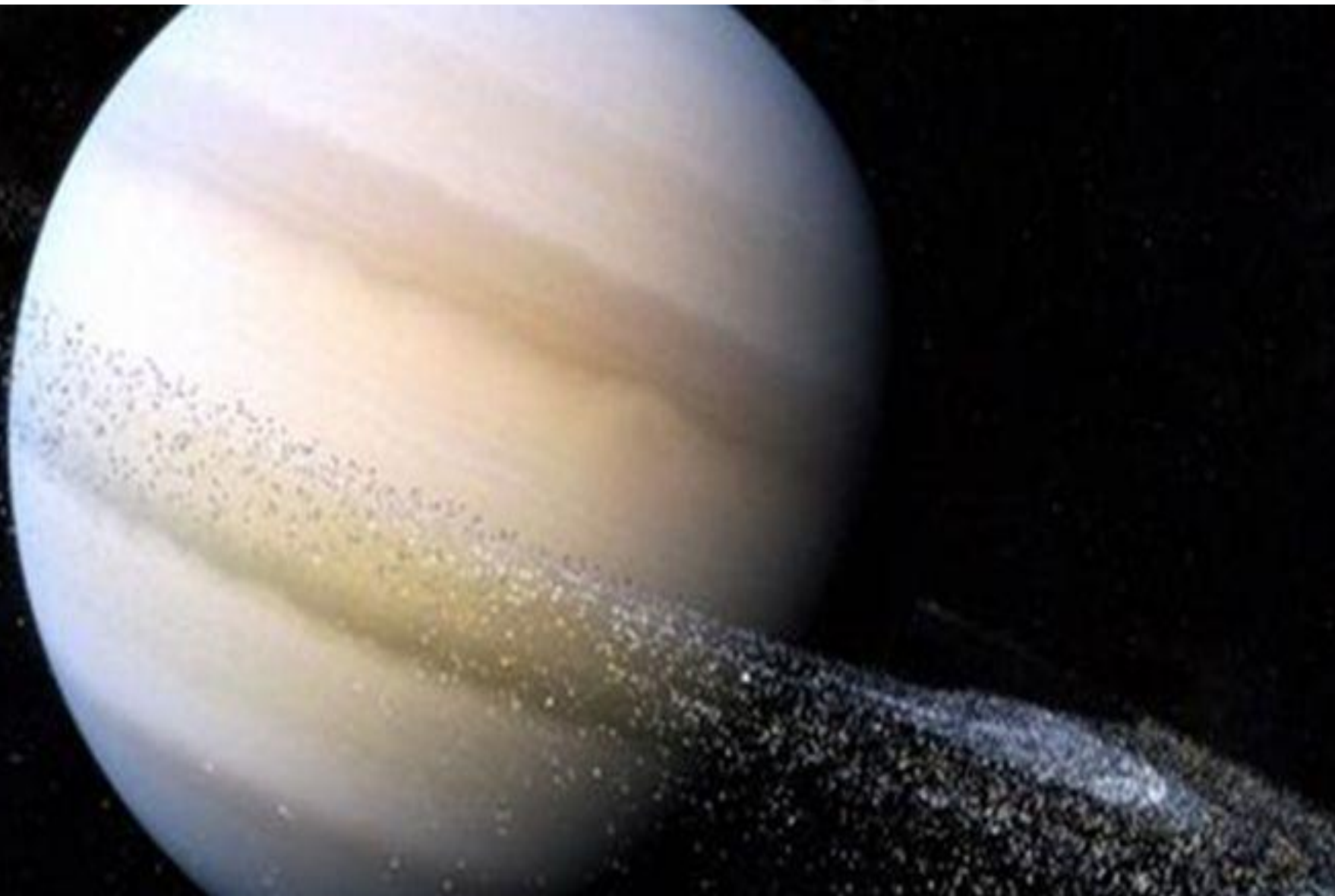
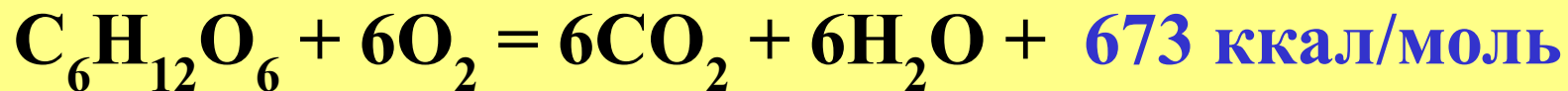


# Физическая и коллоидная химия



Большинство **химических реакций** связано с **физическими явлениями** ( выделение тепла, света, возникновение разности потенциалов и т.п.)



В этой реакции выделяется энергия ( за счет которой и существуют живые организмы)



А для проведения реакции электролиза, напротив, необходимо затратить энергию

**Физическая химия – наука, которая исследует взаимосвязь химических процессов и физических явлений, сопровождающих эти процессы .**

# КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

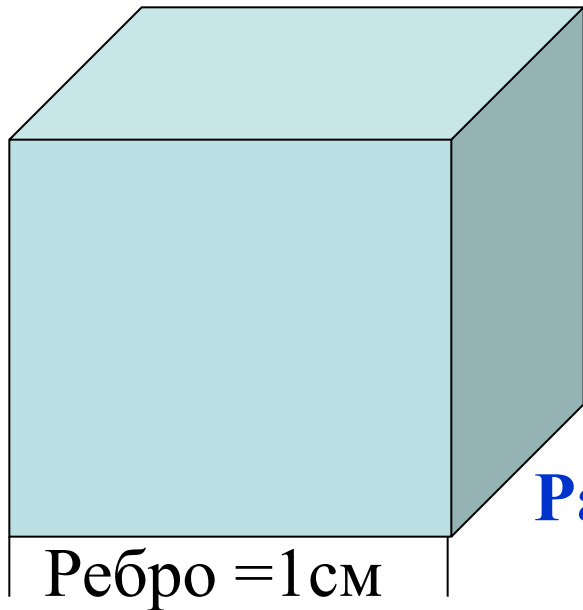
**Макроско-  
пические  
объекты**

**Частицы размером  
 $10^{-5} - 10^{-7}$  см  
(т.е. от 1 до 100  
нанометров)**

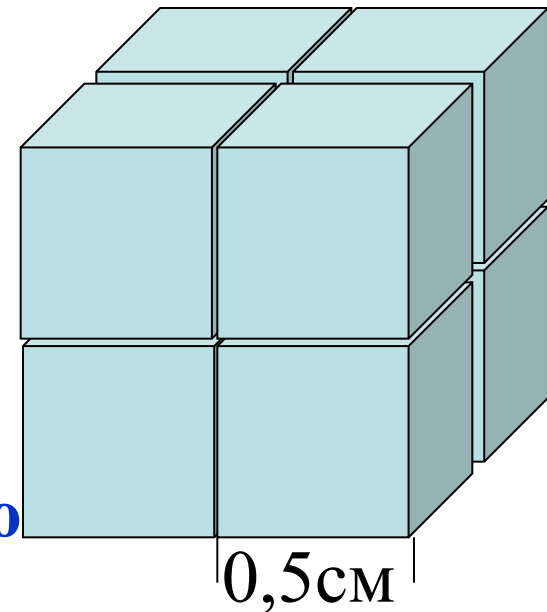
**молекулы,  
атомы,  
ионы**

Объекты коллоидной химии отличаются от объектов других наук двумя признаками :  
**гетерогенностью и дисперсностью**

