. Для приготовления стабильных эмульсий используют вещества, называемые стабилизаторами или эмульгаторами. Тип образующейся эмульсии определяется природой эмульгатора.

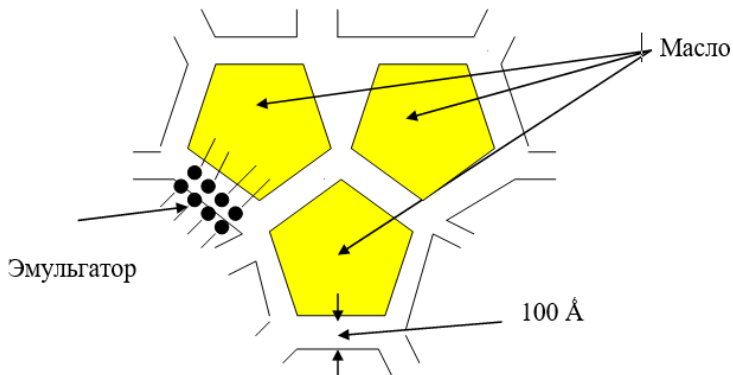


Рис. 14. Строение высококонцентрированной эмульсии.

Согласно правилу Банкрофта при образовании эмульсий дисперсионной средой становится та жидкость, которая лучше смачивает или растворяет эмульгатор.

Эмульгаторами могут быть:

- 1) поверхностно-активные вещества или коллоидные электролиты;
- 2) высокомолекулярные соединения (ВМС);
- 3) высокодисперсные порошки, в частности, гидрофильные вещества (мыла щелочных металлов, желатина, альбумин, таннин, протеин, мел, гипс, глина и др.) дают эмульсии типа М/В, а гидрофобные вещества (мыла многовалентных металлов, ланолин, каучук, церезин, парафин, сажа и др.) дают эмульсии типа В/М.

Механизм эмульгирующего действия ПАВ определяется специфической адсорбцией молекул ПАВ на границе раздела фаз и последующим образованием сольватных оболочек вокруг капелек. На рис.15а показана глобула эмульсии М/В, образовавшаяся в результате энергичного перемешивания толуола и воды в присутствии эмульгатора – олеата натрия.

Стабильность, полученной в данном случае эмульсии определяется как снижением межфазного поверхностного натяжения, так и образованием гидратной оболочки; кроме того, за счет ионной диссоциации полярной группы  $-\text{COONa}$  капелька (глобула) становится электрически заряженной, что способствует увеличению стабильности эмульсии. На рис.15б показана глобула эмульсии В/М, образовавшаяся в присутствии олеата кальция.

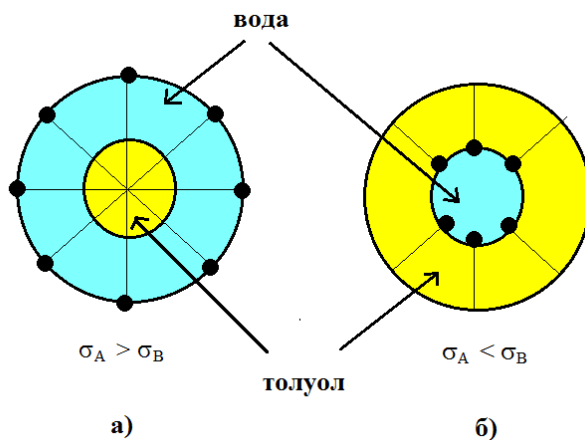


Рис. 15. Ориентация молекул эмульгатора на границе раздела фаз (а – эмульсия М/В, б – эмульсия В/М).

Вопрос о строении стабилизирующего межфазного слоя очень сложен. Для коллоидного электролита полярная группа втягивается водной фазой, а неполярная часть обращена к неполярной

фазе. На границе образуются как бы две поверхности раздела с различным поверхностным натяжением: ( $\sigma_A$ ) и ( $\sigma_B$ ). Слой эмульгатора вокруг капелек мешает им слипаться. Если поверхностное натяжение между эмульгатором и маслом ( $\sigma_A$ ) больше поверхностного натяжения между эмульгатором и водой ( $\sigma_B$ ) получается эмульсия М/В. Для масляной фазы с большим значением ( $\sigma_A$ ) вероятнее образование минимальной шарообразной поверхности по сравнению с водной фазой. Наоборот, если ( $\sigma_A$ ) < ( $\sigma_B$ ), образуется эмульсия В/М (рис.156).

Для эмульгирующей способности эмульгатора весьма важно соотношение между гидрофильной и липофильной (гидрофобной) частями молекулы, так называемый гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ). В настоящее время не существует теории, позволяющей оценить величину ГЛБ исходя из строения молекулы или ее физико-химических свойств. Однако существует эмпирическая система ГЛБ, согласно которой каждый эмульгатор с дифильной молекулой может охарактеризован числом ГЛБ, который изменяется от 1 до 40. Их находят либо экспериментально, проводя сравнительные опыты, либо расчетным путем, используя эмпирические формулы.

