

СРЕДНЕЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ
ОБРАЗОВАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ



Т. Р. Якупов
Ф. Ф. Зиннатов
Г. Н. Зайнашева



E.LANBOOK.COM

Т. Р. ЯКУПОВ,
Ф. Ф. ЗИННАТОВ,
Г. Н. ЗАЙНАШЕВА

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебник



ЛАНЬ

· САНКТ-ПЕТЕРБУРГ · МОСКВА · КРАСНОДАР ·
· 2021 ·

УДК 544.7
ББК 24я723

Я 49 Якупов Т. Р. Физическая и коллоидная химия : учебник для СПО / Т. Р. Якупов, Ф. Ф. Зиннатов, Г. Н. Зайнашева. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 160 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-7555-1

В учебнике рассмотрены такие вопросы, как строение вещества, химические термодинамика, кинетика и катализ, учение о растворах, коллоидная химия и растворы ВМС.

Настоящий учебник предназначен для студентов для учащихся образовательных организаций среднего профессионального образования по группам направлений подготовки «Сельское и рыбное хозяйство», «Химическая и биотехнология» и др.

УДК 544.7
ББК 24я723

Рецензенты:

А. К. ГАЛИУЛЛИН — доктор ветеринарных наук, профессор, зав. кафедрой микробиологии, вирусологии и иммунологии Казанской государственной академии ветеринарной медицины;

Е. Л. КОРЯГИНА — кандидат химических наук, доцент Казанского государственного энергетического университета.

Обложка
Ю. В. ГРИГОРЬЕВА

© Издательство «Лань», 2021
© Коллектив авторов, 2021
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2021

ВВЕДЕНИЕ

Физическая и коллоидная химия является теоретической основой для изучения физико-химических явлений и процессов, протекающих в живых организмах и объектах окружающей среды, что составляет теоретическую основу профессиональной деятельности.

Физическая химия — наука о закономерностях химических процессов и явлений. Физическая химия изучает процессы, происходящие в любых системах и сопровождающиеся переходом химической энергии в различные другие формы.

Возникновение физической химии относится к середине XVIII в. и связано с именем Ломоносова. Он впервые дал определение физической химии как науки: «Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в сложных телах при химических операциях». В 1752–1754 гг. Ломоносов читал лекции, содержание которых приведено в его работе «Введение в истинную физическую химию». В Западной Европе только в 1887 г. (более чем через столетие после Ломоносова) немецкий ученый В. Оствальд начал читать курс физической химии в Лейпцигском университете.

Современная физическая химия разделяется на практически самостоятельные области — химическую термодинамику, химическую кинетику, электрохимию, фотохимию, учение о растворах, химических и фазовых равновесиях, катализе.

Химическая термодинамика изучает энергетические эффекты химических процессов; позволяет определить возможность, направление и глубину протекания химического процесса в конкретных условиях.

Химическая кинетика изучает скорость и механизм протекания химических процессов в различных средах при различных условиях.

Электрохимия изучает особенности свойств растворов — электролитов, явления электропроводности, электролиза, коррозии, работу гальванических элементов.

Учение о растворах рассматривает процессы образования растворов, их внутреннюю структуру и важнейшие свойства, зависимость структуры и свойств от природы компонентов растворов.

Знание физической химии совершенно необходимо не только биологу широкого профиля, биохимику, но и врачам всех специальностей. В практической медицине и ветеринарии, ветеринарно-сани-

тарной экспертизе, в технологиях переработки продуктов и заготовки кормов широко применяются физико-химические методы исследований. Главной особенностью и большой ценностью этих методов является то, что они позволяют изучать свойства и физико-химические процессы в биологических объектах, не нарушая целостности живого организма.

Коллоидная химия — самостоятельная область физико-химической науки, изучающая условия образования, устойчивости и коагуляции коллоидных систем, поверхностные и электрические явления, образование и свойства стабилизирующих межфазных слоев структурированных дисперсных систем и т. д.

Годом возникновения коллоидной химии как науки считают 1861 г., когда английским ученым Гремом были сформулированы основные представления о коллоидных системах и введен термин «коллоид». В России основоположником коллоидной химии был ботаник и химик Киевского университета И. Г. Борщов (1833–1878).

Знание коллоидной химии для биолога имеет особое значение, так как эта наука изучает свойства и поведение в измененных условиях коллоидно-дисперсных систем и высокомолекулярных соединений. В биологических объектах к ним относятся такие важные биологические соединения, как белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды и др. В целом все биологические процессы, протекающие в клетках, тканях и органах, происходят с веществами, находящимися в коллоидном состоянии. Характерные изменения коллоидных систем, такие как набухание, коагуляция и др., постоянно происходят в организме и тесно связаны с процессами обмена веществ и энергии, проявлением функций клеток, тканей и органов в живом организме.

ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Теория строения вещества является одним из важнейших разделов курса физической химии, без знаний в этой области невозможно развитие самых разнообразных естественных наук. Глубокое знание основ теории строения вещества открывает большие возможности не только для будущих инженерных профессий, но и биологов широкого профиля.

Межмолекулярное взаимодействие

Возможность существования большинства веществ и в твердом, и в жидком состоянии однозначно свидетельствует о том, что между частицами этих веществ действуют силы притяжения, которые принято называть межмолекулярными взаимодействиями (ММВ). Все межмолекулярные взаимодействия, как и химические связи, имеют электрическую природу, согласно которой разноименные заряды притягиваются, а одноименные — отталкиваются. ММВ отличаются от химических тем, что проявляются на значительно больших расстояниях, характеризуются отсутствием насыщаемости и специфичности, имеют небольшие величины энергии. Различают два основных типа межмолекулярных взаимодействий: отталкивание и притяжение.

Силы отталкивания проявляются на коротких расстояниях. Причина их появления — отталкивание между заполненными электронными оболочками атомов и между ядрами атомов. Силы отталкивания описываются формулой

$$W_{\text{отт}} = b \cdot e^{-ar},$$

где r — расстояние между атомами; a и b — константы, зависящие от химической природы частиц.

Силы притяжения проявляются на достаточно больших расстояниях и обусловлены синхронизацией движения электронов на заполненных орбиталях взаимодействующих атомов. Силы притяжения описываются формулой

$$W_{\text{прит}} = d/(r^6),$$

где r — расстояние между атомами; d — константа, зависящая от химической природы взаимодействующих частиц.

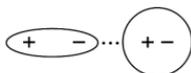
В зависимости от природы взаимодействующих частиц их можно разделить на следующие основные виды.

1. *Диполь-дипольное* (самый сильный вид притяжения) — это взаимодействие между полярными молекулами.

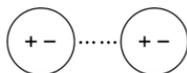


В основе диполь-дипольного взаимодействия лежит ориентационный эффект (эффект Кьезома), заключающийся в электростатическом притяжении противоположно заряженных частей полярных молекул.

2. *Постоянный диполь — наведенный диполь* — взаимодействие осуществляется между полярной и неполярной молекулами. Это притяжение обусловлено индукционным эффектом (эффект Дебая), который заключается во взаимодействии постоянного диполя одной молекулы и наведенного им диполя второй молекулы, полярной или неполярной.



3. *Дисперсионные взаимодействия* (эффект Лондона) являются самыми слабыми по силе и возникают между неполярными молекулами. Их причина — мгновенная деформация электронного облака, создающая асимметрию зарядов на частицах.



Дисперсионное взаимодействие имеет универсальный характер, оно существует между любыми молекулами.

Общее (результатирующее) взаимодействие системы определяется как сумма сил притяжения и отталкивания:

$$W_{\text{общ}} = W_{\text{отт}} + W_{\text{прит}}$$

В 1930-х гг. немецкий физик Фриц Лондон рассчитал энергию взаимодействия между атомами гелия (рис. 1). Если атомы гелия находятся на близком расстоянии ($r < 2\text{Å}$, $1\text{Å} = 10^{-10}\text{ м}$), то в системе преобладают силы отталкивания. При межатомном расстоянии 3Å силы притяжения преобладают над силами отталкивания, поэтому атомы гелия, сблизившись, образуют твердое состояние вещества, а вся система находится в потенциальной яме. При увеличении расстояния между атомами происходит переход вещества в жидкое состояние, а затем в газообразное при r более 10Å , когда силы притяжения стремятся к нулю. Температура кипения гелия составляет 4.6 К .

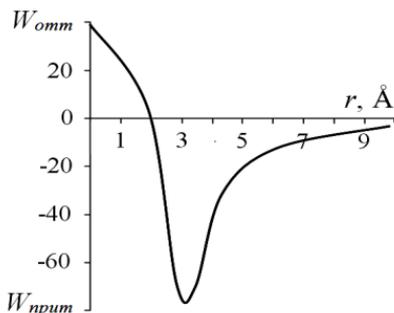


Рис. 1

Зависимость энергии взаимодействия (W , Дж/моль) от расстояния (r , Å) между атомами гелия

Аналогичная зависимость характерна и для других систем. Однако с повышением молекулярных масс частиц энергия притяжения становится выше (потенциальная яма становится глубже), а межатомные расстояния увеличиваются. Для системы Ag–Ag сила притяжения атомов, находящихся в потенциальной яме, достигает 1000 Дж/моль, $r = 4\text{Å}$, а температура кипения — 89 К. В случае многоатомных молекул углеводородов эти показатели увеличиваются, например температура кипения гексана 342 К.

Общей закономерностью является то, что межмолекулярные взаимодействия тем сильнее, чем больше размеры частиц.

4. *Ион-дипольные взаимодействия* играют большую роль в растворах электролитов в полярных растворителях, при образовании достаточно стабильных образований ионов с полярными молекулами растворителя — сольватов или в случае воды гидратов. Взаимодействие носит электростатический характер с чертами донорно-акцепторной связи.

5. *Водородная связь* возникает в ассоциированных жидкостях, является специфическим видом межмолекулярного взаимодействия. Особенность ее заключается в том, что она образуется между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы ($R_1-H^{\delta+}$) и отрицательно поляризованным атомом другой молекулы ($R_2-O^{\delta-}$).



Основной вклад в образование связи вносит электростатическое притяжение, но наряду с ним происходит делокализация электронного заряда от молекулы $R_2-O^{\delta-}$ к молекуле $R_1-H^{\delta+}$, что придает меха-

низму формирования водородной связи донорно-акцепторный характер.

Важнейшим компонентом биологических систем является вода. Поэтому в качестве примера рассмотрим особенности ее агрегатных состояний. Молекулы воды обладают способностью к образованию водородных связей. Водородные связи образуются по схеме, представленной на рисунке 2.



Рис. 2

Схематическое изображение димера молекул воды

Энергия водородных связей составляет около 20 кДж/моль. Способность молекул воды образовывать между собой водородные связи определяет существование ее в виде льда или жидкости. Каждая молекула воды имеет четыре связи с соседними молекулами, в результате чего образуется пространственная структура льда (рис. 3).

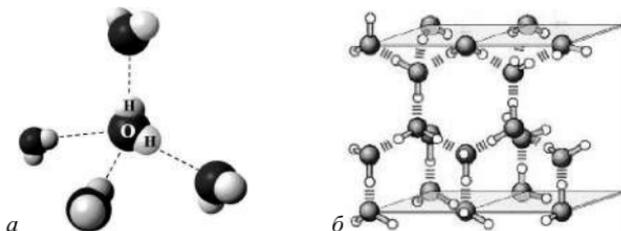


Рис. 3

Ближайшие соседи (а) и взаимное расположение (б) молекул воды в структуре льда

Благодаря прочности водородной связи молекулы воды в структуре льда способны совершать только колебательные движения. При плавлении в структуре льда разрушается около 15% связей.

В результате образуются так называемые кластеры, имеющие льдоподобную структуру (рис. 4). Между кластерами происходит непрерывный процесс образования и разрушения водородных связей («мерцание кластеров»).

Водные кластеры способны совершать вращательные и поступательные движения. С повышением температуры все большее количество водородных связей разрушается, размер кластеров уменьшается,

и после достижения температуры кипения вода находится в газообразном состоянии в виде мономерных молекул.

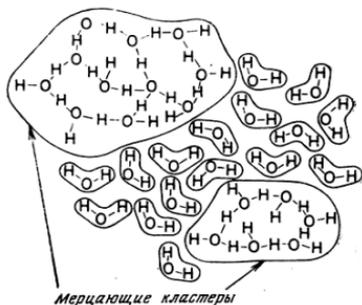


Рис. 4

Кластерная модель воды

Наличие водородных связей в структуре льда и жидкой воды определяет их температуры плавления (273 К) и кипения (373 К), гораздо более высокие, чем вещества с близкой к воде молекулярной массой. Например, температура плавления метана CH_4 составляет всего 91 К, а температура кипения — 111 К.

Агрегатные состояния вещества

В зависимости от внешних условий (температуры и давления) почти каждое вещество может находиться в газообразном, жидком или твердом состоянии. Это есть *агрегатные состояния* вещества. Агрегатное состояние характеризуется двумя факторами — силами межмолекулярного взаимодействия и кинетической энергией теплового движения молекул.

Газообразное состояние. По достижении температуры кипения частицы вещества практически теряют способность к межмолекулярному взаимодействию, обладают большой кинетической энергией и могут свободно и хаотично передвигаться во всем объеме. Молекулы газа находятся на сравнительно больших расстояниях друг от друга, поэтому силы взаимодействия между ними очень слабые. Газы не имеют ни формы, ни объема. Вещество в газообразном состоянии обладает способностью беспрепятственно расширяться и стремится занять весь предоставленный ему объем. При повышении давления газы легко изменяют свой объем.

Жидкое состояние. В жидкостях молекулы более сближены и силы межмолекулярных взаимодействий больше, чем в газах. Однако молекулы их не закреплены в определенных точках пространства

и аналогично газам находятся в хаотическом поступательном движении (этим обусловлена текучесть жидкостей).

Жидкость принимает форму заключающего ее сосуда, но сохраняет постоянным свой объем. При повышении давления жидкости лишь незначительно изменяют свой объем, поскольку этому препятствуют силы электростатического отталкивания, увеличивающиеся при сближении молекул. Иными словами, жидкости являются практически несжимаемыми веществами.

Твердое состояние. Силы межмолекулярного взаимодействия между частицами настолько велики, а их кинетическая энергия настолько мала, что частицы жестко закреплены в определенном положении пространства и могут совершать только колебательные движения. Поэтому твердые тела имеют свою форму и объем. Силы притяжения между молекулами в твердых телах уравниваются силами отталкивания. Этим объясняется геометрически правильное расположение частиц кристалла в определенных точках пространства, образующих пространственную кристаллическую решетку.

Не все вещества способны находиться во всех трех агрегатных состояниях. Для некоторых веществ возможны только одно или два агрегатных состояния. Так, карбонат кальция CaCO_3 практически невозможно получить ни в жидком, ни в газообразном состояниях, поскольку при нагревании он разлагается на нелетучую окись кальция и газообразную двуокись углерода.

Кроме перечисленных выше трех состояний вещество может находиться в четвертом агрегатном состоянии — *плазменном*, которое открыли сравнительно недавно.

Плазма. Состояние плазмы возникает в том случае, если на вещество в газообразном состоянии действуют такие сильные ионизирующие факторы, как сверхвысокие температуры (в несколько миллионов градусов), мощные электрические разряды или электромагнитные излучения. При этом происходит разрушение молекул и атомов вещества и превращение его в смесь, состоящую из положительно заряженных ядер и электронов, движущихся с колоссальными скоростями. По этой причине плазму иногда называют электронно-ядерным газом.

Различают два вида плазмы: изотермическую и газоразрядную.

Изотермическая плазма получается при высоких температурах, под влиянием которых имеет место термическая диссоциация атомов вещества, и может существовать неограниченно долго. Такой вид плазмы представляет собой вещество звезд, а также шаровых молний.

Ионосфера Земли — это также особая разновидность плазмы; однако в данном случае ионизация происходит под влиянием ультрафиолетового излучения Солнца.

Газоразрядная плазма образуется при электрическом разряде и поэтому устойчива только при наличии электрического поля. Как только прекращается действие внешнего поля, газоразрядная плазма вследствие образования нейтральных атомов из ионов и электронов исчезает в течение 10^{-5} – 10^{-4} с.

*Характеристика газообразного (парообразного)
состояния вещества*

Сила взаимодействия между молекулами, как известно, зависит от расстояния, на котором они находятся друг от друга. Силы межмолекулярного взаимодействия (так называемые силы когезии) за пределами расстояния большего 10^{-7} см от центра молекулы настолько ослабевают, что ими можно пренебречь.

Газ, находящийся в таком состоянии, при котором можно пренебречь силами межмолекулярного взаимодействия и собственным объемом его молекул, называется *идеальным*. Свойства идеального газа определяются температурой и давлением, при которых газ находится в данный момент.

Газы, реально существующие в природе, или *реальные газы*, в большей или меньшей степени отступают от газовых законов.

Газы широко распространены в природе и используются в различных отраслях народного хозяйства, поэтому необходимо знать законы, которым они подчиняются. Основные газовые законы выведены для идеального газа.

Основные газовые законы

1. *Закон Бойля — Мариотта*. Объем данной массы газа (V) при постоянной температуре изменяется обратно пропорционально давлению (P), под которым газ находится:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1},$$

или

$$PV = \text{const.}$$

Таким образом, *произведение объема газа на его давление при постоянной температуре есть величина постоянная*. Величина константы в уравнении зависит от природы газа, его количества и температуры, но не зависит от изменения объема или давления.

Из закона Бойля — Мариотта вытекает следующее: *концентрация и плотность данной массы газа изменяются при постоянной температуре прямо пропорционально изменению давления и обратно пропорционально изменению объема.*

2. Закон Гей-Люссака. *Объем и давление изменяются прямо пропорционально изменению абсолютной температуры газа:*

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2};$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Из закона Гей-Люссака вытекает: плотность и концентрация газа, находящегося под постоянным давлением, обратно пропорциональны абсолютным температурам.

3. Закон Клайперона — Менделеева. Состояние газа характеризуется тремя величинами: давлением P , объемом V и температурой T . Эти три величины связаны уравнением, которое получило название *уравнения состояния идеального газа*. Оно выводится путем объединения законов Бойля — Мариотта, Гей-Люссака и Авогадро.

$$P = CRT,$$

где C — концентрация газа; R — универсальная газовая постоянная ($R = 8,313$ Дж/моль \times град).

Основы молекулярно-кинетической теории газов, которая объяснила физический смысл газовых законов, были заложены еще в работах М. В. Ломоносова. В 1744–1748 гг. он разработал теорию атомно-молекулярного строения вещества, впервые обосновал кинетическую теорию теплоты и на основании этого объяснил многие не известные до него явления. В XIX в. молекулярно-кинетическая теория газов получила свое дальнейшее развитие в работах Клаузиуса, Максвелла и Больцмана. На новейшем ее этапе эта теория была в современном виде разработана Я. И. Френкелем. В основе кинетической теории идеальных газов лежат следующие постулаты.

1. Каждый газ состоит из молекул, которые можно рассматривать как однородные совершенно упругие шарики. Причем размеры этих шариков-молекул настолько малы по сравнению с межмолекулярными расстояниями, что их можно рассматривать как отдельные материальные точки.

2. Столкновение молекул между собой подчиняется законам удара упругих шаров.

3. Молекулы не взаимодействуют друг с другом, пока не столкнутся.

4. Движение молекул в газе хаотично и непрерывно поступательно.

Молекулярно-кинетическая теория объяснила многие свойства газов, например стремление их занять возможно больший объем, возникновение давления на стенки сосуда, медленный характер процесса, диффузии, рост давления с повышением температуры и др.

Реальные газы. Как известно, в поведении различных газов наблюдаются большие отклонения от законов идеальных газов. Эти отклонения тем больше, чем ниже температура и выше давление, при которых находится газ. Отклонения реальных газов от идеального состояния обусловлены в основном двумя причинами: силами межмолекулярного взаимодействия (притяжения) и собственным объемом молекул реального газа.

В жизни очень часто приходится иметь дело не с чистыми газами, а с их смесями. Особенно широкое распространение газовые смеси получили в технике. Одни из них служат ценным химическим сырьем и используются при синтезе ряда веществ (нефтяные газы, воздух), другие являются хорошим газообразным топливом (природный, доменный, генераторный газы). Основным законом газовых смесей является закон Дальтона, который имеет следующую формулировку: *общее давление газовой смеси $P_{\text{общ}}$ равно сумме парциальных давлений всех входящих в нее газов.*

Парциальный объем — это объем, который занимал бы отдельный газ, входящий в состав смеси идеальных газов, если бы при том же количестве он имел давление и температуру смеси.

Характеристика твердого состояния

Как известно, при достаточно низкой температуре все вещества переходят в твердое состояние. При этом скорость движения атомов, молекул или ионов, из которых состоит данное вещество, настолько уменьшается, что силы взаимного притяжения, силы сцепления между ними становятся соизмеримыми с силами отталкивания. Тело в результате этого приобретает определенную форму, которая не изменяется. Кроме того, твердые вещества обладают способностью восстанавливать прежнюю форму после снятия действия сил, направленных на ее изменение, т. е. для твердых веществ характерно явление *деформации*. По способности к деформации все твердые тела подразделяются на *упругие, пластичные и хрупкие*.

Частицы твердых тел настолько прочно связаны друг с другом силами взаимного притяжения, что для них исключается поступательное движение и имеет место лишь колебательное движение около определенных точек. Под действием внешних сил эти частицы могут несколько смещаться из своего первоначального положения, но при снятии нагрузки они вновь возвращаются в него обратно. Таким образом, для всякого твердого вещества характерна не только собственная форма, но и способность к деформации. Твердые тела обычно подразделяют на *кристаллические* и *аморфные*.

Для кристаллических тел весьма характерно явление *анизотропии*, сущность которого состоит в том, что кристалл в различных направлениях обладает неодинаковыми свойствами. Такие свойства, как тепло- и электропроводность, механическая прочность, коэффициент теплового расширения, скорость растворения и др., в различных направлениях кристалла различны. Например, слюда сравнительно легко разделяется на пластинки только в одном направлении (параллельно поверхности), в других же направлениях разрушение слюды требует гораздо больших усилий. Если из какого-то кристалла выточить шар, а затем его нагреть, то шар изменит свою форму и превратится в эллипсоид. Изменение внешней формы тела в данном случае произойдет потому, что коэффициент линейного расширения по различным направлениям кристалла не одинаков.

Аморфные вещества, в отличие от кристаллических, не имеют ясно выраженного порядка во взаимном расположении слагающих их частиц. Кроме того, аморфные тела *изотропны*, т. е. их свойства совершенно одинаковы по всем направлениям внутри тела. Эти вещества не имеют постоянной температуры плавления. При нагревании они сначала размягчаются в определенном интервале температур, затем, постепенно уменьшая свою вязкость, переходят в жидкотекучее состояние.

Современные методы исследования кристаллического состояния вещества подтвердили, что частицы в кристаллах (атомы, молекулы или ионы) располагаются закономерно, образуя так называемую пространственную решетку кристалла. Внешняя геометрическая форма кристалла теснейшим образом связана с его внутренней структурой. В кристаллической решетке любого тела можно выделить определенную часть, которая носит название *элементарной ячейки*. Эта ячейка представляет собой наименьший объем кристаллической решетки вещества, который точно отражает его химический состав и все особенности внутренней структуры данного кристалла.

С точки зрения структурных элементов и действующих между ними сил различают четыре типа кристаллов: молекулярные, атомные, ионные и металлические.

Молекулярная решетка. Молекулярные кристаллы имеют в углах пространственной решетки полярные или неполярные молекулы, связанные между собой силами Ван-дер-Ваальса. В качестве примера можно указать на твердую двуокись углерода (сухой лед), нафталин, лед. Поскольку силы взаимодействия между молекулами сравнительно слабы, то и вещества с данным типом решетки обладают малой твердостью, низкими температурами плавления и кипения. Растворы этих веществ, как правило, имеют сравнительно малую электропроводность.

Атомная решетка. В узлах кристаллических решеток этого типа расположены нейтральные атомы, определенным образом ориентированные в пространстве и связанные ковалентными связями. К числу веществ с атомной решеткой относятся, например, кремний, графит, алмаз, бор и др.

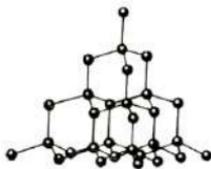


Рис. 5

Кристаллическая решётка алмаза

Ковалентная связь, как известно, очень прочная. Поэтому все связи в кристалле равноценны и очень прочны. Вещества, образованные атомными решетками, имеют большую твердость, высокую температуру плавления, малую растворимость и малую летучесть.

Ионная решетка. Ионные кристаллы имеют в узлах пространственных решеток положительно и отрицательно заряженные ионы, которые связаны между собой электростатическими силами притяжения одноименных зарядов. Силы взаимодействия в ионных кристаллах весьма значительны, благодаря чему вещества с ионным типом решетки обладают высокой прочностью, высокими температурами плавления и малой летучестью.

Ионные решетки характерны для большинства неорганических соединений (соли, оксиды и другие классы соединений). Многие минералы так же имеют ионное строение. Так, кристаллы, имеющие ионную решетку, как правило, хорошо растворимы в воде, а растворы

их обладают высокой электропроводностью. В твердом виде ионные кристаллы не проводят электрический ток, так как в них электроны прочно удерживаются в атомных орбиталях отдельных ионов. В расплавленном состоянии кристаллические вещества проводят электрический ток, причем электропроводность осуществляется за счет переноса ионов. Электропроводность расплавов является характерным свойством любых ионных структур.

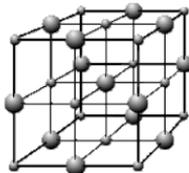


Рис. 6

Кристаллическая решётка хлорида натрия

Металлическая решетка. Этот тип кристаллических решеток отличается от всех рассмотренных выше типов структур. Согласно современным представлениям, в узлах пространственной решетки типичных металлов в основном находятся положительно заряженные ионы, упакованные по принципу плотнейшей упаковки шаров, а в промежутках между ними находятся электроны в свободном состоянии. Последние образуют своеобразный «электронный газ», который как бы скрепляет одноименно заряженные ионы металла в плотную кристаллическую решетку. С другой стороны, и сами электроны удерживаются катионами металла, в силу чего они не могут свободно покинуть кристаллическую решетку. Именно наличием свободных электронов объясняется хорошая электро- и теплопроводность, а также многие химические свойства металлов.

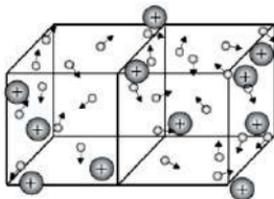


Рис. 7

Металлическая кристаллическая решётка

Металлы, как известно, от всех известных природных материалов отличаются высокой прочностью наряду с хорошей пластичностью как в холодном, так и в горячем состоянии. Высокая температура

плавления металлов указывает на значительную прочность металлической решетки и также объясняется наличием «электронного газа» в нем. Под влиянием разности потенциалов электроны в металле начинают передвигаться в определенном направлении, что является причиной возникновения электрического тока.

Характеристика жидкого состояния

Жидкости по своим свойствам занимают промежуточное положение между твердыми телами и газами. При низких температурах по некоторым свойствам жидкости сходны с газами. Они текучи, не имеют определенной формы, аморфны и изотропны. С другой стороны, жидкости обладают объемной упругостью, как и твердые тела. Молекулы их стремятся к некоторому упорядоченному расположению в пространстве, т. е. жидкости имеют зачатки кристаллического строения.

Тепловое движение частиц жидкости несколько отличается от такового в твердых телах, так как жидкость обладает более рыхлой структурой. В ней всегда есть «свободные места», благодаря которым молекулы могут перемещаться. Таким образом, тепловое движение молекул жидкости совершается в виде перемещений этих молекул из одних временных положений равновесия в другие и тепловых колебаний в промежутках между перемещениями. Именно по этой причине жидкости отличаются текучестью и принимают форму того сосуда, в котором они находятся.

Огромную роль в свойствах жидкостей играет объем молекул, их форма и полярность. Если молекулы жидкости полярны, то происходит ассоциация двух или более молекул в сложный комплекс. В таких жидкостях, как вода, жидкий аммиак, большую роль в ассоциации молекул играет водородная связь. Свойства жидкостей в значительной мере зависят от степени ассоциации их молекул. Как правило, ассоциированные жидкости обладают более высокой температурой кипения, меньшей летучестью. С повышением температуры комплексы распадаются и тем сильнее, чем слабее силы взаимодействия молекул в комплексе.

Наиболее интересной особенностью жидкостей является наличие свободной поверхности. Жидкость, в отличие от газов, не заполняет весь объем сосуда, в который она налита. Между жидкостью и газом (или паром) образуется граница раздела, которая находится в особых условиях по сравнению с остальной массой жидкости. Молекулы в пограничном слое жидкости, в отличие от молекул в ее глубине, окружены другими молекулами той же жидкости не со всех сто-

рон. Силы межмолекулярного взаимодействия, действующие на одну из молекул внутри жидкости со стороны соседних молекул, в среднем взаимно скомпенсированы. Любая молекула в пограничном слое притягивается молекулами, находящимися внутри жидкости. В результате появляется некоторая равнодействующая сила, направленная вглубь жидкости. Поверхностные молекулы силами межмолекулярного притяжения втягиваются внутрь жидкости. Но все молекулы, в том числе и молекулы пограничного слоя, должны находиться в состоянии равновесия. Это равновесие достигается за счет некоторого уменьшения расстояния между молекулами поверхностного слоя и их ближайшими соседями внутри жидкости. Таким образом, молекулы поверхностного слоя упакованы несколько плотнее и поэтому они обладают дополнительным запасом потенциальной энергии по сравнению с внутренними молекулами. Потенциальная энергия E_p поверхности жидкости пропорциональна ее площади.

Из механики известно, что равновесным состоянием системы соответствует минимальное значение ее потенциальной энергии. Отсюда следует, что свободная поверхность жидкости стремится сократить свою площадь. По этой причине свободная капля жидкости принимает шарообразную форму. Жидкость ведет себя так, как будто по касательной к ее поверхности действуют силы, сокращающие (стягивающие) эту поверхность. Эти силы называются силами поверхностного натяжения.

Наличие сил поверхностного натяжения делает поверхность жидкости похожей на упругую растянутую пленку, с той только разницей, что упругие силы в пленке зависят от площади ее поверхности (т. е. от того, как пленка деформирована), а силы поверхностного натяжения не зависят от площади поверхности жидкости.

Внутреннее трение (вязкость) жидкостей. Всякое тело при движении испытывает сопротивление среды, в которой оно движется. Сила, противодействующая движению тела, носит название силы трения.

Когда тело испытывает сопротивление движению со стороны своих же частиц, противодействующая сила называется внутренним трением, или вязкостью. Таким образом, вязкость — это внутреннее трение, проявляющееся при относительном движении соседних слоев жидкости и зависящее от сил сцепления (взаимодействия) между молекулами.

Вязкость жидкостей в значительной степени зависит от температуры. С повышением температуры вязкость жидкости понижается и увеличивается текучесть. Текучесть — величина, обратная вязкости.

Значение вязкости жидкостей в природе очень велико. В биологических системах она влияет на протекание ряда биохимических и физиологических процессов.

Идеальная жидкость — жидкость, между частицами которой отсутствуют силы внутреннего трения. Вследствие этого такая жидкость не сопротивляется касательным силам сдвига и силам растяжения. Идеальная жидкость совершенно не сжимается, она оказывает бесконечно большое сопротивление силам сжатия. Такой жидкости в природе не существует — это научная абстракция, необходимая для упрощения анализа общих законов механики применительно к жидким телам.

Реальная жидкость — жидкость, которая не обладает в совершенстве свойствами идеальной жидкости, она в некоторой степени сопротивляется касательным и растягивающим усилиям, а также отчасти сжимается. Для решения многих задач гидравлики этим отличием в свойствах идеальной и реальной жидкостей можно пренебречь. В связи с этим физические законы, выведенные для идеальной жидкости, могут быть применены к жидкостям реальным с соответствующими поправками.

Фазовые превращения

Фаза — часть термодинамической системы, обладающей одинаковыми физическими свойствами. Это понятие шире понятия «агрегатное состояние». Например, в сосуде находится вода и над ней смесь водяных паров и воздуха. Эта термодинамическая система является двухфазной. Одна фаза — вода (жидкая фаза), а другая — смесь воздуха с парами воды (газообразная фаза). Бросим в воду кусочки льда. Они образуют третью фазу (твердую). Если к этой системе добавить спирт, то количество фаз не изменится, так как спирт хорошо смешивается с водой (жидкая фаза, твердая фаза, газообразная — водяной пар и спирт). Если вместо спирта налить бензин, то термодинамическая система будет теперь состоять из двух жидких фаз (вода и бензин), одной твердой (лед) и одной газообразной (воздух, пары воды и бензина).

Известно, что некоторые вещества имеют различные кристаллические модификации. Это тоже различные фазы. Например, у железа их 4, у серы — 9, алмаз и графит — это две модификации углерода.

В термодинамической системе могут быть несколько твердых и жидких фаз, но только одна газообразная, так как газы всегда смешиваются между собой, образуя однородную смесь.

Равновесие фаз. При определенных условиях разные фазы одного и того же вещества, находясь в соприкосновении, остаются в равновесии друг с другом, т. е. их массы не меняются. Например, при температуре 0°C в равновесии находятся лед и вода.

Равновесие двух фаз наблюдается только при определенных значениях давления P и температуры T . Поэтому состояние равновесия фаз на диаграмме PT изображается точкой, а совокупность таких состояний — линией, т. е. графиком $P = f(T)$.

Фазовые превращения. Процессы, в результате которых происходит превращение одной фазы вещества в другую, называют фазовыми превращениями или фазовыми переходами.

Фазовыми переходами I рода называют переходы вещества, связанные с изменением расположения его атомов или молекул. Эти превращения сопровождаются поглощением или выделением определенных количеств теплоты. Например, плавление и кристаллизация, испарение и конденсация.

Фазовые переходы II рода — это переходы, при которых не происходит поглощения или выделения теплоты, а наблюдается скачкообразное изменение некоторых физических свойств вещества. Например, возникновение у некоторых проводников состояния сверхпроводимости, когда при определенной температуре сопротивление проводников скачкообразно падает практически до нуля.

Испарение и конденсация. Парообразование — переход вещества из жидкого состояния в газообразное, а обратный процесс превращения вещества из газообразного состояния в жидкое называется конденсацией. Существуют два вида парообразования — испарение и кипение.

Испарением называется процесс парообразования, происходящий с открытой поверхности жидкости при любой температуре. С точки зрения МКТ эти процессы объясняются так: молекулы жидкости, участвуя в тепловом движении, непрерывно сталкиваются между собой. Это приводит к тому, что некоторые из них приобретают кинетическую энергию, достаточную для преодоления молекулярного притяжения. Такие молекулы, находясь у поверхности жидкости, вылетают из нее, образуя над жидкостью пар (газ). Молекулы пара, двигаясь хаотически, ударяются о поверхность жидкости. При этом часть из них может перейти в жидкость. Эти два процесса (вылета молекул из жидкости и их обратное возвращение в жидкость) происходят одновременно. Если число вылетающих молекул больше числа возвращающихся, то происходит уменьшение массы жидкости, т. е. жидкость испаряется, если наоборот, то количество жидкости увели-

чивается, т. е. наблюдается конденсация пара. Возможен случай, когда число молекул, покидающих жидкость, равно числу молекул, возвращающихся в нее. Такое состояние называется состоянием динамического равновесия. Пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью, называют *насыщенным*.

Изотерма насыщенного пара при $T = \text{const}$ в плоскости P – V представляет собой прямую, параллельную ось V (участок 3–2, рис. 8).

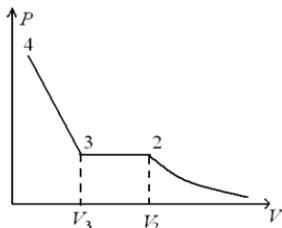


Рис. 8

Изотерма насыщенного пара

С повышением температуры термодинамической системы *жидкость — насыщенный пар* число молекул, покидающих жидкость, превышает количество молекул, возвращающихся из пара в жидкость. Это продолжается до тех пор, пока возрастание плотности пара не приводит к установлению динамического равновесия при более высокой температуре. При этом увеличится и давление насыщенных паров.