Плотность вещества куба =  $1\text{г}/\text{см}^3$



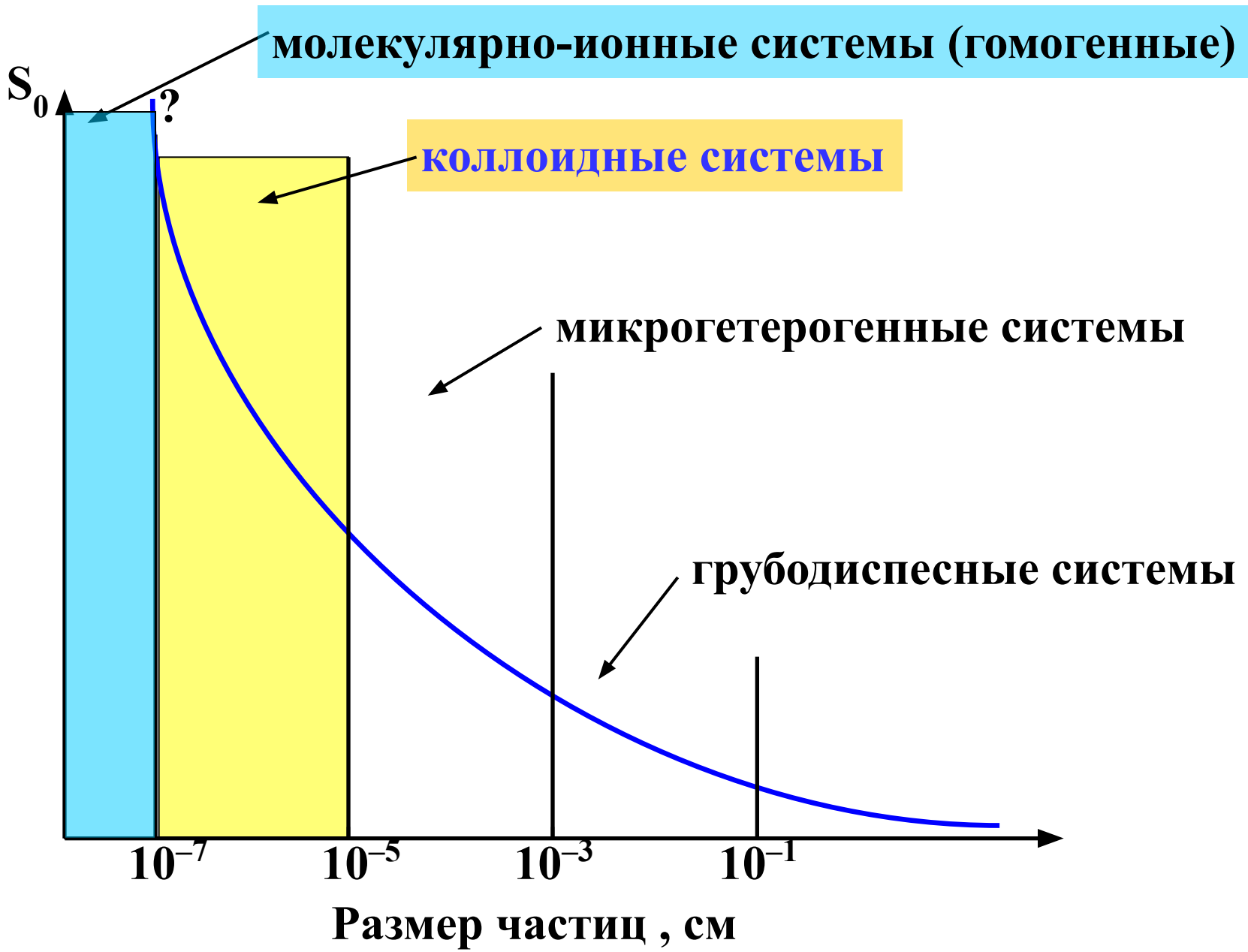
Разрежем каждую грань пополам

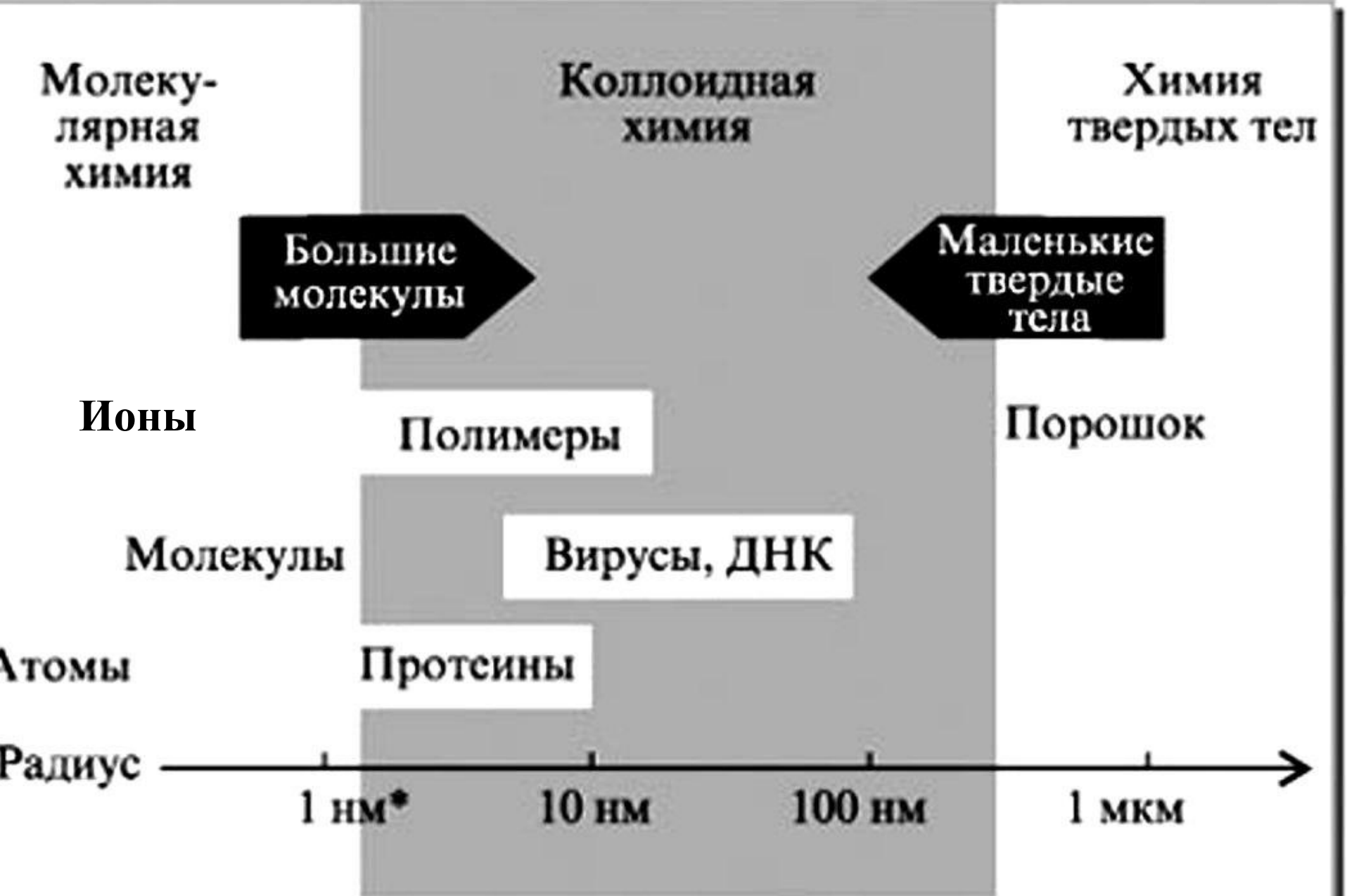


Объем куба =  $1\text{см}^3$   
Масса куба =  $1\text{г}$ .  
Площадь грани =  $1\text{см}^2$   
Суммарная площадь  
на  $1\text{г}$ .т.е.  $S_0 = 6\text{см}^2$

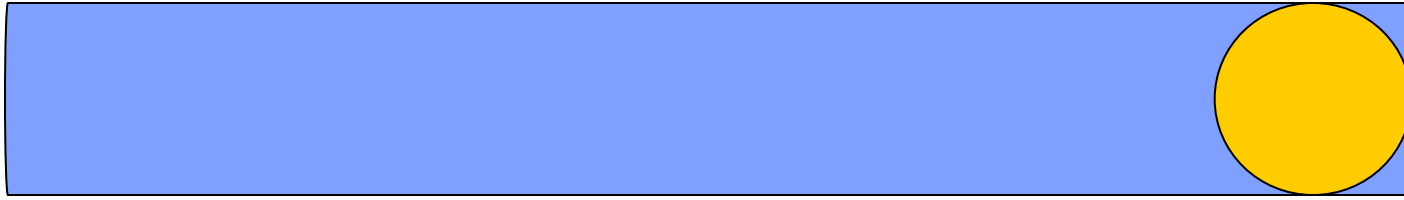
Суммарный объем =  $1\text{см}^3$   
Суммарная масса =  $1\text{г}$   
Площадь грани =  $0,25\text{см}^2$   
Суммарная площадь  
на  $1\text{г}$ , т.е.  $S_0 = 0,25 * 6 * 8 = 12\text{см}^2$

А если разрезать каждую грань не на две,  
а на **миллион** частей и сделать ребро кубика равным  $10^{-6}\text{см}$ ,  
то величина  $S_0$  составит  $600\text{м}^2$

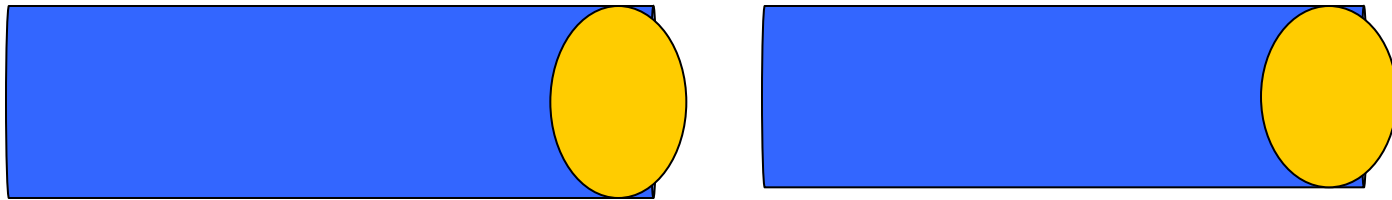




\* 1 нм (нанометр) =  $10^{-9}$  м.



Разорвем пополам стержень поперечным сечением  $1\text{см}^2$



В результате мы получим  $2\text{см}^2$  новой поверхности раздела фаз.

Если обозначить, что  $\sigma$  – энергия, необходимая для создания  $1\text{см}^2$  новой поверхности,

то энергия, затраченная на разрыв стержня равна  $2\sigma$ .

**Вопрос :** куда же делась затраченная нами энергия ?

**Ведь согласно I началу термодинамики она не может исчезнуть, а может только перейти в другую форму.**

Действительно, эта энергия осталась на образовавшейся новой поверхности в виде свободной энергии Гиббса ( или Гельмгольца).

$$F^S = \sigma * s .$$

Запишем объединенное уравнение I и II начал термодинамики:

$$(B.I) \quad dG = - S*dT + V*dP + \sigma*ds + \sum_i \mu_i*dn_i + \varphi*dq$$

↑ ↑ ↑ ↑  
 тепловая                      механическая                      химическая                      электрическая

где : **G** - энергия Гиббса ; **S** – энтропия ; **T** – температура ;  
**V** – объем ; **P** – давление ; **σ** - поверхностное натяжение ;  
**s** – площадь поверхности ; **μ<sub>i</sub>** - химический потенциал ;  
**n<sub>i</sub>** - число молей компонента ; **φ** - электрический потенциал ; **q** – количество электричества

Коллоидная химия - это наука о физико-химических свойствах гетерогенных высокодисперсных систем.



Что касается физико-химической части нашего курса, то мы разберем следующие вопросы:

- 1) электропроводность растворов электролитов;
- 2) принципы перехода химической энергии в электрическую.

1) Биологическая ткань состоит, как известно, из клеток и межклеточного пространства, заполненного тканевой жидкостью, которая является электролитом, с весьма высокой электропроводностью (порядка  $10^{-2} \text{ ом}^{-1} * \text{ см}^{-1}$ ).

Проводимость же самой клетки существенно ниже.

Поэтому, изучая зависимость проводимости биологической системы при пропускании токов низкой частоты, можно сделать выводы об объеме межклеточного пространства (т.е., о величине просвета кровеносных сосудов), что позволяет провести диагностику возможных отеков внутренних органов человека.

2) Живой клетке , чтобы не погибнуть, необходимо добывать энергию из окружающей среды, транспортировать её в нужное место организма и превращать в форму, приемлемую для ферментов, которые синтезируют белки, углеводы, липиды и другие жизненно важные вещества . Все эти синтетические процессы зависят главным образом от химической энергии ( $-\Delta G$  ), полученной в результате окисления питательных веществ в живом организме и хранящейся в форме **АТФ (аденозинтрифосфата)**, который является **“главной энергетической валютой живых систем”**, т.к. именно он отвечает за накопление энергии выработанной в процессах метаболизма, сохранение, транспортировку и её дальнейшее использование в основном для поддержания **эндергонических** реакций .

Заметим , что в отличие от самопроизвольно протекающих реакций , которые идут за счет **уменьшения** свободной энергии Гиббса ( $-\Delta G$ ), **эндергонические** реакции сопровождаются её **увеличением** , а потому требуют энергии извне .

Величина ( $-\Delta G$ ) , которую часто называют **чистой** или **полезной** работой, может быть химической, электрической, механической, осмотической .

Так, например, электрический скат убивает противника электрическим разрядом ; лошадь за счет мышечных сокращений передвигает тяжелые грузы; почки выводят из организма человека конечные продукты обмена и токсичные вещества , концентрируя их в сторону, противоположную градиенту концентраций — **все это примеры полезной работы , совершаемой за счет химической энергии , ранее накопленной живым организмом .**

Процессы обратимого трансформирования химической энергии в иные её виды (в первую очередь, в электрическую и механическую) в биологических объектах, в принципе очень мало отличаются от аналогичных химических процессов, основанных на окислительно – восстановительных реакциях. Поэтому **для понимания механизмов биологического окисления необходимо прежде всего усвоить принципы окислительно – восстановительных процессов, происходящих в простых химических системах.**

# Электропроводность растворов электролитов.

Существуют два вида проводников :

**проводники первого рода** , в которых переносчиками электрического заряда являются **электроны**,  
( к их числу относятся металлы, уголь, кремний )  
и **проводники второго рода**, где перенос заряда обеспечивают **ионы**

≡ это растворы и расплавы электролитов.

Их коренное отличие заключается в том , что если электрическая цепь включает в себя хотя бы один проводник второго рода , то помимо переноса электрического заряда в такой цепи происходит **массоперенос**.

На границе двух проводников , один из которых **первого**, а другой – **второго** рода, **обязательно протекает** электродный процесс , т.е. **окислительно-восстановительная реакция с участием ионов и электронов.**

Количественно способность растворов электролитов осуществлять перенос заряда ,т.е. проводить электрический ток , характеризуется величинами **удельной и эквивалентной электропроводности.**

## Удельная электропроводность ( $\kappa$ ).

Один из основных законов электричества – закон Ома:

$$(I.1) \quad \boxed{I = U / R = U * L} \quad \text{где :}$$

$I$  – сила тока ,  $U$  – падение напряжения на проводнике ,

$R$  – его сопротивление , а

$L = 1 / R$  - электропроводность проводника.

Для расчета сопротивления проводника длиной  $l$  и поперечным сечением  $s$  служит формула :

$$(I.2) \quad \boxed{R = \rho * (l / s)} \quad , \text{ где :}$$

$\rho = 1/\kappa$  – удельное сопротивление , т.е. величина обратная удельной электропроводности  $\kappa$  .

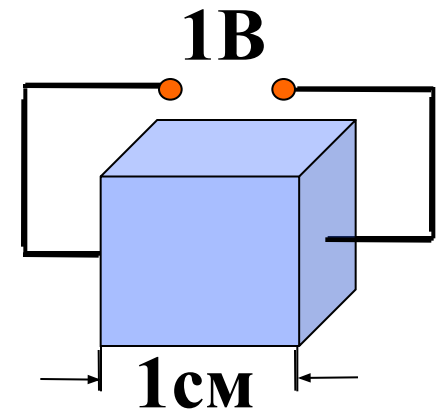
Следовательно ,  $R = l / \kappa s$  или

$$(I.3) \quad \boxed{L} = 1 / R = \boxed{(\kappa * s) / l}$$

Каков же физический смысл величины  $\kappa$ ? Если принять отношение  $s / l = 1$ , то  $L = \kappa$  т.е. **удельная электропроводность**  $\cong$  это электрическая проводимость проводника, у которого длина и площадь численно равны.

