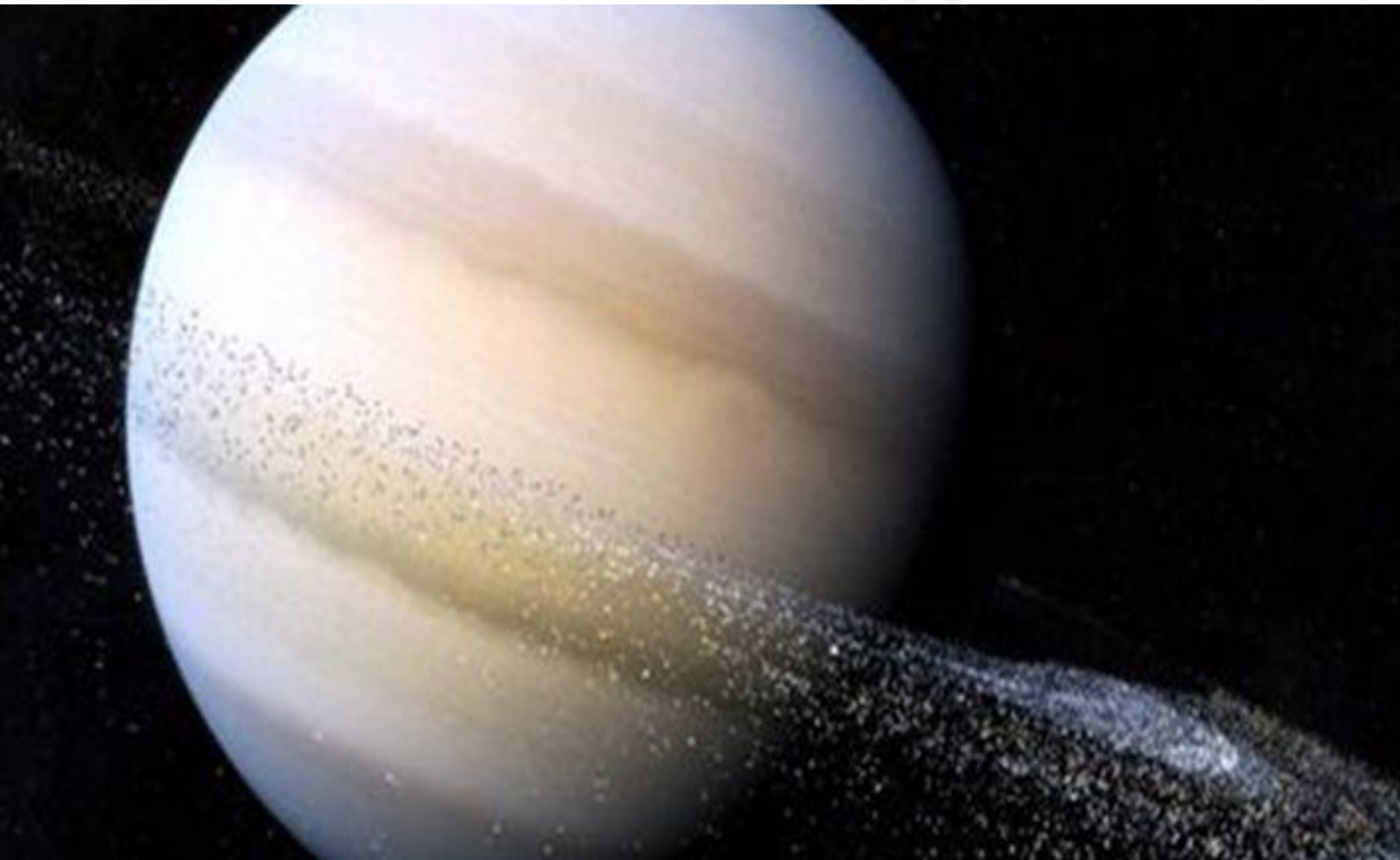
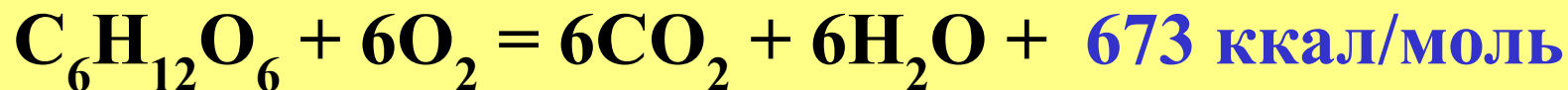


Физическая и коллоидная химия



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



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



А для проведения реакции электролиза, напротив, необходимо затратить энергию

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

КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

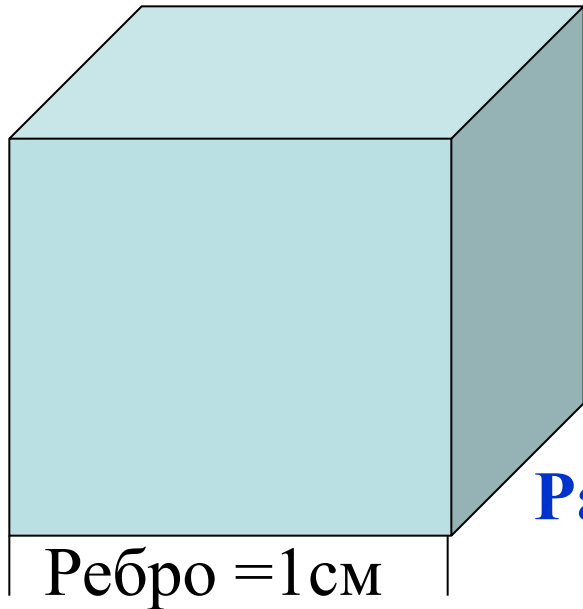
**Макроско-
пические
объекты**

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

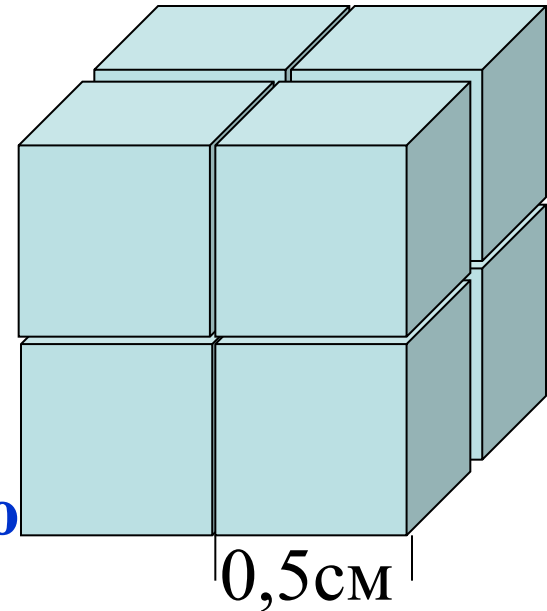
**молекулы,
атомы,
ионы**

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

Плотность вещества куба = 1 г/см^3



Разрежем каждую
грань пополам



Объем куба = 1 см^3

Масса куба = 1 г .