Чем больше сдвинуто соотношение эффективности гидрофильных и гидрофобных групп в молекуле эмульгатора в сторону гидрофильности, тем выше число ГЛБ. Это соотношение определяет тип образующейся эмульсии. Так, для приготовления эмульсии типа В/М надо выбирать эмульгатор с низким числом ГЛБ, например 4, если же речь идет о получении эмульсии типа М/В, то нужен эмульгатор с числом ГЛБ, не меньшим 10. Для моющих средств это число равно 13, а для солюбилизаторов – 15.

В случае использования в качестве эмульгаторов высокомолекулярных веществ на капельках эмульсии адсорбируются макромолекулы ВМС, образуя прочные пленки. Такие пленки, как

правило, обладают значительной механической прочностью и обеспечивают высокую агрегативную устойчивость эмульсии.

Особо прочные эмульсии образуются при адсорбции на границе раздела фаз высокодисперсных порошков, образующих твердые (броневые) оболочки вокруг капелек эмульсий.

Природные нефтяные эмульсии образуются в процессе добычи нефти, и, как правило, являются эмульсиями типа В/М. Природными нефтяными эмульгаторами являются: кальциевые и магниевые соли нафтеновых кислот; нефтяные смолы и асфальтены; карбены, карбоиды, высокодисперсные частицы парафина и церезина, порфирины и металло-порфириновые комплексы, а также гидрофобизированные нефтью частички глины и минералов нефтяного коллектора.

Основными способами разрушения эмульсий являются: отстаивание, фильтрация, центрифугирование, термическая и термохимическая обработка, обработка в электрическом поле. Как правило, в промысловых и заводских условиях применяют термохимическую и электрическую обработку эмульсий.

Эмульсии играют большую роль в жизнедеятельности организма человека. В частности, большинство пищевых продуктов усваивается организмом только в эмульгированном состоянии. В качестве эмульгатора выступает желчь, в состав которой входят желчные кислоты. Последние понижают межфазное поверхностное натяжение в сотни раз, при этом лиофобная система переходит в лиофильную. В результате образуется прямая эмульсия жира в воде (М/В), которая через стенки тонких кишок поступает в лимфу и кровь и усваивается организмом.

### **Цель работы.**

Изучить свойства эмульсий. Работа разделена на 4 отдельных опыта. Выполните их согласно описанию ниже и сделайте вывод по результатам каждого опыта.

## **Выполнение работы.**

### *Опыт 1. Получение и разрушение эмульсий.*

В два цилиндра емкостью по 25 см<sup>3</sup> с притертыми пробками наливают по 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и по 5 см<sup>3</sup> толуола, окрашенного красителем Судан III в красный цвет. В один из цилиндров добавляют 1 см<sup>3</sup> 2% раствора олеата натрия. Энергично встряхивают 20-25 раз оба цилиндра и дают постоять 10 минут, затем еще встряхивают 20 раз, после чего ставят цилиндры на стол. В одном цилиндре смесь быстро расслаивается, в другом цилиндре, где был добавлен стабилизатор – олеат натрия, образуется устойчивая эмульсия. Половину полученной эмульсии толуола в воде, отлить в третий цилиндр и добавить туда несколько капель концентрированной соляной кислоты, и снова встряхнуть цилиндр, при этом эмульсия расслаивается.

Определите, каков тип образовавшейся эмульсии и почему полученная эмульсия распалась при добавлении соляной кислоты? Нарисуйте в увеличенном виде глобулу эмульсии с ориентированными молекулами эмульгатора на границе раздела фаз.

### *Опыт 2. Стабилизация эмульсий порошками.*

В цилиндр емкостью 25 см<sup>3</sup> с притертой пробкой наливают 10 см<sup>3</sup> толуола, 0,5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и всыпают 0,5 г высокодисперсного порошка угля. Закрытый цилиндр энергично встряхивается 30–40 раз. Образуется эмульсия.

Какого типа эмульсия образуется в этом опыте? Нарисуйте глобулу этой эмульсии с расположенным на границе раздела фаз твердым эмульгатором. Проверьте сделанный вывод о типе эмульсии методом слияния капли эмульсии с каплями жидкостей, входящих в ее состав.

В другой цилиндр емкостью 25 см<sup>3</sup> наливают 10 см<sup>3</sup> толуола, 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и всыпают 1 г высокодисперсного

порошка гипса (каолина, серы, каломели, ликоподия). Закрытый цилиндр, энергично встряхивают 30–40 раз. Образуется стабильная эмульсия.

Какого типа образуется эмульсия? Нарисуйте глобулу этой эмульсии с расположенным на границе фаз твердым эмульгатором. Подтвердите тип эмульсии, пользуясь методом слияния капель жидкостей, составляющих фазы эмульсии.