Это можно представить себе как заполненный раствором электролита кубик с ребром в 1 см, к боковым граням которого приложено напряжение  $U = 1\text{В}$ .

$$[\kappa] = \text{ом}^{-1} * \text{см}^{-1} = \text{сим/см}$$

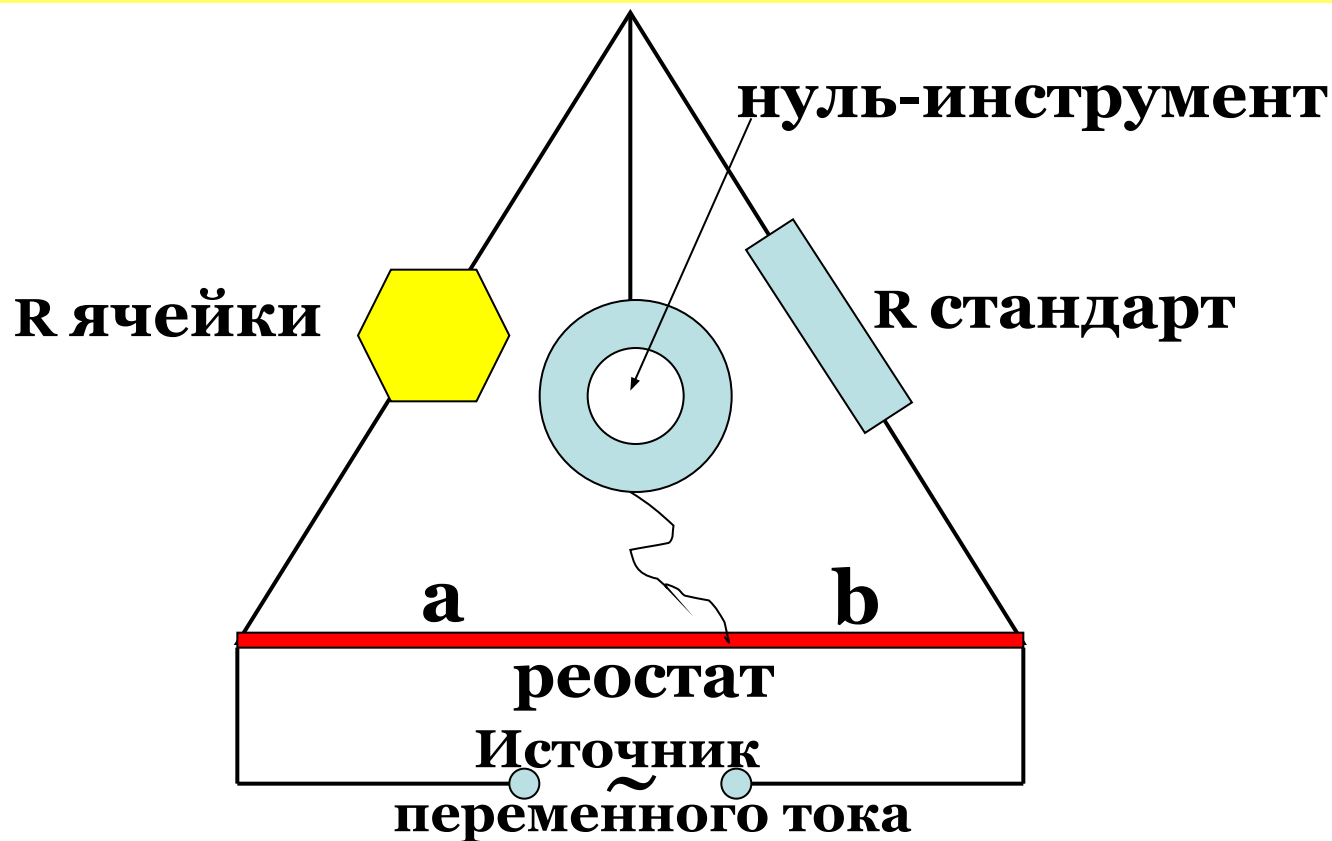




Вещества довольно четко различаются по своим величинам удельной электропроводности :

| вещество                      | $\kappa$ ,<br>$\text{OM}^{\approx 1} * \text{CM}^{\approx 1}$ | род проводника |
|-------------------------------|---|----------------|
| серебро                       | $6 * 10^5$  | первого рода   |
| медь                          | $5,6 * 10^5$  |                |
| NaCl расплав                  | 3,3   | (электролиты)  |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1н. | 0,4   |                |
| КОН                           | 0,2   |                |
| KCl                           | 0,1   |                |
| $\text{H}_2\text{O}$          | $4 * 10^{\approx 8}$  | диэлектрики    |
| стекло                        | $2 * 10^{\approx 12}$   |                |

Для измерений удельной электропроводности используют переменный ток, специальную ячейку и 4-х плечевой мост Кольрауша (рис.1.2).



Когда нуль-инструмент показывает отсутствие тока, то выполняется следующее соотношение :

**(I.4)  $R_{\text{ячейки}} = (a/b) * R_{\text{стандарт}}$**

Подставив (I.4) в (I.3) получим :

$$\kappa = \frac{b}{(a \cdot R_{\text{станд}})} * \frac{l}{s}$$

Величина  $l / s \neq$  это константа ячейки, которую можно определить заранее, измерив в этой ячейке сопротивление раствора с известной величиной  $\kappa$ .

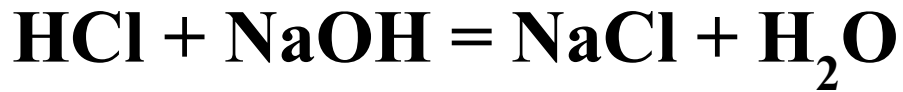
Измерения удельной электропроводности лежат в основе метода кондуктометрического титрования, т.е. определения концентрации того или иного иона в растворе по измерению удельной электропроводности раствора, как функции количества добавленного реагента.



## Портативный кондуктометр SG7

профессиональный кондуктометр для для анализа технологических растворов в лаборатории и на производстве с возможностью калибровки по стандартам  
Диапазон измерения  $\kappa$  — 0,01...1000мСм/см

Так , например , в реакции :



электропроводность раствора в точке эквивалентности **М**

на рис.1.3 минимальна , т.к. она обусловлена только ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^{\ominus}$  , которые обладают гораздо меньшей подвижностью, чем ионы  $\text{H}^+$ .

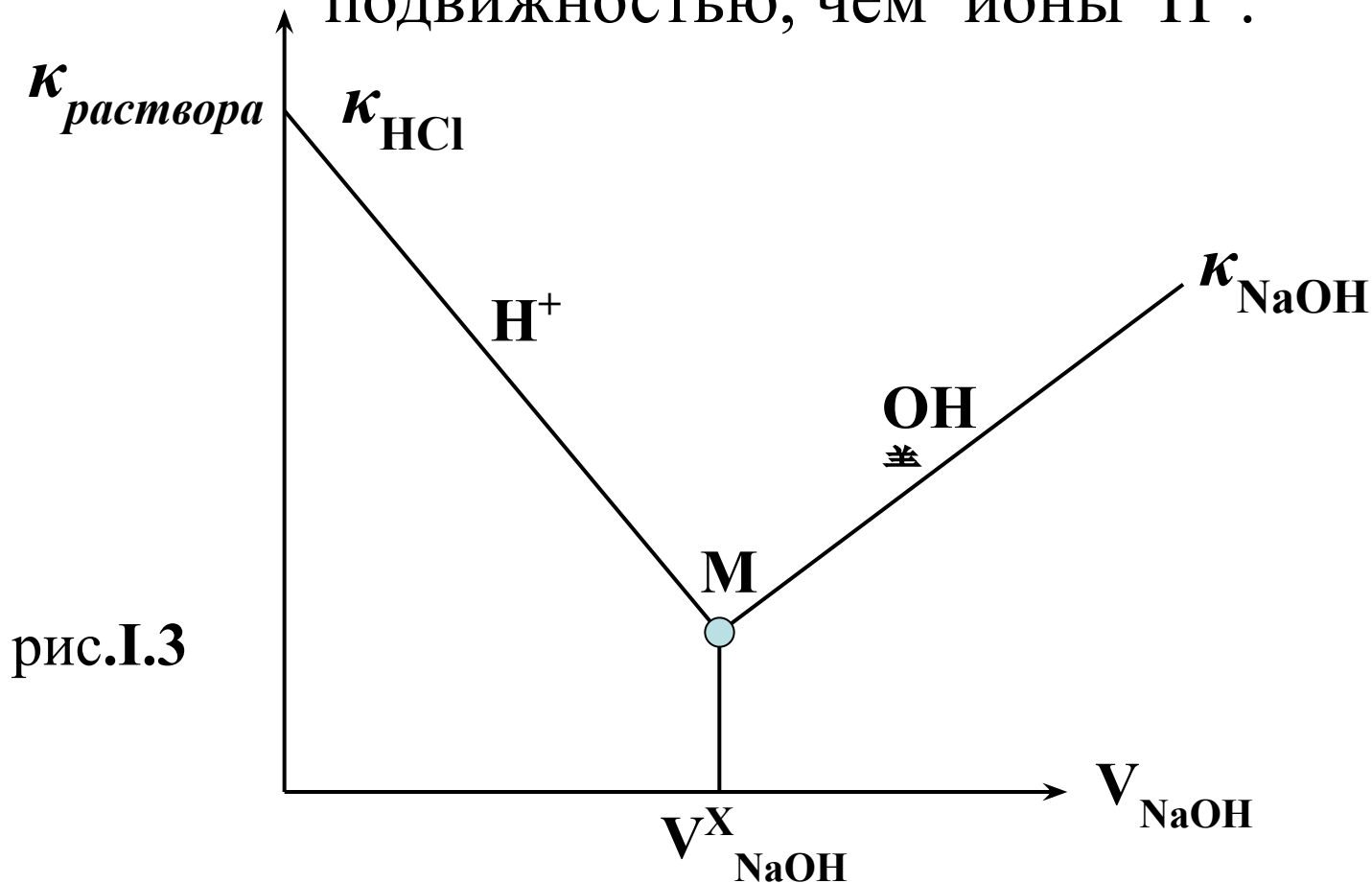


рис.1.3

Определив таким образом  $V_{\text{NaOH}}^X$ , необходимый для нейтрализации кислоты, можно легко рассчитать нормальность щёлочи, т.к. **объем и нормальность** кислоты, взятой для титрования, были известны заранее :

$$V_{\text{HCl}} * N_{\text{HCl}} = V_{\text{NaOH}}^X * N_{\text{NaOH}}$$

Метод потенциометрического титрования имеет ряд преимуществ, делающим его весьма привлекательным **именно для медицинских исследований** :

- a) возможность работы с мутными или окрашенными растворами;
- b) возможность использования для реакций, не имеющих индикатора.

Удельная электропроводность растворов электролитов зависит от температуры, от состава раствора, от концентрации, от степени диссоциации:

$$(I.5) \quad \kappa = \alpha * \nu * c * F * (u^+ + u^{\ominus}) * 10^{-3} \quad , \text{ где}$$

$\alpha$  – степень диссоциации;  $c$  – концентрация в моль/л;

$F$  – число Фарадея;  $\nu$  – число г-экв в 1 моле;

$10^{-3}$  [см<sup>3</sup> / л] – перевод объема в л.

Формула (I.5) показывает количество электричества, перенесенного катионами и анионами в 1 см<sup>3</sup> раствора электролита, поэтому в неё входят

**подвижности катиона ( $u^+$ ) и аниона ( $u^{\ominus}$ ),**

т.е. скорости перемещения ионов в электрическом поле, напряженностью **1В/см**

На первый взгляд из формулы (I.5) следует , что удельная электропроводность ( $\kappa$ ) должна линейно увеличиваться с ростом концентрации электролита (с) .

*Так оно и было бы , если бы все остальные члены правой части формулы (I.5) не зависели от концентрации электролита .*

На самом деле это не так , поэтому зависимость величины ( $\kappa$ ) от концентрации электролита, представленная на рис.I.4 , выглядит сложнее.