При испарении жидкость покидают наиболее быстрые молекулы, вследствие чего средняя кинетическая энергия поступательного движения оставшихся молекул уменьшается, а следовательно, и температура жидкости понижается. Если средняя кинетическая энергия молекул газа определяется только температурой, то для поддержания постоянной температуры испаряющейся жидкости к ней надо непрерывно подводить определенное количество теплоты. Количество теплоты, которое необходимо сообщить единице массы жидкости для превращения ее в пар при неизменной температуре, называется *удельной теплотой парообразования*. При конденсации количество теплоты, затраченное на испарение жидкости, выделяется.

Кипение — это процесс парообразования, происходящий по всему объему жидкости при постоянной температуре, называемой температурой кипения, зависящей от природы жидкости. Кипение возможно в случае, если в жидкости имеются пузырьки воздуха или другого газа, т. е. термодинамическая система должна быть двухфазной.

Кипение наступает в тот момент, когда давление насыщенных паров жидкости внутри пузырьков станет равным внешнему давлению. Температура, соответствующая давлению насыщенных паров, является температурой кипения жидкости. Очевидно, что с изменением внешнего давления кипение происходит при различных давлениях насыщенного пара в воздушных пузырьках, а следовательно, и при разных температурах.

Диаграмма перехода жидкость — газ. График зависимости давления насыщенных паров P от температуры T характеризует процесс как испарения, так и кипения.

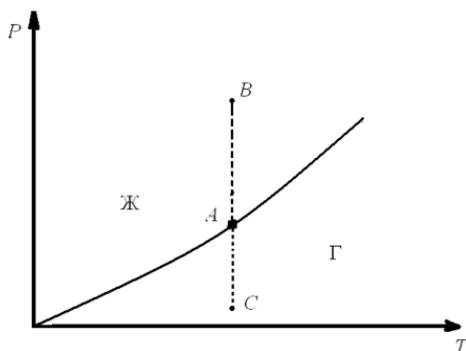


Рис. 9

График зависимости давления насыщенных паров от температуры

Зависимость, называемую *кривой испарения*, можно рассматривать как совокупность точек, изображающих равновесное состояние жидкости и насыщенного пара.

Точки, лежащие над кривой испарения, изображают жидкое состояние вещества, а точки, лежащие под кривой испарения, соответствуют газообразному состоянию вещества.

Плавление и кристаллизация

Плавление — процесс перехода вещества из твердого состояния в жидкое. Существуют два вида твердых тел: кристаллические и аморфные. Плавление кристаллических тел происходит при определенной для любого вещества температуре, называемой температурой плавления, и требует затраты некоторого количества теплоты — теплоты плавления. Плавление аморфных тел не требует определенной температуры для перехода в жидкость, можно указать лишь интервал температур, при котором происходит размягчение тела. Это связано с тем, что, в отличие от кристаллических тел, в которых атомы образу-

ют решетку, аморфные тела отличаются от жидкости только степенью подвижности молекул.

С точки зрения МКТ (молекулярно-кинетическая теория) плавление объясняется так: при нагревании кинетическая энергия атомов (молекул) тела увеличивается. Часть атомов приобретает энергию, достаточную для преодоления связи с соседями. В результате этого они образуют жидкую фазу. В случае кристаллических тел кинетические энергии, которыми должны обладать атомы, одинаковы. Поэтому плавление начинается при достижении определенной температуры, которая и будет температурой плавления. Дальнейшее подведение количества теплоты приводит к тому, что все большая часть атомов переходит в жидкую фазу. Вся подводимая теплота расходуется на разрушение кристаллической решетки. Поэтому пока тело полностью не расплавится, его температура вместе с расплавом не повышается.

Кристаллизация. Процесс перехода вещества из жидкого состояния в твердое называется *отвердеванием*. В результате отвердевания могут образоваться как кристаллические, так и аморфные тела. Процесс образования из жидкости кристаллов называют *кристаллизацией*.

Рассмотрим механизм кристаллизации. При охлаждении жидкости уменьшается кинетическая энергия поступательного движения молекул, происходит уменьшение их подвижности. Когда температура жидкости становится равной температуре, при которой происходило плавление, называемой в этом случае температурой кристаллизации, начинается рост кристалликов вокруг центров кристаллизации, которыми могут служить взвешенные в жидкости твердые частицы (пылинки).

Процесс кристаллизации сопровождается выделением того же количества теплоты, которое было затрачено на плавление. Если охлаждение жидкости не сопровождается образованием кристаллов, то превращение ее в твердое состояние происходит за счет увеличения вязкости (выделение теплоты при этом не происходит).

Температура плавления кристаллических тел зависит не только от строения кристаллов, но и от давления. Кривая зависимости температуры плавления от давления называется *кривой плавления*.

У большинства веществ с повышением давления температура плавления возрастает. Однако у некоторых веществ наоборот (вода, чугун, висмут, сурьма).

Точка кривой плавления (точка *A*) соответствует равновесным двухфазным состояниям *кристаллическое тело — жидкость*. Точки

вне этой кривой изображают или твердое, или жидкое состояние вещества.

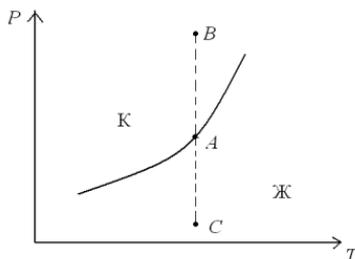


Рис. 10

Диаграмма перехода кристалл — жидкость (кривая плавления)

Точки, находящиеся левее и выше кривой плавления, соответствуют кристаллическому состоянию вещества, а точки ниже и правее кривой плавления означают жидкое состояние вещества.

Проведя аналогичные рассуждения для веществ, у которых с повышением давления температура плавления понижается, можно показать, что точки, лежащие выше и правее кривой плавления, соответствуют жидкому состоянию, а ниже и левее этой кривой — кристаллическому.

Сублимация. Диаграмма перехода кристалл — газ

При нагревании твердые тела сначала плавятся, а затем испаряются. Однако некоторые вещества (лед, йод, бром, нафталин и др.) превращаются в пар, минуя жидкое состояние. Процесс перехода вещества из твердого состояния в газообразное называется *сублимацией* или *возгонкой*.

Давление насыщенного пара над кристаллом, т. е. пара, находящегося в динамическом равновесии с твердым телом, зависит от температуры.

Точки, находящиеся выше кривой сублимации, соответствуют кристаллическому состоянию вещества, а ниже этой кривой — газообразному состоянию.

При повышении давления (точка *B*) газ превращается в кристалл, поскольку с повышением давления расстояние между молекулами газа уменьшается, значительно возрастают силы притяжения, что и приводит к кристаллизации.

При повышении температуры при постоянном давлении (точка *C*) кристалл превращается в газ.

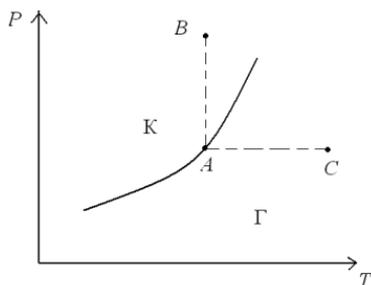


Рис. 11

Диаграмма перехода кристалл — газ (кривая сублимации)

Таким образом, фазовые переходы первого рода осуществляют­ся при постоянной температуре. Энтропия и объем совершающей пе­реход системы претерпевают изменения. Фазовые переходы второго рода характеризуются постоянством объема и энтропии, но скачкооб­разным изменением теплоемкости. К фазовым переходам второго ро­да относятся: переходы между различными кристаллическими моди­фикациями вещества; переход между двумя жидкими фазами гелия — He-I и He-II, вторая из которых обладает свойствами сверхте­кучести.

Рассмотрим диаграмму состояний, представляющую кривые за­висимости температуры фазового перехода от давления. Эти линии разделяют плоскость на области, соответствующие равновесному су­ществованию однофазной системы. Типичный пример диаграммы со­стояний (фазовой диаграммы) приведен на рисунке 12.

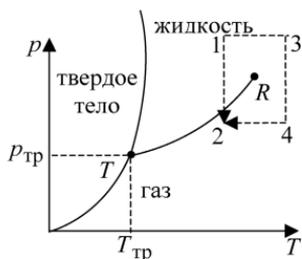


Рис. 12

Кривые зависимости температуры фазового перехода от давления

Из начала координат к тройной точке T идет кривая перехода из твердой в газообразную фазу — кривая возгонки. В тройной точке могут одновременно сосуществовать три фазы — твердая, жидкая и газообразная. При давлениях более низких, чем давление в этой точке,

жидкость не существует. От тройной точки идут две кривые: плавления и испарения жидкости. Все три кривые имеют положительный наклон. Действительно, переход к более высокотемпературной фазе, требующий подвода тепла ($S_2 - S_1 > 0$), сопровождается обычно и увеличением объема ($V_2 - V_1 > 0$). Кривая плавления идет гораздо круче двух остальных, нигде не кончается.

Кривая испарения имеет предел в некоторой точке K , так называемой критической точке. При температурах выше критической не бывает фазового перехода. Это означает, что из жидкого в газообразное состояние вещество можно перевести, минуя кривую кипения. Так, из состояния 1 вещество можно перевести в состояние 2 как по прямой, когда в некоторой точке происходит фазовое превращение, так и по пути 1–3–4–2, когда состояние меняется непрерывным образом. В определенном смысле можно сказать, что различие между газом и жидкостью скорее количественное, чем качественное. Отсутствие «обрывов» у кривых плавления и сублимации запрещает непрерывный переход между твердым и жидким и между твердым и газообразными состояниями.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамика — наука, изучающая взаимные превращения различных видов энергии, связанные с переходом энергии между телами в форме тепла и работы.

Термодинамика состоит из двух основных разделов:

- физическая термодинамика — наука, изучающая наиболее общие законы превращения энергии;
- химическая термодинамика — наука, предметом изучения которой являются превращения различных видов энергии при химических реакциях, т. е. химической энергии.

Химическая термодинамика изучает не только соотношения между химической и другими видами энергий, но и исследует возможности и предел самопроизвольного протекания химического процесса в конкретных условиях, а также состояние химического равновесия и условия его смещения. Таким образом, химическая термодинамика позволяет предсказывать возможные направления и сознательно управлять физико-химическими процессами, лежащими не только в основе химического производства, но и в жизнедеятельности организмов. В настоящее время термодинамика биологических систем рассматривается как отдельная наука, изучающая превращение энергии и ее трансформации в живом организме.

Основные понятия термодинамики

Объектом изучения в термодинамике или предметом изучения науки является термодинамическая система. Это тело (или совокупность тел), которое может обмениваться энергией с другими телами или веществами и условно выделенное от окружающего пространства для более удобного рассмотрения процессов, протекающих в ней. В термодинамике системы разделяются на три вида.

1. *Изолированная система* — это система, которая не обменивается с окружающей средой ни массой, ни энергией (сосуд Дюара). Изолированная система со временем переходит в состояние термодинамического равновесия. В этом состоянии, как и в стационарном, параметры системы сохраняются неизменными. Переход системы из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние называется термодинамическим процессом.

2. *Закрытая система* — это система, которая обменивается с окружающей средой только энергией (любое тело, отдающее теплоту окружающей среде или принимающее ее из среды).

3. *Открытая система* — это система, которая может обмениваться с другими системами и массой, и энергией.

Состояние системы определяется термодинамическими параметрами состояния — температурой, давлением, концентрацией, объемом и т. д. Система характеризуется, кроме того, такими свойствами, как внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса G . Перечисленные свойства системы зависят от температуры, давления, концентрации, не зависят от механизмов путей процесса, определяются только конечным и начальным состояниями системы, и поэтому их можно считать функциями состояния системы.

Термодинамические функции состояния — это любые переменные физические величины, значения которых определяются через термодинамические параметры. Их величины зависят только от начального и конечного состояния системы и не зависят от пути перехода из одного состояния в другое.

Если параметры системы при взаимодействии ее с окружающими телами не изменяются с течением времени, то состояние системы называется стационарным. Изменение хотя бы одного параметра приводит к изменению состояния системы. Изменение состояния термодинамической системы, сопровождающееся изменением хотя бы одного из параметров во времени, называется *термодинамическим процессом*.

В зависимости от условий перехода системы из одного состояния в другое в термодинамике различают следующие процессы:

- изотермические, происходящие при постоянной температуре: $T = \text{const}$;
- изобарные, протекающие при постоянном давлении: $P = \text{const}$;
- изохорные, протекающие при постоянном объеме: $V = \text{const}$;
- адиабатные, протекающие в условиях полного отсутствия теплообмена с окружающей средой.

Для идеального газа изотермический процесс описывается **законом Бойля — Мариотта**: *при постоянной температуре и неизменных значениях массы газа и его молярной массы произведение объёма газа на его давление остаётся постоянным.*

$$\text{Уравнение изотермы: } P_1V_1 = P_2V_2.$$

Классическим примером изотермического процесса является кипение жидкости или плавление твердого тела при постоянном давлении. При изотермическом процессе к системе подводится или отводится определенное количество теплоты и совершается внешняя работа.

Поведение идеального газа при изобарическом процессе подчиняется **закону Гей-Люссака**: *при постоянном давлении и неизменных*

значениях массы и газа и его молярной массы отношение объёма газа к его абсолютной температуре остаётся постоянным.

Уравнение изобары: $V_1/T_1 = V_2/T_2$.

Простейшие примеры изобарных процессов — нагревание воды в открытом сосуде, расширение газа в цилиндре со свободно ходящим поршнем. В обоих случаях давление равно атмосферному. Для осуществления изобарного процесса к системе также надо подводить или отводить теплоту, которая расходуется на работу и изменение внутренней энергии.

Поведение газа при этом изохорическом процессе подчиняется **закону Шарля**: при постоянном объёме и неизменных значениях массы газа и его молярной массы отношение давления газа к его абсолютной температуре остаётся постоянным.

Уравнение изохоры: $P_1/T_1 = P_2/T_2$.

В отсутствие внешних полей (электрического, магнитного и др.) изохорный процесс происходит без совершения внешней работы, а изменение внутренней энергии системы в изохорном процессе равно подведённому количеству теплоты.

При адиабатном процессе система может выполнять работу над внешними телами только за счет убыли своей внутренней энергии. Таким образом, при адиабатном расширении газ совершает работу и сам охлаждается. Наоборот, при адиабатном сжатии $A < 0$ над газом совершается работа и газ нагревается.

Давление и объем в адиабатном процессе изменяются согласно уравнению Пуассона:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma,$$

где γ — показатель адиабатического процесса, определяются отношением молярных теплоемкостей газа при постоянном давлении и постоянном объеме.

Осуществить адиабатный процесс можно, окружив систему теплоизолирующей оболочкой. Самый простой пример такой оболочки — термос. Но адиабатным может быть и процесс, протекающий так быстро, что теплообмен с окружающей средой не успевает произойти или настолько мал, что им можно пренебречь. Опыт показывает, что при адиабатном процессе изменяются все три параметра состояния: температура T , давление P , объём V . Например, при быстром сжатии газа его температура повышается, а при быстром расширении — понижается. При адиабатном расширении воздуха его температура может понизиться настолько, что образуется туман. Нагретые слои воздуха от земли быстро поднимаются вверх, расширяются

в более холодных слоях и охлаждаются. Так образуются кучевые облака. Нагревание воздуха при быстром сжатии используется в дизельных двигателях для зажигания горючей смеси.

Термодинамика базируется на двух основных законах, получивших название первого и второго начал термодинамики.

Первое начало термодинамики (закон сохранения энергии)

Первое начало термодинамики, обоснованное Ломоносовым, Майером, Гессом, Джоулем и др., и есть закон сохранения энергии. Этот закон выполняется во всех явлениях природы и подтверждается всем опытом человечества.

Термодинамика рассматривает преимущественно две формы, в виде которых происходит превращение энергии в теплоту и работу. Первое начало термодинамики устанавливает соотношение между тепловой энергией (Q) и работой (A) при изменении общей или внутренней энергии системы (ΔU).

Первое начало термодинамики имеет несколько формулировок, однако все они выражают одну и ту же суть: неисчезаемость и эквивалентность энергии при взаимных переходах различных видов её в друг друга. Но первый закон не объясняет, в каком направлении происходят процессы.

Для тепловых процессов первое начало термодинамики формулируется следующим образом: *количество теплоты, переданное системе, идет на изменение внутренней энергии системы и совершение системой работы:*

$$Q = \Delta U - A.$$

Под внутренней энергией системы понимают сумму кинетической и потенциальной энергий частиц, из которых состоит система. Внутренняя энергия является функцией состояния системы и для данного состояния является вполне определенной величиной. ΔU — есть разность двух значений внутренней энергии, соответствующих конечному и начальному состояниям:

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

Выражение, обозначающее элементарную сумму внутренней энергии и произведенной работы, называют *энтальпией* и обозначают буквой H .

Существует и другое определение энтальпии — это свойство вещества, указывающее количество энергии, которую можно преобразовать в теплоту, определяется как:

$$H = U + PV,$$

где P — давление; V — объем системы.

При постоянном давлении изменение энтальпии равно количеству теплоты, подведенной к системе, поэтому энтальпию часто называют тепловой функцией или теплосодержанием, т. е. это свойство вещества, указывающее количество энергии, которую можно преобразовать в теплоту.

В состоянии термодинамического равновесия энтальпия системы минимальна:

$$\Delta H = \Delta U.$$

Энтальпия измеряется в калориях. Например: 1 кал нагревает 1 г воды на 1°C .

Количество энтальпии вещества основано на его данной температуре. *Данная температура* — это значение температуры, при которой энтальпия вещества равна нулю. Другими словами, у вещества нет доступной энергии, которую можно преобразовать в теплоту. Данная температура у различных веществ разная. Например, данная температура воды — это тройная точка (0°C), азота — -150°C , а хладагентов на основе метана и этана — -40°C и др. (М. В. Смирнова, 2020).

Если температура вещества выше его данной температуры, энтальпия выражается положительным, а при температуре ниже данной энтальпия вещества выражается отрицательным числом. Энтальпия используется в вычислениях для определения разницы уровней энергии между двумя состояниями. Это необходимо для настройки оборудования и определения коэффициента полезного действия процесса.

Энтальпия является предпочтительным выражением изменения энергии системы во многих химических, биологических и физических измерениях при постоянном давлении, так как это упрощает описание передачи энергии.

Приложение первого начала термодинамики к химическим процессам

Закон Гесса. Как известно, большинство химических реакций сопровождаются выделением (экзотермические реакции) или погло-

шением (эндотермические реакции) теплоты. Первое начало термодинамики дает возможность рассчитать тепловой эффект химической реакции при различных условиях её проведения.

Тепловой эффект (теплота) химической реакции — количество теплоты, выделившейся либо поглотившейся в ходе реакции. Тепловой эффект относят, как правило, к числу молей прореагировавшего исходного вещества, стехиометрический коэффициент перед которым максимален.

Например, реакцию окисления водорода в химической термодинамике записывают в виде:



и тепловой эффект рассчитывают на 1 моль водорода.

Тепловые эффекты, сопровождающие протекание химических реакций, являются предметом одного из разделов химической термодинамики — термохимии. Основными понятиями термохимии являются следующие.

1. *Теплота образования вещества* — тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ. Теплота образования простых веществ принимается равной нулю.

2. *Теплота сгорания вещества* — тепловой эффект реакции окисления 1 моля вещества в избытке кислорода до высших устойчивых оксидов.

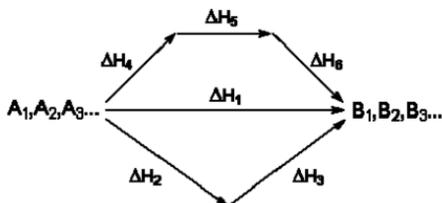
3. *Теплота растворения* — тепловой эффект процесса растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Теплота растворения складывается из двух составляющих: теплоты разрушения кристаллической решетки (для твердого вещества) и теплоты сольватации. Так как на разрушение кристаллической решетки необходимо затратить энергию, а при сольватации энергия выделяется, то в зависимости от соотношения этих видов энергии процесс растворения может быть эндо- или экзотермическим.

Частным случаем первого начала термодинамики является закон Гесса — основной закон термохимии:

Тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её протекания.

Ранее было показано, что изменение энтальпии ΔH (тепловой эффект изобарного процесса Q_p) и изменение внутренней энергии ΔU (тепловой эффект изохорного процесса Q_v) не зависят от пути, по которому система переходит из начального состояния в конечное.

Рассмотрим некоторый обобщенный химический процесс превращения исходных веществ A_1, A_2, A_3, \dots в продукты реакции B_1, B_2, B_3, \dots , который может быть осуществлен различными путями в одну или несколько стадий:



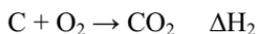
Согласно закону Гесса, тепловые эффекты всех этих реакций связаны следующим соотношением:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6.$$

Практическое значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет рассчитывать тепловые эффекты химических процессов. В термохимических расчетах обычно используют ряд следствий из закона Гесса.

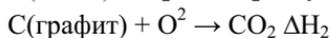
1. Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции (закон Лавуазье — Лапласа).

2. Для двух реакций, имеющих одинаковые исходные, но разные конечные состояния, разность тепловых эффектов представляет собой тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое.



$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

3. Для двух реакций, имеющих одинаковые конечные, но разные исходные состояния, разность тепловых эффектов представляет собой тепловой эффект перехода из одного исходного состояния в другое.



$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

4. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta H = \sum(v_i \Delta H_{\text{обр}})_{\text{прод}} - \sum(v_i \Delta H_{\text{обр}})_{\text{исх}}$$

5. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta H = \sum(v_i \Delta H_{\text{сгор}})_{\text{исх}} - \sum(v_i \Delta H_{\text{сгор}})_{\text{прод}}$$

Закон Кирхгоффа. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.

В общем случае тепловой эффект химической реакции зависит от температуры и давления, при которых проводится реакция. Влиянием давления на ΔH и ΔU реакции обычно пренебрегают. Влияние температуры на величины тепловых эффектов описывает закон Кирхгоффа:

Температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции равен изменению теплоемкости системы в ходе реакции.

$$\Delta H_{T2} = \Delta H_{T1} + \Delta C_p(T_2 - T_1),$$

$$\Delta U_{T2} = \Delta U_{T1} + \Delta C_v(T_2 - T_1),$$

где ΔC_p и ΔC_v — изменение теплоемкости системы в изобарных и изохорных условиях.

Поскольку известны табличные значения стандартных тепловых эффектов ΔH°_{298} и ΔU°_{298} , эти выражения можно представить в виде:

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{273} + \Delta C^\circ_p(T - 273),$$

$$\Delta U^\circ_T = \Delta U^\circ_{273} + \Delta C^\circ_v(T - 273).$$

При расчете изменения теплового эффекта реакции в большом интервале температур необходимо учитывать зависимость теплоемкости от температуры, которая выражается степенным рядом: $C^\circ_p = aT + bT^2 + cT^3$; коэффициенты a , b , c приведены в справочниках.

Второе начало термодинамики

Второй закон термодинамики, как и первый, установлен эмпирическим путем. Второе начало термодинамики позволяет определять направление превращения энергии, т. е. предсказать, какой процесс и в каком направлении может протекать при данных параметрах термо-

динамической системы. Важное практическое значение его состоит в том, что он разрешает вопросы обратимости и необратимости физико-химических процессов, перехода теплоты в работу и обратно. Зная направление перехода энергии в определенных условиях, всегда можно получить полезную работу.

Существует несколько формулировок второго начала термодинамики.

1. Теплота сама собой не может переходить от тела с меньшей температурой к телу с более высокой температурой (Р. Клаузиус, 1850).

2. Невозможен термодинамический процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу вследствие охлаждения одного тела (У. Томсон, 1851).

Смысл второго начала термодинамики заключается в том, что все процессы превращения протекают с рассеиванием некоторой энергии в виде тепла.

Можно предположить, что превращение различных видов энергии в теплоту приводит к обесцениванию энергии. Но тепло как один из видов энергии, в зависимости от температурных условий, имеет различную ценность. Например, понижение температуры системы может быть связано с переходом некоторого количества тепла в работу, ценность его будет гораздо выше остальной, не подвергавшейся превращению теплоты. В связи с этим для определения меры необратимого рассеяния энергии в 1865 г. Р. Клаузиусом было введено понятие *энтропии* (S). Тогда она имела узкое значение и использовалась только в качестве одной из величин для описания состояния термодинамических систем, т. е. физических систем, состоящих из большого количества частиц и способных обмениваться энергией и веществом с окружающей средой. Проблема заключалась в том, что до конца сформулировать, что именно характеризует энтропия, ученый не смог.

Упрощенно эту формулу можно записать как:

$$\Delta S = \Delta Q/T.$$

Это означает, что разница в энтропии двух состояний термодинамической системы (ΔS) равна отношению количества тепла, затраченного на то, чтобы изменить первоначальное состояние (ΔQ), к температуре, при которой проходит изменение состояния (T). Например, чтобы растопить лед, нам требуется отдать ему некоторое количество тепла. Чтобы узнать, как изменилась энтропия в процессе таяния, нам нужно будет поделить это количество тепла (оно будет зави-

сеть от массы льда) на температуру плавления льда по Кельвину ($0^{\circ}\text{C} = 273,15\text{ K}$). Отсчет идет от абсолютного нуля по Кельвину (-273°C), поскольку при этой температуре энтропия любого вещества равна нулю. Так как обе величины положительны, при подсчете мы увидим, что энтропии стало больше. А если провести обратную операцию — заморозить воду (т. е. забрать у нее тепло), величина ΔQ будет отрицательной, а значит, и энтропии станет меньше.

Энтропия есть мера необратимого рассеяния энергии, которая представляет собой функцию состояния термодинамической системы. С точки зрения физики энтропия представляет собой меру неупорядоченности системы, меру хаоса. Так, при кристаллизации раствора, переходе его в организованное кристаллическое состояние энтропия системы убывает. Таким образом, уменьшение энтропии говорит об увеличении упорядоченности. Для обратимых процессов энтропия остается постоянной, а для необратимых процессов — возрастает. В результате физического или химического процесса всегда происходит изменение энтропии. Изменение энтропии показывает, какое количество энергии беспорядочно рассеивается в окружающую среду в виде тепла при определенной температуре. В связи с этим третью формулировку второго закона термодинамики можно свести к следующей.

3. В изолированных системах энтропия не может уменьшаться ни при каких процессах или для любых процессов. $\Delta S \geq 0$ — уравнение Клаузиуса (закон неубывания энтропии).

Второй закон термодинамики нельзя без оглядки применять ко всем явлениям и процессам нашего мира. Хороший тому пример привел сам Клаузиус: он считал, что энтропия Вселенной постоянно растет, а потому когда-нибудь неизбежно достигнет своего максимума — «тепловой смерти». Эту гипотезу не могли опровергнуть до 1920-х гг., пока американский астроном Эдвин Хаббл не доказал, что Вселенная расширяется, а значит, ее нельзя назвать изолированной термодинамической системой.

1872 г. австрийский физик Людвиг Больцман вывел новую формулу, позволяющую рассчитывать абсолютное значение энтропии. Она выглядит так:

$$S = k \cdot \ln W,$$

где S — энтропия; k — константа Больцмана, имеющая неизменное значение; W — статистический вес состояния.

Константа Больцмана — физическая постоянная, определяющая связь между температурой и энергией. Её значение в Международной системе единиц СИ равно $1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Постоянная Больцмана является частью значительного числа формул в физике. Универсальная газовая постоянная определяется как произведение постоянной Больцмана на число Авогадро. Этот коэффициент входит в уравнения средней энергии молекулы, состояния идеального газа, кинетической теории газа, распределения Больцмана — Максвелла и многие другие.

Благодаря этой формуле энтропия и стала пониматься как мера упорядоченности системы. Статистический вес состояния (W) — это число способов, которыми можно его реализовать. Например, если представить свой рабочий стол, не трудно понять, сколькими способами на нем можно навести относительный порядок и сколькими — полный беспорядок. Получается, что статистический вес «хаотичных» состояний гораздо больше, значит, больше и их энтропия. В этом контексте новый смысл приобретает и второй закон термодинамики: процессы не могут самопроизвольно протекать в сторону увеличения порядка. Таким образом, чем больше упорядоченность в системе, тем меньше ее термодинамическая вероятность и, следовательно, тем меньше энтропия.

Со времени появления формулы Больцмана термин «энтропия» проник практически во все области науки и оброс разными парадоксами. Главный парадокс, идущий вразрез со вторым началом термодинамики, — это существование и функционирование живых существ.

Третье начало термодинамики

Внутреннюю энергию системы можно условно представить в виде суммы двух величин «свободной» и «связанной» энергии. Возможность рассчитать величину «свободной» энергии, т. е. той части внутренней энергии системы, которую можно превратить в работу, дает тепловая теорема Нернста, называемая также третьим началом термодинамики.

Основные положения тепловой теоремы заключаются в следующем.

1. При абсолютном нуле температуры свободная энергия X равна теплоте процесса: $X_0 = Q_0$.

2. При температурах, близких к абсолютному нулю, теплоемкость системы равна нулю.

Одной из формулировок третьего начала термодинамики является также постулат Планка: энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле температуры равна нулю.

Строго говоря, тепловая теорема Нернста и постулат Планка являются следствиями из второго начала термодинамики, но независимо от этого они имеют большое значение, позволяя рассчитывать абсолютную энтропию системы и, следовательно, величину свободной энергии системы.

Термодинамические потенциалы. Изменение энтропии однозначно определяет направление и предел самопроизвольного протекания процесса лишь для наиболее простых, изолированных систем. На практике же в основном приходится иметь дело с системами, взаимодействующими с окружающей средой.

Поведение любой термодинамической системы в общем случае определяется одновременным действием двух факторов: энтальпийного, отражающего стремление системы к минимуму тепловой энергии, и энтропийного, отражающего противоположную тенденцию — стремление системы к максимальной неупорядоченности. Для изолированных систем ($\Delta H = 0$) направление и предел самопроизвольного протекания процесса однозначно определяются величиной изменения энтропии системы ΔS . В случае закрытых систем при температурах, не равных нулю, необходимо одновременно учитывать оба фактора. Направление и предел самопроизвольного протекания процесса в любых системах определяют более общий принцип минимума свободной энергии.

Самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые приводят к понижению свободной энергии системы; система приходит в состояние равновесия, когда свободная энергия достигает минимального значения.

Для закрытых систем, находящихся в изобарно-изотермических либо изохорно-изотермических условиях, свободная энергия принимает вид изобарно-изотермического, либо изохорно-изотермического потенциала (т. е. свободная энергия Гиббса и Гельмгольца соответственно). Данные функции называют иногда просто термодинамическими потенциалами, что не вполне корректно, поскольку термодинамическими потенциалами являются также внутренняя энергия (изохорно-изоэнтропийный потенциал) и энтальпия (изобарно-изоэнтропийный потенциал).

Процессы, которые сопровождаются увеличением термодинамических потенциалов, протекают лишь при совершении работы извне над системой. В химии наиболее часто используется изобарно-изотермический потенциал, поскольку большинство химических (и биологических) процессов происходят при постоянном давлении.

Величина стандартного изменения изобарно-изотермического потенциала в ходе любой химической реакции ΔG°_{273} есть мера химического сродства исходных веществ. Можно оценить влияние энтальпийного и энтропийного факторов на величину ΔG и сделать некоторые обобщающие заключения о возможности самопроизвольного протекания химических процессов, основываясь на знаке величин ΔH и ΔS .

1. Экзотермические реакции; $\Delta H < 0$.

а) Если $\Delta S > 0$, то ΔG всегда отрицательно; экзотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, всегда протекают самопроизвольно.

б) Если $\Delta S < 0$, реакция будет идти самопроизвольно при $\Delta H > T\Delta S$ (низкие температуры).

2. Эндотермические реакции; $\Delta H > 0$.

а) Если $\Delta S > 0$, процесс будет самопроизвольным при $\Delta H < T\Delta S$ (высокие температуры).

б) Если $\Delta S < 0$, то ΔG всегда положительно; самопроизвольное протекание эндотермических реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии, невозможно.

Термодинамика биологических систем

Термодинамика биологических систем — это раздел биофизики, изучающий превращение энергии и ее трансформации в живом организме.

Проблема происхождения и сущности жизни всегда находилась в центре внимания философии и естественной науки и всегда в объяснении феномена жизни существовали две противоположные точки зрения — механицизм (или материалистическая) и витализм (или идеалистическая).

Механицизм (от *греч.* *mechané* — орудие, сооружение) объяснял жизнь исходя из обычных механических или физических форм движения и превращения материи. Механицизм отвергает всякое противопоставление живого и неживого исходя из того, что биологические явления полностью объяснимы физико-химическими закономерностями. Успехи физики и химии в конце XIX — начале XX в., открытие в живых телах свойств и законов движения неорганических тел способствовали возникновению и развитию физикализма как естественнонаучного мировоззрения. Для физикализма, как и для механицизма в целом, характерно отрицание качественной специфики более сложных материальных образований, поскольку сложное сводится

к более простым элементам, целое — к сумме его частей. Согласно представлениям физикалистов, жизнь развивается, но по сути она представляет простые физико-химические процессы. Достоинством физикализма является то, что пробуждает стремление к эмпирическому знанию как основе научного познания. Весьма показательным в этой связи является высказывание известного австрийского физика Эрвина Шредингера: «Живая материя, хотя она и не отклоняется от установленных к настоящему времени физических законов, вероятно, подчиняется и другим, еще не открытым физическим законам, которые, когда они будут ясно показаны, составят такую же неотъемлемую часть физики, как и первые».

Витализм — концепция, корни которой уходят в классическую древность. Великий античный философ Аристотель (IV в. до н. э.) ввел понятие «энтелехия», которое противопоставляется «материи» и означает конечную причину, цель, идею о совершенстве формы организма, которая и управляет развитием. По определению Аристотеля, живой природе присуща «цель в самой себе».

Витализм (от *лат.* *vitalis* — жизненный, живой) утверждает, что живое не сводится только к физико-химическим явлениям, в нем действуют еще и особые «жизненные силы». По Шталю, немецкий врач и химик, автор виталистической теории в медицине, главное для живого организма — его душа, она управляет телом и не допускает его распада.

Положительное значение витализма состояло в критике механистических взглядов на биологическую причинность, в стимулировании работ по биологической информации.

В современном обществе значительно возросла роль науки. Развиваются комплексные и междисциплинарные исследования, новые способы и методы познания, методологические установки, появляются новые элементы картины мира, выделяются новые, более сложные типы объектов познания, характеризующиеся историзмом, универсальностью, сложностью организации. Одно из таких новых направлений в современном естествознании представлено синергетикой.

Синергетика — новая научная дисциплина, наука о самоорганизации и устойчивости структур различных сложных неравновесных систем: физических, химических, биологических и социальных. С развитием такого системного подхода и современного учения о самоорганизации причины специфической живой организации стали искать не во внешних силах, а в самопроизвольно возникающих новых свойствах сложных систем. «Живое состояние» представляется как естественное свойство наиболее сложно организованной материи.

Определенный уровень сложности в организации органических молекул и является той гранью, за которой возникает новое качество — живое состояние материи.

Современная биология дает определение жизни, в основном перечисляя характерные черты или свойства живой материи, среди которых основополагающей, безусловно, является обмен веществ и энергии. Обмен веществ и энергии (или метаболизм) есть не что иное, как совокупность всех физико-химических процессов, происходящих в организме. Таким образом, физические явления и химические реакции, происходящие в основном между органическими молекулами, и лежат в основе жизни. Поэтому законы и принципы химической кинетики и термодинамики можно считать основополагающими в «способах существования белковых тел».

Живой организм — это термодинамическая система, состоящая из многочисленных компонентов, свойства и способы взаимодействия которых весьма сложны и недостаточно изучены. Кроме того, в биологической термодинамической системе начальные значения параметров, не полностью определяют ее состояние.

С точки зрения термодинамики живые организмы относятся к открытым системам, так как их специфической особенностью является обмен веществ и энергией с окружающей средой. Само существование живого организма и все процессы жизнедеятельности в нем тесно связаны с изменением энергетического баланса в системе «живой организм — среда».