Площадь грани = 1 см^2

Суммарная площадь
на $1 \text{ г. т.е. } S_0 = 6 \text{ см}^2$

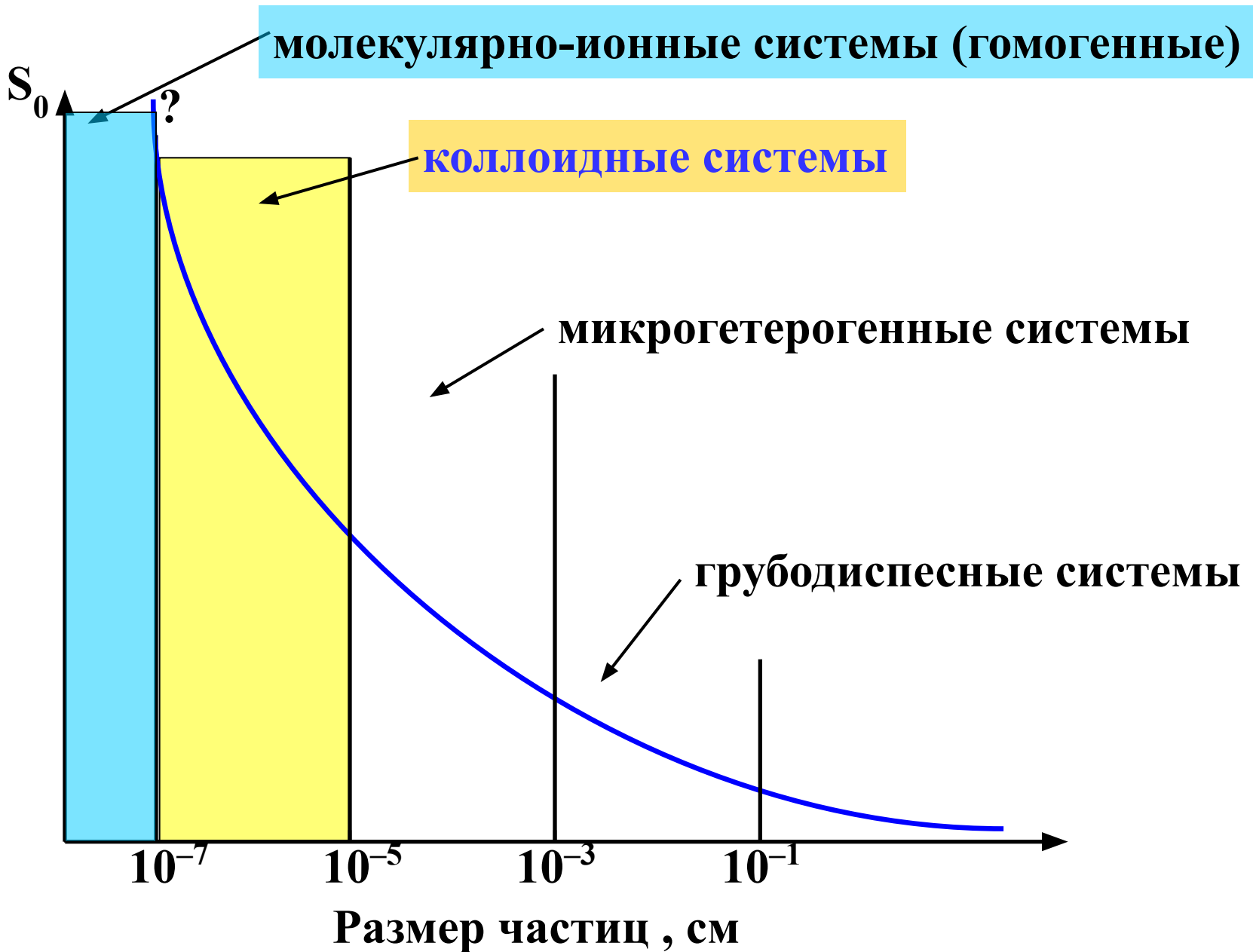
Суммарный объем = 1 см^3

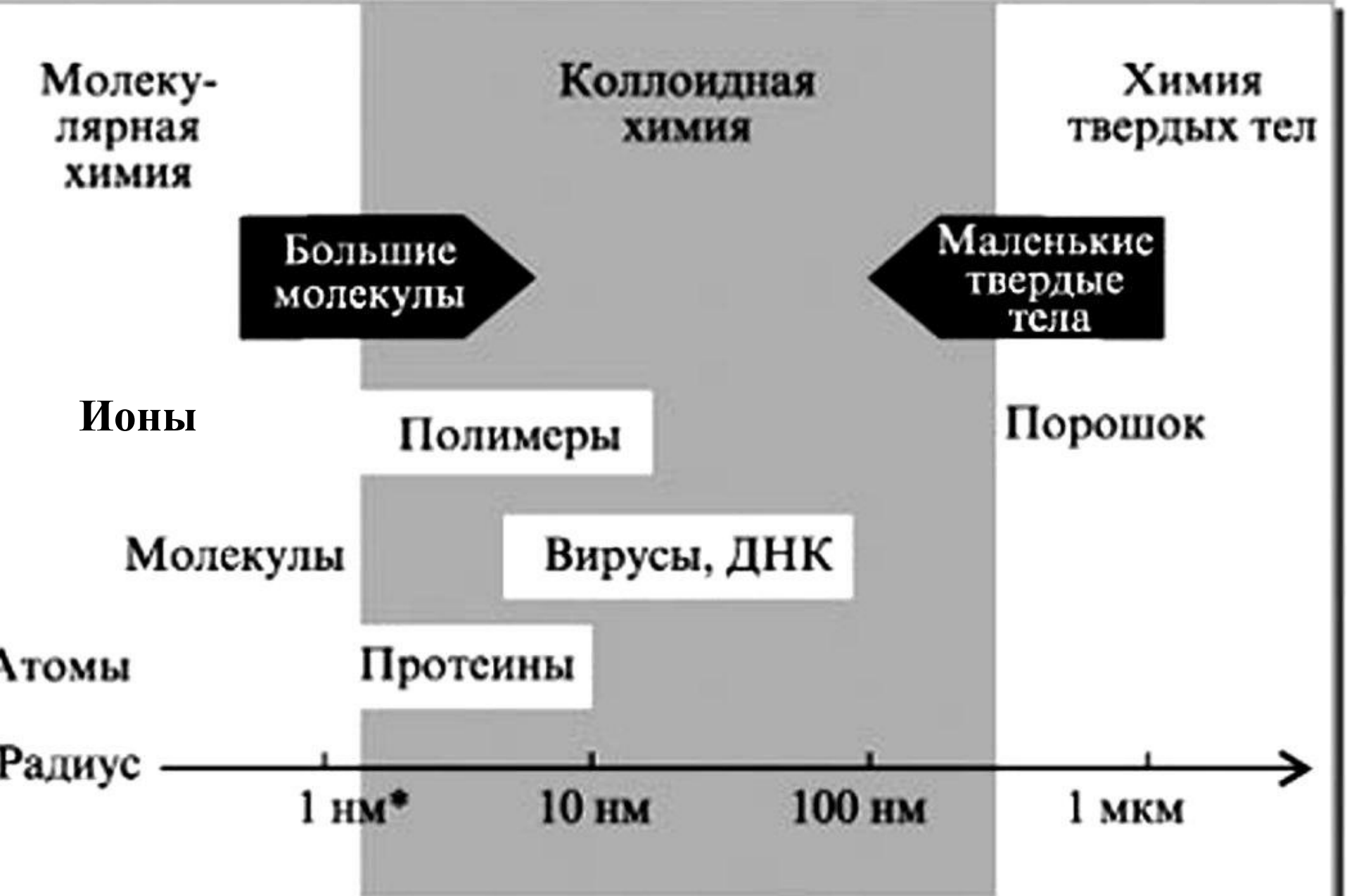
Суммарная масса = 1 г

Площадь грани = $0,25 \text{ см}^2$

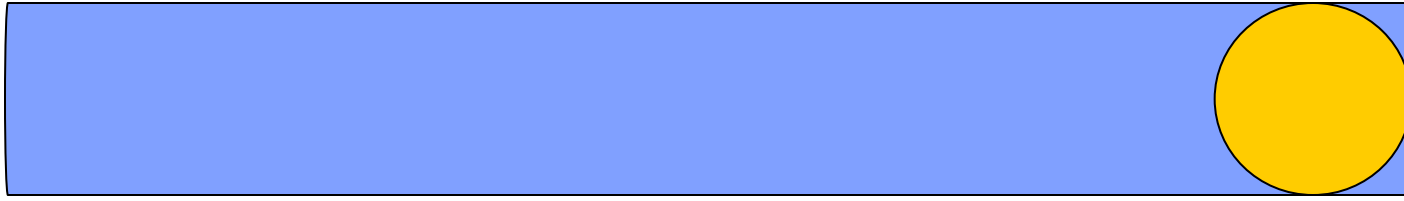
Суммарная площадь
на $1 \text{ г, т.е. } S_0 = 0,25 * 6 * 8 = 12 \text{ см}^2$

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

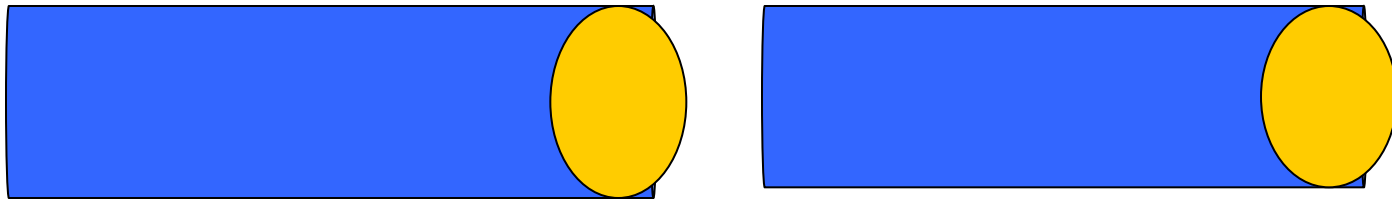




* 1 нм (нанометр) = 10^{-9} м.



Разорвем пополам стержень поперечным сечением 1см^2



В результате мы получим 2см^2 новой поверхности раздела фаз.

Если обозначить, что σ – энергия, необходимая для создания 1см^2 новой поверхности,

то энергия, затраченная на разрыв стержня равна 2σ .

Вопрос : куда же делась затраченная нами энергия ?

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

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

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

Запишем объединенное уравнение I и II начал термодинамики:

$$(B.I) \quad dG = - \underset{\substack{\nearrow \\ \text{тепловая} \\ \text{механическая}}}{S*dT} + \underset{\nearrow}{V*dP} + \underset{\nearrow}{\sigma*ds} + \sum_i \underset{\substack{\nearrow \\ \text{химическая} \\ \text{электрическая}}}{\mu_i*dn_i} + \underset{\nearrow}{\phi*dq}$$

где : **G** - энергия Гиббса ; **S** – энтропия ; **T** – температура ;
V – объем ; **P** – давление ; **σ** - поверхностное натяжение ;
s – площадь поверхности ; **μ_i** - химический потенциал ;
n_i - число молей компонента ; **φ** - электрический потенциал ;
q – количество электричества

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

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

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

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

Проводимость же самой клетки существенно ниже.