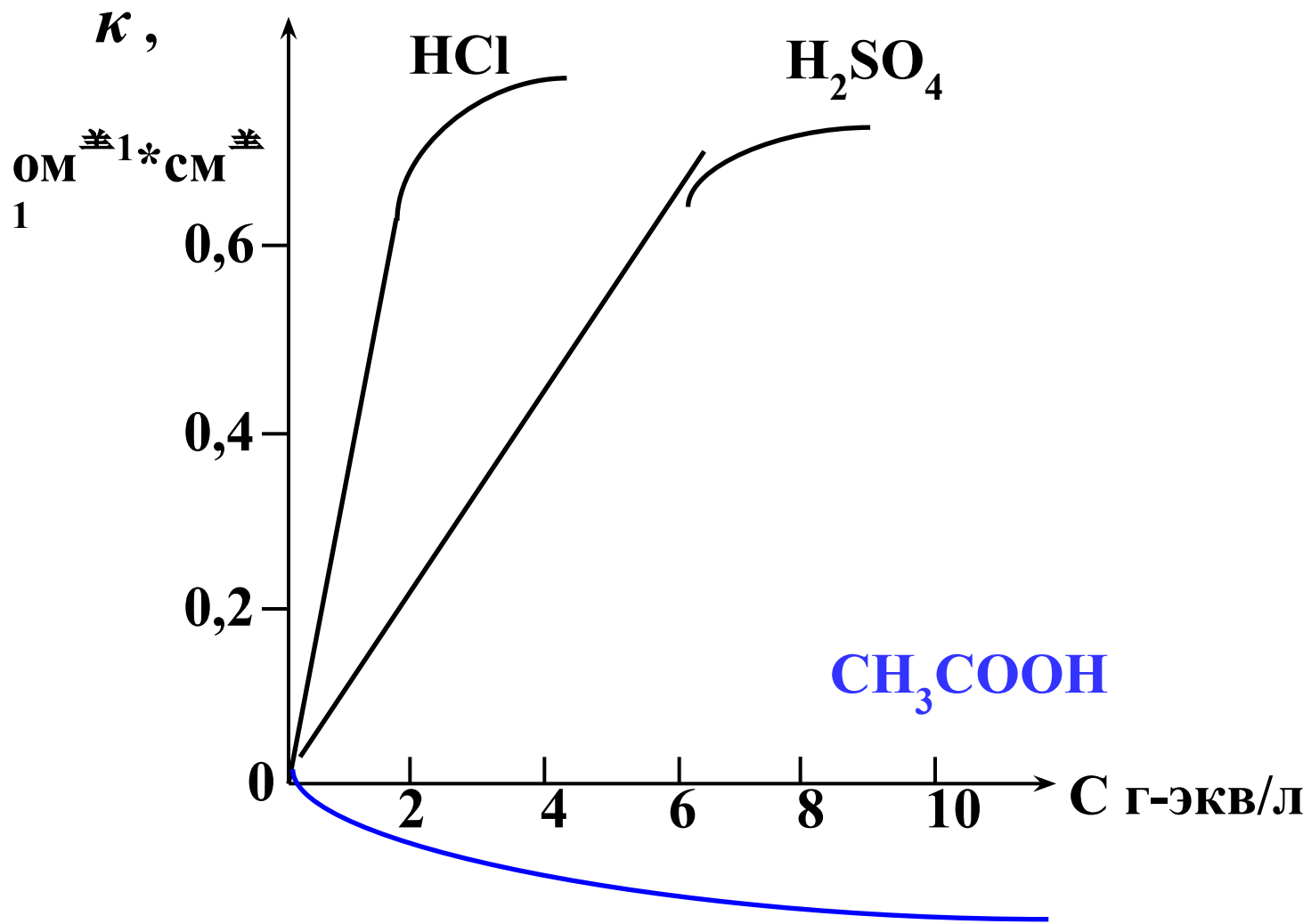


рис.1.4

Для **слабых** электролитов (  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ) при малых концентрациях с ростом  $\mathbf{c}$  растет и  $\mathbf{K}$  , т.к. возрастает число переносчиков заряда ( ионов ) . Но при дальнейшем увеличении концентрации слабого электролита степень диссоциации  $\mathbf{\alpha}$  начинает падать так резко, что концентрация ионов в растворе уже не растет , а уменьшается .

Это приводит к уменьшению удельной электропроводности и появлению максимума на кривой  $\mathbf{\kappa} = \mathbf{f}(\mathbf{c})$  .

Для сильных электролитов (  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ) зависимость  $\mathbf{K}$  от  $\mathbf{c}$  сходная, но причины уже другие. Здесь в большом диапазоне концентраций степень диссоциации  $\mathbf{\alpha}$  практически равна **1**.

Поэтому рост концентраций приводит к росту величин  $\kappa$ , причем это продолжается в достаточно широком интервале концентраций.

Однако, при высоких концентрациях в сильных электролитах начинает ощущаться взаимодействие ионных атмосфер, которое существенно уменьшает подвижности ионов  $u^+$  и  $u^-$  (теория Дебая – Хюккеля).

С учетом вышеизложенного становится ясно, что для удобства сопоставления электропроводностей разных электролитов было бы целесообразно выразить их значения в единицах, не зависящих от концентрации.

Для этой цели и было введено понятие

**эквивалентной электропроводности  $\lambda$**

(Кольрауш, 1976 г.)

## Эквивалентная электропроводность ( $\lambda$ ).

$$(I.6) \quad \lambda = \frac{\kappa * 1000}{\nu * c}, \text{ где: } C - \text{ моль/л и } \nu - \text{ г-ЭКВ/моль}$$

$\neq$  уже известные величины .

В отличие от величины  $\kappa$ , относящейся к единице объема раствора, величина  $\lambda$  относится к единице массы растворенного вещества.

**Эквивалентная электропроводность -- это электропроводность раствора, который содержит 1 г-ЭКВ растворенного вещества и заключен между двумя плоскопараллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга**

( При этом площадь электродов должна быть такой , чтобы между ними поместился необходимый объем раствора , содержащий 1 г-экв растворенного вещества . Так , например, при  $c = 0,1$  н. , это 10 литров раствора , а значит площадь электродов составит  $1 \text{ м}^2$  ).

При постоянной температуре величина  $\lambda$  казалось бы уже не должна была зависеть от концентрации электролита  $c$ . Однако, на самом деле зависимость  $\lambda$  от концентрации оказывается далеко не столь простой (рис.1.5) .

Когда концентрация электролита стремится к нулю , то удельная электропроводность  $\kappa$ , как это и следует из (1.5), превращается в 0,

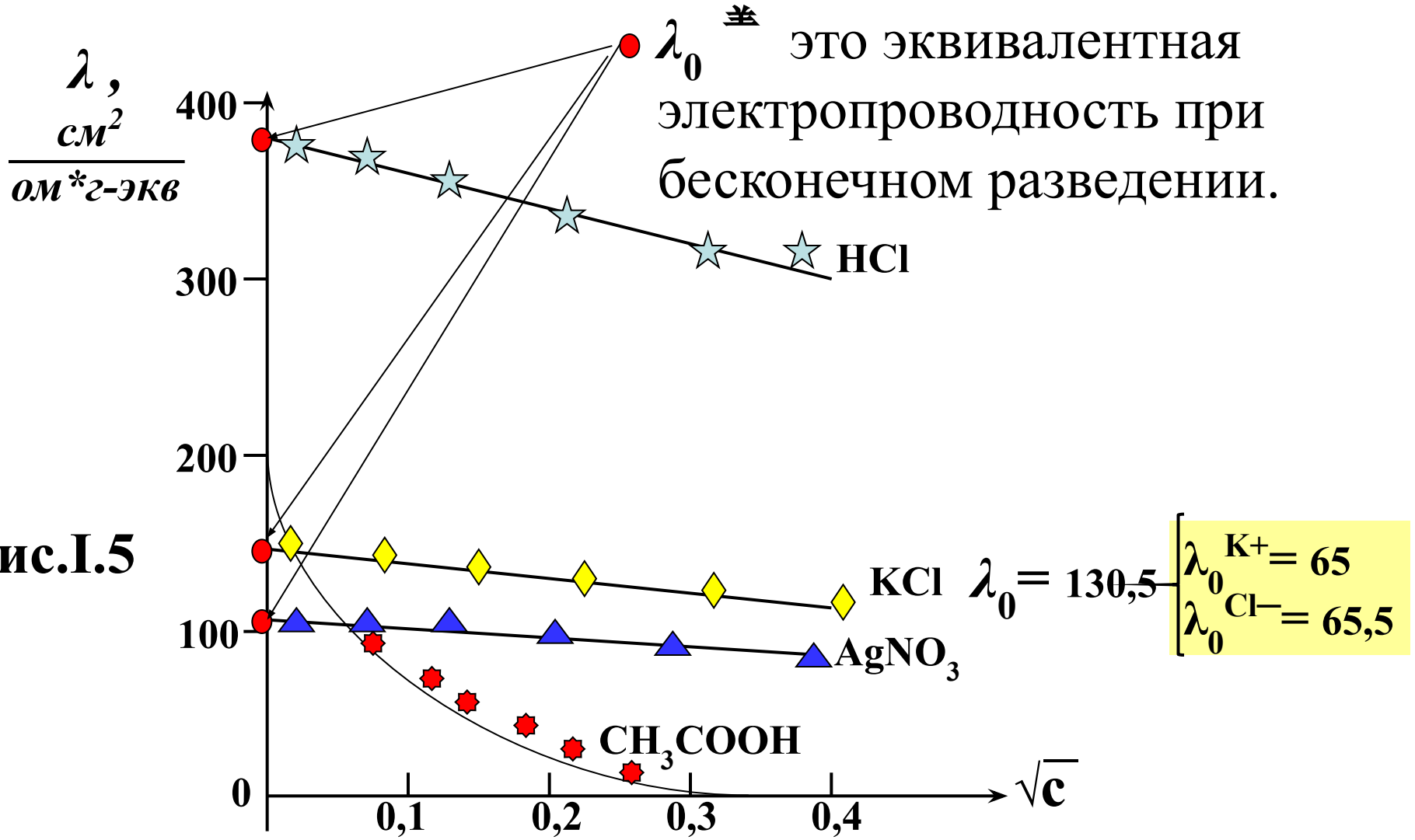


рис.1.5

а эквивалентная электропроводность  $\lambda$ , напротив, возрастает с разбавлением электролита и достигает максимума при бесконечном разведении ( $c \rightarrow 0$ ), т.е. величины  $\lambda_0$ .

**Кольрауш** предложил разделить все электролиты по их зависимости  $\lambda$  от  $\sqrt{c}$  на три группы :

1) сильные электролиты , обладающие наибольшими значениями  $\lambda$  , у которых зависимость  $\lambda$  от  $c$  достаточно хорошо аппроксимируется уравнением

$$(I.7) \quad \lambda = \lambda_0 - A\sqrt{c},$$

где  $A$  – эмпирическая константа , зависящая от природы электролита и растворителя, а также  $T$  и  $P$ .

Она учитывает эффекты торможения , связанные с наличием ионной атмосферы.

2) электролиты средней силы, где в уравнении (I.7) если вместо концентрации  $c$  стоит концентрация его диссоциированной части  $\alpha c$  : (I.8)  $\lambda^* = \lambda_0 - A\sqrt{\alpha c}$ .

3) и , наконец , слабые электролиты , у которых зависимость  $\lambda$  от  $\sqrt{c}$  имеет значительную вогнутость к и потому не позволяет экстраполировать её на  $c \rightarrow 0$ .