Так, обмен веществ сопровождается процессами превращения энергии, т. е. обмен энергии и вещества представляет единый процесс, лежащий в основе жизнедеятельности.

Живой организм расходует химическую энергию питательных веществ, превращая этот вид энергии в энергию всех рабочих процессов, и выделяет избыточное количество тепла, поэтому термодинамические методы широко используются при изучении процессов жизнедеятельности живых организмов.

Но рассматривать живой организм только как открытую систему не совсем правомерно, так как он отличается от других открытых систем рядом признаков, обусловленных тем, что живые организмы являются особой формой существования белковых тел. Именно биологические особенности развития и функционирования живого организма определяют строгую организацию и координированность разнообразных и многочисленных реакций обмена веществ.

Несмотря на всю сложность биологических систем, энергетические процессы, происходящие в живых организмах, в целом универ-

сальны, достаточно консервативны и подчиняются общим законам термодинамики. На основании этих законов можно:

- предусмотреть, возможен ли данный процесс и в каком направлении он будет развиваться;

- рассчитать энергетические превращения в живом организме, отдельных его системах и органах в покое и при совершении работы.

В живом организме работа совершается за счет изменения внутренней энергии, которое происходит благодаря различного рода биохимическим процессам. Живой организм не может работать по принципу тепловой машины за счет поступления тепла извне. В организме благодаря процессам биологического окисления органических молекул высвобождается химическая энергия, часть которой превращается в тепло, а часть затрачивается на обеспечение жизнедеятельности и процессов синтеза. Более 40% этой энергии запасается в макроэргических связях нуклеозидтрифосфатов (АТФ). При разрыве этих связей также высвобождается энергия, за счет которой совершается полезная работа и вновь выделяется тепло. Следовательно, первый закон термодинамики полностью применим к биологическим системам.

Таким образом, в живых организмах источником работы является химическая энергия, которая переходит в работу и теплоту. Тепло рассеивается, и этот процесс в целом, как и другие физико-химические процессы, происходящие в организме, необратим и, следовательно, протекает с увеличением энтропии. Однако постоянное увеличение энтропии биологических систем неразрывно связано с повышением температуры тела организма и неминуемо приводит к её гибели. Процессы же, при которых энтропия уменьшается, самопроизвольно протекать не могут, т. е. термодинамически невозможны.

Для объяснения этой парадоксальной ситуации необходимо помнить, что уникальность биологической структуры состоит не только в том, сколько энергии в ней содержится и насколько изменилась энтропия при ее образовании, но и в том, что эта структура имеет такие качественные особенности, которые позволяют ей выполнять конкретные биологические функции. Энергетический обмен у них организован таким образом, что они могут совершать не только возможные, но и невозможные с термодинамической точки зрения реакции.

Любая живая клетка, не говоря уже о целом организме, со всеми ее липидно-бислойными мембранами, молекулами ДНК и уникальными белковыми структурами и др. — это высокоупорядоченная структура, т. е. система, обладающая максимально низкой энтропией.

За счет чего существует система с такой низкой энтропией? Этим вопросом в свое время задавался знаменитый Эрвин Шредингер в своей книге «Что такое жизнь с точки зрения физики». Шредингер говорит о жизни как о закономерном поведении материи, поддерживающем свою упорядоченность за счет извлечения отрицательной энтропии из пищи и солнечного света: «Живой организм непрерывно увеличивает свою энтропию, или, иначе, производит положительную энтропию и, таким образом, приближается к опасному состоянию максимальной энтропии, представляющему собой смерть. Он может избежать этого состояния, т. е. оставаться живым, только постоянно извлекая из окружающей его среды отрицательную энтропию. Отрицательная энтропия — это то, чем организм питается».

Однако энтропия как физическая величина не может быть отрицательной, так как пропорциональна натуральному логарифму числа микросостояний. Другими словами, это все равно что, например, клочки бумаги соберутся обратно в целый лист. Тем не менее понятие «отрицательная энтропия» находит все большее применение в объяснениях функционирования различных термодинамических систем.

Утверждение Шредингера о том, что «отрицательная энтропия — это то, чем организм питается», условно можно считать правильным применительно к растительным организмам. Зеленые растения для повышения энергетического потенциала используют солнечную энергию, т. е. непрерывно поглощают свободную энергию из окружающей среды, тем самым уменьшая энтропию организма. Животный организм питается углеводами, жирами и белками, молекулы которых, как известно, представляют собой высокоупорядоченные и высокоорганизованные структуры. Несмотря на то что эти вещества обладают сравнительно низкой энтропией, но, учитывая, что любой организм выделяет в окружающую среду гораздо более простые вещества с большей энтропией, в конечном итоге происходит постепенное увеличение энтропии организма в целом. Таким образом, для объяснения основного парадокса термодинамики — существования и функционирования живых существ — необходимо более детальное рассмотрение особенностей протекания физико-химических процессов, происходящих в живом организме.

Все химические реакции в природе сопровождаются образованием либо разрывом химических связей. Расщепление связей всегда сопровождается с выделением, а образование — с поглощением энергии. Клетки животного организма обладают способностью связывать энергию, высвобождаемую при расщеплении химических связей ор-

ганических молекул, и использовать высвобождаемую энергию для осуществления процессов жизнедеятельности. Как правило, реакции образования химических связей сопряжены с процессами синтеза, т. е. образования новых органических молекул. Следовательно, реакции синтеза сложных химических соединений представляют собой одну из форм упорядочивания материи и снижения энтропии. Реакции синтеза как способ связывания энергии в структурах живой материи сопровождаются накоплением биомассы.

Особенностью биологических систем является то, что в определенных структурах клеток для теплообмена и осуществления жизненных процессов расходуется только часть энергии расщепления химических связей в сложных органических молекулах. В результате образуется свободная химическая энергия.

Жизнедеятельность живых существ, или функционирование живой материи, напрямую зависит от способов использования свободной энергии и накопления биомассы.

При протекании химические реакции одновременно совершаются в двух направлениях: стремление простых частиц объединиться в более сложные и стремление сложных частиц к распаду на более простые. Они не зависят друг от друга и их величины противоположны, а процесс идет в сторону той реакции, при которой изменение величины больше. Разность между этими величинами и определяет свободную энергию реакции при постоянных значениях температуры и давления.

С точки зрения физики свободная энергия, или энергия Гиббса, G — это та часть всей энергии системы, которую можно использовать для совершения максимальной работы. Различают также энергию Гельмгольца A — часть внутренней энергии системы, определяющая работоспособность, может быть применена для совершения максимальной работы. Ее изменение в реакции определяется разностью сумм энергий Гиббса конечных продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{исх.}}$$

При постоянных температуре и давлении изменение энергии Гиббса связано с энтальпией и энтропией следующим выражением:

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

Здесь изменение энергии Гиббса учитывает одновременно изменение энергетического запаса системы и степень ее беспорядка (самопроизвольность протекания процесса). Характер изменения

энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности осуществления процесса. Если ΔG отрицательно ($\Delta G < 0$), то реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении. Если ΔG равно нулю ($\Delta G = 0$), то реакция находится в равновесном состоянии. Если ΔG положительно ($\Delta G > 0$), то реакция протекать самопроизвольно в прямом направлении не может. Иными словами, если энергия Гиббса в исходном состоянии системы больше, чем в конечном, то процесс принципиально может протекать, если наоборот — то не может. Классическим определением энергии Гиббса является выражение

$$G = U + PV - TS,$$

где U — внутренняя энергия; P — давление; V — объем; T — абсолютная температура; S — энтропия.

К биохимическим реакциям, при которых энтропия уменьшается, а свободная энергия увеличивается, относятся биосинтез различных веществ, работа систем активного транспорта и т. д. Протекание таких реакций оказывается возможным благодаря механизму так называемого энергетического сопряжения, т. е. взаимосвязанности протекания реакций, возможных и невозможных с точки зрения термодинамики. При этом возможная с точки зрения энтропийного критерия реакция обеспечивает энергией реакции термодинамически невозможные. Для осуществления такого энергетического сопряжения необходимы два условия:

1) свободная энергия, даваемая термодинамически возможной реакцией, должна превышать энергию, потребляемую реакцией термодинамически невозможной, т. е. должен быть некоторый избыток энергии с учетом вероятных потерь при ее передаче;

2) обе сопрягаемые реакции должны иметь общий компонент.

Такое явление, как энергетическое сопряжение в биосистемах, осуществляется обычно при участии структурных элементов клетки. Основным примером такого сопряжения являются процессы, происходящие в дыхательной цепи клетки, или клеточное дыхание.

Дыхательная цепь представляет собой специфическую систему окислительно-восстановительных ферментов, тесно связанных с белками внутренней мембраны митохондрий и служащих для переноса водорода и электронов от субстрата к кислороду с окислительным фосфорилированием. Дыхательная цепь с окислительным фосфорилированием составляет основу аэробной фазы биологического окисления и является сущностью жизнедеятельности всех аэробных клеток. Несмотря на чрезвычайную сложность организации этой системы с точки зрения физической химии, смысл процессов, происходящих

в ней весьма прост и объясняется следующим образом: ферменты в дыхательной цепи располагаются таким образом, что при каждой реакции восстановления затрачивается меньше энергии, чем выделяется в предшествующей реакции окисления. Создается свободная химическая энергия, которая используется для окислительного фосфорилирования АДФ с образованием АТФ. Около 60% энергии, высвобождаемой в дыхательной цепи в результате окислительно-восстановительных реакций, используется для фосфорилирования АДФ с образованием АТФ; 40% выделяемой энергии рассеивается в виде тепла. АТФ, аденозинтрифосфат — макроэргическое, т. е. богатое химической энергией, соединение, используемое в дальнейшем для совершения самой разнообразной работы.

Из всего вышеизложенного вытекает, что использование энтропии как меры упорядоченности применительно к биосистемам нельзя считать лишённым смысла, и не случайно в течение длительного времени считали, что второй закон термодинамики неприменим к биологическим системам.

Законы термодинамики были разработаны для изолированных систем, а живой организм является открытой системой. Теория открытых систем была создана австрийским биологом Людвигом фон Берталанфи в 1930-х гг. «Открытая система, — говорил он, — это система, которая имеет вход и выход, обменивается с окружающей средой веществом и энергией и поддерживает внутреннее равновесие». Берталанфи успешно применил принцип теории открытых систем для анализа ряда биологических проблем — тканевого питания, соотношения обмена веществ и роста у животных, эмбрионального развития и др. Живой организм в здоровом состоянии поддерживает равновесие в форме постоянной температуры тела независимо от температуры окружающей среды. Как биолога его больше интересовали процессы нарушения внутреннего равновесия организма и процессы поддержания равновесия — гомеостазис.

В этом же направлении работал И. Р. Пригожин — бельгийский физик и физикохимик российского происхождения. Он на основе изучения открытых систем в 1945 г. сформулировал принцип минимума производства энтропии. В стационарном состоянии скорость возрастания энтропии, обусловленной протеканием необратимых процессов, имеет положительное и минимальное из возможных значений. Это положение получило название теоремы Пригожина. Суть теоремы Пригожина заключается в том, что стационарное состояние, к которому необратимо стремится открытая линейная термодинамическая система, должно отличаться тем, что в нём перенос энтропии

или рассеивания энергии в окружающую среду бывает минимальным настолько, насколько позволяют наложенные на систему граничные условия. Живой организм всегда стремится работать на наиболее выгодном энергетическом уровне.

Важность этого положения ярко описал известный биоэнергетик А. Качальский: «Этот замечательный вывод проливает свет на мудрость живых организмов. Жизнь — это постоянная борьба против тенденции к возрастанию энтропии. Синтез больших, богатых энергией макромолекул, образование клеток с их сложной структурой, развитие организации — все это мощные антиэнтропийные факторы. Но поскольку согласно второму закону термодинамики, справедливому для всех явлений природы, избежать возрастания энтропии нельзя, живые организмы избрали наименьшее зло — они существуют в стационарных состояниях, для которых характерна минимальная скорость возрастания энтропии».

Стремление энтропии к минимальной величине ведет к тому, что при любом отклонении от стационарного состояния в системе наступают такие внутренние изменения, которые будут стремиться вернуть её к минимуму производства энтропии и приближать систему к стационарному состоянию. Система самонастраивается на наиболее выгодный, устойчивый термодинамический режим функционирования.

Отклонения от стационарного состояния, или неравновесные процессы в открытых системах, и изучает термодинамика Пригожина. Классическую термодинамику Пригожин назвал теорией разрушения структуры, что означает разрушение упорядоченности системы и, как следствие, повышение энтропии. С этой точки зрения теория Пригожина, несомненно, теория создания структуры. Объединив оба подхода, он дал четкую естественнонаучную формулировку конструктивной роли необратимых процессов на всех уровнях природы и предложил основы будущей всеобщей теории формообразования. Необратимость была введена в уровень фундаментальных законов физики.

Следовательно, основным отличительным признаком живой системы является свойство, заключающееся в способности к связыванию свободной энергии и накоплению связанной энергии в биомассе, а также к удержанию системы в неравновесном состоянии, в которое система приходит вследствие накопления избыточной энергии.

В чем же заключается природа состояния неравновесности, в которое живая система приходит вследствие накопления избыточной энергии, и природа «сдерживающего условия», позволяющего под-

держивать систему в состоянии неравновесности? И. Пригожин отмечал: «Сильно неравновесные необратимые процессы могут быть источником когерентности, т. е. самим условием образования огромного множества типов структурированного коллективного поведения» [3].

Неравновесность молекулярной структуры живого организма заключается в совершении когерентного движения молекул, участвующих в процессе связывания свободной энергии. Мертвая клетка, имеющая полный набор необходимых органелл и одинаковую с живой клеткой физическую структуру и химический состав, не имеет возможности возврата в живое состояние, вследствие того, что перестала быть единым целым и оказалась в качестве разрозненного набора структурных компонентов.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Химические реакции протекают с различными скоростями. Некоторые из них полностью заканчиваются за малые доли секунды (взрыв), другие осуществляются за минуты, часы, дни и большие промежутки времени. Кроме того, одна и та же реакция может в одних условиях (например, при повышенных температурах) протекать быстро, а в других (например, при охлаждении) — медленно. При этом различие в скорости одной и той же реакции может быть очень большим.

Химическая кинетика — раздел физической химии, изучающий закономерности протекания химических реакций (процессов) во времени. Химическая кинетика — это учение о скорости химических реакций, рассматривает и устанавливает зависимость скорости химических реакции от концентрации реагентов, температуры и от других условий проведения реакции.

С исследованиями кинетики химических реакций связаны важнейшие направления современной химии и химической промышленности. Особенное значение имеют закономерности химической кинетики и катализа в изучении биохимических процессов и физико-химических явлений в биологических системах.

Отдельные работы в области химической кинетики были выполнены ещё в середине XIX в. В 1850 г. немецкий химик Л. Вильгельми изучил скорость инверсии тростникового сахара, в 1862 г. М. Бертелло — скорость реакций этерификации и др. В 1880-х гг. Я. Вант-Гофф и С. Аррениус сформулировали основные законы, управляющие простыми химическими реакциями, и дали трактовку этих законов исходя из молекулярно-кинетической теории.

Химическая кинетика и термодинамика дают целостное представление о закономерностях протекания реакций. Если термодинамика решает вопрос о возможности или невозможности протекания процессов, то химическая кинетика устанавливает, в каком направлении и с какой скоростью пойдет данный возможный процесс.

Изучение кинетики реакций представляет собой большой интерес как с теоретической стороны, так и с практической. Зная основные особенности кинетики той или иной реакции, можно судить о механизме этой реакции, т. е. решать вопрос, через какие стадии, с образованием каких промежуточных продуктов протекает реакция. В свою очередь, знание механизма и зависимости скорости реакции от различных факторов дает возможность управлять ходом химиче-

ского процесса. Химическая кинетика и катализ не только нашли применение во многих разделах химии и химического производства, но и широко внедряются в биологию. В настоящее время как отдельный раздел данной науки выделяют биохимическую кинетику, изучающую химические реакции, биохимические процессы протекающие в живом организме. Биохимическая кинетика использует теоретические и экспериментальные достижения химической кинетики при изучении закономерностей и механизмов химических процессов *in vivo* и для моделирования их протекания *in vitro*. Особенностью биохимической кинетики является то, что для объяснения процессов жизнедеятельности важное значение имеет кинетика и механизм образования не только конечных продуктов обмена веществ, но и прежде всего промежуточных метаболитов.

Основные понятия химической кинетики

Химическая реакция (химический процесс) — это превращение одного или нескольких химических веществ, называемых *исходными веществами или реагентами*, в одно или несколько других, отличающихся по химическому составу или строению и называемых *продуктами реакции*.

Химическое превращение от физического всегда можно отличить по наличию одного или нескольких признаков:

- изменение цвета;
- выпадение осадка;
- выделение газа;
- образование слабодиссоциирующих веществ (например, воды);
- выделение энергии (тепловой или световой).

Существует множество способов классификации химических реакций. Например, можно классифицировать по:

- числу и составу реагирующих и образующихся веществ;
- тепловому эффекту;
- агрегатному состоянию реагирующих веществ;
- участию катализатора;
- направлению;
- изменению степени окисления элементов и др.

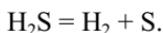
В большинстве случаев химический процесс состоит из нескольких стадий, называемых элементарными актами или стадиями.

В элементарном акте реакции могут принимать участие одна, две или три молекулы. По этому признаку различают мономолеку-

лярные (одномолекулярные), бимолекулярные (двумолекулярные) и тримолекулярные реакции.

Молекулярностью реакции называется число молекул, одновременно вступающих во взаимодействие.

Мономолекулярные реакции — это элементарные реакции, в которых изменяется состав или строение только одной молекулы, радикала или иона. Примерами могут быть реакции разложения и изомеризации.



Бимолекулярные реакции — это химические реакции, в элементарном акте которых превращению подвергаются две частицы (молекулы, радикала или иона). Примерами могут быть реакции присоединения, обмена и др.



Тримолекулярные реакции — это химические реакции, элементарный акт которых осуществляется при взаимодействии трех частиц (молекулы, радикала или иона).

Совокупность элементарных реакций называют *механизмом реакции*. Как правило, сложная реакция состоит из нескольких элементарных реакций.

Характерная особенность сложных реакций заключается в том, что на отдельных стадиях образуются *промежуточные частицы*, которые затем расходятся в других стадиях. Как правило, эти частицы обладают повышенной реакционной способностью и обеспечивают развитие сложной реакции.

Уравнение химической реакции не отражает её механизм. По уравнению реакции нельзя сказать, является реакция элементарной или сложной.

О принципиальной осуществимости процесса судят по величине изменения энергии Гиббса системы. Однако эта величина ничего не говорит о реальной возможности протекания реакции в данных конкретных условиях, не дает никакого представления о скорости и механизме процесса.

Скоростью химической реакции называется изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы.

$$V = (C_{\text{кон}} - C_{\text{нач}})/(t_{\text{кон}} - t_{\text{нач}}).$$

Скорость химической реакции зависит от многих факторов, среди которых:

- природа и концентрация реагирующих веществ;
- температура;
- давление (для реакций с участием газов);
- присутствие катализаторов;
- среда (для реакций в растворах);
- интенсивность света (в фотохимических реакциях).

Скорость гомогенной реакции определяется количеством вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции в единице объема системы. Скорость гетерогенной реакции определяется количеством вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на поверхности фазы, например $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$, реакция металла идет только на поверхности металла, только здесь соприкасаются друг с другом реагирующие вещества.

Скорость сложной реакции определяется скоростью самой медленной её стадии (лимитирующая стадия).

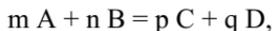
Законы химической кинетики основаны на двух принципах (постулатах).

1. Скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагентов.

2. Суммарная скорость нескольких последовательных превращений, различающихся по скорости, определяется скоростью наиболее медленной стадии.

Основным законом химической кинетики является открытый норвежскими учеными математиком Гульдбергом и химиком Вааге (1867) закон действующих масс, согласно которому скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов.

Уравнение, связывающее скорость реакции с концентрацией реагирующих веществ, называется кинетическим. Например, для двумолекулярной реакции, протекающей в гомогенной среде:



скорости прямой и обратной реакций выразятся следующими кинетическими уравнениями:

$$V = k_1 \cdot C_A^m \cdot C_B^n;$$

$$V = k_2 \cdot C_C^p \cdot C_D^q,$$

где CA , CB , CC и CD — концентрации реагентов A , B и продуктов C и D ; m , n , p , q — стехиометрические коэффициенты; k — коэффициент пропорциональности, который называется константой скорости.

Константа скорости — это скорость реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л, зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентрации.

По виду кинетического уравнения определяется *порядок реакции*, который можно найти из кинетических уравнений, полученных экспериментально. Порядок реакции по данному веществу равен степени, в которой концентрация данного вещества входит в уравнение скорости реакции. Сумма показателей степеней, в которых концентрация всех исходных веществ входит уравнение скорости реакции, равна порядку реакции в целом.

Для простых гомогенных реакций, протекающих в одну стадию, молекулярность и порядок реакции совпадают, т. е. мономолекулярная реакция соответствует реакции 1-го порядка, бимолекулярная реакция — реакция 2-го порядка, тримолекулярная — реакция 3-го порядка. Для таких реакций порядок химической реакции по веществу совпадает со стехиометрическим коэффициентом.

Для сложных реакций, протекающих в несколько стадий, формальное представление о порядке не связано с истинной молекулярностью реакции. Соответственно общий порядок реакции обычно не равен сумме стехиометрических коэффициентов уравнения реакции. Поэтому встречаются реакции дробного, нулевого и даже отрицательного порядка по одному из компонентов. Порядок реакции определяется только из экспериментальных данных. Например, каталитическое разложение аммиака на поверхности вольфрама описывается уравнением $V = k$, скорость не зависит от концентрации реагентов, т. е. реакция нулевого порядка.

Стехиометрией называют систему законов, правил и терминов, обосновывающих расчеты состава веществ и количественных соотношений между веществами в химических реакциях. Основой стехиометрии является атомная и молекулярная структура вещества, сохранение атомов при химических реакциях и валентность атомов, которая хотя и может изменяться, но всегда выражается небольшими целыми числами.

Количества веществ — реагентов и продуктов — находятся в стехиометрических отношениях, которые фиксируются коэффициентами в уравнениях химических реакций.

Стехиометрический коэффициент — коэффициент, стоящий перед символом или формулой вещества в химическом уравнении,

отражающий относительное количество участвующих в реакции веществ.

Энергетический барьер реакции и энергия активации

Скорость любой химической реакции зависит от числа столкновений реагирующих молекул, находящихся в различных энергетических состояниях, в единицу времени. Среднее число таких столкновений составляет довольно большую величину. Например, подсчитано, что для молекул газов при температуре 0°C и давлении 1 атм число столкновений составляет 10^{10} в 1 с. Следовательно, если бы все столкновения сопровождалось взаимодействием, то реакции протекали бы в очень короткие отрезки времени. Однако в действительности далеко не все реакции заканчиваются быстро. Это объясняется тем, что не каждое столкновение молекул приводит к химической реакции.

В 1889 г. С. Аррениус выдвинул теорию, объясняющую сущность химических реакций. Согласно этой теории, при столкновениях во взаимодействие вступают только те молекулы, которые обладают определенным запасом энергии, необходимой для осуществления той или иной реакции. Эти молекулы он назвал активными, а свою теорию — теорией активации.

При каждом столкновении молекул энергия между молекулами перераспределяется различным образом, в зависимости от условий столкновения. Запас энергии при встрече активных молекул должен быть таким, чтобы разрушить существующие химические связи. В реакцию вступают только те активные молекулы, которые обладают большим запасом энергии. Для протекания реакции реагирующая частица должна преодолевать энергетический барьер, называемый энергией активации.

Энергия активации — энергия, необходимая для достижения системой переходного состояния, называемого переходным или активированным комплексом, который превращается в продукты реакции самопроизвольно (рис. 13).

Термин «энергия активации» введён Сванте Августом Аррениусом в 1889 г. Энергия активации — характеристика реакции в целом, а не вещества. Энергия активации характеризует свойства веществ только в смысле активности их вступления в реакцию между собой.



Согласно молекулярно-кинетической теории Аррениуса, энергия активации равна разности между средней энергией активных столкновений и средней энергией всех столкновений. Доля активных молекул, как показывают расчеты, составляет примерно от 10^{-20} до 10^{-10} . Если эта доля меньше, то скорость реакции мала, если же она больше, то реакция происходит быстро, иногда практически мгновенно. Чем выше энергия активации данной реакции, тем при более высоких температурах она совершается. Энергия активации ниже энергии диссоциации реагирующих молекул, так как для протекания реакции достаточно такого ослабления связей в молекулах, при котором начинают преобладать силы образования новых связей.

Переходное состояние (*переходный, или активированный, комплекс*) — состояние системы, при котором уравниваются разрушенные и созданные связи. В переходном состоянии система находится в течение небольшого (10^{-15} с) времени. В целом скорость реакции зависит от количества реагирующих частиц, находящихся в переходном состоянии. Если при распаде активированного комплекса выделяется больше энергии, чем это необходимо для активации частиц, то реакция экзотермическая, если наоборот, то процесс эндотермический. Увеличивать же количества частиц, находящихся в переходном состоянии, при постоянной концентрации реагирующих веществ возможно, увеличивая энергию активации или снижая энергетический барьер. Очень часто эти два понятия отождествляют. Конечно, в этом нет большой ошибки, так как математически они равны, но физический смысл разный. Если, как уже сказали, энергия активации — это энергия, необходимая для достижения системой переходного состояния, а энергетический барьер — уровень потенциальной энергии час-

тиц, по приобретению которой частицы достигают переходного состояния.

Различают два основных условия выполнения этих целей: *повышение температуры среды и применение катализаторов.*

Влияние температуры на скорость реакции

Скорость химических реакций сильно зависит от температуры. При повышении температуры увеличивается скорость движения молекул, возрастает число столкновений между ними и соответственно этому доля активных молекул, что обуславливает увеличение скорости химических реакций. Например, если осуществить синтез воды согласно реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ при $t = 20^\circ\text{C}$, то ее практически осуществить невозможно. При $t = 500^\circ\text{C}$ — необходимо всего 50 мин, а при $t = 700^\circ\text{C}$ — реакция происходит мгновенно.

Количественная зависимость скорости гомогенных реакций от температуры может быть выражена правилом Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10°C скорость гомогенной химической реакции увеличивается в 2–4 раза. Математически правило Вант-Гоффа, может быть выражено следующим образом:

$$V_{T_2} = V_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где γ — температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры на 10°C .

Для большинства биохимических реакций температурный коэффициент Вант-Гоффа варьирует от 1,5–3,0. Поэтому, если в результате какого-либо заболевания температура человеческого тела поднялась, например, с $36,50$ до $39,5^\circ\text{C}$, это значит увеличение скорости происходящих биохимических процессов в 1,4 раза.

Более строгая зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением Аррениуса, которое показывает, что логарифм (натуральный и десятичный) константы скорости линейно зависит от обратной абсолютной температуры:

$$\ln K = -1/T.$$

Экспериментальные исследования показали, что, пользуясь уравнением Аррениуса, можно достаточно точно определить действительные изменения скорости реакций с изменением температуры.

Влияние катализаторов на скорость химических реакций

Скорость химической реакции при данной температуре определяется скоростью образования активированного комплекса, которая зависит от величины энергии активации. Во многих химических реакциях в структуру активированного комплекса могут входить вещества, стехиометрически не являющиеся реагентами, но влияющие на величину энергии активации и направляющие реакции по пути с наименьшим активационным барьером. В результате повышается скорость химической реакции.

Вещества, которые ускоряют химические реакции, но сами при этом не расходуются, называются *катализаторами*, реакции, скорость которых изменяется под действием катализаторов, — *каталитическими*. А сам процесс изменения скорости химической реакции в присутствии катализаторов называется *катализ*.

Катализ — универсальное и очень разнообразное явление, широко распространенное в природе и используемое человечеством задолго до создания первых научных основ химии, до осознания сути каталитических процессов. С древних времен люди использовали биологические катализаторы — ферменты в процессах брожения для приготовления молочнокислых продуктов, алкогольных напитков и др.

Считается, что неорганические катализаторы начали применяться в конце XVIII в., а термин «катализ» впервые был применен в 1835 г. шведским ученым Якобом Берцелиусом. Условно различают *положительный* и *отрицательный* катализ, хотя часто под термином «катализ» подразумевают только положительный катализ. Отрицательный катализ называют *ингибированием*.

Катализаторами могут быть разнообразные вещества, как органического, так и неорганического происхождения, и в любом агрегатном состоянии. Иногда катализатор образуется в ходе самого химического процесса. Такие реакции называются автокаталитическими, а само явление — автокатализом. Например, реакция гидролиза уксусноэтилового эфира. В этой реакции катализатором служит уксусная кислота, точнее H^+ , образующиеся в ходе реакции.

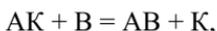
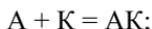
Для всех катализаторов характерны такие общие свойства, как специфичность и избирательность или селективность.

Специфичность катализатора заключается в его способности ускорять только одну реакцию или группу однотипных реакций и не

влиять на скорость других реакций. Так, например, многие переходные металлы (платина, медь, никель, железо и т. д.) являются катализаторами для процессов гидрирования; оксид алюминия катализирует реакции гидратации и т. д.

Селективность катализатора — способность ускорять одну из возможных при данных условиях параллельных реакций. Благодаря этому можно, применяя различные катализаторы, из одних и тех же исходных веществ получать различные продукты. В этом случае каждый катализатор вызывает ускорение реакции только в одном из возможных направлений. Например, реакция взаимодействия окиси углерода с водородом может идти по нескольким направлениям в зависимости от условий и применяемого катализатора. Используя в качестве катализатора медь, никель или другие катализаторы и меняя условия, можно получить метанол, высшие спирты, метан, алканы и др.

Механизм действия катализатора на скорость химической реакции объясняется теорией промежуточных соединений. Катализатор с одним из реагирующих веществ образует непрочное промежуточное соединение, которое легко реагирует со вторым компонентом реакции. Схематично весь процесс можно изобразить следующим образом:



где A и B — компоненты реакции; K — катализатор.

Основной причиной увеличения скорости реакции при положительном катализе является уменьшение уровня энергетического барьера. С образованием промежуточного комплекса с участием катализатора и компонентов реакции реагируемые частицы переходят в активное состояние на более низком энергетическом уровне.

Необходимо отметить, что наличие катализатора не влияет на величину изменения термодинамического потенциала и ни один катализатор не может сделать возможным самопроизвольное протекание термодинамически невозможного процесса. Катализатор не изменяет величину константы равновесия для обратимых реакций; влияние катализатора в этом случае заключается только в ускорении достижения равновесного состояния.

В зависимости от фазового состояния реагентов и катализатора каталитические реакции подразделяются на реакции гомогенного и гетерогенного катализа.

Гомогенный катализ — каталитические реакции, в которых реагенты и катализатор находятся в одной фазе, т. е. образуют однород-

ную систему. Они могут находиться в газообразном состоянии или образовать однородный раствор.

Например, окисление CO до CO_2 в присутствии паров воды или гидродлиз сложных углеводов в присутствии серной кислоты.

Гетерогенный катализ — каталитические реакции, идущие на поверхности раздела фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами. При гетерогенном катализе чаще всего катализатором является твердое тело, а реагирующие вещества находятся в жидком или газообразном состоянии. Механизм гетерогенно-каталитических процессов достаточно сложен. При гетерогенном катализе большое значение имеет структура, химический состав и величина поверхности катализатора. В некоторых случаях роль катализатора могут играть и стенки сосуда, в котором происходит химическая реакция. Как правило, гетерогенные каталитические реакции протекают в нескольких стадиях, включающих в себя и процессы адсорбции и десорбции частиц реагирующих веществ и продуктов реакции.

Для объяснения механизма катализа в целом, и гетерогенного катализа в частности предложены в разное время несколько научных теорий. Наиболее важными являются теория промежуточных соединений, адсорбционная теория, электронная теория и мультиплетная теория катализа.

Адсорбционная теория является наиболее важной в описании механизма гетерогенного катализа, при котором адсорбция является одной из важных стадий. Адсорбционная теория основывается на двух общих положениях: 1) катализ связан с адсорбцией реагирующих веществ на всей поверхности катализатора; 2) в каталитической реакции принимают участие отдельные участки катализатора, называемые активными центрами.

Электронная теория механизма катализа исходит из того, что свободные электроны металла определяют каталитическую активность катализатора, благодаря чему ковалентные связи адсорбированных или ориентированных молекул деформируются, претерпевают перестройку и происходит образование новых продуктов.

Мультиплетную теорию, разработанную в 1929 г., можно рассматривать как связывающую адсорбционную теорию и ферментативный катализ. В основу мультиплетной теории положены принцип геометрического или структурного соответствия и принцип образования мультиплетных комплексов. Теорию мультиплетов называют иногда теорией геометрического подобия активного центра и реагирующих молекул.

Ферментативный катализ

Ферментативный катализ — каталитические реакции, протекающие с участием ферментов.

Ферменты представляют собой высокоспециализированный класс веществ белковой природы, используемых живыми организмами для осуществления многих тысяч взаимосвязанных химических реакций, совокупность которых составляет сущность обмена веществ. *Ферменты* — *биологические катализаторы*, функциональные единицы клеточного метаболизма. Действуя в строго определенной последовательности, они катализируют сотни многостадийных реакций, в ходе которых расщепляются молекулы питательных веществ, запасается и преобразуется химическая энергия, из простых молекул-предшественников строятся макромолекулы, входящие в состав клетки. Подсчитано, что живая клетка может содержать до 3000 различных ферментов, каждый из которых ускоряет ту или иную химическую реакцию, т. е. выполняет функцию биологических катализаторов. Подобно неорганическим катализаторам, ферменты повышают скорость химических реакций за счет понижения энергии активации. Как и катализаторы неорганической природы, они не вызывают каких-либо химических реакций, а лишь ускоряют существующие и неизменны после реакции. Однако биологические катализаторы по ряду признаков резко отличаются от неорганических катализаторов.

Свойства ферментов

Первое различие состоит в том, что ферменты «работают» в очень мягких условиях и *проявляют чрезвычайно высокую каталитическую активность*. Так, например, гидролитический распад белка до аминокислот в присутствии неорганических катализаторов (кислот или щелочей) осуществляется при температуре 100°C и выше за несколько часов. Этот же процесс при каталитическом участии специфических ферментов требует всего нескольких минут и происходит при температуре 30–40°C. Принято считать, что неорганический катализатор может ускорить химические реакции до 10^3 , фермент — до 10^{20} раз.

Второе различие заключается в том, что ферменты *обладают необыкновенно высокой специфичностью действия*. Каждый фермент катализирует, как правило, одну-единственную химическую реакцию. Один фермент — одна реакция. Тем не менее по специфичности ферменты подразделяются на два вида: 1) ферменты с абсолютной специфичностью; 2) ферменты с относительной или групповой специфичностью.

Для ферментов с относительной специфичностью субстратом является группа атомов в молекуле или связь. Например, пепсин. Субстратом для него является пептидная группировка атомов или пептидная связь. Пепсин расщепляет, как известно, белки, т. е. те молекулы, в которых присутствует пептидная группировка.

Для ферментов с абсолютной специфичностью субстратом является сама молекула вступающего в химическую реакцию вещества. Большинство ферментов обладают абсолютной специфичностью.

Одно из важных различий между неорганическими катализаторами и ферментами связано с белковой природой последних. *Ферменты проявляют свою активность только в условиях водных растворов и при физиологических значениях рН и температуры среды.*

Классификация и номенклатура ферментов

По строению ферменты могут быть простыми и сложными белками. Небелковую часть сложного фермента, которая легко может отделяться от апофермента (белковая часть фермента) и которая, как правило, представлена сложными органическими соединениями, называют «коферментом».



Рис. 14

Строение сложного белка-фермента

Небелковая часть фермента может быть представлена и простыми веществами неорганической природы, чаще ионами металлов, которые оказываются прочно связанными с апоферментом. В этом случае её называют кофермент.

Из большого числа ферментов можно выделить особый класс — регуляторные ферменты, которые могут воспринимать различные метаболические сигналы и в соответствии с ними изменять свою каталитическую активность. Благодаря действию таких ферментов все ферментативные системы в клетке функционируют координированно, что является необходимым для поддержания жизнеспособности отдельных клеток и целых организмов.