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

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

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

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

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

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

Электропроводность растворов электролитов.

Существуют два вида проводников :

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

≡ это растворы и расплавы электролитов.

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

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

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

Удельная электропроводность (κ) .

Один из основных законов электричества – закон Ома:

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

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

R – его сопротивление , а

$L = 1 / R$ - электропроводность проводника.

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

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

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

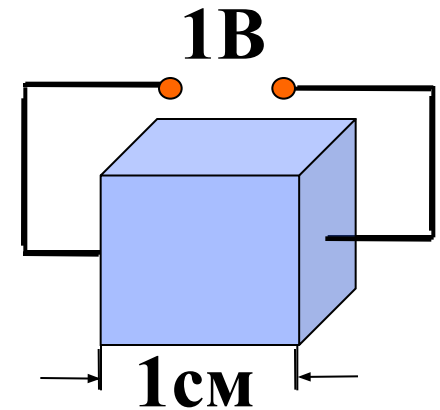
Следовательно , $R = l / \kappa s$ или

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

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

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

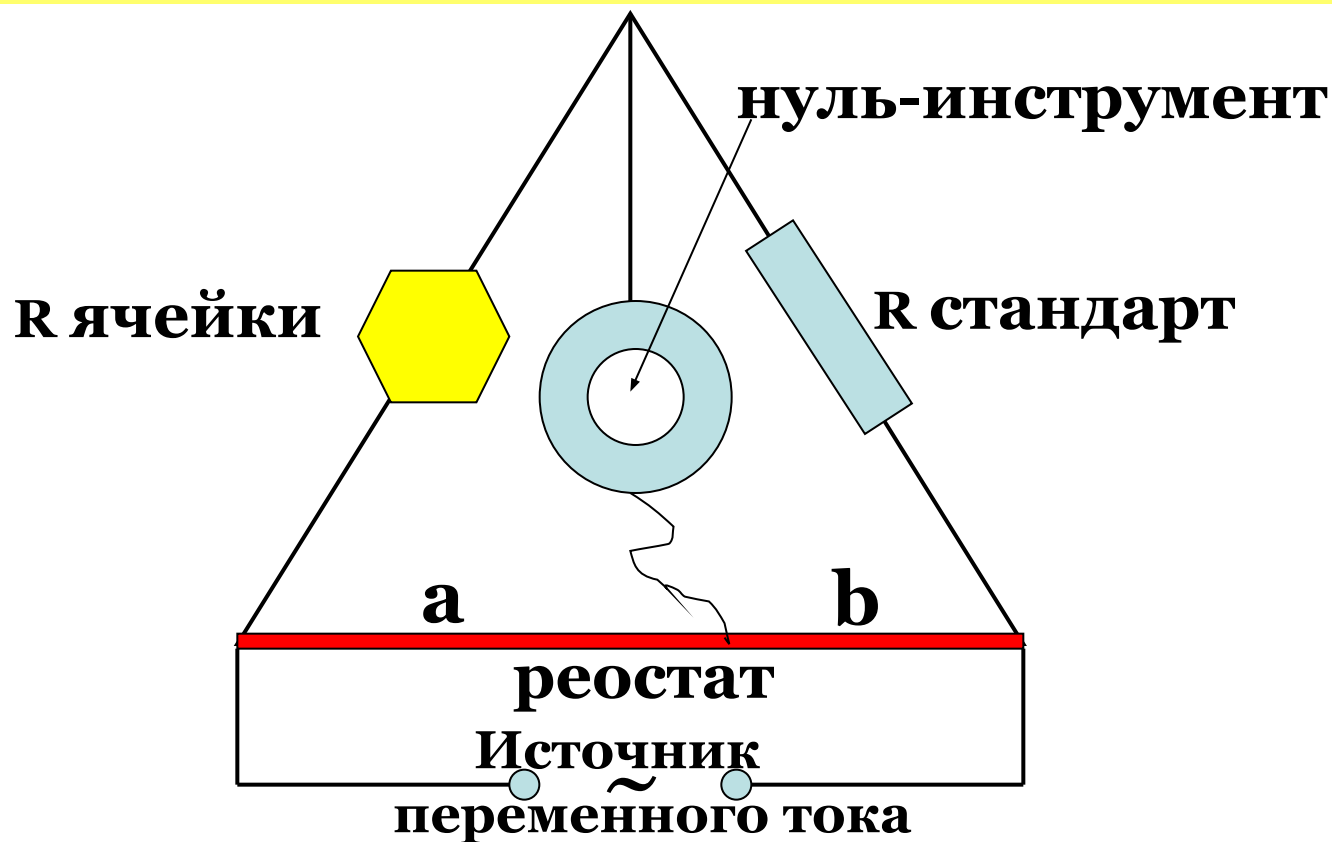
$$[\kappa] = \text{ом}^{-1} * \text{см}^{-1} = \text{сим/см}$$



Вещества довольно четко различаются по своим величинам удельной электропроводности :

вещество	κ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	род проводника
серебро	$6 \cdot 10^5$	первого рода
медь	$5,6 \cdot 10^5$	
NaCl расплав	3,3	второго рода (электролиты)
H_2SO_4 , 1н.	0,4	
КОН	0,2	
KCl	0,1	
H_2O	$4 \cdot 10^{-8}$	диэлектрики
стекло	$2 \cdot 10^{-12}$	

Для измерений удельной электропроводности используют переменный ток, специальную ячейку и 4-х плечевой мост Кольрауша (рис. I.2).



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

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

Подставив (I.4) в (I.3) получим :

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

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

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



Портативный кондуктометр SG7

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

Так , например , в реакции :

$$\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$$

электропроводность раствора в точке эквивалентности **М** на рис. I.3 минимальна , т.к. она обусловлена только ионами Na^+ и $\text{OH}^{\ominus}$, которые обладают гораздо меньшей подвижностью, чем ионы H^+ .