**Величина  $\lambda_0$  — весьма важная характеристика электролита :**

**(сравним значения  $\lambda_0$  для некоторых электролитов в воде при 18<sup>0</sup>С)**

| <b>ионы<br/>электролита</b> | <b>H+</b>    | <b>Li+</b>   | <b>Na+</b>   |
|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>F—</b>                   | <b>361,1</b> | <b>80,0</b>  | <b>90,1</b>  |
| <b>Cl—</b>                  | <b>380,0</b> | <b>98,9</b>  | <b>109,0</b> |
| <b>Br—</b>                  | <b>381,5</b> | <b>100,4</b> | <b>110,5</b> |

Обратите внимание , что значения разности величин  $\lambda_0$  для веществ с общими катионами ( колонка по вертикали ) или с общими анионами ( колонка по горизонтали ) — **всегда одинаковы**

**HCl – 380,0                      LiCl – 98,9                      NaCl – 109,0**

**HF - 361,1                      LiF – 80,0                      NaF - 90,1**

**$\lambda_0\text{Cl-} - \lambda_0\text{F-} = 18,9$                       **18,9**                      **18,9****

**HF – 361,1                      HCl – 380,0                      HBr – 381,5**

**LiF - 80,0                      LiCl - 98,9                      LiBr - 100,4**

**$\lambda_0\text{H}^+ \cong \lambda_0\text{Li}^+ = 281,1$                       **281,1**                      **281,1****



Сравнивая полученные нами данные , мы можем прийти к тому же выводу , к которому в 1881 г. пришел Кольрауш :

величина  $\lambda_0$  является аддитивным свойством , т.к. каждый ион раствора вносит определенную , всегда одинаковую долю в суммарную электропроводность раствора электролита .

$$(I.9) \quad \lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

Выражение (I.9) , называемое **законом независимого движения ионов Кольрауша** , действительно только при  $\infty$  разбавлении .

Таким образом  $\lambda_0$  является суммой двух членов , называемых эквивалентными электропроводностями катиона и аниона . Так , например , значение эквивалентной электропроводности хлорида калия  $\lambda_0^{\text{KCl}} = 130,5$  складывается из суммы значений  $\lambda_0^{\text{K}^+}$  и  $\lambda_0^{\text{Cl}^-}$  , равных соответственно : **65,0** и **65,5** (см.рис.I.5 )

Значения электропроводности , как для различных электролитов , так и для отдельных ионов разумеется давно определены и их можно найти в справочниках .

## Важными следствиями закона Кольрауша являются :

а) возможность расчета  $\lambda_0$  для слабого электролита на основе легко получаемых экспериментальных данных по значениям

$\lambda_0$  сильных электролитов :



принимают участие три сильных электролита и один слабый :

$$\lambda_0^{\text{NaAc}} + \lambda_0^{\text{HCl}} - \lambda_0^{\text{NaCl}} = \lambda_0^{\text{Ac}^-} + \lambda_0^{\text{Na}^+} + \lambda_0^{\text{H}^+} + \lambda_0^{\text{Cl}^-} -$$
$$\lambda_0^{\text{Na}^+} - \lambda_0^{\text{Cl}^-} = \lambda_0^{\text{Ac}^-} + \lambda_0^{\text{H}^+} = \lambda_0^{\text{HAc}} .$$

б) возможность расчета степени и константы диссоциации слабого электролита на основе измерений  $\lambda$  и  $\lambda_0$  :

Степень диссоциации  $\alpha$  равна (\*)  $\alpha = \lambda / \lambda_0$  .

Подставив (\*) в известную формулу  $K_d = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$

и преобразовав , получим формулу

**закона разведения**

**Оствальда**

$$K_d = \frac{\lambda^2 c}{(\lambda_0 - \lambda) \lambda_0}$$

## Термодинамические функции состояния – это :

1) Внутренняя энергия:  $\Delta U = Q - W$  ;

2) Энтальпия :  $H = U + PV$

3) Энтропия :  $dS = q/T$  ;

4) свободная энергия Гиббса:  $G = H - TS$

5) свободная энергия Гельмгольца:  $F = U - TS$

## Термодинамические потенциалы :

(6)  $dU = TdS - PdV$                       (7)  $dH = TdS + VdP$

(8)  $dG = -SdT + VdP$                       (9)  $dF = -SdT - PdV$

Функции  $U$ ,  $H$ ,  $G$ ,  $F$  имеют размерность энергии и обычно выражаются в [кал ], функция  $S$  имеет размерность [кал/град], поэтому член  $TS$  имеет размерность энергии .

В самопроизвольном процессе “ **полезная работа** ” может быть совершена **только за счет уменьшения свободной энергии Гиббса** (при  $T, P = \text{const}$ ) или за счет уменьшения свободной энергии **Гельмгольца** (при  $T, V = \text{const}$ ).

# Переход химической энергии в электрическую . Вывод уравнения Нернста .

Запишем уравнение химической реакции , в которую вступают реагента и образуются два продукта реакции :



Уравнение изменения свободной энергии для такой реакции :

$$(II.29) \quad \Delta G = \sum \Delta G_{\text{пр}} - \sum \Delta G_{\text{реаг}},$$

где :  $G_{\text{пр}}$  – свободная энергия продуктов реакции , а  $G_{\text{реаг}}$  – свободная энергия реагентов .

Если система находится в состоянии равновесия, то

$$\sum \Delta G_{\text{пр}} = \sum \Delta G_{\text{реаг}} \text{ и } \Delta G = 0,$$

т.е. не может быть совершена никакая полезная работа . В этом случае выражение для константы равновесия имеет вид :

$$(II.30) \quad K_p = \frac{[C]^{c*} [D]^d}{[A]^{a*} [B]^b}$$

**концентрации** веществ в квадратных скобках – **равновесные** .

Нас же , напротив , интересует химическая реакция , в результате которой будет совершена полезная работа . Принимая во внимание известную формулу для химического потенциала

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i$$

и учитывая , что коэффициенты **a,b,c,d** в реакции (\*) есть ни что иное , как число молей соответствующего компонента , можно записать выражения для величины свободной энергии каждого компонента :

$$\begin{aligned} 1^* \quad G_A &= aG_A^0 + a(RT \ln C_A) ; & 2^* \quad G_B &= bG_B^0 + b(RT \ln C_B) \\ 3^* \quad G_C &= cG_C^0 + c(RT \ln C_C) ; & 4^* \quad G_D &= dG_D^0 + d(RT \ln C_D) \end{aligned}$$

Согласно формуле (II.29)  $\Delta G = [(3^*) + (4^*)] - [(1^*) + (2^*)]$  ,  
и после преобразований получим :

$$\Delta G = \left( \underbrace{cG_C^0 + dG_D^0 - aG_A^0 - bG_B^0}_{\Delta G^0} \right) + RT \ln \frac{C_C^c * C_D^d}{C_A^a * C_B^b}$$

Обозначим :

И получим (II.32)  $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \Omega .$

Заметим , что концентрации , входящие в  $\Omega$ , являются уже **не равновесными , а истинными** концентрациями .

Если реагирующие вещества и продукты реакции присутствуют в равновесных концентрациях , то  $\Delta G = 0$  , а  $\Omega = K_p$  . Для этого случая уравнение (II.32) превращается в  $0 = \Delta G^\circ + RT \ln K_p$  , откуда следует, что : (II.33)  $\Delta G^\circ = - RT \ln K_p$

Подставив (II.33) в (II.32) , и заменив  $\ln$  на  $2,3 \lg$  , получим уравнение :

$$(II.34) \quad \Delta G = - 2,3RT \lg K_p + 2,3RT \lg \Omega .$$

Если полезная работа , полученная в результате изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  , была электрической работой , то :

$$(II.35) \quad \Delta G = - zF\phi , \quad \text{где :}$$

$z$  – число электронов , переносимых в ходе окислительно-восстановительной реакции , т.е. заряд иона ;  $\phi$  – электрический потенциал в В ;  $F$  – число Фарадея , равное 96500 Кл/ г-экв ;

Подставив (II.35) в (II.34) и поделив обе части полученного уравнения на  $-zF$ , получим :

$$(II.36) \quad \varphi = \frac{2,3RT}{zF} \lg K_p - \frac{2,3RT}{zF} \lg \Omega$$

А теперь обозначим  $\varphi^0$  и получим **уравнение Нернста** :

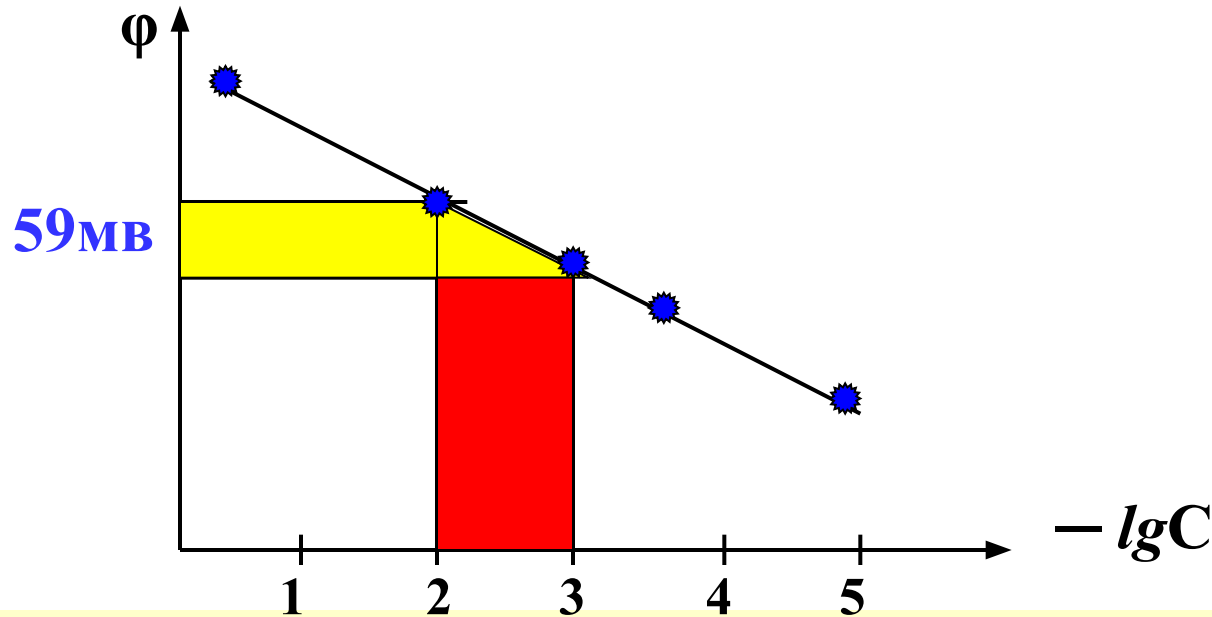
$$(II.37) \quad \varphi = \varphi^0 - \frac{2,3RT}{zF} \lg \Omega$$

которое связывает химическую и электрическую работы

Если внимательно посмотреть на уравнение (II.37), то видно, что **полезная работа**, произведенная какой-либо химической реакцией, следствием которой явилось возникновение в системе разности электрических потенциалов  $\varphi$ , будет тем больше, чем больше различие величин  $\lg K_p$  и  $\lg \Omega$ , или иными словами, **чем дальше находится система от расстояния равновесия**.

$\varphi^0$  — это потенциал системы при условии, что  $\lg \Omega = 0$ , т.е. в том случае, когда активности (концентрации) всех участников реакции равны единице,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , а давление (газов) равно 1 атм. т.е. **стандартный электродный потенциал**

При таких “стандартных” условиях, когда: ( $R = 8,31$  Дж/Кл\*моль;  $F = 96500$  Кл/г-экв;  $T = 298^{\circ}\text{K}$ ), множитель  $2,3RT / F = 0,059$  В и по своему физическому смыслу выражает тангенс угла наклона зависимости  $\varphi$  от  $\lg C$  (рис. II.3).



Если  $z = 1$ , то при изменении концентрации иона в 10 раз, потенциал системы изменяется на 59 мВ.





В настоящее время существует большой выбор портативных иономеров с ионселективными электродами, обратимыми относительно разных ионов, которые находят применение в химии, медицине и т.д.