Различают несколько групп регуляторных ферментов. Наибольшее значение из них имеет аллостерические ферменты, которые кроме активного центра содержат ещё второй центр, называемый аллостерическим. *Аллостерический центр* — это участок молекулы фер-

мента, служащий для присоединения определенного низкомолекулярного вещества — медиатора. Медиаторы бывают двух видов: активаторы и ингибиторы, которые вызывают изменение конфигурации активного центра и соответственно либо увеличение, либо снижение каталитической активности фермента.

В настоящее время известно около 5000 различных ферментов. Согласно международной системе классификации и номенклатуры различают шесть классов ферментов. Каждый класс подразделяется на подклассы, а подклассы — на группы.

1. Оксидоредуктазы — катализируют окислительно-восстановительные реакции.

2. Трансферазы — катализируют реакции переноса функциональных групп и остатков молекул.

3. Гидролазы — катализируют реакции гидролиза.

4. Лиазы — катализируют негидролитическое расщепление связей, образованных с участием углерода.

5. Изомеразы — катализируют реакции изомеризации.

6. Лигазы (синтетазы) — катализируют реакции синтеза или образования новых связей.

По Международной системе классификации оксидоредуктазы подразделяются на 23 подкласса, трансферазы — на 10, гидролазы — на 13 и т. д. В таблице 1 представлены названия некоторых подклассов оксидоредуктаз, взятые с сайта NC-IUBMB (Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology).

Таблица 1

Оксидоредуктазы

EC 1. Oxidoreductases
EC 1.1. Acting on the CH-OH group of donors
EC 1.2. Acting on the aldehyde or oxo group of donors
EC 1.3. Acting on the CH-CH group of donors
EC 1.4. Acting on the CH-NH ₂ group of donors
EC 1.5. Acting on the CH-NH group of donors
EC 1.6. Acting on NADH or NADPH
EC 1.7. Acting on other nitrogenous compounds as donors
EC 1.8. Acting on a sulfur group of donors
EC 1.9. Acting on a heme group of donors
EC 1.10. Acting on diphenols and related substances as donors
EC 1.11. Acting on a peroxide as acceptor
EC 1.12. Acting on hydrogen as donor
Other oxidoreductases

Системные названия ферментов указывают на тип катализируемой реакции, на характер субстрата и продукта реакции. Очень часто эти названия бывают длинными и в связи с этим неудобными для использования. Международная система классификации и номенклатуры ферментов предполагает присвоение каждому ферменту кодового номера (шифра) из четырехзначной цифры. Первая цифра кода указывает на класс, вторая — на подкласс, третья — на группу, а четвертая — порядковый номер фермента в группе.

Механизм действия ферментов

Первым шагом в механизме действия ферментов всегда является связывание фермента со своим специфичным субстратом и образование фермент-субстратного комплекса.

Образование фермент-субстратного комплекса сопряжено с наличием в его молекуле особых участков, ответственных за связывание субстрата и за непосредственный контакт с ним — активные центры. Это уникальное сочетание аминокислотных остатков, располагающихся в определенной части белковой молекулы, сюда же входят и небелковые компоненты фермента.

Фермент-субстратный комплекс всегда распадается на свободный фермент и продукты реакции.



Рис. 15

Схема механизма действия фермента

Механизм действия ферментов может быть рассмотрен с двух позиций: с точки зрения событий в активном центре и изменения энергетики химических реакций.

Исследование зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата при неизменной концентрации фермента показало, что с увеличением концентрации субстрата скорость реакции сначала увеличивается, а затем перестает изменяться, и зависимость скорости реакции от концентрации субстрата описывается следующим уравнением:

$$V = V_{\max} \left(1 + \frac{K_m}{C_s}\right)^{-1},$$

где K_m — константа Михаэлиса, численно равная концентрации субстрата при $V = 1/2 V_{max}$. Константа Михаэлиса служит мерой сродства между субстратом и ферментом: чем меньше K_m , тем больше их способность к образованию фермент-субстратного комплекса.

С энергетической точки зрения ферменты обеспечивают высокую скорость реакций при оптимальных условиях, существующих в клетке, путём понижения уровня энергии активации (рис. 16). Ферменты снижают высоту энергетического барьера, в результате возрастает количество реакционноспособных молекул, следовательно, увеличивается скорость реакции.

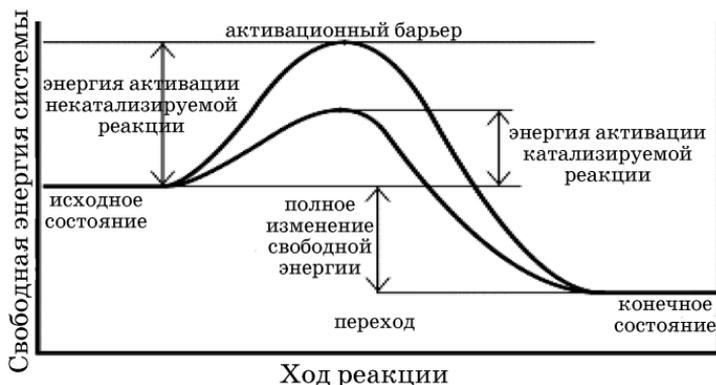


Рис. 16

Схема механизма действия фермента по изменению энергетики катализируемой реакции

Факторами, способствующими снижению энергетического барьера, можно считать:

- максимальное сближение и строгую ориентацию взаимодействующих молекул субстратов в активном центре;
- повышение вероятности столкновения частиц субстратов;
- действие только на определенные атомы субстрата атомами активного центра;
- поляризация ковалентных связей субстрата под действием электрического поля атомов активного центра.

Молекулярными механизмами или факторами ферментативного катализа принято считать:

- 1) эффект ориентации реагентов;
- 2) эффект индуцированного соответствия субстрата и активного центра (эффект деформации);
- 3) окислительно-восстановительный катализ;

4) ковалентный катализ.

Активный центр на всех этапах ферментативного катализа нельзя рассматривать как пассивный участок для связывания субстрата. Это комплексная молекулярная «машина», использующая разнообразные химические механизмы, способствующие превращению субстрата в продукт.

В активном центре фермента субстраты располагаются так, чтобы участвующие в реакции функциональные группы субстратов находились в непосредственной близости друг к другу. Активный центр фермента также способствует дестабилизации межатомных связей в молекуле субстрата, что облегчает протекание химической реакции и образование продуктов.

Механизмы ферментативного катализа определяются ролью функциональных групп активного центра фермента в химической реакции превращения субстрата в продукт. Выделяют два основных механизма ферментативного катализа: кислотно-основной катализ и ковалентный катализ.

Кроме активного центра некоторые ферменты имеют дополнительный, регуляторный, или аллостерический (allos — другой, steros — пространственный), центр, с которым взаимодействуют аллостерические регуляторы или модуляторы (активаторы и ингибиторы). Аллостерические ферменты подразделяются на две группы: 1) гомотропные; 2) гетеротропные.

Гомотропные ферменты активизируются своими же субстратами, т. е. у них субстрат и активатор одно и то же вещество. Активный центр одновременно может выполнять функции аллостерического.

Изучение аллостерической регуляции активности ферментов, особенно процессов ингибирования, имеет большое практическое значение. Оно позволяет определять последовательность реакций в сложных многоступенчатых биохимических процессах, выявлять изоформы различных ферментов. Кроме того, различные ингибиторы ферментов широко применяются в медицинской практике как терапевтические средства при патологиях инфекционной и незаразной этиологии.

Определение активности ферментов

Одним из направлений энзимологии является энзимодиагностика, которая развивается, во-первых, по пути применения высокоочищенных ферментов в качестве избирательных реагентов для открытия и количественного определения с диагностической целью химических

веществ в биологических жидкостях; во-вторых, по пути обнаружения и определения активности самих ферментов в различных тканях.

Для диагностики различных патологических процессов в организме широко используются ферментные тесты, отличающиеся от других химических диагностических тестов высокой чувствительностью и специфичностью.

В настоящее время известно множество различных тестов, основанных на количественном определении активности ферментов в различных тканях и биологических жидкостях. При диагностике различных заболеваний используют показатели активности десятков ферментов и их изоферментов. В клинической практике часто определяют активность аспартатаминотрансферазы, аланинаминотрансферазы, лактатдегидрогеназы, аргиназы, алкогольдегидрогеназы, цитохромоксидазы, амилазы и др.

В основе всякого количественного определения ферментативного действия или активности действия фермента находятся изменения, которые происходят с субстратом соответствующей ферментативной реакции.

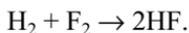
Наиболее часто активность действия ферментов выражается количеством вещества, которое за строго определенное время и в строго определенных условиях подвергалось тому или иному изменению. Ферментативное действие может быть оценено также временем, необходимым для строго определенного изменения субстрата.

Согласно заключению Комиссии по ферментам Международного биохимического союза, единица активности (Е) фермента — это количество фермента, которое катализирует превращение одного микромоля субстрата за 1 мин при стандартных условиях.

Фотохимические реакции

Химические реакции, протекающие под воздействием света (электромагнитных излучений), называются фотохимическими.

Например, при смешении газов водорода и фтора в темноте реакция не проходит, однако при освещении системы она идет со взрывом:



Химические превращения вещества может вызывать только тот свет, который этим веществом поглощается (закон Гроттгуса — Дрейпера). Явление поглощения света исследовали в XVIII в. Бугер и

Ламберт, а в XIX в. Бером был сформулирован обобщенный закон поглощения света веществом:

Количество поглощенного веществом светового излучения зависит от интенсивности и природы падающего света, толщины поглощающего слоя, природы и концентрации компонента, взаимодействующего со светом.

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon lc},$$

где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего через раствор света соответственно; l — толщина поглощающего слоя; c — концентрация вещества в растворе; ϵ — молярный коэффициент поглощения, зависящий от длины волны света, природы вещества и температуры.

Физический смысл этого закона заключается в том, что растворы одного и того же вещества при одинаковых концентрациях этого вещества и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии, т. е. адсорбция света растворов одинаковая.

Если прологарифмировать уравнение закона Бера и изменить знаки на обратные, то уравнение принимает вид:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon cl.$$

Величина, прямо пропорциональная концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора, является очень важной характеристикой окрашенного раствора. Ее называют оптической плотностью раствора и обозначают буквой D :

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon lc.$$

Линейная зависимость оптической плотности от концентрации раствора и толщины поглощающего слоя лежит в основе фотометрических методов исследований в биологии и аналитической химии.

Бунзен и Роско (1855), изучая идущую под действием света реакцию образования хлористого водорода из водорода и хлора, установили, что химическое действие света (выражаемое в количестве получаемого продукта реакции) прямо пропорционально произведению интенсивности света на время его действия. Позднее, обобщая все известные к тому времени закономерности, Вант-Гофф установил закон:

Количество химически измененного вещества прямо пропорционально количеству поглощенной веществом световой энергии.

$$m = k wt,$$

где m — количество прореагировавшего вещества; w — мощность светового потока; t — время (произведение wt — световая энергия); k — коэффициент, зависящий от природы вещества и температуры.

Закон Вант-Гоффа позволяет понять, например, почему теплолюбивые растения не выращиваются в высоких широтах. В приполярных областях, несмотря на длинный световой день летом, мощность светового потока настолько мала (лучи преимущественно падают под малым углом к земле), что световой энергии недостаточно для развития растительных организмов. В экваториальных областях световой день составляет около 12 ч, но мощность светового потока очень велика (лучи Солнца падают под углом почти 90°), что и определяет большую величину световой энергии. Другими факторами, влияющими на развитие растений, являются их природа и температура (коэффициент k).

Согласно квантовой теории Эйнштейна свет как излучается, так и поглощается порциями — квантами. Энергия кванта E пропорциональна частоте излучения или поглощения ν :

$$E = h\nu,$$

где h — постоянная Планка.

Так как частота света или любого излучения связана с длиной волны λ ($\nu = c/\lambda$, c — скорость света), то энергия кванта чаще выражается через длину волны:

$$E = hc/\lambda.$$

Таким образом, энергия кванта обратно пропорциональна длине волны: чем меньше длина волны света, тем выше энергия кванта. В видимой области спектра максимальной энергией обладают фиолетовые лучи, а минимальной — красные лучи. Например, проявление фотопленки возможно в длинноволновом красном свете, а при освещении коротковолновым излучением видимой области она «засвечивается». Более мощными являются кванты ультрафиолетовой области, а еще более энергоемкими γ -лучи.

Механизм фотохимических реакций определяет закон Штарка — Эйнштейна:

Каждому поглощенному кванту излучения $h\nu$ соответствует одна измененная молекула.

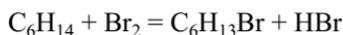
При попадании кванта света на молекулу поглощаемый фотон полностью передает ей энергию. Этой энергии может быть достаточно для разрыва химической связи, что приводит к протеканию фотохи-

мической реакции с образованием ее продуктов. При меньших значениях энергии кванта молекула переходит в возбужденное состояние. Поэтому в формулировке закона Штарка — Эйнштейна используется слово «измененная», а не «прореагировавшая». Энергия химической связи лежит в интервале 100–500 кДж/моль, поэтому фотохимическую реакцию вызывают только излучения с фотонами, энергия которых не ниже этих величин. Такие кванты называются фотохимическими.

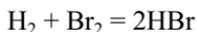
Эффективность фотохимической реакции характеризуется понятием «квантовый выход». *Квантовым выходом γ называется отношение числа прореагировавших молекул n_p к числу поглощенных квантов n_n :*

$$\gamma = n_p/n_n.$$

Квантовый выход различных реакций колеблется в широких пределах. Например, в реакции



он близок к единице, а в реакции



он может быть от 0 до 2. Очень высокий квантовый выход имеют цепные реакции. Например, реакция между водородом и хлором, протекающая по цепному механизму, имеет квантовый выход от 10 тыс. до 1 млн.

Основные типы фотохимических реакций

Свет может вызвать фотохимические реакции, среди которых выделяют следующие:

а) фотораспад, или фотолиз, с образованием:

- радикалов: $\text{AB} + h\nu \rightarrow \text{AB}^* \rightarrow \text{A}\cdot + \text{B}\cdot$;
- ионов: $\text{AB} + h\nu \rightarrow \text{AB}^* \rightarrow \text{A}^+ + \text{B}^-$;
- молекул: $\text{AB} + h\nu \rightarrow \text{AB}^* \rightarrow \text{A} + \text{B}$;

б) фотоприсоединение:

- фотодимеризация: $\text{A} + \text{A} + h\nu \rightarrow \text{A}^* + \text{A} \rightarrow \text{A} - \text{A}$.

Например, образование димеров пиримидиновых оснований в нуклеиновых кислотах, которые вызывают нарушение генетических свойств;

- фотоокисление: $\text{A} + h\nu \rightarrow \text{A}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{AO}_2$;

в) фотоперегруппировки:

• фотоизомеризация: изменение пространственного расположения разных группировок;

- фототаутомеризация: перенос атома из одной части молекулы в другую.

Совокупность фотохимических реакций происходящих в живых клетках (биологических системах) называются фотобиологические процессы.

Классификация фотобиологических процессов

Все фотобиологические процессы можно разделить на функциональные, или физиологические, и деструктивные. В функциональных фотобиологических процессах с помощью света образуются продукты, необходимые для выполнения естественных физиологических функций клетки или организма. К ним относятся следующие.

Фотоэнергетические процессы, в ходе которых в растениях или микроорганизмах запасается энергия. Важнейшим из таких процессов является фотосинтез, в котором энергия света преобразуется в химическую энергию и синтезируются необходимые клеткам органические вещества.

Информационные процессы, в которых клетка или организм с помощью света получает информацию об окружающем мире. Это зрение животных; фототаксис — движение организма к свету или от него; фототропизмы у растений — ориентировка или рост растения в направлении света; фотопериодизм растений и животных (регуляция суточных, сезонных ритмов).

Фотобиосинтетические процессы, в которых под действием света образуются необходимые организму вещества: фотосинтез, в котором образуются глюкоза и другие органические вещества; фотоиндуцированный биосинтез хлорофилла у растений; синтез витамина D у животных под действием ультрафиолетового света и т. д.

В фотодеструктивных процессах свет повреждает биомолекулы и клетки. Конечный эффект может быть связан как с непосредственным фотоповреждением важных молекул, так и с фотохимическим образованием каких-то продуктов, индуцирующих смерть клеток уже после воздействия. Например, поглощение фотонов нуклеиновыми кислотами может сразу привести к гибели организма или к изменению генетической информации — мутациям, что окажется губительным впоследствии.

К фотобиологическим процессам можно также отнести биолюминесценцию, при которой квант не поглощается, а наоборот, излучается в результате биохимических реакций.

ФОТОСИНТЕЗ

Фотосинтез — процесс, при котором в клетках, содержащих хлорофилл, под действием энергии света образуются органические вещества из неорганических. При фотосинтезе растение поглощает углекислый газ и воду, синтезирует органические вещества и выделяет кислород, как побочный продукт фотосинтеза. Хотя в более широком смысле этого слова подразумевается множество процессов, в результате которых происходит поглощение и преобразование квантов света. Обладают этой способностью не только растения, но и многие микроорганизмы. Так, большую часть кислорода вырабатывают фитопланктоны, обитающие в Мировом океане. Фотосинтез, протекающий в зеленых растениях, единственный источник накопления органического вещества на Земле. В год за счет фотосинтеза образуется около 120 млрд т органического вещества, в том числе более 10 млрд т за счет сельскохозяйственной деятельности.

Процессы фотосинтеза идут в тканях, содержащих хлоропласты, преимущественно в листе, на который приходится большая часть процессов фотосинтеза. Такая ткань называется хлоренхима, или мезофилл.

Хлоропласты — это особые пластиды растительных клеток, в которых происходит фотосинтез. Основные элементы структурной организации хлоропластов высших растений представлены на рисунке 17.



Рис. 17

Строение хлоропласта высших растений

Хлоропласт — это двумембранный органелл, внешняя мембрана которого проницаема для большинства органических и неорганиче-

ских соединений, а внутренняя мембрана обладает избирательной проницаемостью и способна контролировать, какие именно вещества попадут во внутреннее пространство хлоропласта.

Для хлоропластов характерна сложная система внутренних мембран, позволяющая пространственно организовать фотосинтетический аппарат, упорядочить и разделить реакции фотосинтеза, несовместимые между собой, и их продукты. На молекулярном уровне фотосинтез обеспечивают особые вещества — пигменты, благодаря которым энергия солнечного света становится доступной для биологических систем. У фотосинтезирующих организмов можно выделить три основные группы пигментов.

1. Хлорофиллы:

- хлорофилл а — у большинства фотосинтезирующих организмов;
- хлорофилл b — у высших растений и зелёных водорослей;
- хлорофилл c — у бурых водорослей;
- хлорофилл d — у некоторых красных водорослей.

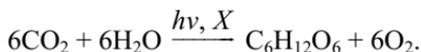
2. Каротиноиды:

- каротины — у всех фотосинтезирующих организмов, кроме прокариот;
- ксантофиллы — у всех фотосинтезирующих организмов, кроме прокариот.

3. Фикобилины — красные и синие пигменты красных водорослей.

В хлоропластах пигменты ассоциированы с белками с помощью ионных, водородных и других типов связей. Не стоит забывать, что у растений есть множество других пигментов, находящихся не в хлоропластах и не принимающих участие в фотосинтезе, например антоцианы.

Фотосинтез — сложный, многостадийный процесс, в результате которого из низкомолекулярных соединений образуются углеводы. Процесс проходит в результате реакции между диоксидом углерода и водой под действием света в присутствии катализатора хлорофилла (X):



В отсутствие хлорофилла эта реакция невозможна, а при взаимодействии диоксида углерода с водой может образоваться только угольная кислота.

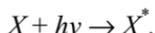
Впервые роль хлорофилла в фотосинтезе была выявлена русским ученым Тимирязевым. Он показал, что хлорофилл является по-

глотителем света, передающим поглощенную энергию молекулам исходных веществ.

Механизм фотосинтеза очень сложен и до конца не установлен. Существует несколько схем фотосинтеза. В биохимии выделяют основные две стадии — световую и темновую. Внутри каждой из этих стадий существуют еще и подстадии. Рассмотрим одну из наиболее простых схем фотосинтеза.

Световая стадия

1. *Фаза поглощения* — энергия света улавливается при помощи светособирающих комплексов, переходит в энергию электронного возбуждения пигментов. На этой стадии квант света реагирует с хлорофиллом, переводя его молекулу в возбужденное состояние X^* :



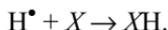
2. *Фаза реакционных центров* — энергия электронного возбуждения пигментов светособирающих комплексов используется для активации реакционных центров фотосистем. Именно в этой фазе происходит преобразование физической формы энергии в химическую.

В реакционном центре электрон от возбужденного хлорофилла передаётся другим компонентам электрон-транспортной цепи, пигмент после отдачи электрона переходит в окисленное состояние и становится способным, в свою очередь, отнимать электроны у других веществ. Например, возбужденный хлорофилл обладает повышенным запасом энергии и вследствие этого реагирует с молекулой воды с ее распадом на свободные радикалы водорода и гидроксила:



3. *Фаза электрон-транспортной цепи* — электроны переносятся по цепи переносчиков, образуются АТФ, НАДФН, O_2 .

Радикал водорода H^\bullet обладает повышенной энергией и реагирует с выделившейся молекулой хлорофилла (восстанавливает его):



Восстановленный хлорофилл XH в соответствии с теорией катализа является промежуточным соединением. Радикалы гидроксила $\bullet OH$, вследствие повышенного запаса энергии, являются неустойчивыми и, взаимодействуя между собой, образуют пероксид водорода:



Пероксид водорода также неустойчив и в гетерогенной системе растения распадается на воду и кислород:



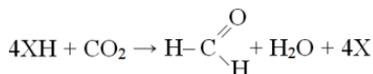
В результате этих процессов образуется один из продуктов фотосинтеза — кислород.

Темновая стадия

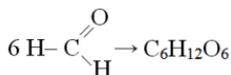
В темновой фазе фотосинтеза в строме хлоропластов с помощью энергии АТФ и восстановителя НАДФН, полученных в световую фазу, образуются простые сахара, из которых в ходе других процессов образуется крахмал. Ферментативные процессы не нуждаются в наличии света. Важнейший процесс, происходящий в темновую фазу фотосинтеза, — фиксация углекислого газа воздуха. Синтез и превращения сахаров в хлоропластах имеют циклический характер и носят название цикл Кальвина. В нём можно выделить три этапа.

1. Фаза карбоксилирования (введение CO_2 в цикл).
2. Фаза восстановления (используются АТФ и НАДФН, полученные в световую фазу).
3. Фаза регенерации (превращения сахаров).

Химический смысл этих этапов в том, что происходит передача водорода от молекулы восстановленного хлорофилла молекуле диоксида углерода с образованием формальдегида:



Образующийся формальдегид полимеризуется по механизму реакции альдольной конденсации:



В результате образуется второй продукт фотосинтеза — углеводы (глюкоза, фруктоза или другие моносахариды). Далее в результате протекания биохимических процессов в растительном организме моносахариды могут превращаться в дисахариды и полисахариды — крахмал, клетчатку, пектин, инулин и другие высшие углеводы.

Оптические методы анализа

Методы анализа, основанные на наблюдении и измерении физических свойств анализируемой системы (интенсивность окраски, электропроводность, потенциал электрода и т. п.), происходящих в результате определенных химических реакций, называют физико-химическими методами.

Физико-химические методы исследования — это название большого числа способов количественного и качественного определения веществ, которые предполагают, как правило, применение различных, часто довольно сложных, измерительных приборов.

Общее число физико-химических методов анализа составляет несколько десятков. Наибольшее практическое значение среди них имеют:

- 1) оптические методы;
- 2) электрохимические методы;
- 3) хроматографические методы анализа.

Хроматографией называют физико-химический метод, основанный на различии скорости переноса растворенных веществ в системе двух фаз, одна из которых подвижна. Отличительной чертой хроматографического метода является разделение смеси веществ на основе распределения между двумя несмешивающимися фазами, одна из которых неподвижная, а другая — подвижная, непрерывно протекающая через неподвижную фазу. В роли подвижной фазы чаще всего выступает газ или жидкость, а в качестве неподвижной фазы — жидкость или твердое вещество. Разделение может происходить за счет установления:

а) адсорбционного равновесия между неподвижной твердой и подвижной жидкой фазами (адсорбционная хроматография);

б) равновесного распределения между неподвижной жидкой и подвижной газовой фазами (газо-жидкостная хроматография);

в) равновесного распределения между неподвижной жидкой и подвижной жидкой фазами (хроматография на бумаге);

г) ионообменного равновесия между ионообменной смолой (неподвижная фаза) и электролитом (подвижная фаза) (ионообменная хроматография);

д) равновесия между жидкой фазой на внутренней и внешней поверхностях пористой структуры или «молекулярного сита» (эксклюзионная или проникающая хроматография);

е) равновесного связывания макромолекулы с малой молекулой, по отношению к которой она проявляет высокую биологическую специфичность, а следовательно, и сродство (аффинная хроматография).

Электрохимические методы анализа основаны на использовании электрохимических процессов, происходящих в электролитической ячейке (гальваническом элементе, цепи). Электролитическая ячейка представляет собой электрохимическую систему, состоящую из электродов и электролитов, контактирующих между собой.

Электрохимические методы анализа основаны на использовании зависимости электрических параметров от концентрации, природы и структуры вещества, участвующего в электродной (электрохимической) реакции или электрохимическом процессе переноса зарядов между электродами. В зависимости от этого различают две основные группы электрохимических методов:

1) методы без протекания электродной реакции, в которых строение двойного электрического слоя в расчет не принимается (кондуктометрия);

2) методы, основанные на электродных реакциях в отсутствие тока (потенциометрия) или под током (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

Электрохимические методы анализа используют либо для прямых измерений, основанных на зависимости «аналитический сигнал — состав», либо для индикации конечной точки титрования в титрометрии. Электрохимические методы анализа позволяют определять концентрацию вещества в широком интервале ($1-10^{-9}$ моль/л) с достаточной точностью и воспроизводимостью, они могут быть легко автоматизированы.

Оптические методы анализа — физико-химические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие сопровождается с оптическими явлениями. Возникающие при этом сигналы несут качественную и количественную информацию о веществе.

Сочетание высокой чувствительности, точности и быстродействия объясняет широкое распространение оптических методов в биологии, экологии, химии, медицине, сельском хозяйстве и других областях знаний. Оптические методы позволяют получить сведения о строении и свойствах молекул и веществ в целом и применяются для изучения состояния биообъектов и характера изменений этого состояния в биологических системах.

Оптические методы исследования веществ основаны на способности этих веществ порождать оптическое излучение или взаимодействовать с ним. В зависимости от этих свойств, в целом, оптические методы подразделяются на фотометрические и спектроскопические.

Спектроскопия, или спектральный анализ, — определение излучательной способности веществ в зависимости от длины волны излучения.

Спектральный анализ — метод определения химического состава вещества по его спектру. С помощью спектрального анализа можно обнаружить данный элемент в составе сложного вещества, если

даже его масса не превышает 10^{-10} кг. Изучают спектры с помощью спектрометров. Количественный анализ состава вещества по его спектру затруднен, однако при соблюдении стандартных условий возбуждения свечения можно проводить и количественный спектральный анализ. Благодаря сравнительной простоте и универсальности спектральный анализ является основным методом анализа состава сложных, главным образом органических смесей. Спектральный анализ получил широкое распространение в токсикологии, криминалистической медицине, при исследовании микроэлементов в тканях и жидкостях организма.

Фотометрия — совокупность оптических методов и средств измерения фотометрических величин светового потока. Основным понятием фотометрии является поток излучения, смысл которого в мощности переносимого электромагнитного (оптического) излучения. Различают спектрофотометрию и фотоколориметрию. Если измерение ведется без выделения узкого диапазона длин волн, т. е. измеряются характеристики всего светового потока, то такой метод анализа часто называется колориметрическим. Если же выделяется характерный для поглощения данным веществом оптический диапазон и измерение проводится на определенной длине волны, тогда говорят о собственно фотометрическом методе анализа, или спектрофотометрии.

Спектрофотометрия — метод исследования и анализа веществ, основанный на измерении спектров поглощения в оптической области электромагнитного излучения. По типам изучаемых систем спектрофотометрию обычно делят на молекулярную и атомную. Различают спектрофотометрию в инфракрасной (ИК), видимой и ультрафиолетовой (УФ) областях спектра.

Применение спектрофотометрии в УФ и видимой областях спектра основано на поглощении электромагнитного излучения соединениями, содержащими хромофорные (например, $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$) и ауксохромные ($-OCH_3$, $-OH$, $-NH_2$ и др.) группы. Поглощение излучения в этих областях связано с возбуждением электронов s -, p - и n -орбиталей. Спектрофотометрические исследования спектров молекул в видимой и УФ областях позволяет установить вид электронных переходов и структуру молекул.

В ИК области проявляются переходы между колебательными и вращательными уровнями (энергия колебательного движения ядер атомов в молекуле и энергия вращательного движения молекул). ИК-спектрофотометрия по типу изучаемых систем относится, как правило, молекулярную спектрофотометрию. Среди частот колебаний молекул выделяют так называемые характеристические, которые

постоянны по величине и всегда проявляются в спектрах химических соединений, содержащих определенные функциональные группы.

Для измерения спектров используют спектральные приборы — спектрофотометры. В качестве источников излучения в них применяют дейтериевую (или водородную) лампу (в УФ области) и вольфрамовую лампу накаливания или галогенную лампу (в видимой и ближней ИК областях). Приемниками излучения служат фотоэлектронные умножители (ФЭУ) и фотоэлементы (фоторезисторы на основе PbS).

Спектрофотометрию широко применяют для исследования органических и неорганических веществ, для качественного и количественного анализа различных объектов окружающей среды, для контроля технологических процессов и т. д.

Из оптических методов анализа в лабораторной практике наиболее широко применяются колориметрические методы. Колориметрические методы основаны на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через окрашенный раствор.

Колориметрический метод анализа был предложен русским ученым В. М. Севергиным еще в 1795 г.

В колориметрическом методе используются химические реакции, сопровождающиеся изменением цвета анализируемого раствора. Измеряя светопоглощение такого окрашенного раствора или сравнивая полученную окраску с окраской раствора известной концентрации, определяют содержание окрашенного вещества в испытуемом растворе.

Колориметрия (от лат. color — цвет и греч. metreo — измеряю) — раздел метрологии, в котором изучаются методы измерения и количественного выражения цвета.

Согласно закона Бугера — Ламберта, существует прямо пропорциональная зависимость между интенсивностью окраски раствора и содержанием в этом растворе окрашенного вещества, а значит, оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора. Другими словами, при одинаковой толщине слоя раствора данного вещества оптическая плотность этого раствора будет тем больше, чем больше в нем содержится окрашенного вещества. Или, наоборот, при одной и той же концентрации данного окрашенного вещества оптическая плотность раствора зависит только от толщины его слоя.

Таким образом, чтобы определить концентрацию (C) окрашенного раствора, необходимо измерить его оптическую плотность (D).

Чтобы измерить оптическую плотность, следует измерить интенсивность светового потока.

Все фотоколориметрические методы определения основаны на одном общем принципе. Световой поток проходит через кювету, наполненную испытуемым окрашенным раствором, воспринимается фотоэлементом, в котором световая энергия превращается в электрическую. Возникающий при этом электрический потенциал измеряют при помощи чувствительного гальванометра.

Основными преимуществами фотоколориметрических методов измерения интенсивности окраски являются быстрота и легкость определения при высокой их точности.

Приборы применяемые для измерения интенсивности окраски или для определения оптической плотности раствора называются фотоэлектрические колориметры (ФЭК).

При массовых фотоколориметрических анализах, определяя концентрацию испытуемого раствора, не сравнивают каждый раз его светопоглощение со светопоглощением эталонного раствора, а предварительно строят так называемую калибровочную кривую (рис. 18). Для этого пользуются серией эталонных растворов различной концентрации. Имея такую кривую, при определении концентрации испытуемого раствора достаточно измерить его светопоглощение и по калибровочной кривой найти величину концентрации, соответствующую найденному светопоглощению.

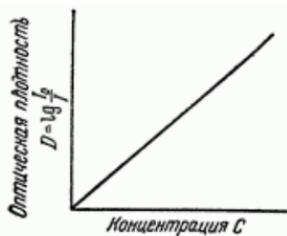


Рис. 18

Зависимость оптической плотности раствора от концентрации (калибровочная кривая)

УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ

Растворы — физико-химические гомогенные системы, состоящие из двух или более компонентов; где один из них преобладает, не меняет свое агрегатное состояние и называется *растворителем*, остальные равномерно распределяются по всему объему растворителя и называются *растворенными веществами*. С термодинамической точки зрения такое деление компонентов раствора не имеет смысла и поэтому носит условный характер. Учение о растворах — один из важнейших разделов физической химии.

Растворы сходны как с механическими смесями частиц, так и с химическими соединениями. Когда учение о растворах выделилось в самостоятельный раздел физической химии, рассматривались две точки зрения на природу растворов — физическая и химическая. Согласно физической теории растворы представлялись как однородные смеси молекул, а процесс растворения рассматривался как чисто физический процесс равномерного распределения частиц растворяемого вещества по всему объему растворителя.

Согласно химической (или гидратной) теории между молекулами компонентов раствора существует химическое взаимодействие, приводящее к образованию нестойких соединений.

В настоящее время растворы рассматриваются как физико-химические системы. При растворении имеют место как физические, так и химические взаимодействия частиц растворяемого вещества и растворителя.

Растворение твёрдых тел в жидкостях происходит путем самопроизвольного перехода растворяемого вещества в жидкость. Механизм процесса растворения твёрдых тел в жидкостях можно представить следующими стадиями:

- диффузия молекул растворителя к поверхности твёрдого тела;
- адсорбция молекул растворителя к поверхности твёрдого тела;
- благоприятная ориентация молекул растворителя в поле полиэдров (кристаллической решетки) твёрдого тела;
- отрыв молекулами растворителя частиц (ионов или молекул) твёрдого тела от поверхности полиэдров;
- сольватация частиц твёрдого тела молекулами растворителя;
- диффузия сольватов по всему объему.

Процесс растворения часто сопровождается выделением или поглощением тепла. Это свидетельствует в пользу химической теории растворов. При растворении, чаще всего электролитов, происходит

разрыв связей как в растворяемом веществе, так и в ассоциациях молекул растворителя. В образующемся растворе возникают новые ассоциации, состоящие из молекул растворителя и растворенного вещества. В зависимости от соотношения количества энергии, затраченной при образовании и выделенной при разрушении связей, различают экзо- и эндотермические процессы растворения.

При растворении неэлектролитов молекулы растворяемого вещества, находящиеся на поверхности кристаллов, попадая в воду, образуют с молекулами воды межмолекулярные (водородные) связи. При этом с одной молекулой вещества связывается несколько молекул воды. Тепловое движение молекул воды заставляет связанные с ними молекулы растворенного вещества отрываться от кристалла и переходить в толщу молекул растворителя.

Важнейшей характеристикой любого раствора является его концентрация. Концентрация раствора показывает, в каком соотношении находятся растворенное вещество и растворитель. Это соотношение может быть показано разными способами.

1. *Массовая доля или процентная концентрация (ω)*. Этот вид концентрации показывает соотношение масс растворенного вещества и раствора:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}}.$$

Так как масса растворенного вещества всегда меньше массы раствора, это соотношение всегда меньше единицы. Поэтому, как правило, его выражают в процентах, и в этом случае массовую долю растворенного вещества можно назвать процентной концентрацией раствора и использовать обозначение С%: **С% = 100%**.

2. *Молярная концентрация, или молярность*, — это количество молей растворённого вещества в одном литре раствора:

$$C = \frac{n}{V},$$

где C — молярная концентрация растворённого вещества, моль/л (возможно также обозначение M); n — количество растворенного вещества, моль; V — объём раствора, л.

Раствор называют молярным или одномолярным, если в 1 л раствора растворено 1 моль вещества.