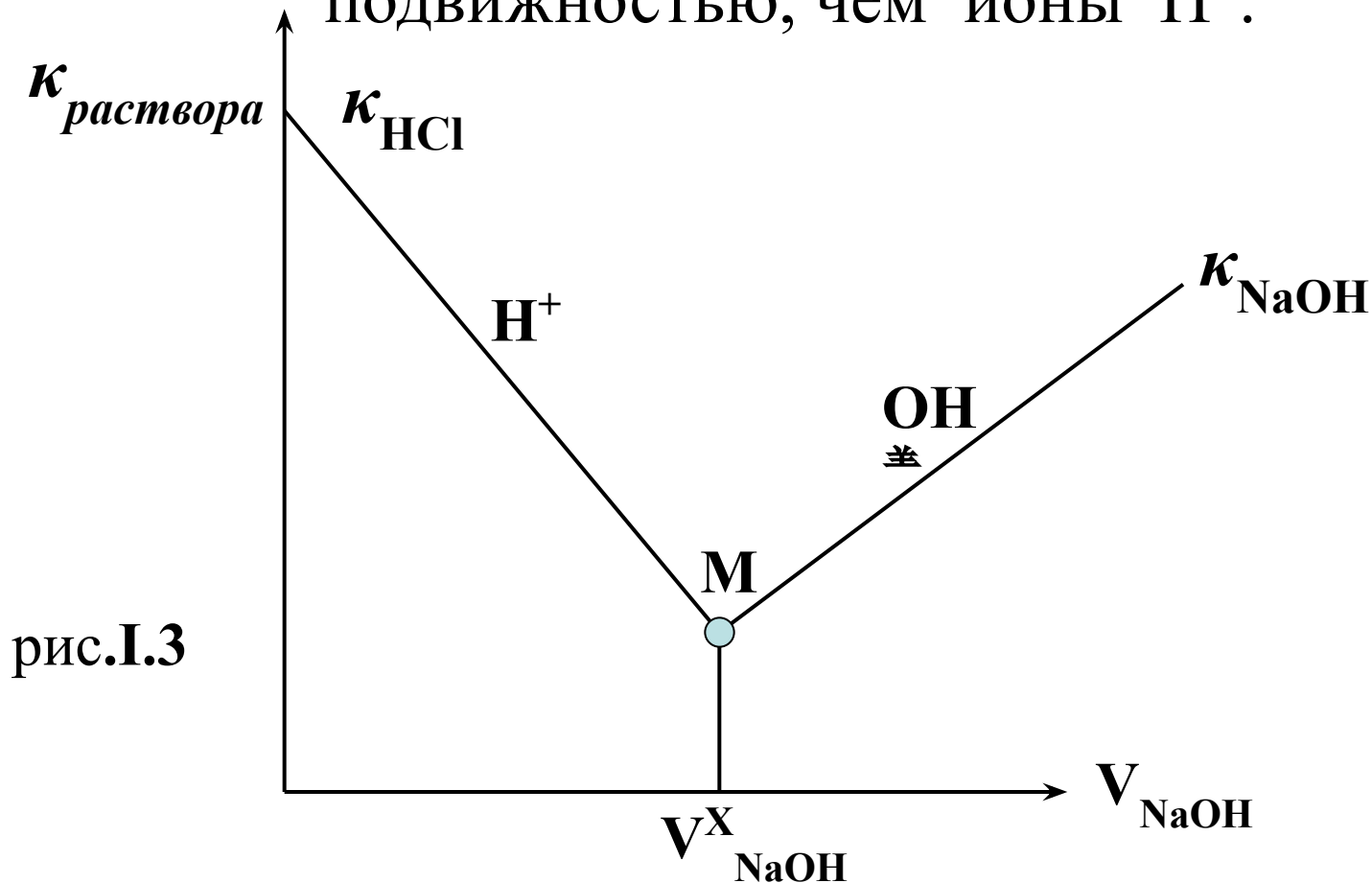


рис. I.3

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

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

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

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

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

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

α – степень диссоциации; c – концентрация в моль/л;

F – число Фарадея; ν – число г-экв в 1 моле;

10^{-3} [см³ / л] – перевод объема в л.

Формула (I.5) показывает количество электричества, перенесенного катионами и анионами в 1 см³ раствора электролита, поэтому в неё входят