# Принципы классификации дисперсных систем :

## 1) по агрегатному состоянию :

( наиболее частый случай, когда частицы распределены в жидкой среде)

| Дисперсионная среда | Дисперсная фаза                 | Тип системы                   |
|---------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Жидкость            | Газ<br>Жидкость<br>Твёрдое тело | Пена<br>Эмульсия<br>Суспензия |

Наиболее частый тип дисперсных систем – это **суспензии**, а если при этом частицы твердой фазы имеют коллоидные размеры, такие суспензии называют **золями**

## 2) по степени дисперсности :

| Грубодисперсные системы | Коллоидно-дисперсные | Молекулярно-ионные  |
|-------------------------|----------------------|---------------------|
| более $10^9$ атомов     | $10^9 - 10^3$ атомов | менее $10^3$ атомов |

## 3) по топографическому признаку :

- a) **корпускулярные** , где частицы имеют коллоидные размеры по всем трем измерениям
- b) **фибрилярные** ( волокна ) , где частицы имеют коллоидный размер по двум осям ;
- c) **ламинарные** ( пленки ) , где только один из трех размеров частиц попадает в коллоидную область .

## 4) по структуре

- a) свободно — дисперсные ; b) связно — дисперсные

## 5) по межфазному взаимодействию :

- a) лиофильные ; b) лиофобные

В живом организме объекты коллоидной химии встречаются повсеместно.

Например, **клеточные мембраны** имеют толщину  $\sim 10^{-6}$  см; **нервы и мышцы** имеют сечение  $10^{-6} * 10^{-6}$  см<sup>2</sup> и удельную поверхность  $\sim 400$  м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>.

**Ткани тела** человека представляют собой гетерогенную систему, поры которой (капилляры коллоидного размера) — заполнены раствором электролита.

**Кровь** — это тоже сложная дисперсная система, которая является суспензией (взвесью) форменных элементов (эритроцитов, лейкоцитов и тромбоцитов) в плазме, состоящей, в свою очередь, на 90% из воды.

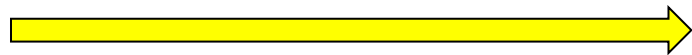
Теперь становится вполне понятным широко известное выражение академика И.И.Жукова, что « **Человек — это ходячий коллоид** », которое доказывает обоснованность изучения курса физической и коллоидной химии студентами биологического и медицинского факультетов .

# КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

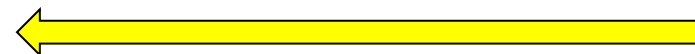
Макроско-  
пические  
объекты

Частицы размером  
 $10^{-5} - 10^{-7}$  см  
(т.е. от 1 до 100  
нанометров)

молекулы,  
атомы,  
ионы



Диспергирование



Конденсация

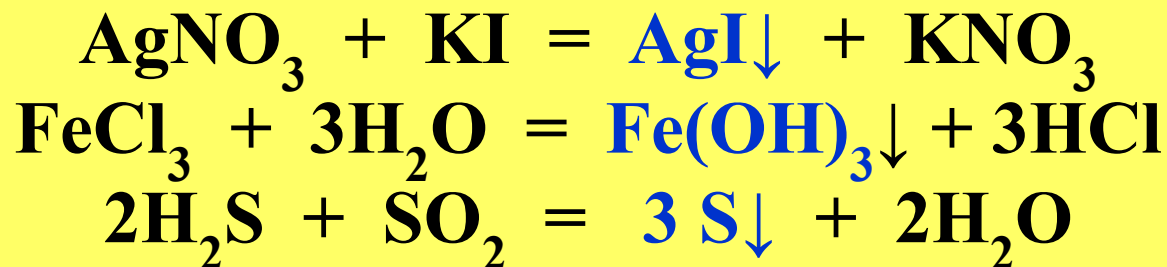
Методы диспергирования

- механические
- электрические
- ультразвуковые

Методы конденсации

- физические
- химические

Химические реакции, приводящие к образованию дисперсных систем.



# Методы очистки дисперсных систем от электролитов

Полупроницаемые  
мембраны

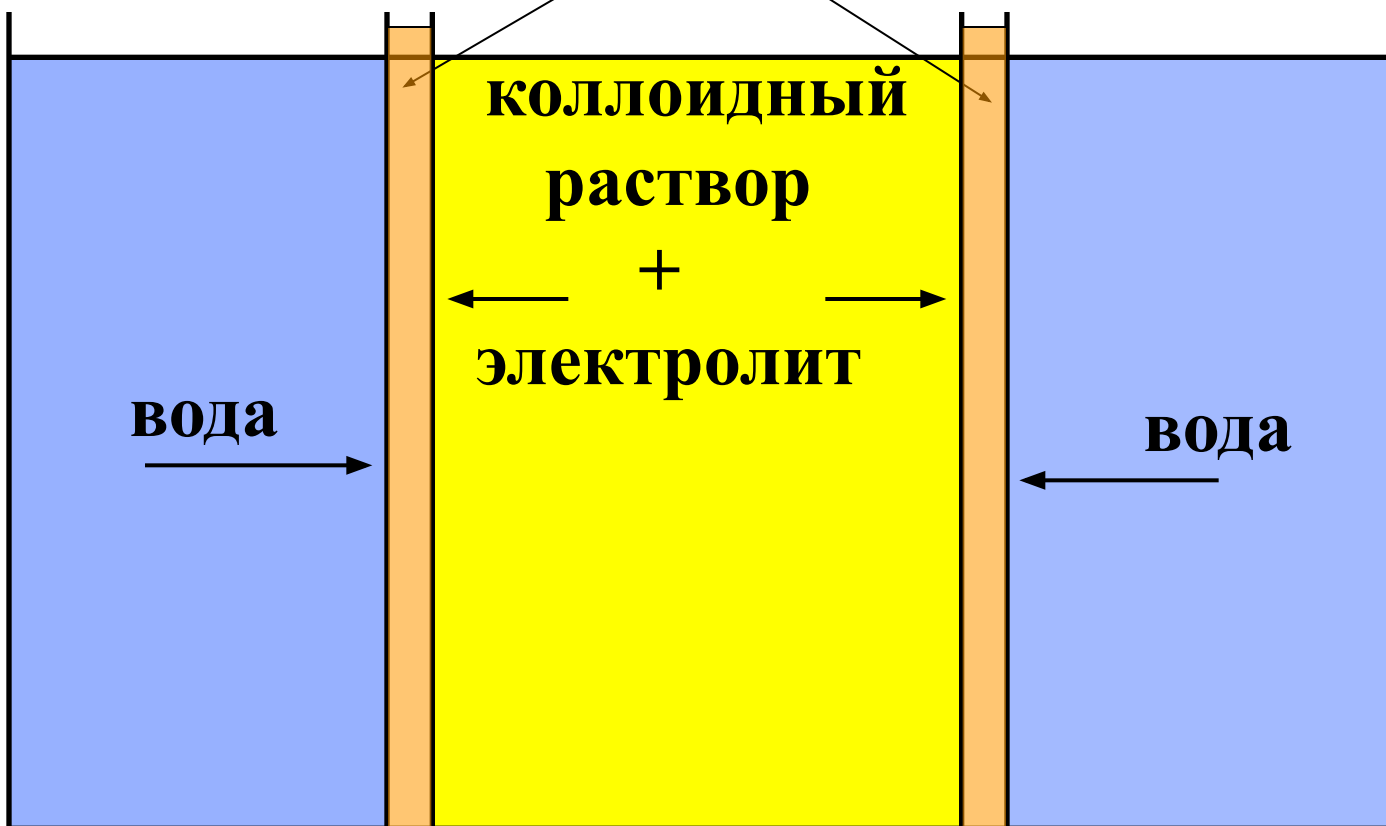
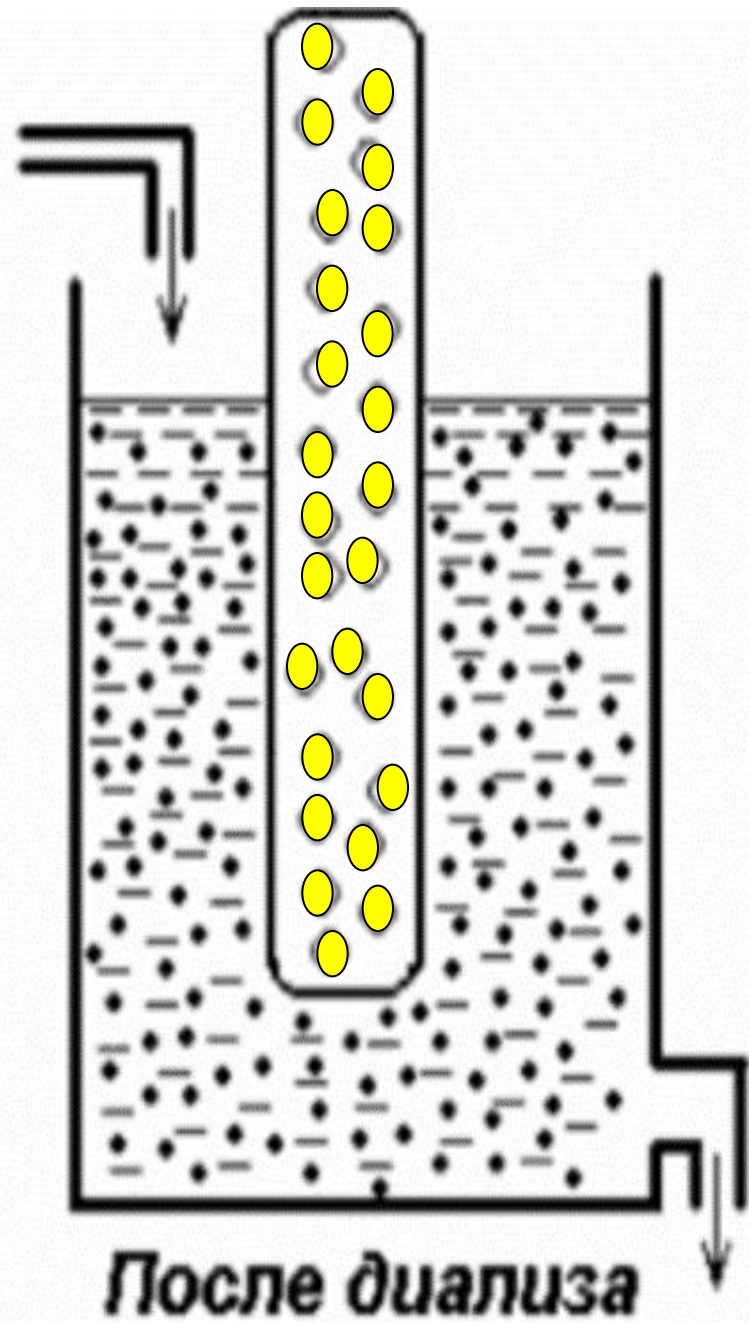
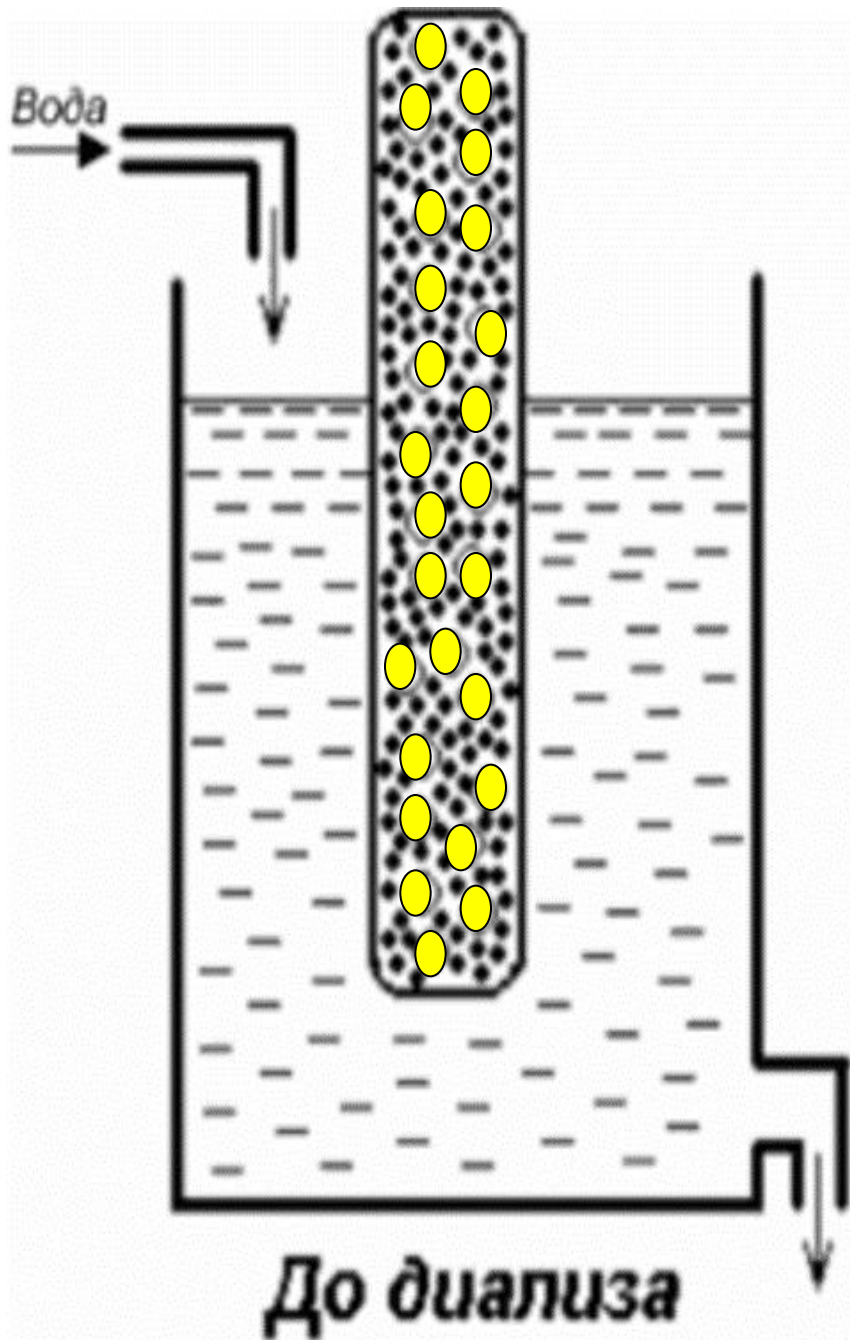
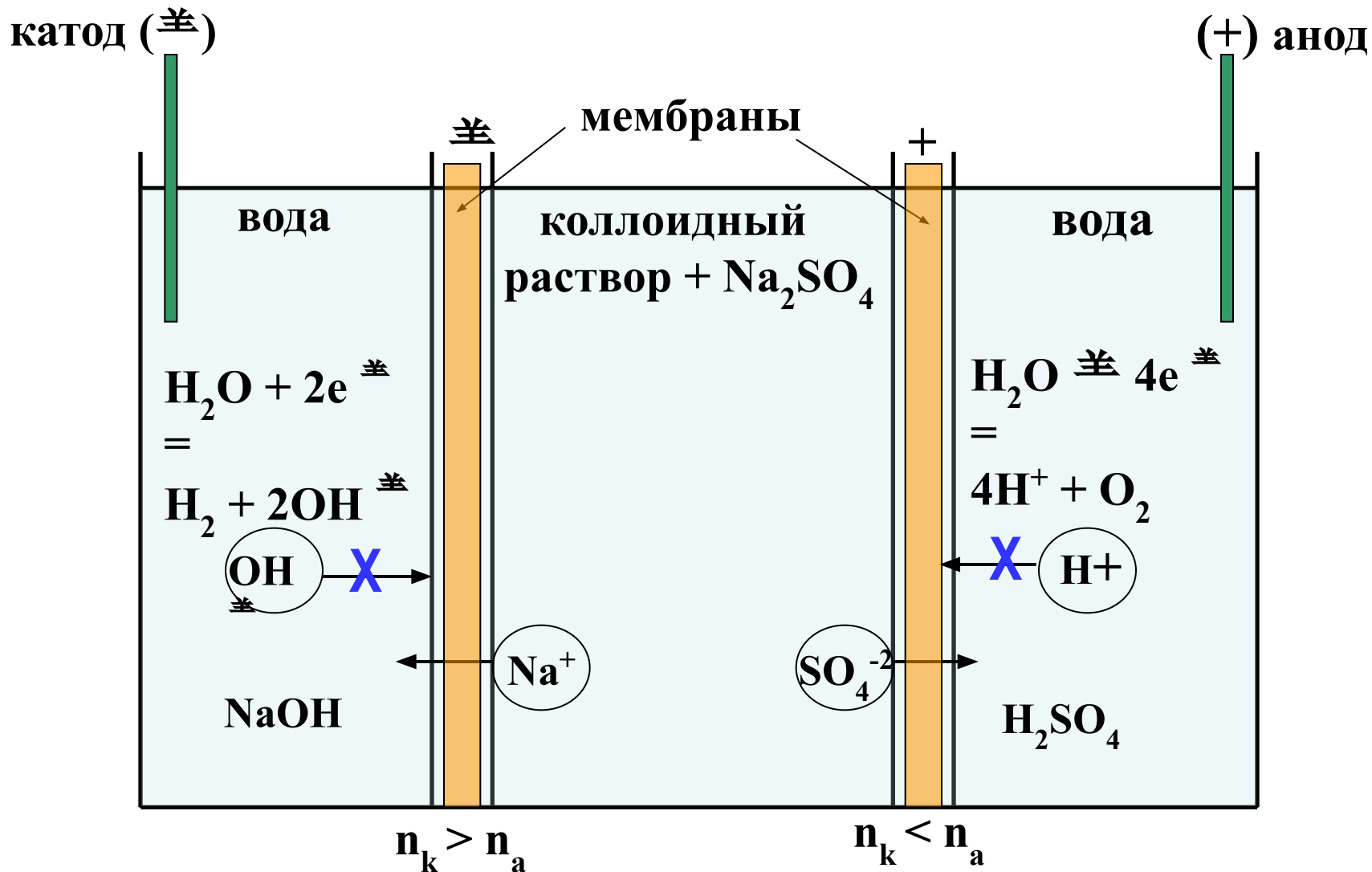