3. *Моляльная концентрация (моляльность)* раствора $C(x)$ показывает количество молей n растворенного вещества в 1 кг растворителя m :

$$C(x) = \frac{n}{m_{\text{р-ля}}},$$

где $C(x)$ — моляльность, моль/кг; n — количество растворенного вещества, моль; $m_{\text{р-ля}}$ — масса растворителя, кг.

4. *Титр* — содержание вещества в граммах в 1 мл раствора:

$$T = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}},$$

где T — титр растворённого вещества, г/мл; $m_{\text{в-ва}}$ — масса растворенного вещества, г; $V_{\text{р-ра}}$ — объём раствора, мл.

5. *Нормальная концентрация растворов (нормальность, или молярная концентрация эквивалента)* — число грамм-эквивалентов данного вещества в одном литре раствора.

Грамм-эквивалент вещества — количество граммов вещества, численно равное его эквиваленту.

Эквивалент — это условная единица, равноценная одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Для записи концентрации таких растворов используют сокращения n или N . Например, раствор, содержащий 0,1 моль-экв/л, называют децинормальным и записывают как $0,1 n$.

$$C_n = \frac{z}{V_{\text{р-ра}}},$$

где C_n — нормальная концентрация, моль-экв/л; z — число эквивалентности; $V_{\text{р-ра}}$ — объём раствора, л.

Растворимость вещества S — максимальная масса вещества, которая может раствориться в 100 г растворителя:

$$s = (m_{\text{в-ва}}/m_{\text{р-ля}}) \cdot 100.$$

Коэффициент растворимости — отношение массы вещества, образующего насыщенный раствор при конкретной температуре, к массе растворителя:

$$k_s = m_{\text{в-ва}}/m_{\text{р-ля}}.$$

Виды растворов. Свойства водных растворов

Растворы могут существовать во всех трех агрегатных состояниях. Примерами твердых растворов могут служить некоторые сплавы металлов, а газообразных — воздух.

В растворах вещества могут находиться в различных степенях дисперсности (раздробленности). Величина частиц растворенного вещества является важнейшим признаком, обуславливающим основные физико-химические свойства растворов.

По величине частиц растворенного вещества растворы делятся на три вида:

- истинные растворы — размеры частиц менее 1 мкм;
- коллоидные растворы — размеры частиц от 1 до 100 мкм;
- суспензии и эмульсии — размеры частиц более 100 мкм.

Истинные растворы подразделяются на ионные и молекулярные. Ионными являются растворы диссоциирующих, молекулярными — недиссоциирующих на ионы вещества.

Коллоидные растворы резко отличаются по свойствам от остальных видов растворов. Они гораздо более широко распространены в природе и имеют огромное значение в биологии и практической деятельности человека.

Хотя общее понятие о растворах включает в себя физико-химические системы, находящиеся в любых агрегатных состояниях, особого внимания заслуживают жидкие растворы, т. е. такие растворы, у которых растворителем являются жидкости. Жидкие растворы, в свою очередь, подразделяются на растворы газов, жидкостей и твердых веществ в зависимости от того, что является растворенным веществом. Наиболее изученными являются разбавленные растворы. В них частицы растворенного вещества настолько отдалены друг от друга молекулами растворителя, что взаимодействие между ними выражено очень слабо и природа растворенного вещества практически не оказывает влияния на свойства раствора, и они подчиняются законам идеального газа (идеальные растворы).

Из огромного разнообразия растворов наиболее важными для биологии являются водные растворы. Подавляющее большинство физико-химических процессов в живой природе происходят в водной среде.

Живой организм на более чем 60–70% состоит из воды. Некоторая часть воды в организме может более или менее прочно связы-

ваться с растворёнными в ней веществами и с поверхностью биополимерных макромолекул с помощью как водородных связей, так и сил ион-дипольного взаимодействия.

Вода — уникальное вещество и все её аномальные свойства: высокая температура кипения, значительная растворяющая и диссоциирующая способность, малая теплопроводность, высокая теплота испарения и другие, обусловлены строением её молекулы и пространственной структурой. У отдельно взятой молекулы воды есть качество, которое проявляется только в присутствии других молекул: способность образовывать водородные мостики между атомами кислорода двух оказавшихся рядом молекул, так, что атом водорода располагается на отрезке, соединяющем атомы кислорода. Свойство образовывать такие мостики обусловлено наличием особого межмолекулярного взаимодействия, в котором существенную роль играет атом водорода. Это взаимодействие называется водородной связью. Каждая из присоединённых к данной молекуле воды сама способна к присоединению дальнейших молекул. Этот процесс можно называть полимеризацией. Если только одна из двух возможных связей участвует в присоединении следующей молекулы, а другая остаётся вакантной, то «полимеризация» приведёт к образованию либо зигзагообразной цепи, либо замкнутого кольца. Наименьшее кольцо, по-видимому, может состоять из четырёх молекул, но величина угла 90° делает водородные связи крайне напряжёнными. Практически ненапряжёнными должны быть пятизвенные кольца (угол 108°), а шестизвенные (угол 120°), так же как и семизвенные — напряжённые.

Вода — превосходный растворитель для полярных веществ. К ним относятся ионные соединения, такие как соли, у которых заряженные частицы (ионы) диссоциируют в воде, когда вещество растворяется, а также некоторые неионные соединения, например сахара и простые спирты, в молекуле которых присутствуют заряженные (полярные) группы ($-\text{OH}$).

Результаты многочисленных исследований строения растворов электролитов свидетельствуют, что при гидратации ионов в водных растворах основную роль играет ближняя гидратация — взаимодействие ионов с ближайшими к ним молекулами воды.

Когда вещество растворяется, его молекулы или ионы получают возможность двигаться более свободно, и соответственно его реакционная способность возрастает. По этой причине в клетке большая часть химических реакций протекает в водных растворах. Неполярные вещества, например липиды, не смешиваются с водой и потому могут разделять водные растворы на отдельные компартменты по-

добно тому, как их разделяют мембраны. Неполлярные части молекул отталкиваются водой и в её присутствии притягиваются друг к другу, как это бывает, например, когда капельки масла сливаются в более крупные капли; иначе говоря, неполярные молекулы гидрофобны. Подобные гидрофобные взаимодействия играют важную роль в обеспечении стабильности мембран, а также многих белковых молекул, нуклеиновых кислот и других субклеточных структур.

Ионное произведение воды. Активная реакция среды

Активная реакция среды зависит от соотношения концентраций H^+ и OH^- ионов. В числе различных физико-химических защитных констант организма имеет особо важное значение для биологических процессов организма. Физико-химическое состояние белков, каталитическая функция ферментов, активность солевых ионов зависят от концентрации ионов водорода.

Точные измерения показывают, что чистая дистиллированная вода в незначительной степени электропроводна. Следовательно, вода в некоторой степени диссоциирована, что можно представить уравнением



Для обратимых процессов константа диссоциации K выражается уравнением

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

где $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ — концентрации ионов H^+ и OH^- при установившемся равновесии диссоциированных и недиссоциированных: молекул воды. Выражается эта концентрация в г-ионах на литр (г-ион/л), 1 г-ион $\text{H}^+ = 1$ г, 1 г-ион $\text{OH}^- = 17$ г. $[\text{H}_2\text{O}]$ — равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды, моль/л.

Принимая во внимание, что из 555 млн молекул воды диссоциирует только одна, можно допустить, что концентрация недиссоциированных молекул воды практически равна общей концентрации воды. Концентрация воды определяется количеством г-молей воды в 1 л. Таким образом, зная значения K и $[\text{H}_2\text{O}]$, можно определить величину произведения $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ — ионное произведение воды (K_w):

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14},$$

т. е.

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

При температуре 25°C формула ионного произведения воды остается правильной для всех разбавленных водных растворов. Связанные между собой концентрации гидроксид-ионов и ионов водорода являются величинами сопряженными: с добавлением кислоты увеличивается концентрация ионов водорода и на столько же уменьшается концентрация гидроксид-ионов, и наоборот. При повышении температуры ионное произведение воды сильно возрастает.

По концентрации H^+ и OH^- ионов можно судить о характере среды:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ — среда нейтральная;}$$

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ — среда кислая;}$$

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ — среда щелочная.}$$

Однако, учитывая, что $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ — величины сопряженные, больше принято определять характер среды через концентрацию H^+ ионов. Поэтому под *активной реакцией среды* понимают концентрацию H^+ ионов содержащихся в данной среде.

Следует отметить, что характеризовать активную реакцию раствора числами с отрицательными показателями степени очень неудобно. Поэтому активную реакцию среды или степень кислотности растворов принято выражать не концентрацией ионов H^+ , а ее десятичным логарифмом, взятым с обратным знаком. Эту величину называют водородным показателем и обозначают через рН:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+],$$

подставляя в формулу конкретные значения $[\text{H}^+]$, легко можно доказать что:

рН нейтрального раствора равен 7;

рН кислого раствора меньше 7;

рН щелочного раствора больше 7.

Методы определения рН среды

Различают два основных способа определения активной реакции среды: колориметрические и потенциометрические методы.

Любая кислота или щелочь содержит в свободном состоянии определенное количество ионов H^+ (точнее H_3O^+ , ион гидроксония) или OH^- . Кислотные свойства обусловлены присутствием в растворе ионов водорода, в растворе слабой кислоты только та часть ее актив-

на, которая распалась на ионы. В связи с этим введены понятия *активной кислотности* и *общей кислотности*.

Активная кислотность равна концентрации свободных ионов H^+ (в г-ион/л) и непосредственно связана с *водородным показателем рН* раствора, так как рН равен отрицательному логарифму активной концентрации ионов водорода:

$$pH = -\lg[H^+], \text{ или } pH = -\lg C_{H^+}$$

C_{H^+} можно выразить через рН:

$$C_{H^+} = 10^{-pH}.$$

Величина рН включает концентрацию водородных ионов и может изменяться в пределах от 0 до 14: рН, равный 7, соответствует нейтральной среде, ниже 7 — кислой, выше 7 — щелочной.

Общая или *титруемая кислотность* равна концентрации кислоты, выраженной в г-экв/л (нормальности раствора). Так, титруемая кислотность нормальных растворов всех кислот одинакова и равна 1 г кислотного водорода на 1 л раствора, у децинормальных растворов — 0,1 г/л ионов H^+ и т. д.

Методы определения рН среды, основанные на изменении окраски индикаторов, называют *колориметрическими*.

Индикаторами называются вещества, способные изменять свою окраску в зависимости от рН среды. Каждый индикатор характеризуется определенным интервалом перехода окраски. Так, фенолфталеин меняет свою окраску от бесцветной до красной в пределах рН 8,2–10,0, а метилоранж — в пределах 3,1–4,4. Для расширения рабочего интервала измерения рН используют универсальный индикатор, представляющий собой смесь из нескольких индикаторов. Универсальный индикатор последовательно меняет цвет с красного через жёлтый, зелёный, синий до фиолетового при переходе из кислой области в щелочную. Определение рН индикаторным методом затруднено для мутных или окрашенных растворов.

Потенциометрический метод намного точнее и в значительной мере лишен всех перечисленных недостатков, но требует оборудования лабораторий специальными приборами — рН-метрами. Потенциометрический метод основан на измерении ЭДС электродной системы, состоящей из индикаторного электрода и электрода сравнения.

В биологических процессах каждый ион играет особую роль, однако водородные ионы занимают особое положение. Концентрация водородных ионов является одной из важнейших констант внутренней среды организма. Так, рН крови человека составляет 7,36. Малейшие отклонения от этого значения ведут к серьезным нарушениям

жизнедеятельности. Как показывают специальные исследования, в живом организме в процессе обмена веществ образуются в большом количестве кислые продукты. Так, в организме человека за сутки образуется такое количество кислых соединений, которое эквивалентно 20–30 л однонормальной сильной кислоты. Сохранение постоянства рН или активной реакции среды внутри организма обеспечивается буферными системами.

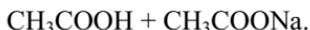
Буферные системы

Буферными системами (буферами) называют растворы, обладающие свойством поддерживать (в определенных пределах) постоянное значение рН среды.

Буферные растворы в зависимости от своего состава делятся на два основных типа: кислотные и основные.

Кислотные буферные системы обычно образованы слабой неорганической или органической кислотой и солью этой же кислоты с сильным основанием.

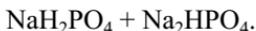
Например, *ацетатный буфер*:



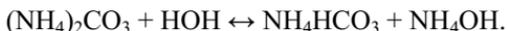
Кислотная буферная система может быть образована и смесью двух солей многоосновной кислоты, соответствующих различным стадиям нейтрализации этой кислоты. В этом случае кислотный остаток одной из солей (менее замещенный) играет роль слабой кислоты, а кислотный остаток второй соли (более замещенный) — сопряженного ей основания.

Примером таких систем могут служить:

- 1) карбонатная буферная система, представляющая собой смесь кислой (NaHCO_3) и средней (Na_2CO_3) солей угольной кислоты;
- 2) фосфатные буферные растворы:

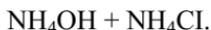


Следует отметить, что не только смеси, но и растворы некоторых индивидуальных солей (например, тетрабората натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), карбоната аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) и др.) тоже обладают буферными свойствами, которые объясняются сильным гидролизом этих солей и образованием вследствие этого компонентов, необходимых для буферного действия:



Оснóвные буферные системы образованы слабым неорганическим или органическим основанием и солью этого основания с сильной кислотой.

Например, *аммиачный буфер*:

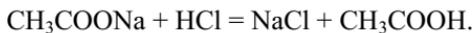


Определенным буферным действием обладают также и растворы многих органических веществ, молекулы которых одновременно содержат в своем составе функциональные группы, проявляющие как слабые кислотные (COOH группы), так и оснóвные (NH₂ группы) свойства. По своей природе данные соединения являются амфолитами. К ним относятся аминокислоты, белки, пептиды.

Таким образом, любая кислотно-основная буферная система является равновесной смесью, состоящей из донора и акцептора протонов.

Механизм действия буферных систем

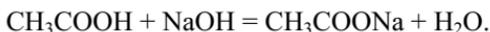
Сущность буферного действия смеси слабой кислоты с ее солью можно рассмотреть на примере ацетатного буферного раствора. При добавлении к нему сильной кислоты (например, HCl) происходит реакция



Таким образом, при добавлении к кислотным буферам сильных кислот в результате этого воздействия сильная кислота замещается на эквивалентное количество плохо диссоциированной слабой кислоты буферной системы, поэтому концентрация ионов H⁺ (активная кислотность) в растворе существенно не изменяется.

Пока солевой компонент буферной системы не будет исчерпан в данной реакции, раствор в той или иной степени будет сохранять свое буферное действие.

При добавлении к буферной смеси сильного основания (например, NaOH) происходит реакция



В результате сильное основание замещается на эквивалентное количество нейтральной соли буферной системы, поэтому концентрация ионов водорода в ней также не изменится или изменится незначительно.

Буферное действие раствора при этом будет наблюдаться, пока полностью не израсходуется слабая кислота.

Если к буферному раствору попеременно добавлять в небольших количествах сильную кислоту или щелочь, то его буферное дей-

ствии сможет сохраняться более длительное время, так как в результате протекающих реакций буферная система будет периодически восстанавливать свой первоначальный количественный и качественный состав.

Для кислотной буферной системы, образованной двумя солями, механизм действия будет аналогичным. Добавленная к нему сильная кислота взаимодействует с одним из солевых компонентов системы и заместится на эквивалентное количество компонента, играющего роль слабой кислоты.

Внесенная щелочь, наоборот, заместится на эквивалентное количество компонента, играющего роль слабого основания.

Механизм действия основных буферных систем рассмотрим на примере аммиачного буфера.

Добавленная к нему сильная кислота взаимодействует со слабым основанием и заместится на эквивалентное количество солевого компонента буфера:



Щелочь вступит в реакцию с солью буферной системы и вместо нее образуется эквивалентное количество слабого основания:



Таким образом, буферное действие растворов независимо от их состава обусловлено взаимодействием внесенных в них ионов H^+ или OH^- с соответствующим компонентом буфера. В результате этого происходит их связывание в растворе за счет образования слабодиссоциированного продукта реакции, т. е. перевод в потенциальную кислотность либо основность. Вследствие этого активная кислотность (основность) самой буферной системы существенно не изменяется и остается на первоначальном уровне.

Свойства буферных систем

Любой буферный раствор обладает определенным значением pH, которое и стремится поддерживать на постоянном уровне.

На величину активной кислотности прежде всего влияет диссоциация первых компонентов (кислота или основание) буферной системы, что является обратимой и характеризуется константой диссоциации — K . Исходя из этого, для кислотных буферов C_{H^+} или активная кислотность равна:

$$C_{\text{H}^+} = K_a \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}},$$

где $C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ и $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ равновесные молярные концентрации ионов CH_3COO^- и недиссоциированных молекул кислоты.

Кроме кислоты в растворе присутствует ее соль, например, если рассматривать ацетатный буфер — CH_3COONa . Она является сильным электролитом и полностью распадается на ионы. В результате этого концентрация анионов CH_3COO^- резко возрастает и согласно принципу Ле Шателье равновесие реакции диссоциации уксусной кислоты смещается влево, т. е. в сторону образования ее молекул. Причем диссоциация уксусной кислоты в присутствии собственной соли может быть настолько подавленной, что равновесную концентрацию ее недиссоциированных молекул в растворе можно считать равной концентрации CH_3COOH , а равновесную концентрацию ацетат-ионов — исходной концентрации соли. В связи с этим выражение, по которому рассчитывается концентрация ионов H^+ , можно записать иначе:

$$C_{\text{H}^+} = K_a \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}},$$

где $C_{\text{кислоты}}$ и $C_{\text{соли}}$ — исходные концентрации компонентов буферной системы.

Если растворы кислоты и соли приготовлены в равных концентрациях, то концентрация водородных ионов равна:

$$[\text{H}^+] = K \frac{V_{\text{мл кислоты}}}{V_{\text{мл соли}}}.$$

Из приведенных выше уравнений следует, что *pH буферной системы зависит от константы диссоциации слабого электролита, входящего в ее состав, и от соотношения концентраций компонентов буфера, при одинаковых концентрациях компонентов — от соотношения объемов компонентов.*

Расчет pH буферных систем осуществляется по уравнению Гендерсона — Гассельбаха:

- для кислотных буферных систем

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кислоты}}};$$

- для основных буферов

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{основания}}}.$$

Значение pK для слабого электролита является величиной постоянной, не зависит от концентрации этого электролита в растворе и приводится в соответствующих справочниках. Зная его, можно с помощью уравнения Гендерсона — Гассельбаха рассчитать pH буферного раствора, если известен его количественный состав или, наоборот, определить состав раствора (исходные концентрации его компонентов), который будет обеспечивать заданное значение pH .

На практике обычно пользуются готовыми таблицами, в которых указано, в каком соотношении должны быть взяты компоненты для получения буферного раствора с желаемым значением pH . В буферных системах, используемых на практике, концентрации компонентов не отличаются друг от друга более чем в 10 раз, т. е. их pH не отклоняется больше чем на единицу от величины pK своего слабого электролита. Таким образом, область практических значений pH буферных систем (область буферирования) лежит в интервале $pK \pm 1$.

Если концентрации компонентов буферного раствора различаются более чем в 10 раз, то такой раствор обладает слабым буферным действием.

При разбавлении концентрации обоих компонентов буферных растворов уменьшаются в одинаковое число раз, поэтому их соотношение остается неизменным. Следовательно по уравнению Гендерсона — Гассельбаха величина pH буферного раствора при этом тоже не изменяется. Однако при большем разбавлении наблюдается небольшое увеличение pH раствора, которое связано с возрастанием степени диссоциации слабого электролита и увеличением константы его диссоциации.

Буферная емкость

Способность буферных систем противодействовать изменению pH при добавлении к ним сильной кислоты или основания является ограниченной. Количественно буферное действие раствора характеризуется физической величиной — буферной емкостью B .

Буферная емкость определяется количеством сильной кислоты или основания (в моль/л), которое нужно прибавлять к 1 л буфера, чтобы сместить его pH на одну единицу.

$$B = \frac{C}{pH_2 - pH_1},$$

где C — число молей прибавленной кислоты или основания.

Величина буферной емкости зависит от концентраций компонентов буферной системы и от их соотношения.

Чем более концентрированным является буферный раствор, тем выше его буферная емкость, так как в этом случае добавление небольших количеств сильной кислоты или щелочи не вызовет существенного изменения концентраций его компонентов, а значит, и их соотношения.

Из буферных растворов с одинаковыми концентрациями их компонентов наибольшей емкостью будут обладать те, которые составлены из равного числа молей слабой кислоты и её соли или слабого основания и его соли. То есть чем ближе значение дроби этого соотношения к единице, тем выше буферная емкость буферного раствора.

Биологическая роль буферных систем

Биохимические процессы в организме животных могут происходить только при строго определенных значениях рН.

Например, пепсин желудочного сока активен при рН 1,5–2,0, каталаза крови — при рН 7,0, амилаза — при 6,8. Многие процессы в живом организме протекают при строго определенном значении рН среды. Так, желудочный сок животных имеет рН 0,9–1,5. Повышение и понижение кислотности его вызывает болезненные изменения в организме. Амилаза слюны оптимально работает при рН 6,8. Снижение рН крови даже на десятые доли рН существенно влияет на общее состояние организма.

Таким образом, рН жидких сред и клеток организма является важнейшим показателем *гомеостаза*.

В организме животных и человека в результате протекания различных метаболических процессов постоянно образуется большое количество кислых продуктов. Среднесуточная норма их выделения соответствует 20–30 л 0,1 н. раствора сильной кислоты. В состав кислых продуктов обмена веществ входят как неорганические (H_2CO_3 , H_2SO_4), так и органические (молочная, масляная, пировиноградная и др.) кислоты. Например, при катаболизме 100 г белка выделяется около 60 ммоль химического эквивалента H_2SO_4 .

Несмотря на такие большие объемы кислых продуктов, выделяемых в процессе метаболизма, значения рН большей части внутриклеточных жидкостей находятся в интервале от 6,4 до 7,8, межклеточной жидкости — 6,8–7,4 (в зависимости от вида тканей). Особенно жесткие ограничения на возможные колебания значений рН накладываются на кровь. Состоянию нормы соответствует интервал значений рН = $7,36 \pm 0,05$.

Постоянство кислотно-основного состава биологических жидкостей живого организма достигается совместным действием различных буферных систем и ряда физиологических механизмов.

Основными буферными системами крови и организма в целом являются: *гидрокарбонатная (бикарбонатная), фосфатная, белковая, гемоглобиновая и оксигемоглобиновая*. В различных количествах и сочетаниях они присутствуют в той или иной биологической жидкости. Причем только кровь содержит в своем составе все четыре системы.

Бикарбонатная буферная система является самой регулируемой системой крови. На ее долю приходится около 10% всей буферной емкости крови. Она представляет собой сопряженную кислотно-основную пару, состоящую из гидратов молекул $\text{CO}_2(\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ (выполняющих роль доноров протонов) и гидрокарбонат-ионов HCO_3^- (выполняющих роль акцептора протонов).

Гидрокарбонаты в плазме крови и в других межклеточных жидкостях находятся главным образом в виде натриевой соли NaHCO_3 , а внутри клеток — калиевой соли.

Концентрация ионов HCO_3^- в плазме крови превышает концентрацию растворенного CO_2 примерно в 20 раз.

При выделении в кровь относительно больших количеств кислых продуктов ионы H^+ взаимодействуют с HCO_3^- :



Последующее снижение концентрации образовавшегося CO_2 достигается в процессе его ускоренного выделения через легкие в результате их гипервентиляции.

Если же в крови увеличивается количество основных продуктов, то происходит их взаимодействие со слабой угольной кислотой:



При этом концентрация растворенного углекислого газа в крови уменьшается. Для сохранения нормального соотношения между компонентами буферной системы происходит физиологическая задержка в плазме крови некоторого количества CO_2 за счет гиповентиляции легких.

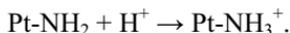
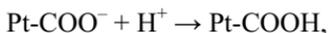
Фосфатная буферная система представляет собой сопряженную кислотно-основную пару $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$.

Роль кислоты выполняет дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 , а роль ее соли — гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 . Фосфатная буферная система составляет всего лишь 1% буферной емкости крови. Фосфатная

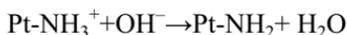
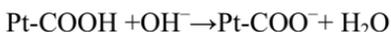
буферная система играет решающую роль в других биологических средах: некоторых внутриклеточных жидкостях, моче, выделениях (или соках) пищеварительных желез.

Белковый буфер представляет собой систему из белковых молекул, содержащих в своих аминокислотных остатках как кислотные COOH группы, так и основные NH₂ группы, выполняющие роль слабой кислоты и основания.

Таким образом, белковый буфер по своему составу является амфотерным. При увеличении концентрации кислых продуктов с ионами H⁺ могут взаимодействовать как белок-соль (Pt-COO⁻), так и белок-основание (Pt-NH₂):



Нейтрализацию основных продуктов обмена веществ осуществляют за счет взаимодействия с ионами OH⁻ как белок-кислота (Pt-COOH), так и белок-соль (Pt-NH₃⁺)



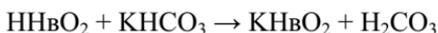
Благодаря белкам все клетки и ткани организма обладают определенным буферным действием. В связи с этим попадающее на кожу небольшое количество кислоты или щелочи, довольно быстро оказывается нейтрализованным и не вызывает химического ожога.

Наиболее могучими буферными системами крови являются гемоглобиновый и оксигемоглобиновый буфера, которые находятся в эритроцитах. На их долю приходится примерно 75% всей буферной емкости крови. По своей природе и механизму действия они относятся к белковым буферным системам.

Поступающие в венозную кровь CO₂ и другие кислые продукты обмена веществ реагируют с калиевой солью гемоглобина:



Попадая в капилляры легких, гемоглобин превращается в оксигемоглобин ННвО₂, присоединяя к себе молекулы O₂. Оксигемоглобин обладает более сильными кислотными свойствами, чем гемоглобин и угольная кислота. Он взаимодействует с гидрокарбонатом калия, вытесняя из него H₂CO₃, которая распадается на CO₂ и H₂O. Образовавшийся избыточный CO₂ через легкие удаляется из крови.



Системы гемоглобинового и оксигемоглобинового буферов являются взаимопревращающимися и существуют как единое целое. Они в значительной степени способствуют поддержанию в крови концентрации гидрокарбонат-ионов HCO_3^- (так называемый щелочной резерв крови) на постоянном уровне.

Когда компенсаторные механизмы организма не способны предотвратить сдвиги концентрации водородных ионов, наступает нарушение кислотно-основного равновесия. При этом наблюдаются два противоположных состояния — *ацидоз и алкалоз*.

При ацидозе концентрация водородных ионов повышается, следовательно рН уменьшается. Снижение величины рН ниже 6,8 вызывает смерть.

Состояние алкалоза наблюдается при уменьшении концентрации ионов H^+ (рН соответственно возрастает) по сравнению с нормой. Увеличение значений рН до 8,0 приводит к летальному исходу.

В зависимости от механизмов развития нарушений кислотно-основного равновесия разделяют дыхательный и метаболический ацидоз или алкалоз.

Дыхательный ацидоз возникает в результате уменьшения минутного объема дыхания (например, при бронхиальной астме, отеке, эмфиземе легких, асфиксии механического порядка и т. д.). Все эти заболевания ведут к гиповентиляции и повышению парциального давления CO_2 артериальной крови и содержания в плазме HCO_3^- ионов.

Дыхательный алкалоз, наоборот, возникает при вдыхании чистого кислорода, компенсаторной одышке, сопровождающей ряд заболеваний, пребывании в разреженной атмосфере.

При дыхательном алкалозе в крови уменьшается концентрация растворенного CO_2 и гидрокарбонат-ионов (щелочной резерв крови).

Метаболический ацидоз — самая частая и тяжелая форма нарушений кислотно-основного равновесия. Он обусловлен накоплением в тканях и крови органических кислот. Этот вид ацидоза связан с нарушением обмена веществ и возможен при диабете, голодании, лихорадке, заболеваниях желудочно-кишечного тракта и т. д.

Метаболический алкалоз развивается при потере большого количества кислотных эквивалентов и всасывании в кровь большого числа основных эквивалентов кишечного сока, а также при накоплении в тканях основных продуктов обмена веществ.

Коллигативные свойства раствора

Все растворы обладают некоторыми свойствами, которые не зависят от природы растворённого вещества, а зависят только от концентрации: диффузия и осмос, давление пара, температура кипения и замерзания. Эти свойства называются коллигативными.

Диффузия и осмос. Осмотическое давление

Диффузия (распространение, растекание, рассеивание; взаимодействие) — процесс взаимного проникновения молекул или атомов одного вещества между молекулами или атомами другого вещества, приводящий к самопроизвольному выравниванию их концентраций по всему занимаемому объёму. Диффузия возникает в результате теплового движения частиц, при этом перенос вещества происходит из области с высокой концентрацией в область с низкой концентрацией. Она быстрее всего протекает в газах, медленнее — в жидкостях и очень медленно — в твердых телах.

Скорость диффузии увеличивается при повышении температуры и градиента концентрации и уменьшается при увеличении вязкости среды и размера диффундирующих частиц.

Зависимость коэффициента диффузии от природы среды, от природы диффундирующего вещества и от условий, которых находятся среда и диффундирующее вещество, впервые была описана в 1855 г. немецким физиком и физиологом Адольфом Фиком и известна как закон Фика.

Диффузия широко распространена в природе. Она лежит в основе многих технологических процессов — адсорбции, цементации, диффузионной сварки, диализа, осмоса и др. С диффузией связаны многие биологические процессы в живом организме, такие как всасывание продуктов пищеварения, выделение продуктов метаболизма, питание клеток и др.

Диффузия может проходить также, если на границе раствора и чистого растворителя или двух растворов различной концентрации поместить полупроницаемую мембрану.

Самопроизвольная, односторонняя диффузия частиц растворителя через полупроницаемую мембрану из разбавленного раствора или чистого растворителя в концентрированный раствор называется **осмос**.

Роль полупроницаемых мембран для водных растворов могут выполнять как животные и растительные мембраны (оболочка бычьего пузыря, стенки кишечника, оболочки клеток), так и искусственные

мембраны (пленки из коллодия, целлофана, железистосинеродистой меди). Полупроницаемые мембраны способны пропускать только молекулы растворителя и не пропускают частицы растворенного вещества. Механизм осмоса может быть различен и зависит от природы мембраны, но всегда обусловлен стремлением системы к термодинамическому равновесию и выравниванию концентрации раствора по обе стороны мембраны.

Осмотические свойства раствора количественно характеризуются величиной осмотического давления. Осмотическое давление — это давление, которое оказывает растворитель на полупроницаемую мембрану при переходе из области с меньшей концентрацией растворенного вещества в область с большей его концентрацией.

В физическом смысле осмотическое давление равно той силе, которую необходимо приложить к концентрированному раствору, чтобы воспрепятствовать переносу растворителя через мембрану. Его обозначают греческой буквой π .

Осмотическое давление является коллигативным свойством, поскольку оно зависит только от концентрации растворенных частиц, а не от их химического состава.

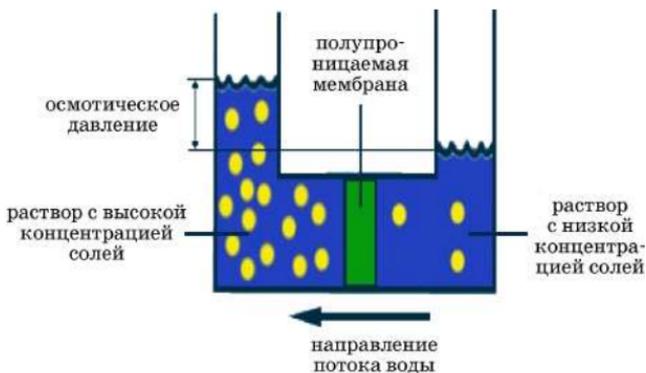


Рис. 19

Схема осмоса и осмотического давления

Осмотическое давление определяется по уравнению Вант-Гоффа. Изучая осмотические явления, Вант-Гофф установил их полную аналогию с законами поведения идеальных газов. Закон Вант-Гоффа: осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально молярной концентрации раствора и абсолютной температуре:

$$\pi = cRT,$$

где π — осмотическое давление; c — молярная концентрация растворенного вещества; R — универсальная газовая постоянная, в системе СИ обычно используют величину, равную 8,31 Дж/моль.

Интересно отметить, что даже при сравнительно небольших концентрациях растворы могут обладать значительным осмотическим давлением. Так, осмотическое давление одномолярного раствора глюкозы при 0°C составляет 22,4 атм.

Измерение осмотического давления раствора используется для определения молекулярных масс даже разбавленных растворов, что позволяет оценивать молекулярные массы растворимых высокомолекулярных соединений, в частности биополимеров. Заменяв C (В) в формуле Вант-Гоффа соотношением $(m(\text{В}) \cdot 1000 / \mu(\text{В}) \cdot V)$, получим уравнение, позволяющее вычислять молекулярные массы растворенных веществ:

$$\mu(\text{В}) = \frac{m(\text{В}) \cdot R \cdot T \cdot 1000}{\pi_{\text{осн}} \cdot V},$$

где $m(\text{В})$ — масса растворенного вещества; V — объем раствора.

Известно, что растворы характеризуются одинаковыми осмотическими давлениями, такие растворы называются изотоническими. Независимо от природы растворенного вещества, изотоничность является следствием одинакового числа частиц в растворе. Поскольку при растворении реальное число частиц может отличаться от числа растворенных молекул, Вант-Гофф ввел понятие изотонического коэффициента i . По определению это отношение числа всех частиц к числу растворенных молекул:

$$i = \frac{\text{число частиц в растворе}}{\text{число молекул в растворе}}.$$

В целом изотонический коэффициент показывает, во сколько раз увеличивается число элементарных частиц растворенного вещества за счет электролитической диссоциации.

Существуют три способа расчета изотонической концентрации:

- по закону Вант-Гоффа;
- по закону Рауля;
- с использованием изотонического эквивалента лекарственных веществ по натрию хлориду.

Расчет изотонической концентрации на основании закона Вант-Гоффа применяется к идеальным растворам и основан на том, что при растворении 1 моля любого вещества неэлектролита в 22,4 л воды

при температуре 0°C создается давление, равное одной атмосфере или $9,8 \cdot 10^4$ Па. Например, осмотическое давление крови — $72,82 \cdot 10^4$ Па, и чтобы его достигнуть, необходимо уменьшить объем воды в 7,43 раза ($22,4/7,4 = 7,43$ раза).

Расчёт изотонической концентрации на основании закона Рауля основан на том, что изотонические растворы различных веществ замерзают при одинаковой температуре, следовательно, имеют одинаковую температурную депрессию. Закон Рауля определяет зависимость температуры замерзания раствора от его концентрации и выражается формулой

$$\Delta t = K \cdot C,$$

где Δt — депрессия (понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем); C — концентрация вещества, моль/л; K — криоскопическая константа растворителя (для каждого растворителя своя и постоянная).

Например, депрессия сыворотки крови 0,52°C. Следовательно, если раствор лекарственного вещества имеет температурную депрессию 0,52°C, то он будет изотоничен сыворотке крови. Зная депрессию 1%-ного раствора лекарственного вещества (величина находится в справочнике), можно определить его изотоническую концентрацию.

При третьем способе расчетов исходят из изотонического эквивалента вещества по натрию хлориду. Изотоническим эквивалентом (эkv) по натрию хлориду называют количество натрия хлорида, которое в растворе при одинаковых условиях создает осмотическое давление, равное осмотическому давлению 1,0 г лекарственного вещества. Например, эkv глюкозы по натрию хлориду равен 0,18. Это значит, что 1 г глюкозы создает такое же осмотическое давление, как 0,18 г натрия хлорида.

В целом тоничность — мера градиента осмотического давления, т. е. различия водного потенциала двух растворов, разделённых полупроницаемой мембраной. Данное понятие обычно применяется по отношению к растворам, окружающим клетки. На осмотическое давление и тоничность могут влиять лишь растворы веществ, не проникающие через мембрану. По тоничности или в зависимости от коэффициента изотоничности растворы подразделяются на изотонические, гипертонические и гипотонические растворы.