### *Опыт 3. Получение и обращение эмульсий*

Олеат натрия хорошо растворим в воде, поэтому его можно применять как эмульгатор при получении эмульсий типа М/В. Введение в раствор ионов кальция, образующих водонерастворимый олеат кальция, меняет картину на обратную. Своей углеводородной частью олеат кальция адсорбируется на поверхности толуола и тем самым способствует образованию устойчивой эмульсии типа В/М. Происходит обращение (инверсии) эмульсии. Введя в эмульсию краситель, например, Судан III, который хорошо растворим только в углеводородной жидкости, можно легко определить, какая из жидкостей выполняет функцию дисперсной фазы, а какая - дисперсионной среды.

Выполнение опыта. В колбу на 100 см<sup>3</sup> с хорошо притертой пробкой наливают 10 см<sup>3</sup> 2%-ного раствора олеата натрия и 10 см<sup>3</sup> толуола. Колбу энергично встряхивают до получения однородной устойчивой эмульсии.

Для определения типа эмульсии небольшое ее количество заливают в пробирку. Вводят несколько кристалликов Судана III и встряхивают. Каплю окрашенной эмульсии помещают под микроскоп и наблюдают за тем, что окрашено: капли или окружающая их среда. Помня, что Судан III растворим только в толуоле, делают вывод о типе полученной эмульсии.

К остатку эмульсии в колбе приливают несколько см<sup>3</sup> 0,01 н раствора хлорида кальция. Тщательно взбалтывают и снова определяют тип эмульсии, наблюдая под микроскопом, что окрашено. Очевидно, что в этом случае должно происходить обращение фаз.

Зарисуйте глобулу эмульсии до и после обращения (инверсии) фаз. Приведите схему строения слоя эмульгатора на поверхности капелек эмульсии типов М/В и В/М.

*Опыт 4. Получение эмульсии масла без применения механического воздействия.*

Через капилляр вливают в воду раствор, состоящий из 3 см<sup>3</sup> касторового масла (льняного или минерального), 25 см<sup>3</sup> 95%-ного этилового спирта, 0,1 г мыла и 0,1 г камфоры. Капельки масла самопроизвольно диспергируются в растворе и получается стойкая эмульсия. Самопроизвольно образующиеся эмульсии называются эмульсолами. Они широко применяются в промышленности, в частности для охлаждения и смазывания режущего инструмента (фрез, сверл и др.). Чем объясняется самопроизвольное образование эмульсолов?

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стромберг, А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Сенченко. М.: Высшая школа, 2009. – 527 с.
2. Еремин, В.В. Основы физической химии: учебное пособие в 2-х частях / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская [и др.]. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 320 с.
3. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика: учебник для вузов / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев [и др.]. М.: Высшая школа, 2001. – 512 с.
4. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учебник для вузов / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев [и др.]. – Москва: Высш. шк., 2001. – 319 с.
5. Семиохин, И.А. Кинетика химических реакций: учебное пособие / И.А. Семиохин, Б.В. Страхов, А.И. Осипов. – Москва: Изд-во МГУ, 1995. – 351 с.
6. Практикум по физической химии / под ред. Н.К. Воробьева. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1975. – 368 с.
7. Физическая химия. Термодинамика: практикум / Л.А. Онучак, Е.А. Колосова, Ю.Г. Кураева, Н.Ф. Фадеева. – Самара: Издательство Самарского университета, 2024. – 100 с.
8. Физическая химия, ч.2: Кинетика и катализ: лабораторный практикум / А.В. Буланова. Гос. образовательное учреждение высшего проф. образования "Самарский гос. ун-т". – Самара: Универс-групп, 2006. – 34 с.
9. Шукин, Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Шукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – М.: Юрайт, 2014. – 464 с.
10. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 444 с.

11. Поверхностные явления и дисперсные системы: практикум / Л.А. Онучак, Ю.Г. Кураева, Т.С. Капралова. – Самара: Издательство Самарского университета, 2024. – 96 с.

12. Баранов, В.Я. Изучение свойств эмульсий: метод. указ. / В.Я. Баранов, В.И. Фролов. – М.: ФГУП «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007. – 19 с.

Учебное издание

*Капралова Татьяна Сергеевна,  
Финкельштейн Елена Евгеньевна,  
Шафигулин Роман Владимирович,  
Буланова Анджела Владимировна*

**ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ  
ЖИВЫХ СИСТЕМ**

*Практикум*

Редакционно-издательская обработка  
издательства Самарского университета

Подписано в печать 21.04.2025. Формат 60х84 1/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 5,25.

Тираж 120 экз. (1-й з-д 1-27). Заказ № . Арт. – 2(ПР)/2026.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»  
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)  
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

---

Издательство Самарского университета.  
443086, Самара, Московское шоссе, 34.