Схема диализатора





# Схема электролизатора

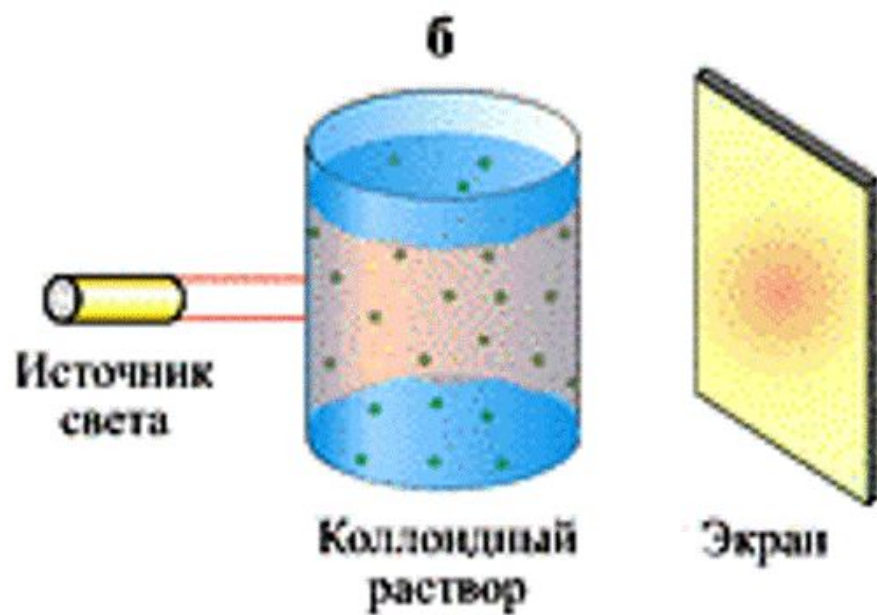
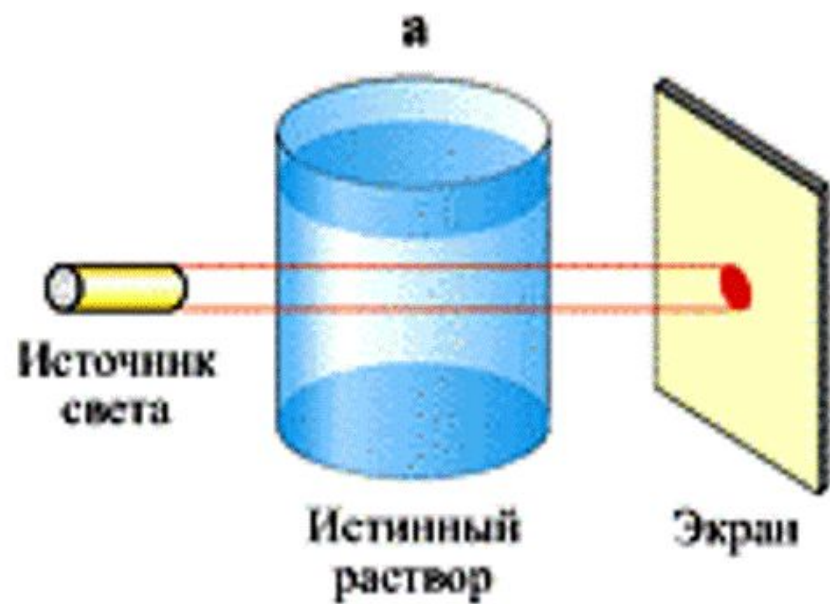
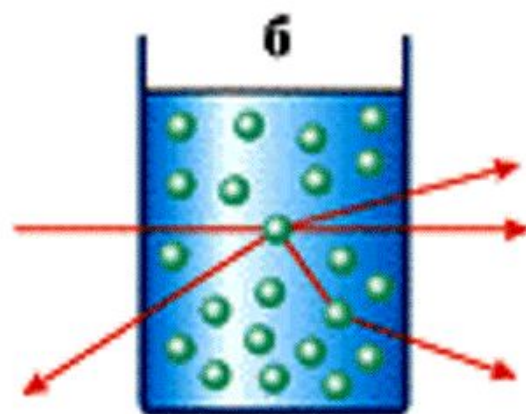
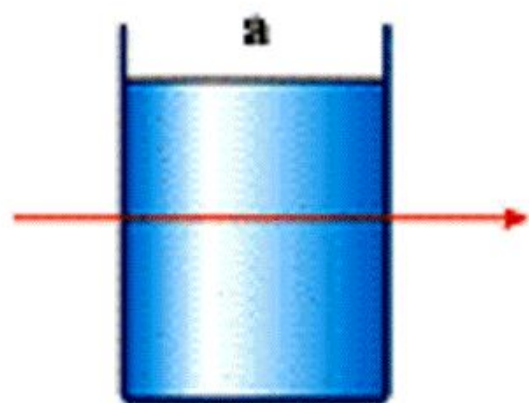


Необходимо, чтобы заряд твердой фазы мембраны совпадал по знаку с зарядом соответствующего электрода

(-) — к катоду ;

(+) — к аноду.

## ЭФФЕКТ ТИНДАЛА





## Уравнение Релея :

$$I_p = I_0 \frac{24 \pi^3 C_d v^2 * (n_1^2 - n_0^2)^2 * (1 + \cos^2 \theta)}{\lambda^4 a^2 * (n_1^2 + 2n_0^2)^2}, \quad \text{где :}$$

$I_p$  и  $I_0$  – интенсивности падающего и рассеяного света ;  
 $n_1$  и  $n_0$  – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды ;

$\lambda$  - длина волны падающего света ;  $v$  – объем частицы ;

$a$  - расстояние от центра частицы до точки наблюдения ;

$\theta$  - угол между направлениями падающего и рассеянного света ;

$C_d$  – частичная концентрация , т.е. число частиц в  $1 \text{ см}^3$  объема системы .