Изотоническими, или *изоосмотическими* (*изос* — по-гречески *равный*), называются растворы имеющие одинаковое осмотическое давление независимо от состава растворенных веществ. Например,

осмотическое давление плазмы крови в норме составляет в среднем равно 7,7 атм, или 5600 мм рт. ст., или 745 кПа. Его величина обусловлена концентрацией осмотически активных веществ (электролитов, неэлектролитов, белков), растворенных в плазме крови, и регулирует транспорт воды из внеклеточной жидкости в клетки и наоборот. Растворы, осмотическое давление которых такое же, как плазмы крови, называются изотоническими относительно крови, или физиологическими растворами. К ним относят 0,85–0,90%-ный раствор натрия хлорида и 5,2%-ный раствор глюкозы.

Растворы с осмотическим давлением более высоким, чем в стандарте, называются *гипертоническими*, с меньшим давлением — *гипотоническими*. Например, 0,1%-ный раствор натрия хлорида будет гипотоническим, а 10%-ный раствор — гипертоническим относительно плазмы крови.

Биологическое значение осмоса и осмотического давления

Особое значение в водном обмене между кровью и тканевой жидкостью имеет часть общего осмотического давления, которая обусловлена ВМС — белками. Эта часть осмотического давления называется *онкотическим* давлением. Оно невелико, составляя в норме всего около 0,004 атм (т. е. в 200 раз ниже осмотического давления), и тем не менее играет определенную роль в биологических процессах. Онкотическое давление растворов ВМС значительно увеличивается с ростом концентрации и может быть рассчитано по уравнению Галлера:

$$\pi = \frac{CRT}{M} + KC^2,$$

где С — массовая доля полимера; М — молярная масса полимера; R — универсальная газовая постоянная; Т — абсолютная температура; К — константа, отражающая свойства растворителя (учитывающая гибкость и форму макромолекулы в растворе).

Из этой формулы видно, что чем выше молярная масса полимера, тем меньше осмотическое давление. Онкотическому давлению принадлежит основная роль в поступлении воды в кровяное русло из тканевой жидкости. Это обусловлено тем, что низкомолекулярные вещества плазмы, в основном электролиты, являются осмотически неактивными в данных условиях по отношению к тканевой жидкости, так как они беспрепятственно проникают через стенки кровеносных капилляров.

Онкотическое или коллоидно-осмотическое давление крови человека примерно 30 мм рт. ст., а тканевой жидкости и лимфы величиной в 10 мм рт. ст. Под действием разности онкотического давления крови и лимфы величиной в 20 мм рт. ст. вода поступает из лимфы в кровь, т. е. к месту большей концентрации белков. При понижении содержания белка в крови (т. е. при гипопроотеиноанемиях) вследствие заболевания органов пищеварения или потери белка с мочой (при заболеваниях почек) возникает разница в онкотическом давлении в тканевой жидкости и в крови. Вода устремляется в сторону более высокого давления, и в ткани возникают онкотические отеки подкожной клетчатки («голодные» и «почечные» отеки).

В организме осмотическое давление должно быть постоянным (7,7 атм). Поэтому пациентам вводят изотонические растворы (растворы, осмотическое давление которых равно p плазмы 7,7 атм — 0,9%-ный NaCl — физиологический раствор, 5%-ный раствор глюкозы). Гипертонические растворы, у которых p больше, чем осмотическое давление плазмы, применяются в медицине для очистки ран от гноя (10% NaCl), для удаления аллергических отёков (10%-ный CaCl₂, 20% глюкозы), в качестве слабительных лекарств (Na₂SO₄·10H₂O, MgSO₄·7H₂O).

Осмоз играет важную роль во многих биологических процессах. Мембрана, окружающая нормальную клетку крови, проницаема лишь для молекул воды, кислорода, некоторых из растворенных в крови питательных веществ и продуктов клеточной жизнедеятельности; для больших белковых молекул, находящихся в растворенном состоянии внутри клетки, она непроницаема. Поэтому белки, столь важные для биологических процессов, остаются внутри клетки.

Осмоз участвует в переносе питательных веществ в стволах высоких деревьев, где капиллярный перенос не способен выполнить эту функцию. Клетки растений используют осмос также для увеличения объёма вакуоли, чтобы она распирала стенки клетки (тургорное давление). Клетки растений делают это путём запасания сахарозы. Увеличивая или уменьшая концентрацию сахарозы в цитоплазме, клетки могут регулировать осмос. За счёт этого повышается упругость растения в целом. С изменениями тургорного давления связаны многие движения растений (например, движения усов гороха и других лазающих растений).

Осмоз также играет большую роль в экологии водоёмов. Если концентрация соли и других веществ в воде поднимется или упадёт, то обитатели этих вод погибнут из-за пагубного воздействия осмоса.

Осмоз широко используют в лабораторной технике: при определении молярных характеристик полимеров, концентрировании растворов, исследовании разнообразных биологических структур.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Дисперсные системы. Общие сведения

Коллоидная химия возникла в середине XIX в. В 1861 г. известный английский химик Т. Грэм, изучая диффузию различных веществ в водных растворах, обнаружил, что некоторые вещества (желатин, агар-агар и т. п.) диффундируют в воде во много раз медленнее, чем, например, соли и кислоты. Кроме того, эти вещества при перенасыщении растворов не кристаллизовались, а формировали студнеобразную клейкую массу. Исходя из того, что в переводе с древнегреческого клей называется «колла», эти «особые» вещества Грэм назвал коллоидами. Так появилось название науки — коллоидная химия. На основе своих опытов Грэм выдвинул гипотезу о существовании в природе двух химических веществ — кристаллоидов и коллоидов. Эта идея вызвала большой интерес многих ученых, и во второй половине XIX в. коллоидная химия стала развиваться очень быстро и плодотворно. В эти годы были открыты многие вещества с типично коллоидными свойствами. Вместе с тем были разработаны различные методы очистки и стабилизации коллоидов (неорганических, органических и белковых веществ), созданы оригинальные и высокочувствительные методы исследования коллоидов для измерения размеров дисперсных частиц, поверхностного натяжения чистых жидкостей и растворов, скорости электрофореза и ряда других параметров коллоидных систем. Однако по мере развития коллоидной химии гипотеза Грэма постепенно утрачивала свою значимость. С 1860-х гг. благодаря работам русских ученых на смену ей пришла концепция универсальности коллоидного (дисперсного) состояния вещества. Термин «коллоидное состояние» был введен Д. И. Менделеевым. Решающую роль в утверждении новой концепции сыграли экспериментальные работы российского ученого П. П. Веймарна (1906–1910). На множестве примеров он показал, что даже типичные коллоиды (например, желатин) можно выделить в кристаллическом виде и, напротив, из «кристаллоидных» веществ можно приготовить коллоидный раствор (например, поваренной соли в бензоле). Концепция универсальности значительно расширила область объектов коллоидной химии и оказала большое влияние на ее развитие. На первый план было выдвинуто понятие дисперсного состояния вещества и, как результат, осознание важнейшей роли поверхностных явлений.

Все химические вещества существуют в земной природе преимущественно в составе различных дисперсных систем. В настоящее время в сфере изучения и производства дисперсных систем применяется большое количество терминов и существует определенная путаница. Очень часто дисперсные системы называют многокомпонентными гетерофазными смесями, что является не вполне корректным определением.

Дисперсными называются физико-химические системы, в которых одно (или несколько веществ) в раздробленном (диспергированном) состоянии равномерно распределено в массе другого вещества. Вещество, которое распределено в массе другого, называется *дисперсной фазой*, а среда, в массе которой распределена дисперсная фаза, — *дисперсионной средой*.

Дисперсная система — это не что иное, как раствор, в широком смысле этого слова. Если провести аналогии между дисперсной системой и растворами, то дисперсная фаза и растворенное вещество, дисперсионная среда и растворитель совпадают.

Дисперсные системы (как и растворы) в природе чрезвычайно распространены и многообразны. Практически любая реальная система химических веществ является дисперсной. Например, земная атмосфера, природные воды, почва, грунты, различные изделия и материалы и другое относятся к дисперсным системам. Существуют различные способы классификации дисперсных систем. В качестве наиболее характерных признаков можно выделить:

- 1) размер частиц дисперсной фазы;
- 2) агрегатное состояние частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды;
- 3) форма частиц дисперсной фазы;
- 4) интенсивность межфазового взаимодействия;
- 5) наличие структурообразования между частицами дисперсной фазы.

Наиболее важным способом классификации является классификация дисперсных систем по размеру частиц дисперсной фазы.

Дисперсность (от лат. dispersus — рассеянный) — характеристика размеров частиц в дисперсных системах. Дисперсность D обратна пропорциональна среднему диаметру частиц α : $D = 1/\alpha$, м^{-1} , и определяется удельной поверхностью $S_{\text{уд}}$, т. е. отношением общей поверхности частиц к единице объема (или иногда массы) дисперсной фазы.

В зависимости от степени дисперсности и особенностей поведения все дисперсные системы обычно подразделяют на молекулярные, высокодисперсные и грубодисперсные.

Классификация дисперсных систем

Дисперсная система	Размеры частиц	Состояние системы	Раствор
Молекулярно- и ионнодисперсные	более 100 нм	гомогенные	истинные растворы
Высокодисперсные (коллоидно-дисперсные)	1–100 нм	ультра- и микрогетерогенные	коллоидные растворы
Грубодисперсные	менее 1 нм	гетерогенные	взвеси

Основным объектом изучения коллоидной химии являются высокодисперсные или ультра- и микрогетерогенные системы. Эти системы обладают самой большой удельной межфазной поверхностью, величина которой составляет десятки и сотни квадратных метров на один грамм дисперсной фазы, и высоким избытком поверхностной энергии. По традиции их называют коллоидно-дисперсными, или просто коллоидными системами.

Поверхностные явления

Поверхностными называются физико-химические явления, которые обусловлены особыми свойствами поверхностных слоев жидкостей и твердых тел на границе раздела фаз. Наиболее выражены в гетерогенных системах с сильно развитой поверхностью раздела фаз.

Поверхностные явления обусловлены главным образом избыточной свободной поверхностной энергией (СПЭ). Любая поверхность имеет СПЭ, которая равна:

$$\text{СПЭ} = \sigma S,$$

где σ — сила поверхностного натяжения; S — площадь поверхности раздела фаз.

Самопроизвольные поверхностные явления происходят вследствие уменьшения поверхностной энергии системы. Они могут быть обусловлены уменьшением общей поверхности системы либо уменьшением поверхностного натяжения на границе раздела фаз.

Поверхностное натяжение — термодинамическая характеристика поверхности раздела двух находящихся в равновесии фаз. Поверхностное натяжение имеет двойной физический смысл — энергетический (термодинамический) и силовой (механический).

Энергетическое (термодинамическое) определение: поверхностное натяжение — это удельная работа A увеличения поверхности при её растяжении или необходимая для создания 1 м^2 поверхности при условии постоянства температуры.

$$\sigma = A/S \text{ (Дж/м}^2\text{)}$$

Слововое (механическое) определение: поверхностное натяжение — это сила, действующая на единицу длины линии, которая ограничивает поверхность жидкости, или это избыточная энергия, отнесенная к единице площади поверхности раздела фаз.

$$\sigma = E/S \text{ (Дж/м}^2\text{)},$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения, численно равный силе поверхностного натяжения или работы по изменению площади поверхности.

Благодаря эффекту поверхностного натяжения поверхность жидкости образует пленку, так как сила натяжения действует параллельно поверхности из-за существующих между молекулами жидкости сил притяжения.

Если бы поверхностная энергия была единственным видом энергии, определяющим поведение жидкости, то любая масса жидкости всегда должна была бы принимать такую форму, при которой площадь ее поверхность была бы наименьшей. Такой формой, очевидно, является сферическая поверхность, которая обладает минимальной площадью при заданном объеме жидкости. Однако кроме внутренних сил взаимодействия между частицами, из-за которых и возникают силы поверхностного натяжения, на жидкость обычно действуют еще и внешние силы. Это, во-первых, сила тяжести и, во-вторых, силы взаимодействия частиц жидкости с частицами твердых стенок сосуда, в котором она содержится. Поэтому действительная форма, которую принимает жидкость, определяется соотношением этих трех сил.

К поверхностным явлениям, связанным с уменьшением общей поверхности, относят:

1) капиллярные явления, в частности приобретение каплями (в туманах) и газовыми пузырьками (в жидкой среде) сферической формы;

2) коалесценция — слияние капель в эмульсиях (или газовых пузырьков в пенах) при их непосредственном контакте;

3) спекание мелких твердых частиц в порошках при достаточно высоких температурах и др.

Самопроизвольные поверхностные явления, в которых изменяется поверхностное натяжение:

1) образование огранки (равновесной формы) кристаллов. Равновесной форме соответствует минимум поверхностной энергии (принцип Гиббса — Кюри — Вульфа);

2) коагуляция частиц в золях, суспензиях;

3) адгезия — прилипание жидкости к твердому телу, которая определяет величину краевого угла смачивания;

4) образование паровых пузырьков при кипении, рост кристаллов на затравках;

5) растекание жидкости с меньшим поверхностным натяжением по поверхности другой жидкости (например, нефти по воде);

6) адсорбция и др.

Сорбция. Сорбционные процессы

Сорбция (от лат. sorbeo — поглощаю) — поглощение газов, паров и растворенных веществ твердыми телами и жидкостями. Различают следующие виды сорбции: *адсорбцию*, *абсорбцию*, *хемосорбцию*, капиллярную *конденсацию*.

Адсорбция — поглощение веществ из растворов или газов на поверхности твердого тела или жидкости. Находящиеся на поверхности твердых тел молекулы обладают (как и у жидкостей) повышенной энергией (*поверхностной энергией*). В результате накопления (*адсорбции*) молекул из прилегающей жидкой или газовой фазы поверхностная энергия понижается. Адсорбируемое вещество называется *адсорбтивом*, тело, на котором происходит адсорбция, — *адсорбентом*.

Как разновидность адсорбции рассматривается *капиллярная конденсация* — сжижение пара в капиллярах, щелях или порах в твердых телах. Капиллярная конденсация обусловлена наличием у адсорбента мелких пор. Пары адсорбтива конденсируются в таких порах при давлениях меньше давления насыщенного пара над плоской поверхностью, вследствие образования в капиллярах вогнутых менисков. Возникновение этих менисков следует представлять как результат слияния жидких слоев, образовавшихся на стенках капилляра вследствие адсорбции паров. Возникновение вогнутых менисков возможно только в том случае, если образовавшаяся жидкость смачивает стенки капилляра.

Абсорбция — поглощение веществ из смеси газов жидкостью. В отличие от адсорбции, абсорбция происходит во всем объеме поглотителя (адсорбента). Абсорбционные процессы широко применяются в промышленности.

Различают физическую и химическую сорбцию. *Физическая сорбция* характеризуется невысоким тепловым эффектом и обратимостью. Она обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия, которые связывают молекулы в жидкостях и некоторых кристаллах и проявляются в поведении сильно сжатых газов. *Хемосорбция* протекает необратимо. Тепловой эффект ее близок к тепловому эффекту химических реакций. Энергия взаимодействия при хемосорбции составляет 40–400 кДж/моль, т. е. на 1–2 порядка больше этой величины для физической адсорбции (10–40 кДж/моль). При повышении температуры хемосорбция ускоряется.

Следует подчеркнуть, что явления физической и химической адсорбции четко различаются в очень редких случаях. Обычно осуществляются промежуточные варианты, когда основная масса адсорбированного вещества связывается сравнительно слабо и лишь небольшая часть — прочно. При повышении температуры увеличение химической адсорбции с некоторой температуры начинает перекрывать падение физической адсорбции, поэтому температурная зависимость адсорбции в этом случае имеет четко выраженный минимум.

Количественно адсорбцию можно выражать в молях адсорбтива на единицу площади или массы адсорбента (моль/см² или моль/кг). Экспериментально величину адсорбции определяют, зная начальную концентрацию раствора, объем раствора и массу адсорбента:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p)V}{B} \text{ моль/см}^2;$$

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p)V}{m} \text{ моль/кг},$$

где Γ — величина адсорбции; C_0 — начальная концентрация адсорбтива, моль/л; C_p — равновесная концентрация, моль/л; V — объем раствора, л; B — площадь адсорбента; m — масса адсорбента.

Адсорбция зависит от природы адсорбента и адсорбтива, температуры и концентрации или давления адсорбтива. Кривую зависимости величины адсорбции Γ от концентраций C или давлений p адсорбтива при постоянной температуре T называют *изотермой адсорбции*:

$$\Gamma = f(C) \text{ или } \Gamma = f(p) \text{ при } T = \text{const.}$$

Единой теории, которая описывала бы все виды адсорбции на разных поверхностях раздела фаз, не существует. Наиболее распространенными теориями, описывающими различные виды адсорбции на поверхности раздела «твердое тело — газ» или «твердое тело —

раствор», являются теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и теория полимолекулярной адсорбции Поляни.

Теория мономолекулярной адсорбции, которую разработал американский химик И. Ленгмюр, основывается на следующих положениях:

1) адсорбция является локализованной и вызывается силами, близкими к химическим;

2) адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на активных центрах, которыми являются выступы либо впадины на поверхности адсорбента, характеризующиеся наличием так называемых свободных валентностей. Активные центры считаются независимыми (т. е. один активный центр не влияет на адсорбционную способность других) и тождественными;

3) каждый активный центр способен взаимодействовать только с одной молекулой адсорбента, и в результате на поверхности может образоваться только один слой (монослой) адсорбированных молекул;

4) процесс адсорбции является обратимым и равновесным — адсорбированная молекула удерживается активным центром некоторое время, после чего десорбируется, т. е. через некоторое время между процессами адсорбции и десорбции устанавливается динамическое равновесие.

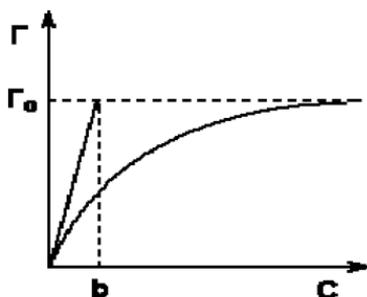


Рис. 20

Изотерма мономолекулярной адсорбции

Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра применима для описания только некоторых процессов адсорбции газов и растворенных веществ при небольших давлениях (концентрациях) адсорбтива.

На практике часто встречаются S-образные изотермы адсорбции (рис. 23), форма которых свидетельствует о возможном взаимодействии адсорбированных молекул с адсорбтивом.

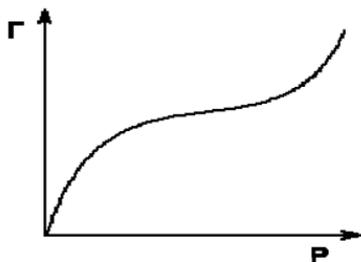


Рис. 21

Изотерма полимолекулярной адсорбции

Для описания таких изотерм адсорбции венгерско-английский физикохимик Майкл Поляни (Полани) предложил *теорию полимолекулярной адсорбции*, основанную на следующих основных положениях:

- 1) адсорбция вызвана чисто физическими силами;
- 2) поверхность адсорбента однородна, т. е. на ней нет активных центров; адсорбционные силы образуют непрерывное силовое поле вблизи поверхности адсорбента;
- 3) адсорбционные силы действуют на расстоянии, большем размера молекулы адсорбтива. Иначе говоря, у поверхности адсорбента существует некоторый адсорбционный объем, который при адсорбции заполняется молекулами адсорбтива;
- 4) притяжение молекулы адсорбтива поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном объеме других молекул, вследствие чего возможна полимолекулярная адсорбция;
- 5) адсорбционные силы не зависят от температуры, и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не меняется.

Теории представленные Ленгмюром и Поляни, в значительной степени идеализируют и упрощают истинную картину адсорбции. На самом деле поверхность адсорбента неоднородна, между адсорбированными частицами имеет место взаимодействие, активные центры не являются полностью независимыми друг от друга и т. д. Все это усложняет вид уравнения изотермы.

В 1920-х гг. немецкий физикохимик Герберт Фрейндлих показал, что при постоянной температуре число молей адсорбированного газа или растворенного вещества, приходящееся на единицу массы адсорбента (удельная адсорбция x/m), пропорционально равновесному давлению P (для газа) или равновесной концентрации C (для веществ, адсорбируемых из раствора) адсорбента, возведенным в некоторую степень, которая всегда меньше единицы:

$$\frac{x}{m} = aC^n; \quad \frac{x}{m} = aP^n.$$

Показатель степени n и коэффициент пропорциональности a в уравнении Фрейндлиха определяются экспериментально.

Существуют два типа адсорбции: адсорбция на твердой поверхности и адсорбция в поверхностном слое жидкости (адсорбция газа на поверхности жидкости). Наиболее изученной и важной в биологии является адсорбция на границе «твердое тело — раствор». Поверхность твердых тел, как и жидкостей, обладает избыточной энергией Гиббса. Тенденция к уменьшению избыточной поверхностной энергии Гиббса проявляется у твердых тел в способности удерживать на поверхности молекулы газа или растворенного вещества.

При изучении адсорбции из растворов на твердых адсорбентах различают *молекулярную адсорбцию* (адсорбцию неэлектролитов) и *ионную адсорбцию* (адсорбцию электролитов).

При молекулярной адсорбции из растворов возможны три случая и в зависимости от этого три вида адсорбции.

1. Положительная адсорбция — растворенное вещество адсорбируется сильнее растворителя.

2. Отрицательная адсорбция — растворитель адсорбируется сильнее растворенного вещества.

3. Нулевая адсорбция — концентрации растворенных веществ на поверхности раздела фаз и в растворе остаются одинаковыми.

При адсорбции изменяются свойства поверхностного слоя, т. е. поверхностное натяжение. Адсорбирующиеся вещества могут понижать поверхностное натяжение (это поверхностно-активные вещества — ПАВ), повышать поверхностное натяжение (поверхностно-инактивные вещества) и не влиять на поверхностное натяжение (поверхностно-неактивные вещества). Как правило, к ПАВ относятся вещества, вызывающие отрицательную адсорбцию, а к ПАВ — вещества, вызывающие положительную адсорбцию.

Общей особенностью поверхностно-активных соединений является то, что их молекулы содержат обособленные атомные группы, по-разному взаимодействующие с растворяющей средой. Например, неполярные углеводородные радикалы имеют повышенное химическое сродство к неполярным средам и определяют растворимость ПАВ в «масляной» фазе. Полярные (обычно кислородсодержащие) группы, напротив, проявляют химическое сродство к полярным средам и определяют растворимость ПАВ в водной фазе. Неполярные радикалы называются липофильными (гидрофобными), полярные

группы — гидрофильными. Таким образом, характерный признак «классических» ПАВ — дифильность или амфипатичность, т. е. двойственность свойств и способность к мицеллярной организации. Соотношение полярных и неполярных атомных групп в молекулах ПАВ определяет их основные физико-химические и технологические свойства.

В растворах сильных электролитов растворенное вещество находится в полностью ионизированном состоянии. Поэтому его адсорбция имеет ряд характерных особенностей: ионы адсорбируются лишь на полярных и практически не адсорбируются на неполярных адсорбентах. При этом решающий вклад в адсорбцию вносят электростатические взаимодействия. Адсорбция электролитов происходит таким образом, что на твердом адсорбенте из раствора адсорбируются преимущественно ионы одного вида. Механизм адсорбции ионов определяется природой адсорбента и электролита.

Различают два основных вида адсорбции сильных электролитов: *избирательную и обменную.*

Особенностью избирательной адсорбции является неравенство адсорбции катиона и аниона. Почти всегда один из ионов адсорбируется избирательно (селективно). Это имеет большое практическое значение. Подбирая нужные адсорбенты, можно извлечь из сложных смесей строго определенные вещества.

Адсорбция ионов на поверхности твердого тела подчиняется *правилу Панета — Фаянса, по которому из растворов преимущественно адсорбируется тот ион адсорбтива, который может образовать с ионами противоположного знака кристаллической решетки адсорбента труднорастворимое соединение, distraивая кристаллическую решетку.*

Основным фактором, обуславливающим специфичность адсорбции ионов, является знак заряда на поверхности полярного адсорбента. На положительно заряженных участках поверхности из раствора адсорбируются анионы, на отрицательно заряженных — катионы.

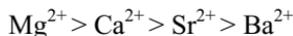
Увеличение заряда иона усиливает его адсорбционные свойства, поэтому многозарядные ионы адсорбируются лучше, чем однозарядные. При одинаковом заряде ионов на адсорбцию влияют их масса и радиус. С увеличением атомной массы и радиуса ионов адсорбция увеличивается. Объясняется это тем, что ионы большего радиуса сильнее поляризуются и притягиваются к полярной поверхности адсорбента. Кроме того, с ростом радиуса иона уменьшается его гидратация и более тонкая гидратная оболочка в меньшей степени препятствует адсорбции. Катионы и анионы одинакового заряда можно рас-

положить в так называемые лиотроные ряды (ряды Гофмейстера) в порядке уменьшения их сродства к воде (каждый последующий ион гидратируется хуже, чем предыдущий):



усиление адсорбционных свойств

Для двухзарядных катионов лиотропный ряд имеет вид:



усиление адсорбционных свойств

Аналогичные ряды составлены и для анионов. Например, однозарядные анионы располагаются в следующем порядке:



усиление адсорбционных свойств

Под понятием обменной или ионообменной адсорбции понимают процесс эквивалентного замещения на адсорбенте одного иона другим, когда более сильный ион вытесняет более слабый. При конкуренции за адсорбционные центры на адсорбенте в итоге окажутся оба иона в количествах, пропорциональных их сорбционной способности. Конкурирующий ион может оказывать влияние, изменяющее пропорциональность адсорбции ионов, т. е. один ион может способствовать адсорбции другого (явление синергизма), или один из них препятствует накоплению второго (явление антагонизма).

Обмен ионов — равновесный обратимый процесс, направление которого определяется главным образом концентрацией обмениваемых ионов. Процесс осуществляется постоянно благодаря тепловому движению. При этом обмениваются ионы как одного вида (например, K^+ на K^+), так и разной природы, но с тем же знаком заряда. Обменная адсорбция специфична и в значительной мере зависит от природы твердой фазы и адсорбируемых электролитов.

Для осуществления *ионообменной адсорбции в технологических процессах очень часто* на адсорбент, как на матрицу, химическим способом привязывают ионогенные группы, способные к диссоциации и обмену своих ионов на одноименно заряженные ионы раствора, с большим сродством к адсорбенту.

Адсорбенты, способные к обмену ионов, называют *ионообменниками* или *ионитами*. Как правило, это натуральные или синтетические соединения неорганической или органической природы. Неорганические иониты имеют кристаллическую структуру, в решетках которой содержатся способные к обмену ионы. К ним относятся

алюмосиликаты, гидроксиды алюминия, железа, титана, силикагель, целлюлоза и многие другие. Органические иониты имеют пространственную структуру, состоящую из сшитых полимерных цепей, на которых ковалентно закреплены группы атомов R, несущие положительный (+) или отрицательный (–) заряды (ионогенные группы). Эти заряды компенсируются противоположными ионами ионогенных групп: H^+ или OH^- , где H^+ и OH^- — обмениваемые катионы и анионы. В качестве ионогенных групп используются остатки угольной, серной, фосфорной кислот, группы аммониевых или сульфониевых оснований, аминогруппы разной степени замещения, а также пиридиновые основания. В зависимости от их природы иониты подразделяют на *катиониты* и *аниониты*.

Катиониты — это адсорбенты, у которых натуральная или полимерная основа — матрица — ковалентно связана с кислотной ионогенной группой: карбоксильной, фосфатной или сульфатной. Катиониты обменивают катионы и могут находиться либо в H^+ форме, т. е. содержать способные к обмену ионы водорода, либо в солевой, имея катионы металла.

Аниониты — это адсорбенты, у которых матрица ионита ковалентно связана с основными ионогенными группами: четвертичных аммониевых оснований, замещенных аминов, пиридином. Аниониты обменивают анионы (OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} и т. д.) на другие ионы.

В последние годы получены иониты, в которых обменные свойства адсорбентов сочетаются с избирательной адсорбцией. Достигается это за счет ковалентного связывания положительно или отрицательно заряженных ионогенных групп с матрицами (кристаллами), характеризующимися избирательной адсорбцией.

Основными достоинствами ионитов как адсорбентов являются их большая обменная емкость, химическая стойкость и механическая прочность, разнообразие кислотно-основных свойств, возможность многократной регенерации. С их помощью в промышленности очищают растворы от примесей электролитов, выделяют редкие металлы, получают полностью деминерализованную воду, не уступающую по степени чистоты дистиллированной, используют как катализаторы в реакциях этерификации, гидратации и дегидратации. В полупромышленном масштабе иониты применяют для получения очищенных витаминов, ферментов, гормонов, алкалоидов, других биологически активных соединений. В медицине — для консервирования крови, беззондового определения кислотности желудочного сока, детоксикации при отравлениях токсичными электролитами.

Свойствами ионитов обладают ткани растений и животных. Их катионообменные параметры определяются присутствием карбоксильных и фосфатных групп; способность к обмену анионами обеспечивают аминокислоты белков.

Явление адсорбции лежит в основе *пристеночного пищеварения* в тонком отделе кишечника человека и животных. Функционирование биологических мембран клеток и защитные реакции организма, например *иммунитет*, связаны с явлениями адсорбции. Адсорбция лежит в основе многих процессов *ассимиляции и диссимиляции* любого живого организма.

На явлении избирательной адсорбции основано применение многих *лекарственных веществ* в медицине и ветеринарии. Многие адсорбенты (*активированный уголь, каолин, иониты*) используются в качестве *противоядий* при желудочно-кишечных отравлениях, так как они обладают огромной поверхностью, *большим запасом свободной энергии* и способны поглощать ядовитые вещества путем адсорбции, предохраняя организм от гибели.

Коллоидно-дисперсные системы или коллоидные растворы

Представление о коллоидах как об особой группе веществ появилось в науке в середине XIX в. Итальянский ученый Франческо Сельми в 1845 г. обратил внимание на «аномальные» свойства некоторых растворов. Изучая свойства смесей из воды, хлорида серебра, берлинской лазури и серы, он установил, что при определенных условиях образуются системы, по внешнему виду похожие на растворы, но, в отличие от водных растворов солей, эти системы не образуются самопроизвольно. Подобные системы были названы им псевдорастворами. Позже английский ученый М. Фарадей открыл отличительный признак псевдорастворов — сильное рассеяние света. Английский химик Грэм подробно исследовал свойства этих растворов и установил, что частицы этих растворов не проходят через пористые мембраны и выпадают в осадок от прибавления к ним небольших количеств солей.

Коллоидно-дисперсными называются системы, у которых размеры частиц дисперсной фазы лежат в пределах от 1 до 100 нм.

В целом характерные свойства коллоидов, как и у всех дисперсных систем, зависят от размеров и особенностей строения частиц. К специфическим свойствам коллоидно-дисперсных систем можно отнести:

- способность к опалесценции;
- способность к диализу;
- способность коллоидных частиц к электрофорезу;
- коагуляцию.

Коллоидно-дисперсные системы чрезвычайно широко распространены в природе и играют огромную роль в жизнедеятельности человека. Исключительную роль играют коллоидные системы в биологии. Кроме того, сами живые организмы представляют собой коллоидно-дисперсные системы. О широком распространении и значимости коллоидных систем свидетельствуют принципы и способы классификации.

Классификация коллоидно-дисперсных систем

Коллоидно-дисперсные системы разделяют на классы по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, интенсивности взаимодействия между ними, отсутствию или образованию структур в дисперсных системах.

1. Классификация по агрегатному состоянию фаз.

Классификация по агрегатному состоянию фаз была предложена немецким химиком Вольфгангом Оствальдом и в настоящее время является общепризнанной. Она оказалась весьма удобной для рассмотрения всего многообразия возможных дисперсных систем. Агрегатное состояние дисперсной системы определяется агрегатным состоянием дисперсионной среды, т. е. они могут быть твердыми, жидкими и газообразными. Тип дисперсной системы принято обозначать двумя буквами, первая из которых относится к дисперсионной среде, а вторая — к дисперсной фазе. В целом возможны все комбинации, кроме газ/газ. Возможные комбинации представлены в виде таблицы 3.

Золи — седиментационно-устойчивые высокодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. В силу сложившейся традиции золи часто называют коллоидными растворами. Среди всех дисперсных систем они ближе всего к биологическим объектам. Особенно те, у которых дисперсионная среда — вода, а дисперсная фаза представлена высокомолекулярными соединениями.

Аэрозоли — дисперсные системы, в газовой дисперсионной среде которых находятся во взвешенном состоянии твердые или жидкие частицы дисперсной фазы.

Классификация коллоидных систем по агрегатному состоянию фаз

Дис. среда	Дис. фаза	Тип	Примеры дисперсных систем
Газ	Жидкость	г/г	Аэрозоли, туман, топливно-воздушная смесь
	Твердое вещество	г/т	Пыль в воздухе, дым, смог
Жидкость	Газ	ж/г	Шипучие напитки, пены
	Жидкость	ж/ж	Эмульсии, биожидкости
	Твердое вещество	ж/т	Золи (коллоидные растворы), гели, пасты
Твердое вещество	Газ	т/г	Почва, пористые материалы, кирпич, порошки
	Жидкость	т/ж	Медицинские и косметические средства
	Твердое вещество	т/т	Горные породы, цветные стекла, сплавы

Гели — высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, содержащей структурную сетку (каркас), образованную частицами дисперсной фазы. Типичные гели в виде студенистых осадков образуются из зелей при их коагуляции, или когда при определенных условиях коллоидный раствор теряет свою текучесть и затвердевает. Если дисперсионная среда газообразная, то образуются аэрогели.

Порошки — двухфазные системы, представляющие собой твердые частицы дисперсной фазы, распределенные в воздухе или другой газовой среде. Или, другими словами, порошки представляют собой совокупность находящихся в соприкосновении индивидуальных твердых тел или их агломератов (агрегатов). Обычно к порошкам относят большинство сыпучих материалов. Однако термин «порошки» корректно применять к высокодисперсным системам с такими размерами частиц, при которых сила межчастичного взаимодействия становится соизмерима или меньше их веса. Порошки, состоящие из частиц с размером менее 10 нм, взвешенные в газовой фазе и участвующие в броуновском движении, образуют аэрозоли, пыли и дымы.

2. Классификация по межчастичному взаимодействию.

Согласно этой классификации дисперсные системы подразделяют на:

- свободнодисперсные (бесструктурные);
- связнодисперсные (структурированные).

В свободнодисперсных системах частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом и способны независимо передвигаться в дисперсионной среде. К ним относятся различные золи (аэрозоли, лиозоли).

В связнодисперсных системах частицы дисперсной фазы связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил, образуя в дисперсионной среде своеобразные пространственные сетки или каркасы (структуры). Частицы, образующие структуру, не способны к взаимному перемещению и могут совершать только колебательные движения. К коллоидным системам этого класса относятся гели.

3. Классификация по взаимодействию дисперсной фазы и дисперсной среды (по межфазному взаимодействию).

Эта классификация пригодна только для систем с жидкой дисперсионной средой. По характеру взаимодействия между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды коллоидные системы подразделяются на два класса:

- лиофобные, в них полностью отсутствует взаимодействие между частицами дисперсной фазы и молекулами дисперсионной среды. К ним относятся коллоидные растворы, т. е. те коллоидно-дисперсные системы, в которых дисперсионная среда — жидкость (вода), а дисперсная фаза — твердое вещество;

- лиофильные, в них дисперсная фаза интенсивно взаимодействует с дисперсионной средой и при определенных условиях способна в ней растворяться.

В настоящее время деление коллоидных систем на лиофильные и лиофобные группы считается не совсем корректным, так как:

- во-первых, еще в первой половине XX в. было доказано, что лиофильные коллоидные растворы (золи) представляют собой не что иное, как истинные растворы высокомолекулярных соединений (ВМС);

- во-вторых, лиофобность (нерастворимость) является одним из основных факторов получения коллоидных растворов (золей металлов и др.).

Хотя термины «лиофобные» и «лиофильные золи» широко распространены в учебной и научной литературе, можно сказать, что по интенсивности взаимодействия частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды все коллоидные системы подразделяются на *коллоидные растворы и растворы ВМС*.