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

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

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

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

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

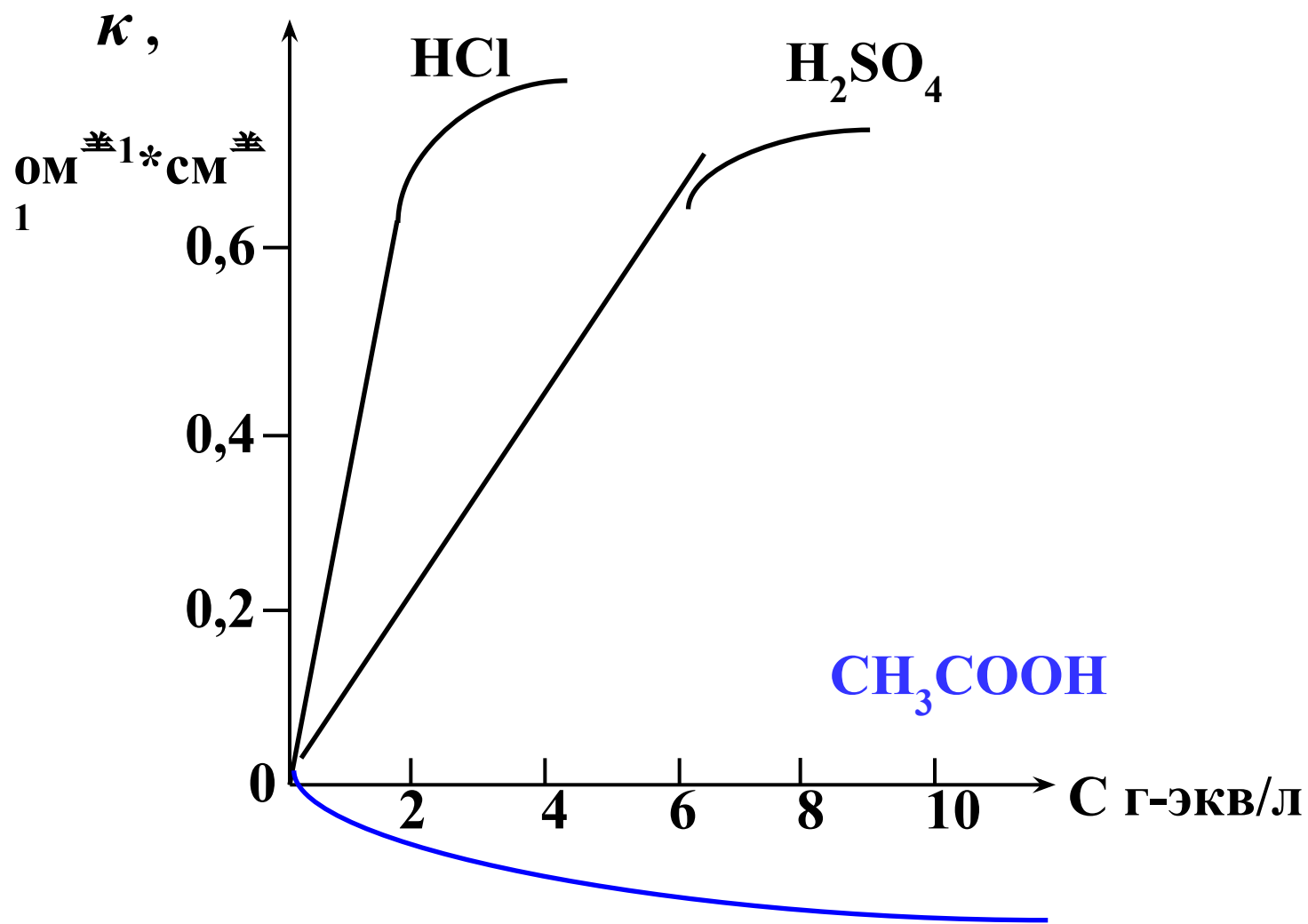


рис. I.4

Для **слабых** электролитов (CH_3COOH) при малых концентрациях с ростом $\mathbf{c}$ растет и $\mathbf{K}$, т.к. возрастает число переносчиков заряда (ионов) . Но при дальнейшем увеличении концентрации слабого электролита степень диссоциации $\mathbf{\alpha}$ начинает падать так резко, что концентрация ионов в растворе уже не растет , а уменьшается .

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

Для сильных электролитов (HCl и H_2SO_4) зависимость $\mathbf{K}$ от $\mathbf{c}$ сходная, но причины уже другие. Здесь в большом диапазоне концентраций степень диссоциации $\mathbf{\alpha}$ практически равна 1.

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

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

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

Для этой цели и было введено понятие

эквивалентной электропроводности λ

(Кольрауш, 1976 г.)

Эквивалентная электропроводность (λ).

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

$\neq$ уже известные величины.

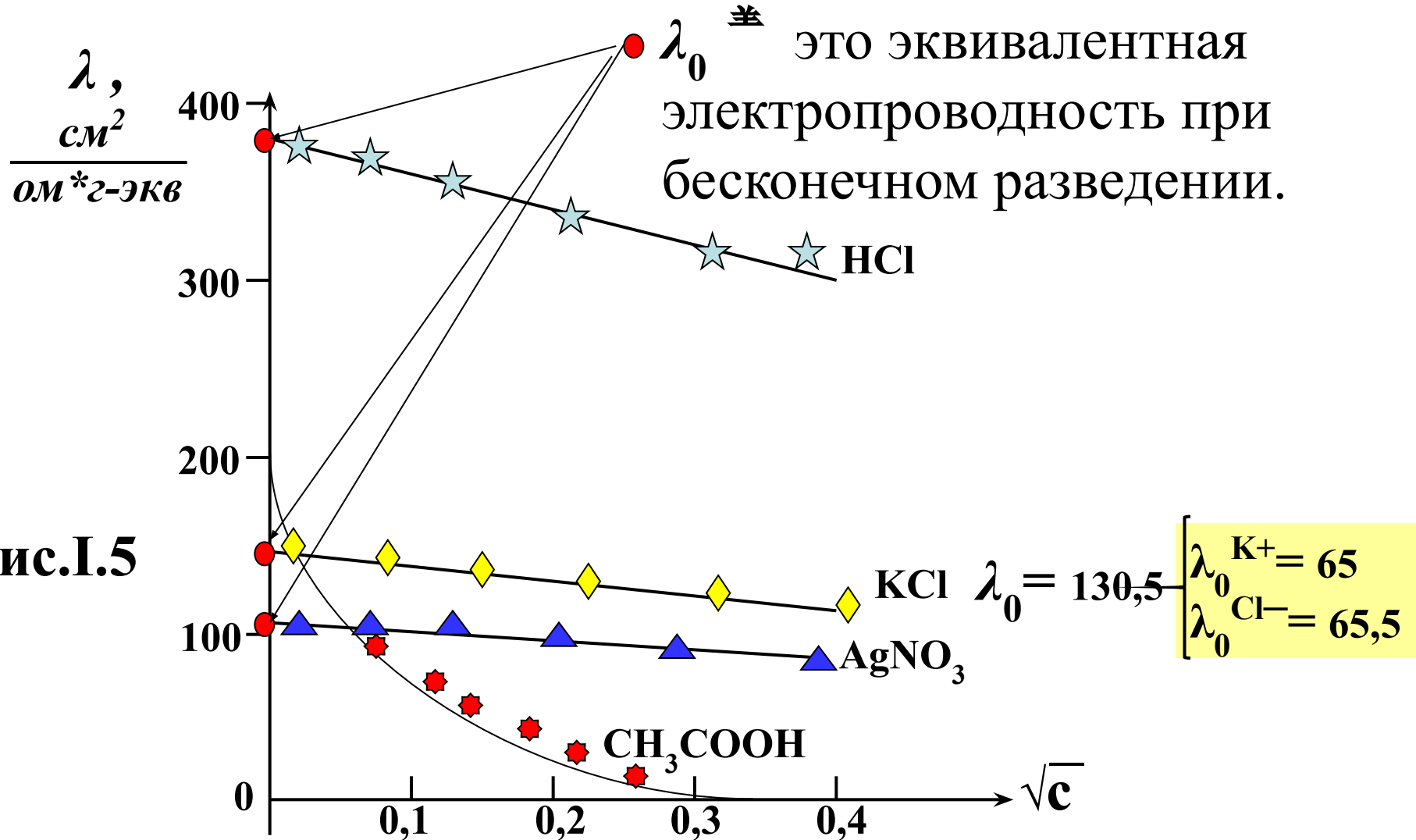
В отличие от величины κ , относящейся к единице объема раствора, величина λ относится к единице массы растворенного вещества.