**Седиментационные методы** анализа основаны на исследовании процесса оседания частиц под действием силы тяжести .

Когда частица движется равномерно — прямолинейно это характеризуется равенством двух сил :

$$(III.8) \quad \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho_1 - \rho_0) = 6\pi\eta r u$$

сила тяжести
↑
сила

↓
↑
сопротивления

среды

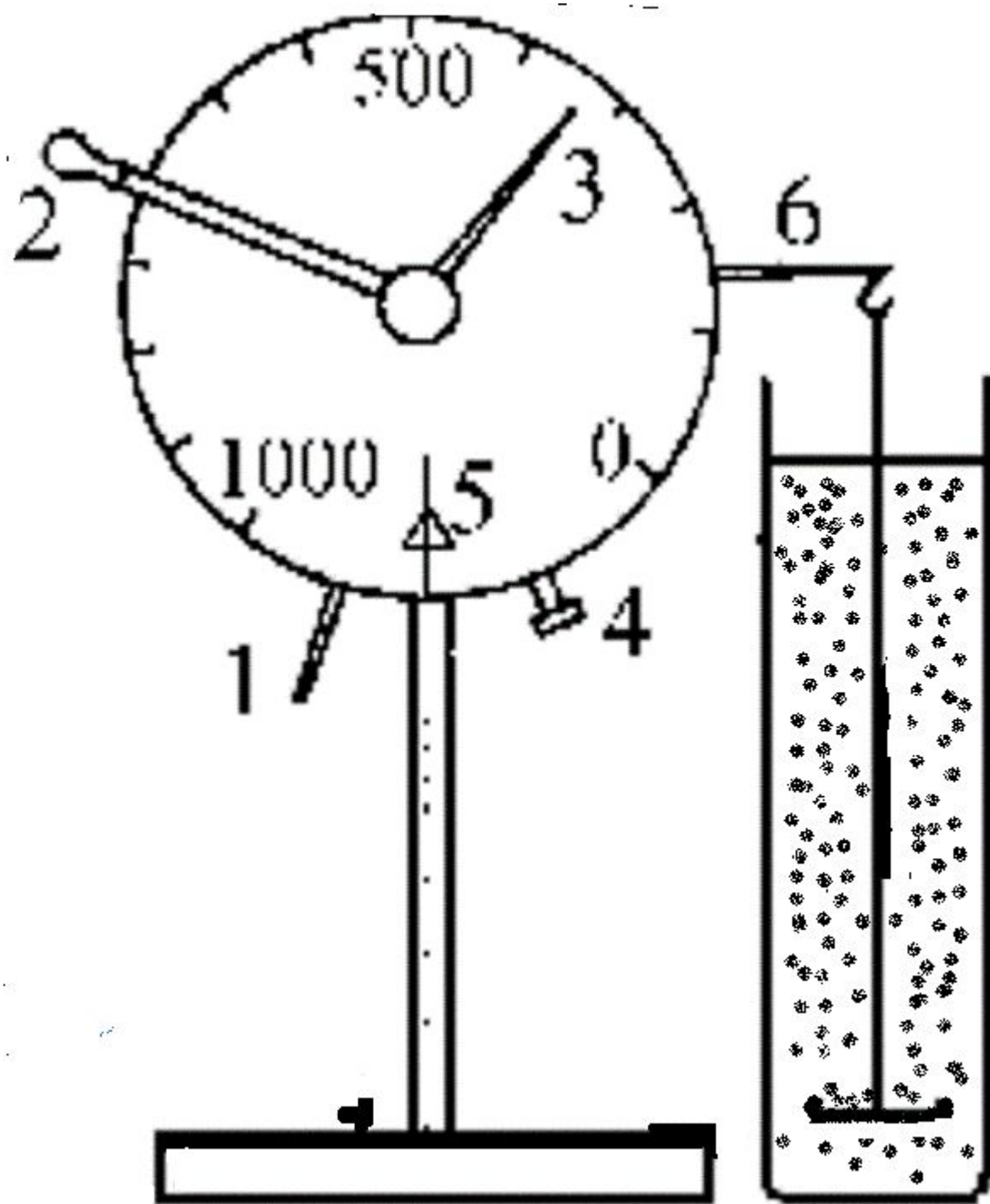
Из этого соотношения легко выводится формула

(III.9) , для определения радиуса частицы :

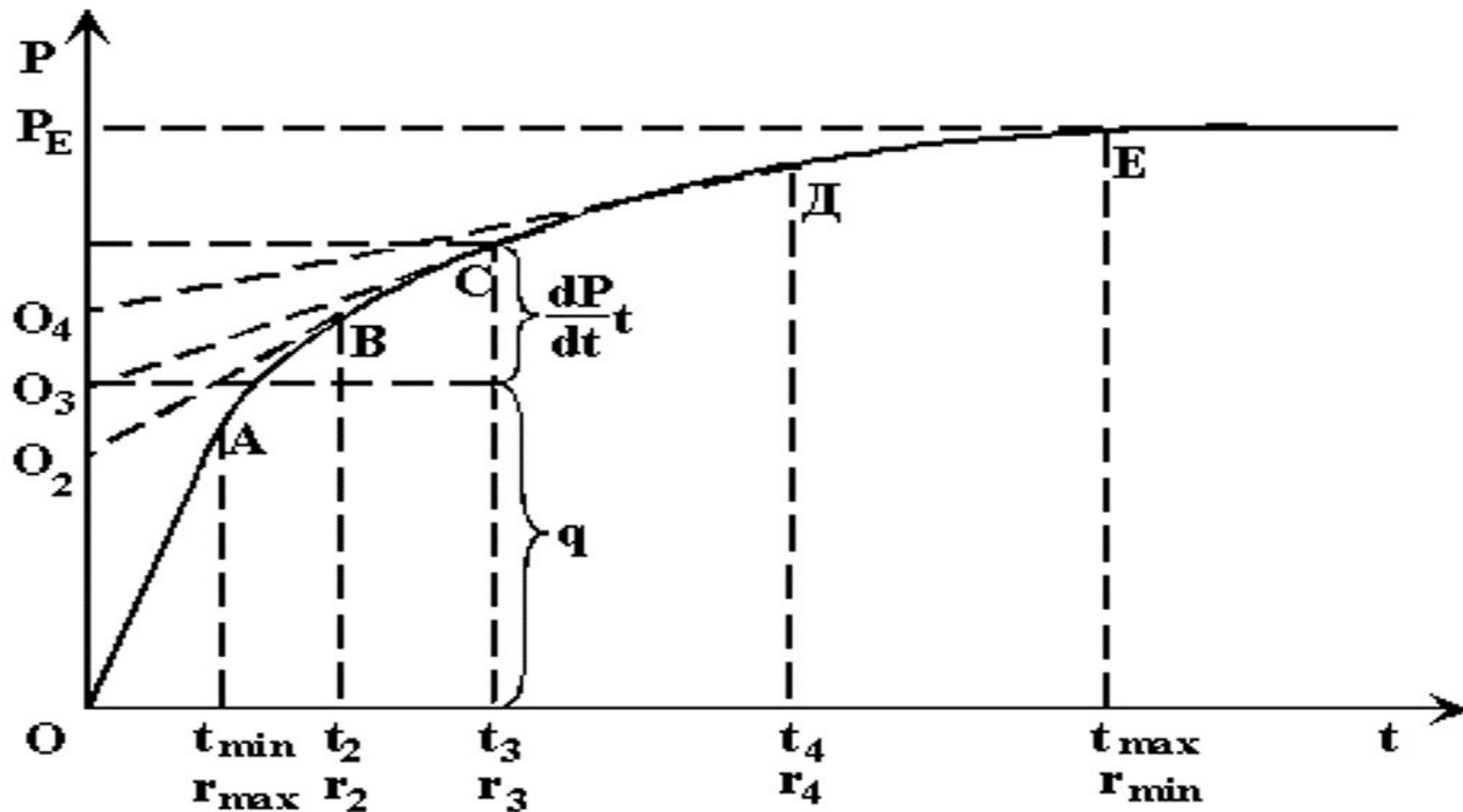
$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho_1 - \rho_0)}} * u = K * \sqrt{\frac{h}{t}}$$







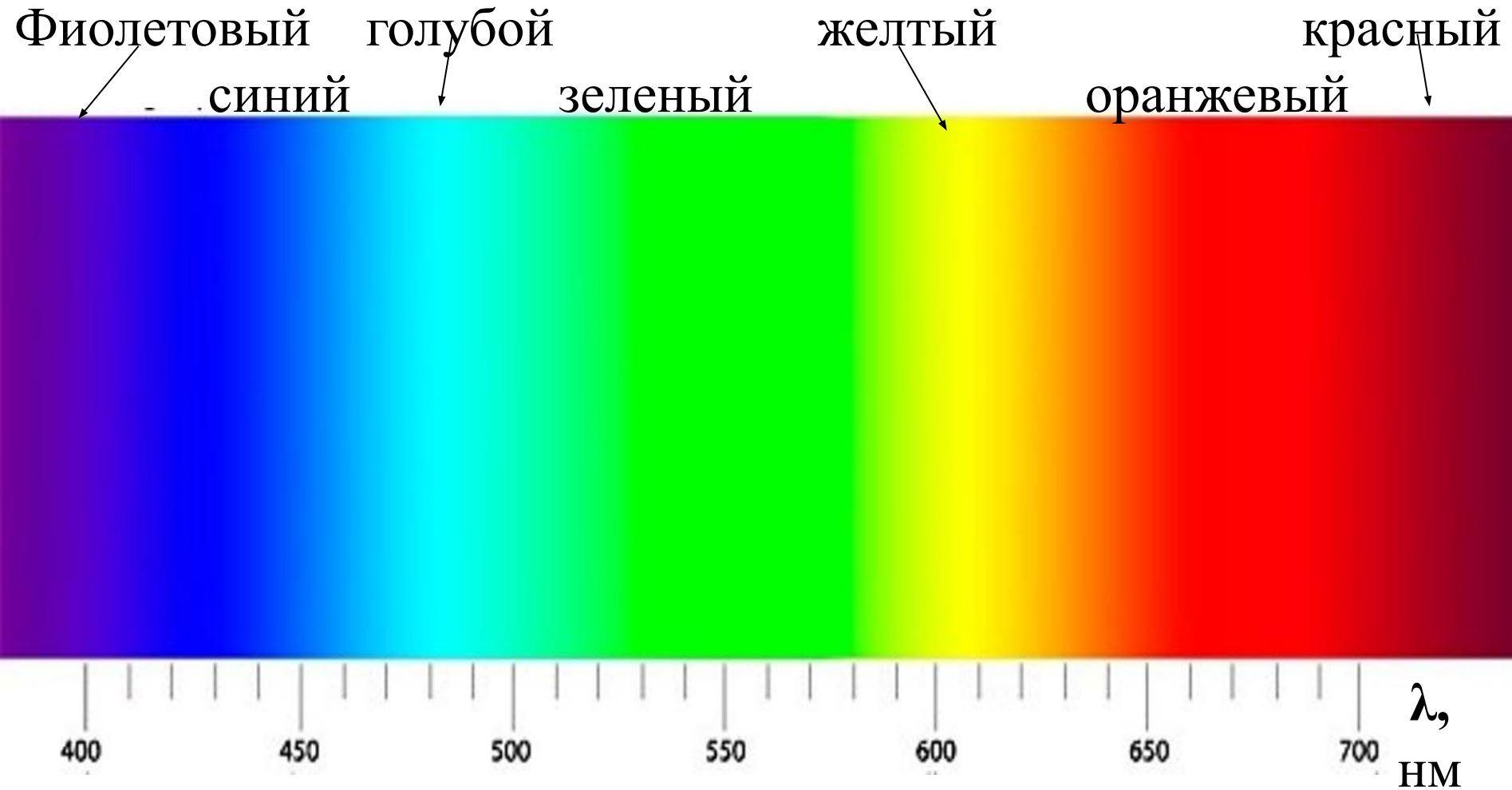
# Седиментационная кривая





Обычный микроскоп

# Видимая часть спектра



# Разрешающая способность обычного микроскопа

$$(III.20) \quad d = \frac{\lambda}{2 n \sin (\alpha/2)} \quad \text{где :}$$

$\lambda$  – длина волны применяемого света;  $n$  – показатель преломления среды, в которой производится измерение ;  
 $\alpha$  - угол , образованный крайними лучами , идущими от частицы в окуляр наблюдателя .

Длина волны видимого света (400 – 700 ) нм

Если использовать все возможности формулы (III.20) .

- a) считать , что  $\alpha = 180^0$  ;
- b) использовать масляную иммерсию , увеличив показатель преломления  $n$  до 1,5

**всё равно не удастся довести нижний предел разрешающей способности до верхней границы коллоидной области , т.е. до  $1 * 10^{-5}$  см.**

# Схема ультрамикроскопа