Получение коллоидно-дисперсных систем

Коллоидные растворы по степени дисперсности частиц занимают промежуточное положение между грубодисперсными и ионно-молекулярнодисперсными системами. Поэтому их можно получать двумя принципиально различными путями.

1. Дробление более крупных по размеру частиц до коллоидной степени дисперсности — *методы диспергирования*.

2. Укрупнение частиц в результате объединения атомов и молекул в агрегаты коллоидной степени дисперсности — *методы конденсации*.

С помощью методов диспергирования можно получать коллоидные растворы из грубодисперсных систем, а с помощью методов конденсации — из истинных растворов. Подразделяются на физические и химические методы.

При получении коллоидных растворов должны соблюдаться два основных условия:

1) коллоидные частицы должны быть нерастворимы или плохо растворимы в дисперсионной среде (лиофобны), хотя бы в момент их получения;

2) необходимо присутствие стабилизаторов.

Стабилизаторы необходимы для создания потенциального барьера отталкивания коллоидных частиц и обеспечения тем самым агрегативной устойчивости. Стабилизаторами коллоидных систем могут быть электролиты, поверхностно-активные вещества и высокомолекулярные соединения. При получении коллоидных растворов методами химической конденсации стабилизатором может служить один из исходных электролитов. Для этого нужно брать его в избыточном количестве. Ионы электролитов на поверхности коллоидной частицы образуют ионно-гидратную оболочку, препятствующую слипанию частиц при их взаимном столкновении в растворе.

При соблюдении этих условий формируются коллоидные частицы — мицеллы с двойным электрическим слоем (ДЭС) и гидратной оболочкой, что является основным фактором агрегативной устойчивости.

Методы диспергирования — физические

Механическое измельчение. Способ заключается в энергичном и продолжительном растирании, размалывании или распылении вещества дисперсной фазы и смешивании его с жидкостью, которая служит дисперсионной средой. Для устойчивости золя добавляют стабилизатор. Крупные частицы дробят, пользуясь ступками, краскотерками, коллоидными мельницами и т. д.

Способом механического измельчения получают смазочные материалы, фармацевтические препараты, пищевые продукты (пряности, кофе, какао и т. п.).

Диспергирование ультразвуком. В последнее время для диспергирования веществ все чаще используется ультразвук. Диспергирование при помощи ультразвуковых колебаний, т. е. колебаний с частотой выше 20 000 в 1 с. Ультразвук не улавливается человеческим ухом, эффективен лишь для веществ с небольшой прочностью. К ним можно отнести серу, графит, краски, некоторые металлы (ртуть, свинец и др.).

Механизм действия ультразвука сложен и пока еще недостаточно изучен. Предполагают, что диспергирование веществ происходит под влиянием звуковых волн, создающих в среде местные быстро сменяющиеся сжатия и расширения системы, что сопровождается появлением разрывающих сил, ведущих к измельчению веществ.

Методы диспергирования — химические

Пептизация. Пептизацией называют переход в коллоидный раствор осадков, образовавшихся при коагуляции. Пептизация протекает под влиянием дисперсионной среды, содержащей специальное диспергирующее вещество — пептизатор. Сущность пептизации заключается в том, что к свежеполученному рыхлому осадку диспергируемого вещества прибавляют небольшое количество пептизатора, который уменьшает взаимодействие между частицами осадка и облегчает их переход в раствор.

Однако не все осадки подвергаются пептизации. Рыхлые и свежие осадки легко переходят в золь, а осадки, подвергшиеся старению, как правило, не пептизируются. Пептизацию можно наблюдать при «восстановлении» сухого молока, где пептизатором является белок.

Конденсационные методы — физические

Электрическое диспергирование. Метод Бредига. Два электрода из металла, золь которого хотят получить, погружают концами в жидкость, затем сближают их и пропускают ток силой 5–10 А и напряжением на электродах около 100 В. В области возникшей электрической дуги под воздействием высокой температуры металл электрода испаряется, частицы электродов поступают в среду, конденсируются и образуют золь. Таким способом получают гидрозолы благородных металлов: серебра, золота, платины. Коллоидные растворы серебра применяют в медицине в качестве антисептических лекарственных веществ.

Метод замены растворителя. Если истинный раствор поваренной соли в абсолютном этиловом спирте по каплям добавлять в эфир, то образуется золь поваренной соли в эфире. В данном случае ионы

Na^+ и Cl^- образуют агрегаты (коллоидные частицы) из-за плохой растворимости хлорида натрия в эфире.

Известно, что эфирные масла хорошо растворимы в спирте, но нерастворимы в воде. Спирт же и вода взаимно растворяются в любых соотношениях. Так, если в стакан с водой при перемешивании добавлять одеколон или духи, то образуется мутноватый, очень устойчивый золь. При этом молекулы эфирных масел, попадая в воду (или в разбавленный спирт), объединяются в агрегаты, достигающие размеров коллоидных частиц.

Конденсационные методы — химические

В основе химических методов конденсации лежит получение коллоидных растворов с использованием классических химических реакций: окисления и восстановления, гидролиза, обмена и др. В целом с помощью любой химической реакции при соблюдении необходимых условий можно получить коллоидный раствор. Получение коллоидов способом химической конденсации сводится к образованию молекул нерастворимых веществ в результате химической реакции с последующей конденсацией их до размеров коллоидных частиц. Получение коллоидных растворов этим способом зависит от концентрации реактивов, порядка смешения и температуры.

Строение коллоидных частиц

Коллоидные растворы (золи) состоят из дисперсной фазы и дисперсионной среды. Дисперсная фаза состоит из коллоидных частиц, называемых *мицеллами*.

Мицелла представляет собой комплекс, состоящий из ионов, атомов или даже молекул. Мицелла имеет сложное строение. Состоит из ядра и двух ионогенных слоев: адсорбционный слой и диффузный слой.

Ядро составляет основную массу мицеллы и представляет собой комплекс, состоящий из атомов или нейтральных молекул. Общее число входящих в ядро атомов или молекул может достигать нескольких миллионов и зависит от степени дисперсности золя и от размеров самих атомов или молекул. Ядро, как правило, имеет кристаллическое строение, является электронейтральным. Ядро коллоидной степени дисперсности является носителем свободной поверхностной энергии, поэтому на его поверхности идет адсорбционный процесс и формируется *адсорбционный слой*. Согласно правилу Панета — Фаянса, на поверхности ядра мицеллы обычно адсорбируются

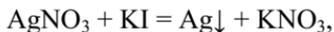
ионы, имеющиеся в составе ядра частиц, и те, которые находятся в избытке, т. е. входящие в состав стабилизатора. Ионы адсорбционного слоя называются *потенциалопределяющими*. Вместе с ядром адсорбционный слой образует огромных размеров многозарядный ион, называемый *гранулой*. Заряд гранулы количественно и качественно зависит от потенциалопределяющих ионов. В целом гранула и есть собственная коллоидная частица, от которой зависят все специфические свойства коллоидного раствора. В практике под выражением «определение знака заряда коллоидной частицы» всегда понимают знак заряда гранулы. Потенциал гранулы называется электрокинетическим или дзета-потенциалом. Кинетическим его называют потому, что он может быть обнаружен и измерен при движении частиц в электрическом поле. Поскольку все частицы формируются в одинаковых условиях, то и заряжаются одинаково. Это не даёт им возможности слипаться при столкновениях и, образуя более крупные агрегаты, выпадать в осадок, следовательно, устойчивость коллоидного раствора непосредственно зависит от количества заряда гранулы. Заряженная таким образом поверхность гранул притягивает из раствора противоионы, т. е. ионы, заряженные противоположно заряду гранулы. Формируется *диффузный слой*, расположенный за плоскостью скольжения. Противоионами могут служить любые ионы тех электролитов, которые участвуют в реакциях образования данного золя или же присутствуют как посторонние примеси. Количество противоионов будет точно таким же, какое необходимо для нейтрализации заряда гранулы. Поэтому коллоидная частица — мицелла — всегда электронеутральна.

Поскольку в образовании диффузного слоя могут участвовать разные противоионы, в силу неидентичности их кристаллической решётки, полной нейтрализации заряда на поверхности не происходит. Только часть ($n-x$) из числа противоионов удерживается непосредственно около поверхности частицы и вместе с потенциалопределяющими ионами образует адсорбционный слой. Остальная же часть (x) противоионов, не удерживаемая поверхностью, остаётся в растворе и равномерно распределяется вокруг гранулы за счет электростатических сил.

Таким образом, на границе раздела твёрдой и жидкой фаз за счёт избирательной адсорбции ионов возникает двойной электрический слой (ДЭС), состоящий из тонкой адсорбционной (неподвижной) части и протяжённой диффузной (подвижной) части. Между фазами возникает разность электрических потенциалов. Максимальная разность потенциалов между всеми ионами называется электроповерхностным или термодинамическим потенциалом. Разность электрических по-

тенциалов на границе подвижного и неподвижного слоёв мицеллы, т. е. на границе скольжения, и есть электрокинетический заряд или ξ (дзета)-потенциал.

Строение мицеллы рассмотрим на примере образования золь йодистого серебра, который получается при взаимодействии очень разбавленных растворов нитрата серебра и иодида калия:

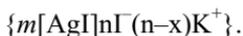


Если иодид калия и нитрат серебра взяты в эквивалентных количествах, частицы AgI растут, достигая значительной величины, превосходящей размеры коллоидных частиц, и быстро выпадают в осадок. Если же реакцию проводят с очень разбавленными растворами при небольшом избытке одного из реагентов, то осадок не выпадает, а образуется коллоидный раствор иодида серебра.

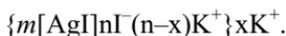
Согласно теории строения мицеллы ядро коллоидных частиц будет состоять из нейтральных молекул: $m(\text{AgI})$.

Если получать коллоидный раствор при избытке иодида калия, то на поверхности ядра мицеллы будут адсорбироваться ионы иода, ибо они находятся в избытке (входят в состав стабилизатора). Ионы иода достраивают кристаллическую решетку ядра, прочно входят в его структуру, образуя адсорбционный слой, и придают ядру отрицательный заряд: $m[\text{AgI}]n\Gamma^-$ (потенциалоопределяющие ионы).

В данном примере противоионами будут катионы K^+ , которые электростатически притягиваются потенциалоопределяющими ионами адсорбционного слоя. Часть противоионов K^+ прочно связывается электрическими и адсорбционными силами и входит в адсорбционный слой, и формируется гранула:



В адсорбционном слое гранулы преобладают потенциалоопределяющие ионы, число которых можно обозначить $n\Gamma^-$, а количество противоионов — $(n-x)$. Оставшаяся часть противоионов образует диффузный слой, и формируется мицелла:



Если получать золь йодистого серебра при избытке нитрата серебра, т. е. при избытке Ag^+ , то коллоидная частица благодаря адсорбции ионов Ag^+ на поверхности ядра получит положительный заряд.

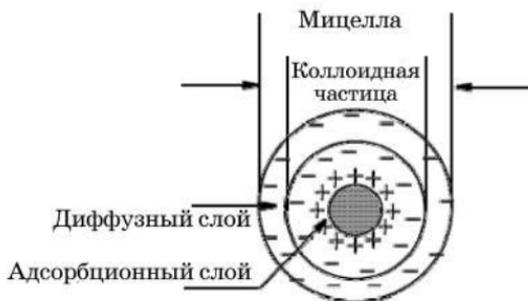


Рис. 22

Схема строения мицеллы

Числа m , n и x в зависимости от условий приготовления зелей могут изменяться в широких пределах, т. е. мицелла не имеет строго определенного состава.

Свойства коллоидно-дисперсных систем

Как уже отмечалось выше, коллоидно-дисперсные системы обладают рядом специфических свойств из группы оптических, электрических, молекулярно-кинетических, а также поверхностных явлений, обусловленных их способностью поглощать или сорбировать другие вещества.

Оптические свойства коллоидных растворов

По оптическим свойствам коллоидные растворы существенно отличаются от других дисперсных систем. Оптические свойства коллоидных растворов основаны на их способности рассеивать и поглощать (абсорбировать) световые лучи, что связано с определённым соотношением размеров коллоидных частиц и длиной световой волны.

Рассеяние света, или опалесценция

По законам оптики, если световая волна встречает на своем пути препятствие, она его огибает и частично отражается. В зависимости от размера этого препятствия доля каждого из этих процессов может быть различной. Так, если размер частиц намного меньше длины волны, свет проходит сквозь такую систему, «незамечая» препятствий. Поэтому истинные растворы свет не рассеивают. Если же размер частиц на много больше длины волны падающего света, наблюдается преимущественно отражение.

В том случае, если размер частиц сопоставим с длиной волны света и меньше длины полуволны падающего света, то световые волны активно огибают такие препятствия и изменяют свое направление, наблюдается дифракционное рассеивание света или опалесценция. В результате рассеивания света каждая частица становится источником новых, хотя и менее интенсивных волн, т. е. происходит как бы самосвечение каждой частицы.

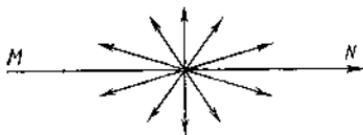


Рис. 23

Схема рассеивания света частицей, меньшей световой полуволны

Опалесценция присуща всем коллоидным растворам в видимом свете, так как размер коллоидных частиц сопоставим с длиной волны видимого света (350–750 нм). Теорию светорассеяния на частицах, размер которых меньше длины волны падающего света, разработал Д. Рэлей, и основное уравнение для рассеяния света носит его имя.

$$I = K \frac{nV^2}{\lambda^4},$$

где I — интенсивность рассеянного света; K — const, включающая показатель преломления среды и фазы; n — число частиц в единицу объема; λ — длина волны падающего света; V — объем каждой частицы.

Из формулы видно, что наиболее интенсивно происходит рассеивание света малых длин волн. В видимой части спектра меньшую длину волны имеют голубые лучи, следовательно, они больше подвержены рассеиванию, чем желто-красные. Этим объясняется оранжево-красноватая окраска многих бесцветных золь и минералов в прямом проходящем свете (красные лучи слабо рассеиваются) и голубоватая — при наблюдении сбоку. С этими явлениями связаны голубой цвет неба и красные цвета восходов и закатов. Дело в том, что атмосфера — это коллоидная система, где гетерофазу составляют частицы пыли, льда, капли воды и др. Солнечный свет рассеивается в атмосфере, и мы наблюдаем опалесценцию. Менее всех в атмосфере рассеивается красный свет (длинноволновый спектр видимого света), поэтому его видно дальше всего. Поэтому не случайно, что все сигналы опасности имеют красный цвет (стоп-сигналы машин и светофоров, огни, обозначающие вышки и мачты и др.).

Явление опалесценции по своим внешним признакам сходно с явлением флуоресценции, природа которого связана с внутримолекулярным процессом. В случае флуоресценции часть падающего светового луча сначала избирательно поглощается, а затем вновь испускается (рассеивается), но уже с иной длиной волны. Явление флуоресценции присуще в одинаковой мере как коллоидным, так и молекулярным растворам.

Оптические свойства впервые наблюдал М. В. Ломоносов. Позднее, в 1857 г., М. Фарадей, а наиболее детально явление опалесценции для жидких и газообразных коллоидных систем было изучено Тиндалем.

Не случайно, что рассеивание света при прохождении светового пучка через оптически неоднородную среду называется эффект Тиндаля. Обычно наблюдается в виде светящегося конуса (конус Тиндаля), видимого на тёмном фоне. Характерен для растворов коллоидных систем (например, золь металлов, разбавленных латексов, табачного дыма), в которых частицы и окружающая их среда различаются по показателю преломления. На эффекте Тиндаля основан ряд оптических методов определения размеров, формы и концентрации коллоидных частиц и макромолекул.

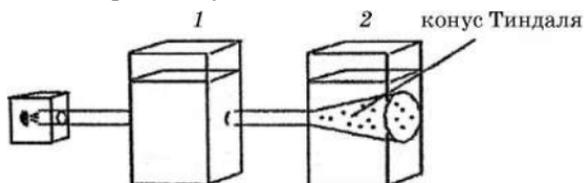


Рис. 24

Конус Тиндаля:

1 — истинный раствор; 2 — коллоидный раствор.

Эффект Тиндаля возникает при рассеивании на взвешенных частицах, размеры которых превышают размеры атомов в десятки раз. При укрупнении частиц взеси до размеров порядка $1/20$ длины световых волн (примерно от 25 нм и выше), рассеивание становится полихромным, т. е. свет начинает рассеиваться равномерно во всём видимом диапазоне цветов от фиолетового до красного. В результате эффект Тиндаля пропадает. Вот почему густой туман или кучевые облака кажутся нам белыми — они состоят из плотной взеси водяной пыли с диаметром частиц от микронов до миллиметров, что значительно выше порога рассеяния по Тиндалю.

Явления, связанные с рассеиванием света, широко используются в коллоидной химии для установления размеров, формы и концентрации дисперсных частиц. Основными методами исследования коллоидных систем являются нефелометрия, турбидиметрия, ультрамикроскопия, электронная микроскопия и др.

Так как размер коллоидных частиц не позволяет наблюдать их при помощи обычного микроскопа, то их наблюдают в ультрамикроскопе. Если в обычном микроскопе объект наблюдают в проходящем свете, поэтому поле зрения освещено ярче изображения объекта, то в ультрамикроскопе применяют боковое освещение. При этом свет не попадает в объектив микроскопа и в глаз наблюдателя, поэтому фон поля зрения микроскопа темный. На общем темном фоне становится заметным слабый свет, рассеиваемый коллоидными частицами. Они представляются наблюдателю в виде отдельных светящихся точек.

Рассмотреть особенности форм и строение коллоидных частиц возможно только с помощью электронного микроскопа, в котором на объект направляется пучок электронов, фокусируемых не стеклянными линзами, а электрическими и магнитными полями. В настоящее время выпускаются электронные микроскопы с увеличением в 250 000 раз и более, что позволяет видеть коллоидные частицы и некоторые макромолекулы полимеров.

Нефелометрия и турбидиметрия основаны на использовании явления рассеивания или поглощения света твёрдыми или коллоидными частицами, находящимися в жидкой фазе во взвешенном состоянии. Интенсивность рассеянного света с увеличением числа рассеивающих частиц возрастает, и на этой закономерности основаны два родственных аналитических метода определения концентрации вещества: нефелометрия и турбидиметрия. Метод, в котором используют линейное измерение, называют турбидиметрией, а метод с измерением под углом 90° (или каким-либо другим) — нефелометрией.

Электрокинетические свойства коллоидных систем

К электрокинетическим явлениям относят эффекты, связанные либо с относительным движением двух фаз под действием постоянного электрического поля, либо с возникновением разности потенциалов при относительном смещении двух фаз, на границе между которыми существует двойной электрический слой. Электрокинетические явления подразделяют на две группы: *прямые* и *обратные*. К *прямым* относят те электрокинетические явления, которые возникают под действием внешнего электрического поля (*электрофорез* и *электроосмос*). *Обратными* называют электрокинетические явления,

в которых при механическом перемещении одной фазы относительно другой возникает электрический потенциал (*потенциал протекания и потенциал седиментации*).

Электрокинетические явления в коллоидно-дисперсных системах и связанное с этими явлениями наличие электрических зарядов у коллоидов открыл Ф. Рейсс (1808). Он обнаружил, что если во влажную глину погрузить две стеклянные трубки, заполнить их водой и поместить в них электроды, то при пропускании постоянного тока происходит движение частичек глины к одному из электродов.

Явление перемещения частиц дисперсной фазы в постоянном электрическом поле было названо *электрофорезом*.

При электрофорезе происходит направленное перемещение частиц дисперсной фазы в электрическом поле постоянного тока к электроду, знак которого противоположен знаку заряда частиц. Подвижность частиц в электрическом поле обусловлена тем, что при наложении внешней разности потенциалов происходит разрыв двойного электрического слоя по границе скольжения и частица получает заряд, соответствующий ее ξ -потенциалу. Противоионы диффузного слоя перемещаются при этом к противоположному электроду. Очевидно, что скорость движения частиц дисперсной фазы пропорциональна величине их ξ -потенциала. Наблюдая электрофоретическое движение частиц, можно определить знак и величину ξ -потенциала коллоидной частицы.

В другом опыте средняя часть U -образной трубки, содержащей воду, была заполнена толченым кварцем, в каждое колено трубки помещен электрод и пропущен постоянный ток. Через некоторое время в колене, где находился отрицательный электрод, наблюдалось поднятие уровня воды, в другом — опускание. После выключения электрического тока уровни воды в коленах трубки уравнивались.

Явление перемещения дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы в постоянном электрическом поле названо *электроосмосом*.

Механизм электроосмоса заключается в следующем. Нерастворимый материал мембраны при контакте с жидкостью (водой) диссоциирует с поверхности, отщепляя в жидкость те или другие ионы. Возникает двойной электрический слой, внутренняя обкладка которого входит в состав твердой фазы, а противоионы диффузно располагаются в жидкости. При включении постоянного электрического тока противоионы диффузного слоя перемещаются к электроду соответствующего знака. Так как ионы в воде всегда гидратированы, то при движении иона с ним увлекается определенный объем дисперси-

онной среды за счет сил молекулярного трения (вязкости) между гидратной оболочкой иона и окружающей жидкостью. Очевидно, что чем больше толщина диффузного слоя и меньше площадь поперечного сечения капилляра или поры мембраны, тем сильнее проявляется электроосмотический перенос жидкости.

Позже Квинке (1859) обнаружил явление, обратное электроосмосу, названное *потенциалом протекания*. Оно состоит в том, что при течении жидкости под давлением через пористую диафрагму возникает разность потенциалов. В качестве материала диафрагм были испытаны глина, песок, дерево, графит.

Явление, обратное электрофорезу и названное *потенциалом седиментации*, было открыто Дорном (1878). При оседании частиц суспензии кварца под действием силы тяжести возникала разность потенциалов между уровнями разной высоты в сосуде.

Все электрокинетические явления основаны на наличии двойного электрического слоя на границе твердой и жидкой фаз.

Из описанных явлений электрофорез и электроосмос имеют наиболее широкое практическое и теоретическое значение. Например, методы электрофореза являются незаменимыми в фракционировании и изучении высокомолекулярных соединений; метод электроосмоса имеет большое практическое применение в процессах обезвоживания и сушки многих пористых материалов или весьма концентрированных коллоидных систем.

Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

Коллоидные системы, в отличие от истинных растворов, вследствие большой удельной поверхности обладают большим избытком поверхностной энергии и поэтому, согласно второму закону термодинамики, относительно малоустойчивы. На основании принципа минимума свободной энергии дисперсные системы стремятся самопроизвольно перейти в устойчивое состояние путем уменьшения запаса свободной поверхностной энергии.

Устойчивость дисперсных систем — это возможность их нахождения в исходном состоянии или способность частиц дисперсной фазы находиться во взвешенном состоянии в дисперсионной среде неопределенно долгое время.

Устойчивость дисперсных систем может быть:

- седиментационная или кинетическая;
- агрегативная.

Кинетическая устойчивость характеризует способность дисперсной системы сохранять равновесное распределение фазы по объ-

ему дисперсионной среды благодаря кинетической энергии частиц или под влиянием броуновского движения частиц. Кроме броуновского движения, факторами кинетической устойчивости являются дисперсность, вязкость дисперсионной среды, разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды и др. Из перечисленных факторов наибольшее влияние на скорость осаждения коллоидных частиц оказывает степень дисперсности вещества. Чем меньше размер частиц, тем выше устойчивость системы. Системы, в которых скорость осаждения взвешенных частиц под влиянием силы тяжести настолько мала, что ею можно пренебречь, принято называть кинетически устойчивыми.

Под *агрегативной устойчивостью* понимают способность частиц дисперсной фазы противодействовать укрупнению, слипанию (коагуляции) и удерживать определенную степень дисперсности.

Потеря агрегативной устойчивости приводит к взаимному слипанию коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов. Факторами агрегативной устойчивости дисперсных систем являются:

- наличие одноименных зарядов у частиц;
- наличие сольватных (гидратных) оболочек, состоящих из дипольных молекул дисперсионной среды.

Заряд препятствует слипанию и укрупнению коллоидных частиц в более крупные агрегаты, т. е. препятствует коагуляции. С другой стороны, агрегативную устойчивость можно объяснить тем, что вокруг коллоидных частиц образуются тесно связанные с ними сольватные (гидратные) оболочки из молекул растворителя. Они не позволяют противоионам диффузного слоя внедряться в адсорбционный слой и нейтрализовать полностью заряд потенциалопределяющих ионов. Обладая упругими свойствами, сольватные оболочки оказывают как бы расклинивающее действие, препятствуя сближению ионов диффузного слоя с гранулой.

Таким образом, агрегативная устойчивость может быть определена и как способность системы к сохранению степени дисперсности и индивидуальности частиц дисперсной фазы. Чем толще диффузный слой, тем более устойчив коллоид, тем менее вероятно слипание частиц.

Коллоиды обладают различной агрегативной устойчивостью. Некоторые золи живут лишь секунды, но есть коллоидные растворы, существующие весьма длительный промежуток времени. Так, например, золи золота, приготовленные Фарадеем сто лет назад, сохранили свою устойчивость до настоящего времени.

Истинные растворы благодаря своей гомогенности обладают чрезвычайно высокой агрегативной и кинетической устойчивостью. Коллоиды же, являясь гетерогенными системами, обладают не только несравненно меньшей кинетической устойчивостью, но и ограниченной агрегативной устойчивостью, что проявляется в их склонности к уменьшению степени дисперсности в процессе коагуляции.

Коагуляция коллоидных растворов

Коллоидные системы обладают различной устойчивостью. Все они стремятся к уменьшению свободной поверхностной энергии за счет сокращения удельной поверхности коллоидных частиц, что происходит при их стремлении к объединению.

Процесс объединения, взаимослипания коллоидных частиц под действием внешних воздействий или даже без видимых причин в более крупные агрегаты называется *коагуляцией*.

Только очень малое число столкновений приводит к объединению частиц, поэтому многие золи устойчивы. Если же понизить величину заряда коллоидных частиц, то такие частицы будут легче и сильнее коагулировать. С наибольшей скоростью коагулируют коллоидные частицы, у которых заряд гранул равен нулю, т. е. частицы, находящиеся в изоэлектрическом состоянии. Отсутствие заряда у гранулы означает, что у частицы нет противоионов в диффузионном слое и, следовательно, их водной оболочки, т. е. нейтрализованы факторы агрегативной устойчивости.

При коагуляции двух частиц золя (так называемых частиц первого порядка) образуется более крупная частица второго порядка, которая может объединяться с ещё одной частицей первого порядка, образуя частицу третьего порядка, которая вновь присоединяет частицу первого порядка и превращается в частицу четвёртого порядка и т. д.

Расчёты показали, что присоединение частиц первых порядков происходит легче, чем объединение частиц более высоких порядков. Сумма всех частиц в золе при коагуляции непрерывно уменьшается, причём если число исходных частиц первого порядка n_1 всё время убывает, то число частиц второго порядка n_2 вначале увеличивается, а затем уменьшается. Чуть отставая по времени от n_2 , растёт количество частиц третьего порядка n_3 , которое, пройдя свой максимум, начинает падать. В это время возрастает количество частиц следующего порядка и т. д.

В результате при коагуляции образуются рыхлые агрегаты различной величины, в которых частицы непрочно связаны между со-

бой. Крупные агрегаты под действием силы тяжести начинают опускаться на дно сосуда. Происходит процесс седиментации.

Седиментация (осаждение) — оседание частиц дисперсной фазы в жидкости или газе под действием гравитационного поля или центробежных сил.

Скорость седиментации зависит от размеров и плотности частиц, от их заряда и вязкости раствора и т. п.

Факторы коагуляции коллоидных систем бывают весьма разнообразными. Они могут быть как физического, так и химического характера. Условно можно выделить три основных вида коагуляции:

- естественная коагуляция или старение коллоидного раствора;
- взаимная коагуляция;
- электролитная коагуляция.

Естественная коагуляция. Устойчивость коллоидных систем объясняется взаимодействием межмолекулярных сил притяжения между частицами и электростатических сил отталкивания, препятствующих коагуляции. Интенсивность притяжения и отталкивания зависит от расстояния между частицами: на относительно больших расстояниях преобладает отталкивание, а на малых — притяжение.

По теории коагуляции Б. Дерягина и Л. Ландау, при броуновском движении коллоидные частицы свободно сближаются на расстояние до 10^{-5} см, однако дальнейшему их сближению препятствует так называемое расклинивающее давление, возникающее в тонких слоях воды, находящихся между поверхностями сталкивающихся частиц (гидратная оболочка). Под влиянием электростатических полей, создаваемых ионами, расположенными на поверхности коллоидных частиц, прилегающие к ним молекулы воды сильнее поляризуются и располагаются более упорядоченно, что усиливает связь между диполями воды и коллоидными частицами. В результате прилегающий к частице слой воды приобретает особые свойства (повышенная вязкость, упругость), что препятствует объединению частиц.

Если частицы обладают достаточной для преодоления давления расклинивания энергией, то на расстоянии, равном диаметру частиц, т. е. примерно 10^{-7} и 10^{-8} см, начинают преобладать силы межмолекулярного притяжения и происходит коагуляция коллоидных частиц.

Самопроизвольная коагуляция многих золь часто протекает медленно. Её можно ускорить, повышая скорость движения частиц. Это поможет им преодолеть расклинивающее давление. Ускорение движения частиц можно вызвать, например, повышением температуры раствора. Повышение концентрации золя также приводит к уско-

рению его коагуляции, поскольку с увеличением концентрации растёт число эффективных столкновений между мицеллами.

Взаимная коагуляция. Взаимная коагуляция происходит при смешивании зольей с противоположно заряженными частичками. Установлено, что золи проявляют максимальное влияние друг на друга, если суммарный заряд их частичек равняется нулю. Электростатическое притягивание — не единственная причина взаимной коагуляции. Наблюдается взаимная коагуляция одноименно заряженных зольей, которую объясняют химическим и адсорбционным взаимодействием.

Взаимная коагуляция коллоидных растворов имеет большое практическое значение. Например, на многих водоочистительных сооружениях к воде, содержащей отрицательно заряженные органические смеси, добавляют положительно заряженные золи гидроксида алюминия или железа. После взаимной коагуляции образовавшиеся хлопья легко фильтруются.

Электролитная коагуляция. Процесс коагуляции очень чувствителен к добавлению электролитов. Электролитная коагуляция имеет наиболее важное теоретическое и практическое значение. Даже небольшие количества электролитов могут резко ускорить скорость коагуляции. Следовательно, с одной стороны, электролиты необходимы для стабилизации зольей, а с другой — их избыточное добавление ведёт к коагуляции зольей. Влияние различных электролитов на этот процесс неодинаково.

Чтобы вызвать коагуляцию зольей добавлением электролитов, необходимо брать электролит в определенном количестве. При малых концентрациях электролитов наступает только начальная стадия коагуляции, когда слипание частиц происходит незначительно. Начальная стадия коагуляции протекает незаметно для невооруженного глаза и называется *скрытой коагуляцией*. Увеличение концентрации электролита ведет к дальнейшему развитию коагуляции, повышению ее скорости и сопровождается появлением более крупных частиц. При этом золь мутнеет. Эта стадия процесса называется *явной коагуляцией*.

О коагуляции зольей под действием электролитов было известно очень давно. Причем были установленные закономерности коагуляции электролитами, известные под названием правила коагуляции.

1. Коагуляцию вызовут любые электролиты, но с заметной скоростью она начинается при достижении определенной концентрации. Минимальная концентрация электролита, при превышении которой наблюдается коагуляция, называется «порогом коагуляции». У зольей порог коагуляции обычно невелик и выражается в долях миллимолей

электролита на литр золя. Величину, обратную порогу коагуляции, называют коагулирующей способностью. Коагулирующая способность V_k — это объем золя, скоагулированного 1 молем электролита. Начало коагуляции можно определить по разным признакам: по изменению окраски золя, возникновению мути, по началу выделения осадка и т. д.

2. Коагулирующее действие имеет лишь тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы. Коагулирующая способность иона тем больше, чем больше его заряд. Эта зависимость называется правилом Шульце — Гарди. При этом коагулирующее действие ионов резко возрастает с увеличением числа их зарядов в прогрессии, которую грубо принимают за соотношение шестых степеней числа зарядов ионов: $1:2^6:3^6$ и т. д. Коагулирующая способность двухзарядных ионов в десятки раз, а трёхзарядных ионов — в сотни раз выше, чем у однозарядных ионов.

С наибольшей скоростью коагулируют электронеутральные частицы. Такое состояние частицы, заряженной до начала коагуляции, например положительно, станет возможным в том случае, если все противоионы диффузного слоя, заряженные отрицательно, будут перемещены в адсорбционный слой.

Чем выше окажется концентрация добавленного электролита, тем сильнее будет сжат диффузионный слой, тем меньше станет ζ -потенциал и быстрее пойдёт коагуляция.

При достаточной концентрации электролита практически все её противоионы окажутся в адсорбционном слое, заряд частицы снизится до нуля. Отсутствие диффузного слоя обусловит значительное понижение давления расклинивания, и коагуляция пойдёт с максимальной скоростью.

3. У неорганических ионов с одинаковым зарядом коагулирующее действие возрастает с уменьшением гидратации. Вызвано это тем, что гидратная оболочка препятствует адсорбции ионов на поверхности частиц дисперсной фазы. Ряды, в которых ионы одинакового заряда располагаются по уменьшению степени гидратации, называются лиотропными. Степень гидратации уменьшается, а коагулирующее действие увеличивается с возрастанием радиуса иона.

Положительные ионы:



Отрицательные ионы:



4. У органических ионов коагулирующее действие возрастает с повышением адсорбционной способности.

5. Началу коагуляции отвечает снижение дзета-потенциала до критической величины (~ 30 мВ).

6. В осадке, образованном при коагуляции, всегда присутствуют ионы, которые ее вызвали.

Таким образом, в механизме коагулирующего действия электролитов можно выделить три фактора.

1. Сжатие диффузионного слоя.

Чем больше заряд коагулирующих ионов, тем сильнее они сжимают диффузный слой противоионов.

2. Адсорбция ионов на коллоидной частице.

На коллоидной частице протекает избирательная адсорбция тех ионов добавленного электролита, которые имеют заряд, противоположный грануле. Чем выше заряд ионов, тем интенсивнее они адсорбируются. Происходящее в адсорбированном слое накопление ионов, заряженных противоположно частице, сопровождается соответственным уменьшением ζ -потенциала и, следовательно, диффузного слоя. А это, в свою очередь, повышает скорость коагуляции.

3. Процесс ионообменной адсорбции.

Помимо сжатия диффузного слоя и адсорбции ионов при коагуляции зелей электролитами происходит процесс ионообменной адсорбции, при котором противоионы адсорбционного слоя обмениваются на одноимённо заряженные ионы добавленного электролита. Если заряд последнего выше, чем у противоионов, то такая замена приводит к значительному понижению ζ -потенциала.

Коагуляция смесями электролитов

Возможны три случая совместного действия смеси из двух или более электролитов на коллоидный раствор.

1. Аддитивность — суммирование коагулирующего действия электролитов.

2. Антагонизм — один электролит ослабляет действие другого.

3. Синергизм — один электролит усиливает действие другого.

Если рассматривать каждый электролит в отдельности от остальных, то существует такая его концентрация, которая будет вызывать быструю коагуляцию золя. Примем это количество электролита, вызывающее быструю коагуляцию, за 100% и рассмотрим теперь совместную работу двух различных электролитов.

Аддитивность. В случае аддитивности попытка добиться коагуляции золя одним из электролитов при концентрации меньше чем 100% потребует добавления соответствующего количества второго.

Например, если одного взято 70% от концентрации коагуляции, то второго потребуется добавить 30% (в сумме 100%).

Антагонизм. При антагонизме в действии электролитов оказывается, что на 70% концентрации одного из них нужно уже не 30% концентрации коагуляции другого, а больше, например 55%. Таким образом, сумма их концентраций станет больше 100%.

Синергизм. При синергизме, для того чтобы получить быструю коагуляцию золя на 70% от концентрации коагуляции одного электролита, достаточно добавить, например, 15% от концентрации коагуляции второго электролита. Сумма концентраций в результате будет меньше 100%.