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

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

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

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



а эквивалентная электропроводность λ , напротив, возрастает с разбавлением электролита и достигает максимума при бесконечном разведении ($c \rightarrow 0$), т.е. величины λ_0 .

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

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

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

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

Она учитывает эффекты торможения , связанные с наличием ионной атмосферы.

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

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

(сравним значения λ_0 для некоторых электролитов в воде при 18°C)

Обратите внимание ,что значения разности величин λ_0 для веществ с общими катионами (колонка по вертикали) или с общими анионами (колонка по горизонтали) — **всегда одинаковы**

281,1

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

величина λ_0 является аддитивным свойством , т.к. каждый ион раствора вносит определенную , всегда одинаковую долю в суммарную электропроводность раствора электролита .

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

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

Таким образом λ_0 является суммой двух членов , называемых эквивалентными электропроводностями катиона и аниона . Так , например , значение эквивалентной электропроводности хлорида калия $\lambda_0^{KCl} = 130,5$ складывается из суммы значений $\lambda_0^{K^+}$ и $\lambda_0^{Cl^-}$, равных соответственно : **65,0** и **65,5** (см.рис.I.5)

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

Важными следствиями закона Кольрауша являются :

а) возможность расчета λ_0 для слабого электролита на основе легко получаемых экспериментальных данных по значениям

λ_0 сильных электролитов :

в реакции : $\text{NaAc} + \text{HCl} = \text{HAc} + \text{NaCl}$,

принимают участие три сильных электролита и один слабый :

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

б) возможность расчета степени и константы диссоциации слабого электролита на основе измерений λ и λ_0 :

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

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

и преобразовав , получим формулу

закона разведения

Оствальда

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

Термодинамические функции состояния – это :

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

2) Энтальпия : $H = U + PV$

3) Энтропия : $dS = q/T$;

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

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

Термодинамические потенциалы :

(6) $dU = TdS - PdV$

(7) $dH = TdS + VdP$

(8) $dG = -SdT + VdP$

(9) $dF = -SdT - PdV$

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

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

Переход химической энергии в электрическую .

Вывод уравнения Нернста .

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



Уравнение изменения свободной энергии для такой реакции :

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

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

Если система находится в состоянии равновесия, то

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

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

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

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

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

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

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

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

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

и после преобразований получим :

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

Обозначим :

$\ln \Omega$

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

Заметим , что концентрации , входящие в Ω , являются уже **не равновесными , а истинными** концентрациями .

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

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

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

Если полезная работа , полученная в результате изменения свободной энергии Гиббса ΔG , была электрической работой , то :

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

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

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

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

А теперь обозначим φ^0 и получим **уравнение Нернста** :

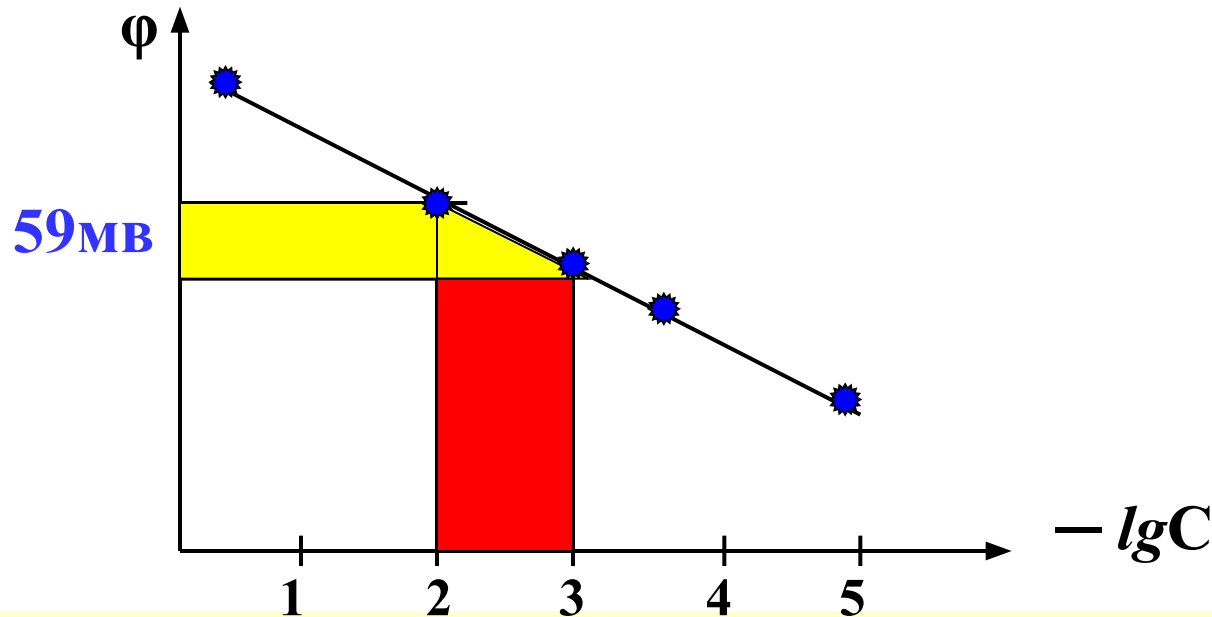
$$(II.37) \quad \varphi = \varphi^0 - \frac{2,3RT}{zF} \lg \Omega$$

которое связывает химическую и электрическую работы

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

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

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



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



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

Принципы классификации дисперсных систем :

1) по агрегатному состоянию :

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

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Тип системы
Жидкость	Газ	Пена
	Жидкость	Эмульсия
	Твёрдое тело	Суспензия

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

2) по степени дисперсности :

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

3) по топографическому признаку :

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

4) по структуре

- а) свободно — дисперсные ; б) связно — дисперсные

5) по межфазному взаимодействию :

- а) лиофильные ; б) лиофобные

В живом организме объекты коллоидной химии встречаются повсеместно.