При коагуляции зольных смесями электролитов обычно наблюдается синергизм или антагонизм. Аддитивность же представляет собой редкое явление.

Явление синергизма может быть обусловлено образованием из добавленных электролитов многозарядных комплексных ионов, обладающих сильным коагулирующим действием.

Антагонизм объясняется, в частности, образованием из этих электролитов или комплексных соединений пептизаторов, или слабодиссоциированных частиц, не влияющих на коллоидный раствор.

РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Природные высокомолекулярные соединения (ВМС) известны очень давно. Такие природные материалы, как различные волокна, кожа и каучук, использовались еще в древние времена. Однако химия ВМС как самостоятельная наука начала развиваться лишь в 1920-х гг.

Определение строения ВМС и описание их свойств долгое время затруднялись невозможностью выделения их в чистом виде методами классической органической химии и нахождения их точных физических констант. Изучение строения и свойств ВМС стало возможным только с развитием физической химии и появлением таких методов исследования, как рентгенография, электронография и др. Были созданы также специальные методы определения молекулярной массы, формы и строения гигантских молекул, неизвестных в классической химии.

Первые попытки описания свойства ВМС на основе представлений классической химии привели к коллоидной теории строения ВМС. Наибольшее значение для последующего развития химии ВМС имели *мицеллярная теория К. Мейера* и особенно *макромолекулярная теория Г. Штаудингера*.

Согласно мицеллярной теории ВМС построены из мицелл, которые представляют собой пучки жестких макромолекул. Штаудингер, наблюдая очень высокую вязкость даже низкоконцентрированных растворов ВМС, высказал предположение о существовании очень длинных, неассоциированных между собой молекул, размеры которых обуславливают все особенности ВМС.

На основе результатов дальнейших исследований структуры и свойств ВМС сформировались современные представления о строении ВМС.

Высокомолекулярные соединения — это вещества, молекулы которых характеризуются относительно высокой молекулярной массой (от нескольких тысяч до миллионов) и характерной особенностью которых является то, что они состоят большого числа многократно повторяющихся одинаковых звеньев, размеры которых соизмеримы с размерами частиц ультрамикроретерогенных систем. Поэтому высокомолекулярными являются все полимерные соединения. Молекулы ВМС принято называть макромолекулами. Свойства ВМС зависят от величин и форм макромолекул.

Классификация высокомолекулярных соединений

Классификация высокомолекулярных соединений может проводиться по различным принципам и признакам, знание которых позволяет получать ценные сведения о структуре и основных свойствах таких соединений и композиций, полученных на их основе.

I. *По происхождению* высокомолекулярные соединения делят на:

1) природные или биополимеры. Характерными представителями таких соединений являются природные белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды и др.;

2) искусственные, получаемые путем химической обработки натуральных высокомолекулярных соединений. К числу таких материалов относятся: нитроцеллюлоза, вискоза и др.;

3) синтетические, представляющие собой продукты процессов полимеризации или поликонденсации низкомолекулярных соединений. К этому наиболее важному классу высокомолекулярных соединений относятся полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды, полистиролы, фенолоформальдегидные смолы, полиуретаны и многие другие соединения.

II. *По структуре макромолекул* высокомолекулярные соединения могут подразделяться на:

1) линейные, характеризующиеся молекулами вытянутой или зигзагообразной формы без боковых ответвлений или с ответвлениями малой длины. Представителями этого класса являются: полиэтилен, целлюлоза, амилоза, белки и др. Линейность молекул определяет типичные свойства полимеров: эластичность, способность образовывать прочные пленки и нити, набухать, давать вязкие растворы;

2) разветвленные высокомолекулярные соединения, у которых длина основной цепи соизмерима с длиной боковых ответвлений. К таким соединениям относится ряд полиакрилатов, различные сополимеры, амилопектин, гликоген и др.;

3) пространственные (сетчатые, трехмерносшитые) высокомолекулярные соединения, представляющие собой связанные химическими связями во всех трех направлениях пространства отрезки макромолекул. Представителями этого класса соединений являются фенолформальдегидные, эпоксидные, карбамидные смолы, молекулы белков с третичной и четвертичной структурой и др. Макромолекулы пространственных (сетчатых) полимеров образуют трехмерную пространственную сетку. Такие полимеры не способны растворяться, не текучи, ограниченно набухают. Разветвленные полимеры состоят из макромолекул с боковыми ответвлениями, причем боковые ветви мо-

гут иметь длину того же порядка, что и основная цепь. Этим полимерам присущи промежуточные свойства между линейными и пространственными полимерами (например, крахмал).

III. По химической природе подразделяются на:

1) органические, типичными представителями которых являются белки, полиолефины, поливинилхлорид, фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы и т. д.;

2) неорганические, к которым можно отнести соединения на основе серы, кремния, фосфора и других неметаллов;

3) элементоорганические, к числу которых относятся высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых содержат наряду с углеводородными группами неорганические фрагменты, в первую очередь атомы поливалентных металлов (цинка, магния, меди), а также кремния, фосфора и др. К таким соединениям относятся: кремнийорганические (полиорганосилоксаны), бор- и фосфорсодержащие полимеры.

Классифицировать высокомолекулярные соединения можно и по ряду других признаков, например по типу реакций получения, по отношению к действию повышенных температур, в зависимости от состава основной (главной) цепи и др.

Характерная особенность большинства ВМС или полимеров — способность находиться в природе только в жидком или твердом состоянии.

У макромолекул ярко выражена способность к сольватации молекулами растворителя, в отличие от типичных лиофобных систем. Растворы ВМС, являясь лиофильными дисперсными системами, сочетают свойства как истинных растворов, так и лиофобных золей.

Взаимодействие ВМС с растворителем

Взаимодействие полимера с растворителем начинается с набухания.

Набухание — осмотический процесс, при котором происходит диффузия молекул растворителя в ВМС, т. е. происходит поглощение растворителя веществом, объем и масса которого при этом увеличиваются.

Набухание характеризуется степенью набухания α , которая приравнивается массе жидкости, поглощенной единицей массы вещества на данной стадии набухания при данной температуре.

Набухание может быть межструктурное и внутрискруктурное. При межструктурном набухании молекулы растворителя диффундируют внутрь аморфного полимера и занимают свободное пространство между элементами надмолекулярных структур. При внутрискруктур-

ном набухании молекулы растворителя проникают внутрь надмолекулярных образований, раздвигая сначала отдельные участки макромолекул, а затем и целиком длинные полимерные цепи. Это набухание сопровождается значительным увеличением объема, и если связи между макромолекулами становятся меньше осмотических сил, то макромолекулы будут диффундировать в растворитель и набухание перейдет в растворение.

Различают также неограниченное и ограниченное набухание. Неограниченное набухание характерно для линейных аморфных полимеров, сольватированные молекулы которых легко переходят в раствор. Этот процесс аналогичен взаиморастворению двух неограниченно смешивающихся жидкостей. Так набухают белок в воде, каучуки в бензоле, целлюлоза в медно-аммиачном растворе. При ограниченном набухании процесс не переходит в полное растворение. Так набухает желатин в воде при комнатной температуре.

С увеличением температуры растворимость полимера растет и при некоторой температуре этот вид набухания переходит в неограниченное.

Ограниченное набухание присуще трехмерным полимерам. Если цепи полимеров «сшитые», т. е. имеют мостиковые связи, то даже повышение температуры не приводит к неограниченному набуханию. При неограниченном набухании степень набухания достигает максимального значения, а затем уменьшается за счет растворения. В этом случае набухание является первой стадией растворения. При ограниченном набухании степень набухания достигает максимального при данной температуре и концентрации значения и далее не меняется. Ограниченное набухание приводит к образованию студня.

Процесс набухания избирателен в зависимости от природы ВМС и растворителя. Вид набухания и его скорость определяются температурой растворителя. Для одного и того же ВМС и растворителя можно наблюдать одновременно ограниченное и неограниченное набухание (растворение). Часть крахмала 10–20% (масс.) после обработки теплой водой растворяется (неограниченное набухание), а большая часть его нерастворима и способна к ограниченному набуханию. Набухание сопровождает жизнедеятельность всех растительных и животных организмов. Явление набухания используют для определения величины параметра растворимости полимера, его плотности шивки и степени ориентации.

Набухание является специфическим для полимеров проявлением замедленной кинетики смешения двух жидких фаз — растворителя и исходного полимера, который потерял связность и твердость.

Переход от набухания к полному смешению с растворителем называется *растворением полимера*.

Самопроизвольное изотермическое смешение двух жидкостей будет происходить либо с уменьшением энергии Гиббса (при $p = \text{const}$), либо с уменьшением свободной энергии Гельмгольца (при $V = \text{const}$). Это реализуется в нескольких случаях:

- растворение сопровождается выделением теплоты (экзотермическое) и возрастанием энтропии. При этом энергия взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем между однородными, что происходит при растворении жесткоцепных полимеров (эфиров целлюлозы; полиметакрилата);

- растворение экзотермическое, однако сопровождается уменьшением энтропии вследствие иммобилизации растворителя (т. е. уменьшения его подвижности) в образующихся сольватных оболочках вокруг звеньев макромолекул. Это наблюдается при растворении полярных полимеров в полярных растворителях, что особенно важно в процессе растворения биологических полимеров и в объяснении термодинамики биологических систем;

- растворение эндотермическое, сопровождается возрастанием энтропии, что соответствует растворению гибкоцепных малополярных полимеров в неполярных жидкостях (полибутадиен, полиизопрен в бензоле).

Таким образом, способность полимера растворяться определяется соотношением между изменениями теплового эффекта (ΔU и ΔH) и энтропии. Очень важным при растворении полимеров является возможность влияния взаимодействия между молекулами полимера и растворителя на гибкость цепных молекул. Наличие гибкости молекул полимеров может вызвать, с одной стороны, их растворимость при явно невыгодных энергетически условиях взаимодействия, а с другой стороны, нерастворимость при явно выгодных взаимодействиях. Поэтому знак теплового эффекта и наличие растворимости низкомолекулярных гомологов не являются решающими для растворимости полимеров. Так как растворение сопровождается уменьшением свободной энергии, растворы ВМС являются термодинамически устойчивыми и не требуют присутствия стабилизаторов. Более того, растворы ВМС сами часто используют как стабилизаторы. Растворимость полимеров зависит от следующих факторов:

- природы полимера и растворителя;
- гибкости цепи полимера и наличия поперечных химических связей;

- молекулярной массы и химического состава полимера;
- кристаллической структуры полимера;
- температуры растворения.

Свойства растворов ВМС

Для растворов ВМС характерны три группы свойств. Первые две присущи истинным и коллоидным растворам, а третья группа свойств характерна только для растворов ВМС. Отличительные свойства ВМС по сравнению с истинными и коллоидными растворами:

- обладают большой вязкостью, так как при взаимодействии макромолекул образуются ассоциаты (надмолекулярные структуры) разных размеров и формы;
- термодинамически устойчивы;
- способны к набуханию;
- осмотическое давление вследствие взаимодействия между молекулами отклоняется от линейной зависимости с ростом концентрации;
- соблюдается правило фаз Гиббса;
- малые величины скоростей диффузии;
- коллоидная защита.

Специфические свойства полимеров обусловлены главным образом двумя особенностями:

1) существованием двух типов связей — химических и межмолекулярных, удерживающих макромолекулярные цепи друг около друга;

2) гибкостью цепей, связанной с внутренним вращением звеньев.

Вязкость. Вязкость растворов, характеризующая сопротивление среды движению, возрастает с увеличением молярной массы полимера и значительно выше, чем у растворов низкомолекулярных соединений тех же концентраций. Цепь макромолекулы располагается сразу в нескольких слоях жидкости и препятствует их перемещению относительно друг друга.

Вязкость водного раствора белка минимальна, как и его набухание, происходит при $pH = pI$, что связано с наиболее компактным строением макромолекул. С течением времени в растворах биополимеров происходит значительное их структурирование, что приводит к увеличению вязкости.

Температура по-разному влияет на вязкость растворов ВМС. Если раствор образован сильно разветвленными молекулами, увеличе-

ние температуры, уменьшая возможность структурирования, уменьшает и вязкость. Если полимер состоит из длинных неразветвленных цепей, повышение температуры способствует увеличению интенсивности движения отдельных фрагментов макромолекулы, препятствуя ее ориентации в потоке и увеличивая вязкость.

Осмотическое давление. Осмотическое давление растворов ВМС существенно отличается от рассчитываемого согласно уравнению Вант-Гоффа: $n = cRT$.

Это объясняется относительной независимостью теплового движения отдельных участков полимерной молекулы. Иначе говоря, каждая макромолекула ведет себя как совокупность нескольких молекул меньшего размера, что и проявляется в увеличении осмотического давления.

Для расчета осмотического давления предложено уравнение Галлера:

$$n = ((RT)/M)c + B,$$

где c — концентрация раствора ВМС, г/л; M — его молярная масса, г/моль; B — коэффициент (коэффициент Галлера), учитывающий гибкость и форму молекулы ВМС в растворе.

При небольших концентрациях полимера значение этого слагаемого невелико и уравнение Галлера совпадает с уравнением Вант-Гоффа.

Мембранное равновесие Доннана. В системе растворов, разделенных мембраной, которая непроницаема хотя бы для одного вида ионов, устанавливается равновесие, которое называется *мембранным равновесием Доннана*. Например, ионы белков в клетке, в отличие от низкомолекулярных ионов обычных электролитов, не могут диффундировать сквозь мембрану, тогда как подвижные ионы диффундируют из одного раствора в другой. Движение ионов будет происходить до тех пор, пока произведение концентраций ионов по обе стороны мембраны не выровняется.

Перераспределение подвижных ионов вследствие эффекта Доннана приводит к тому, что осмотическое давление внутри клетки повышается, а снаружи клетки уменьшается. Разница концентраций ионов внутри и снаружи клетки приводит к возникновению разности потенциалов между внутренней и наружной сторонами мембраны, которая называется *мембранным потенциалом*, играющим огромную роль в жизнедеятельности клетки.

Растворы ВМС обладают абсолютной агрегативной устойчивостью, что объясняется прежде всего автономностью факторов устой-

чивости. При исчезновении этих факторов ВМС становятся наименее устойчивыми: их растворимость, набухание, вязкость становятся минимальными, а осаждаемость, напротив, максимальной.

Как известно, реакции осаждения имеют большое значение при качественных и количественных методах исследований, а также при практическом использовании ВМС. С биологической точки зрения наиболее важными из этой группы являются белки.

Белки являются основными носителями отличительных свойств живой природы, наиболее важной составной частью клеток всех животных тканей. Они выполняют в организме многочисленные жизненно важные функции. Обладая разнообразными по химическим свойствам радикалами аминокислотных остатков, белковые молекулы в целом и отдельные их части способны вступать в разнообразные химические и физические взаимодействия как с друг с другом, так и с нуклеиновыми кислотами, полисахаридами, липидами и т. п., образуя надмолекулярные комплексы, составляющие основу субклеточных структур.

Факторами устойчивости являются, во-первых, наличие одноименных зарядов на белковых частицах, которые препятствуют сближению и объединению макромолекул в более крупные агрегаты, способные выпадать в осадок; во-вторых, мощные сольватные оболочки, которыми окружена каждая макромолекула белка.

Знак заряда белковой частицы зависит от соотношения количеств аминных и карбоксильных групп, в соответствии с этим различают белки кислые, нейтральные и щелочные (основные). Кислотно-основные свойства белка, следовательно, и заряд его молекулы зависят от рН среды.

Кислыми называются белки, которые в более или менее нейтральной среде проявляют кислые свойства. Щелочными соответственно белки, проявляющие при таких же условиях щелочные свойства.

При определенном для каждого белка значении рН среды его молекулы оказываются электронеутральными. Такое состояние белковой молекулы (суммарный заряд равен нулю или близок к нулю) называется изоэлектрическим состоянием (ИЭС). Значение рН среды, при котором белок находится в изоэлектрическом состоянии, называют изоэлектрической точкой и обозначают *pI*. Изоэлектрическая точка белка зависит от числа и природы заряженных групп в молекуле. Белковая молекула заряжена положительно, если рН среды ниже *pI*, и отрицательно, если рН среды выше *pI*.

Для большинства природных белков изоэлектрическая точка находится в слабокислой зоне и в меньшем количестве — в слабощелочной. Например, изоэлектрическая точка для яичного альбумина — 4,6; казеина молока — 4,6; гемоглобина лошади — 6,6, сывороточного глобулина лошади — 4,7, гамма-глобулина человека — 7,3, гистонов — 8,2 и др. Однако нужно помнить, что изоэлектрическая точка кислых белков всегда лежит в кислой среде, изоэлектрическая точка щелочных белков — в щелочной среде.

Эффективность осаждения, как обратимого (высаливания белка), так и необратимого, напрямую связана с кислотно-основными свойствами белка. Необратимое осаждение всегда сопровождается денатурацией белка.

Денатурация — потеря белком всех его природных свойств из-за разрушений уровней структурной организации молекулы. Нарушаются всевозможные структуры кроме первичной.

Высаливание ВМС (обратимое осаждение) — процесс выделения ВМС из раствора под влиянием электролитов.

В основе механизма высаливания ВМС лежит процесс дегидратации. Ионы введенного электролита и молекулы спирта как бы «отнимают» большую часть растворителя от макромолекулы полимера. Концентрацию электролита, при которой наступает быстрое осаждение полимера, называют *порогом высаливания ВМС*. Высаливающее действие ионов изменяется в соответствии с их гидратируемостью. Высаливание ВМС имеет большое практическое значение. Его применяют для фракционирования белков, полисахаридов и других веществ.

Коацервация. В растворах с высокой концентрацией ВМС, особенно биополимеров, наблюдается самопроизвольное расслоение на две несмешивающиеся фазы: одна из них — концентрированный раствор полимера, другая — его разбавленный раствор, или одна представляет собой раствор ВМС в растворителе, а другая — раствор растворителя в ВМС. Это явление называется *коацервацией*. Процессу коацервации способствует низкая температура, изменение pH среды, введение низкомолекулярных электролитов и другие факторы, вызывающие дополнительную агрегацию мицелл или макромолекул. Наиболее изучена коацервация белков и полисахаров в водных растворах. Коацервацию используют, например, при микрокапсулировании лекарственных.

Взаимодействие частиц дисперсной фазы в свободнодисперсной системе может в определенных условиях приводить к застудневанию и гелеобразованию.

Студень — гомогенная система, состоящая из ВМС и растворителя, у которой между макромолекулами полимера возникают молекулярные силы сцепления, приводящие к образованию пространственного сетчатого каркаса, ячейки которого заполнены жидким раствором. Студень можно рассматривать как ограниченно набухший полимер или концентрированный раствор полимера.

Застудневание — образование студня, можно рассматривать как начальную стадию коагуляции или как начало процесса разделения раствора ВМС на две фазы. Студни преимущественно образуются высокополимерами с гибкими макромолекулами. Благодаря гибкости пространственной сетки студень при высушивании легко деформируется, сжимается, так что можно высушиванием получить совершенно сухой полимер, который сохраняет эластичность. Он снова способен набухать в подходящем растворителе. Процесс обратим и может быть повторен неоднократно. Студни и студнеобразование имеют большое практическое значение и играют важную роль в биологии, медицине, различных производствах. Живые организмы состоят из студней различной степени насыщенности. Даже костная ткань имеет некоторую упругость и эластичность благодаря входящему в нее студню — оссеину. Кости становятся к старости более хрупкими из-за того, что в них увеличивается содержание твердых минеральных веществ.

Гель — *связнодисперсная система, содержащая сплошную пространственную сетку из частиц дисперсной фазы, в ячейках которой заключен растворитель.*

Гель можно рассматривать как коллоидный раствор ВМС, который под воздействием внешних факторов потерял свою текучесть. Но гель может образоваться и в процессе ограниченного набухания. Для каждого полимера существует *точка гелеобразования*, которая соответствует пороговому значению концентрации раствора, при превышении которой раствор переходит в гель. Для водного раствора агар-агара при комнатной температуре точка гелеобразования соответствует концентрации 1,2%, а для желатина — 0,5%.

Понижение температуры уменьшает подвижность макромолекул и способствует гелеобразованию. Наиболее легко гелеобразование протекает при рН, соответствующем изоэлектрической точке, когда макромолекула белка по всей длине содержит противоположно заряженные функциональные группы, склонные к образованию межмолекулярных связей. Способствует гелеобразованию также прибавление к раствору электролитов, чьи ионы, связывая воду, частично дегидратируют полимер. Гелями в организме являются мозг, кожа, хрящи, глазное яблоко.

Для большинства гелей характерна эластичность. При резком механическом воздействии на гель происходит его разжижение, но этот процесс обратим, и в состоянии покоя образовавшийся раствор снова превращается в гель.

Многие гели и студни под влиянием механических воздействий при перемешивании, встряхивании способны разжижаться, переходить в золи или растворы полимеров, а затем при хранении в покое опять застудневать. Подобное превращение может происходить несколько раз, оно протекает изотермически и называется тиксотропией. Тиксотропия наблюдается при сотрясении мозга и последующем восстановлении его структур.

Тиксотропия — одно из доказательств того, что структурообразование в студнях и гелях происходит в основном за счет сил Ван-дер-Ваальса, которые сравнительно легко разрушаются. Полная изотермическая обратимость перехода гель — золь (студень — раствор) — это то, что отличает тиксотропию от процессов застудневания и плавления, которые идут неизотермично, т. е. только при изменении температуры.

При длительном хранении геля, студня происходит необратимый процесс его старения, который выражается в дальнейшем упорядочении структуры, сжатии системы и выделении из него растворителя. Этот процесс называется *синерезисом*. Старению геля (студня) может способствовать низкая температура, высокая концентрация полимера, кислотность, соответствующая изоэлектрической точке, и длительный покой в системе (отделение сыворотки при свертывании крови). В живых тканях синерезис проявляется в уплотнения мяса старых животных и утончении их костей.

Устойчивость коллоидных растворов можно повысить добавлением к ним некоторых высокомолекулярных соединений (ВМС). Это явление получило название *коллоидной защиты*. Защитное действие ВМС объясняется тем, что они адсорбируются на поверхности коллоидных частиц. При этом гидрофобные участки их структур (углеводородные радикалы) обращены к частицам дисперсной фазы, а гидрофильные фрагменты (полярные группы) обращены наружу, к воде. Вокруг мицеллы образуется дополнительная оболочка из макромолекул ВМС и их собственных гидратных оболочек, которая препятствует сближению коллоидных частиц.

Коллоидная защита возможна при достаточно высокой концентрации ВМС, обеспечивающей образование мономолекулярной защитной оболочки вокруг мицеллы. Небольшая добавка ВМС приводит к обратному эффекту: макромолекулы взаимодействуют одно-

временно с несколькими коллоидными частицами, связывая их с образованием рыхлых хлопьев. *Агрегирование частиц дисперсной фазы в лиофобных коллоидных растворах под действием небольших количеств ВМС называется флоккуляцией.*

Количественной мерой защитного действия растворов ВМС является *золотое (рубиновое и железное) число.*

Золотое число — минимальное число миллиграммов защищающего полимера, которое является достаточным, чтобы воспрепятствовать изменению красного цвета в фиолетовый у 10 мл гидрозоль золота от коагулирующего действия 1 мл 10%-ного раствора хлорида натрия.

Защитное действие наиболее сильно выражено у белков и в меньшей степени — у высокомолекулярных углеводов (крахмал, декстрин и др.). Золотое число желатина равно 0,008 мг, казеината натрия — 0,01, гемоглобина — 0,25, яичного альбумина — 2,50, крахмала — 25,0 мг.

Явление коллоидной защиты играет очень важную роль в ряде физиологических процессов, совершающихся в организмах человека и животных. Белки крови являются защитой для жира, холестерина и ряда других гидрофобных веществ. Понижение защитной роли белков и других стабилизирующих веществ в крови может привести к образованию камней в почках, печени, протоках, пищеварительных железах. Способность крови удерживать в растворенном состоянии кислород и углекислый газ также обусловлена защитным действием белков.

В фармации защитные свойства ВМС используются для повышения устойчивости лекарственных препаратов, находящихся в коллоидном состоянии.

СЛОВАРЬ БАЗОВЫХ ТЕРМИНОВ

Адгезия — сцепление приведенных в контакт разнородных тел (разновидность контактного взаимодействия).

Адсорбент — конденсированная фаза, на поверхности которой происходит адсорбция.

Адсорбтив — вещество, адсорбируемое на адсорбенте.

Аэрозоль — коллоидно-дисперсная система с газовой дисперсионной средой и твердой или жидкой подвижной дисперсной фазой.

Броуновское движение — беспорядочное движение частиц дисперсной фазы, которое вызывается соударениями этих частиц с находящимися в непрерывном тепловом движении молекулами дисперсионной среды.

Вандерваальсовы силы — силы, обусловленные электростатическим притяжением отрицательно заряженных электронов одного атома положительно заряженным ядром другого атома.

Внутренняя энергия — калорический параметр, характеризующий совокупность энергии теплового движения микрочастиц системы.

Высаливание — выделение в осадок растворенного компонента высокомолекулярного соединения под действием больших концентраций электролитов или неэлектролитов вследствие разрушения защитных сольватных оболочек молекул ВМС.

Высокомолекулярные соединения (ВМС) — природные и синтетические вещества, образованные из цепных макромолекул, масса которых составляет десятки и сотни тысяч единиц, а размеры соответствуют размерам частиц золей (полимеры).

Вязкость — свойство жидкостей и газов оказывать сопротивление перемещению отдельных частей относительно друг друга под нагрузкой. Количественно вязкость представляют как силу трения, возникающую между двумя ламинарно движущимися слоями жидкости или газа.

Гели — структурированные дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, образованные в результате коагуляции золей.

Гетерогенная система — система, состоящая из различных по своим свойствам частей, разделенных поверхностью раздела.

Гидрофильность — сродство молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) к воде за счет полярных групп.

Давление — физическая величина, характеризующая напряженное состояние сплошных сред, численно — это интенсивность

нормальных сил, с которыми одно тело действует на поверхность другого.

Движение — в философии: форма существования материи; в физике: изменение положения тела или его частей относительно других тел. Движение в пространстве связано с длиной пройденного пути и временем, затраченным на этот путь.

Денатурация — частичное или полное разрушение пространственной структуры молекулы полимера при сохранении первичной структуры.

Десорбция — процесс, обратный адсорбции (часто выполняют путем вытеснения адсорбента другим веществом, уменьшением давления или повышением температуры).

Диализ — диффузия низкомолекулярных веществ (ионов, реже, небольших молекул растворенного вещества) через полупроницаемую мембрану.

Диспергирование — тонкое измельчение твердых тел или распыление жидкостей, приводящее к образованию дисперсных систем.

Диффузия — самопроизвольное выравнивание концентрации вещества (ионов, молекул, частиц дисперсной фазы) в исходно неоднородной системе под действием градиента химического потенциала и теплового движения молекул.

Золи — коллоидно-дисперсные системы, у которых дисперсионная среда представлена жидкостям.

Коагулянты — электролиты или другие агенты, оказывающие коагулирующее действие на коллоидно-дисперсные системы.

Коагуляция — укрупнение частиц за счет их объединения при взаимных соударениях или уменьшение степени дисперсности коллоидно-дисперсных систем.

Коацерваты — растворы ВМС, в которых происходит коацервация.

Коацервация — разделение системы на две фазы, из которых одна является раствором ВМС в растворителе, а другая — раствором растворителя в ВМС.

Ламинарное движение — движение, при котором не нарушается непрерывность слоев жидкости.

Масса — в философии: количественная мера материи тела; в физике: мера инертности тела по отношению к действующей на него силе, мера гравитационных свойств тела, а также мера энергосодержания. В СИ за единицу массы принят килограмм (кг).

Материя — объективная реальность, существующая независимо от человеческого сознания и отображаемая им. Неотъемлемым

свойством материи, всеобщей формой ее существования, является движение в пространстве и во времени.

Мицеллы — нейтральные частицы дисперсной фазы коллоидных размеров, представляющие собой комплексы нейтральных молекул или атомов и ионов с характерным для них строением.

Мицеллярная масса — произведение массы мицеллы на число Авогадро.

Набухание — самопроизвольное поглощение жидкости или ее паров твердым телом, структура которого образована молекулами ВМС.

Опалесценция — рассеяние света (в простейшем случае за счет дифракции).

Осмоз — односторонняя диффузия частиц растворителя через полупроницаемую мембрану из слабо концентрированного истинного или коллоидного раствора в более концентрированный; процесс протекает самопроизвольно и носит диффузионный характер.

Осмотическое давление — физическая величина, характеризующая стремление раствора к понижению концентрации при соприкосновении с чистым растворителем.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — вещества, которые хорошо адсорбируются на границе раздела фаз, уменьшая поверхностное натяжение.

Поверхностное натяжение — поверхностная энергия Гиббса единицы поверхности, равная работе, затраченной на образование единицы поверхности.

Политропный процесс — обратимый процесс перехода рабочего тела из начального равновесного состояния в конечное равновесное состояние при условии неизменной теплоемкости.

Работа — количество энергии, которой термодинамическая система обменивается с окружающей средой в результате макроскопического упорядоченного направленного движения.

Рабочее тело — материальное тело, посредством которого в термодинамическом процессе осуществляется преобразование теплоты в работу или работы в теплоту.

Равновесное состояние термодинамической системы — неизменность параметров системы во времени при отсутствии воздействия внешней среды.

Расстояние — геометрическое понятие, содержание которого зависит от того, для каких объектов оно определяется. Например, расстояние между двумя точками — длина соединяющего их отрезка прямой; расстояние от точки до прямой (или плоскости) — длина от-

резка перпендикуляра, опущенного из этой точки на данную прямую (или плоскость).

Свободнодисперсные системы — системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться в дисперсионной среде.

Связнодисперсные системы — системы, частицы дисперсной фазы которых связаны между собой молекулярными силами и образуют пространственные сетки или структуры.

Синергизм — усиление коагулирующего действия одного иона в присутствии других ионов.

Синерезис — самопроизвольное выделение жидкости из коагуляционно-гиксотропной структуры.

Температура — скалярная физическая величина, характеризующая тепловое состояние системы. Согласно молекулярно-кинетической теории температура связана с интенсивностью движения микроструктурных частиц материи. Численное значение температуры представляет собой величину отклонения теплового состояния тела от теплового равновесия с другим телом, состояние которого принято за начало отсчета. Шкала для измерения температуры определяется выбранным началом ее отсчета. В настоящее время система единиц СИ предусматривает применение двух температурных шкал: *термодинамическая* (абсолютная шкала) и *международная практическая* (МПШТ). По первой шкале за начало отсчета условно принимается абсолютный ноль температуры. Единица измерения термодинамической температуры — кельвин, обозначение: T . По второй шкале за начало отсчета выбрано состояние, соответствующее таянию льда в воде, это 273,15 К. Температуру по этой шкале выражают в градусах Цельсия (0°C) и обозначают t . В ряде стран еще используется внесистемная шкала, выраженная в градусах Фаренгейта (0°F). Пересчет температуры со шкалы Фаренгейта на шкалу Цельсия проводится по выражению $t = (tF - 32)$.

Теплообмен — это самопроизвольный необратимый процесс переноса теплоты в пространстве с неоднородным полем температуры.

Теплота — один из способов передачи энергии от системы к системе. Процесс передачи теплоты называется теплообменом.

Термодинамика — это наука о наиболее общих свойствах макроскопических физических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и о процессах перехода между этими состояниями.

Тиксотропия — способность дисперсной системы образовывать студнеобразную массу, которая при механическом воздействии или при нагревании легко переходит в состояние вязкой жидкости.

Удельная газовая постоянная — физическая величина, равная отношению произведения давления на удельный объем газа к абсолютной температуре.

Удельная поверхность — отношение общей площади межфазной поверхности (S) к объему (V) или массе (m) дисперсной фазы.

Физический закон — это найденная на опыте и установленная путем обобщения опытных данных количественная или качественная объективная зависимость одних физических величин от других.

Хроматография — метод разделения сложных смесей растворенных и взвешенных веществ путем сорбции или экстракции с помощью специально подобранного сорбента или экстрагента и последующим дробным извлечением сконцентрированных компонентов подходящим растворителем.

Цикл, или круговой процесс, — совокупность термодинамических процессов, в результате осуществления которых рабочее тело возвращается в свое первоначальное состояние.

Электрофорез — движение заряженных частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде под действием внешнего электрического поля.

Энергия — это общая количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи. Энергия, затраченная системой при перемещении точки вследствие приложения силы 1 Н на расстояние 1 м в направлении действия силы, равна 1 Дж, т. е. $1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \cdot 1 \text{ м}$.

Энтальпия — калорический параметр термодинамической системы, равный сумме внутренней энергии и потенциальной энергии давления.

Энтропия — калорический параметр состояния термодинамической системы (функция состояния), характеризующий направление протекания процесса теплообмена между системой и внешней средой.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Белопухов, С. Л.* Физическая и коллоидная химия. Основные понятия и определения / С. Л. Белопухов, С. Э. Старых. — М. : Прспект, 2017. — 256 с.

2. *Болдырев, А. И.* Физическая и коллоидная химия : учебное пособие для сельскохозяйственных вузов. — М. : Высшая школа, 1974. — 504 с.

3. *Болдырева, Л. П.* Физическая и коллоидная химия : учебное пособие / Л. П. Болдырева, Т. В. Мастюкова. — Воронеж : ВГУИТ, 2019. — 287 с.

4. *Зиннатов, Ф. Ф.* Физическая и коллоидная химия : учебно-методическое пособие для студентов / Ф. Ф. Зиннатов, Т. Р. Якупов, А. М. Алимов. — Казань : Казанская государственная академия ветеринарной медицины им. Н. Э. Баумана, 2019. — 51 с.

5. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. — СПб. : Иван Федоров, 2003. — 240 с.

6. *Хмельницкий, Р. А.* Физическая и коллоидная химия : учебник для сельскохозяйственных специальных высших учебных заведений. — М. : Альянс, 2015. — 400 с.

7. *Якупов, Т. Р.* Физико-химические аспекты биологической жизнедеятельности : учебное пособие по термодинамике / Т. Р. Якупов, Г. Н. Зайнашева. — Казань : КГАВМ, 2020. — 47 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА	5
Межмолекулярное взаимодействие	5
Агрегатные состояния вещества	9
Фазовые превращения	19
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА	27
Основные понятия термодинамики	27
Первое начало термодинамики (закон сохранения энергии)	30
Приложение первого начала термодинамики к химическим процессам	31
Второе начало термодинамики	34
Третье начало термодинамики	37
Термодинамика биологических систем	39
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ	49
Основные понятия химической кинетики	50
Энергетический барьер реакции и энергия активации	54
Влияние температуры на скорость реакции	56
Влияние катализаторов на скорость химических реакций	57
Ферментативный катализ	60
Фотохимические реакции	66
Фотосинтез	71
Оптические методы анализа	74
УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ	80
Виды растворов. Свойства водных растворов	83
Ионное произведение воды. Активная реакция среды	85
Буферные системы	88
Коллигативные свойства раствора	97
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ	104
Дисперсные системы. Общие сведения	104
Поверхностные явления	106
Коллоидно-дисперсные системы или коллоидные растворы	116
Классификация коллоидно-дисперсных систем	117
Получение коллоидно-дисперсных систем	119
Строение коллоидных частиц	122
Свойства коллоидно-дисперсных систем	125
РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	138
Свойства растворов ВМС	143
СЛОВАРЬ БАЗОВЫХ ТЕРМИНОВ	150
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	155

*Талгат Равилович ЯКУПОВ,
Фарит Фатихович ЗИННАТОВ,
Гузель Накиповна ЗАЙНАШЕВА*

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

У ч е б н и к

Редакция

медицинской литературы

Ответственный редактор *Т. С. Спирина*

Подготовка макета *Т. С. Симонова*

Корректор *Т. А. Кошелева*

Выпускающий *Т. А. Быченкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97

Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028

от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»

lan@lanbook.ru; www.lanbook.com

196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А

Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72

Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 19.04.21.

Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.

Печать офсетная. Усл. п. л. 8,40. Тираж 50 экз.

Заказ № 463-21.

Отпечатано в полном соответствии

с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».

109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.