Например, **клеточные мембраны** имеют толщину $\sim 10^{-6}$ см; **нервы и мышцы** имеют сечение $10^{-6} * 10^{-6}$ см² и удельную поверхность ~ 400 м²/см³.

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

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

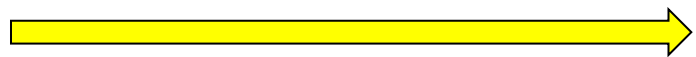
Теперь становится вполне понятным широко известное выражение академика И.И.Жукова, что « **Человек — это ходячий коллоид** », которое доказывает обоснованность изучения курса физической и коллоидной химии студентами биологического и медицинского факультетов.

КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

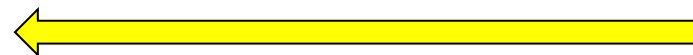
**Макроско-
пические
объекты**

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

**молекулы,
атомы,
ионы**



Диспергирование



Конденсация

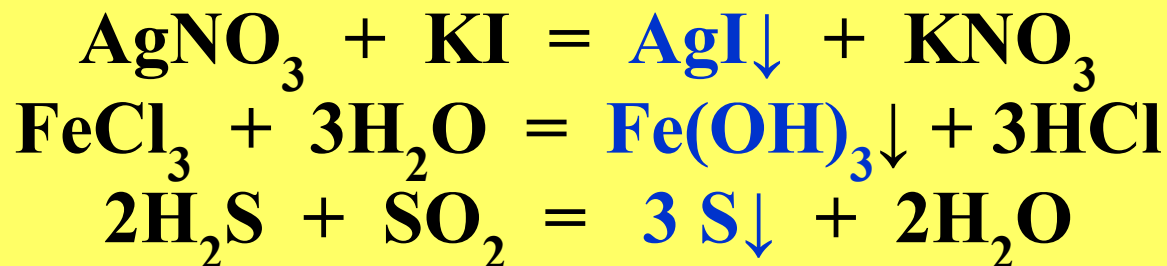
Методы **диспергирования**

- механические
- электрические
- ультразвуковые

Методы **конденсации**

- физические
- химические

Химические реакции, приводящие к образованию дисперсных систем.



Методы очистки дисперсных систем от электролитов

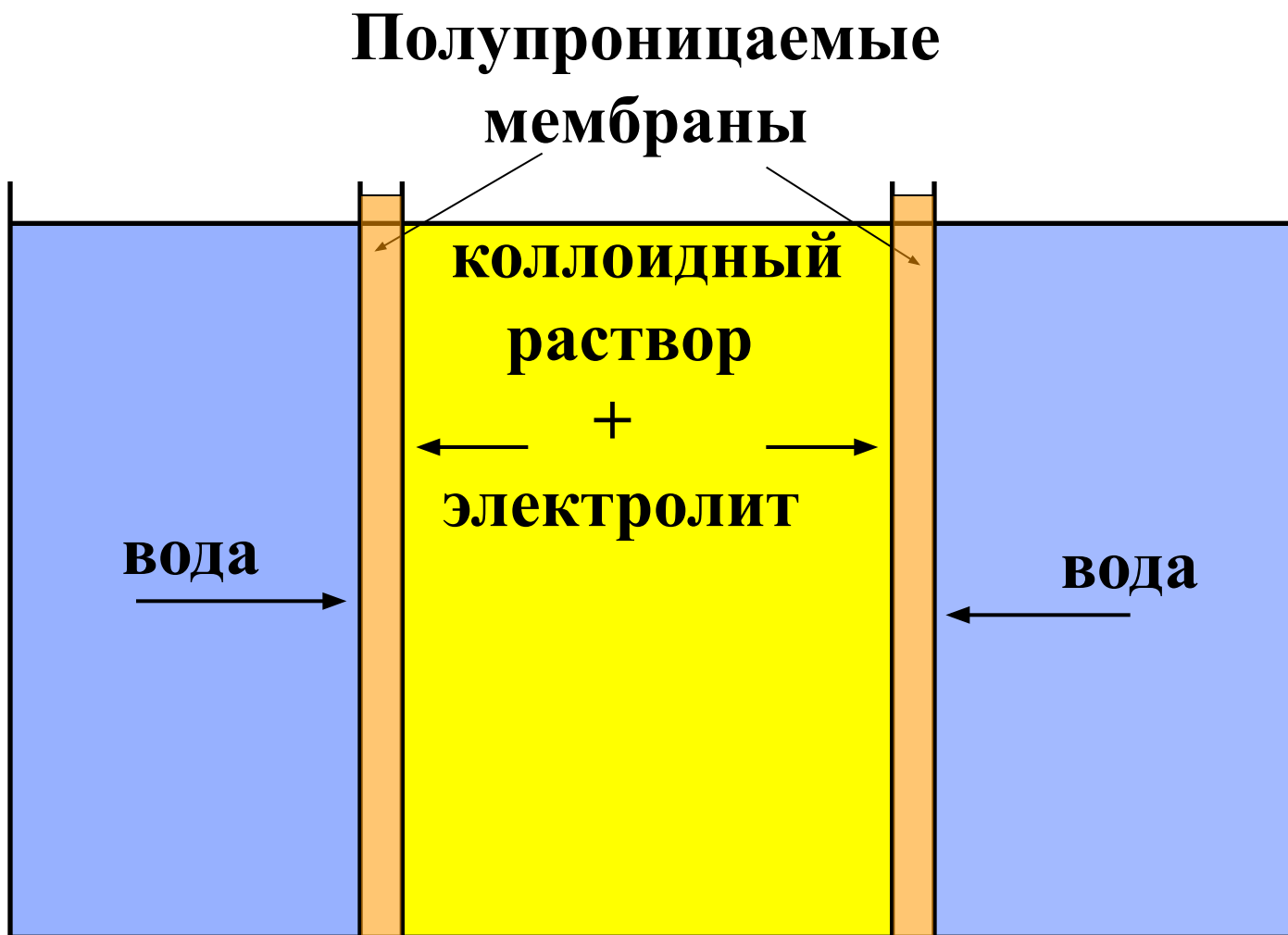


Схема диализатора

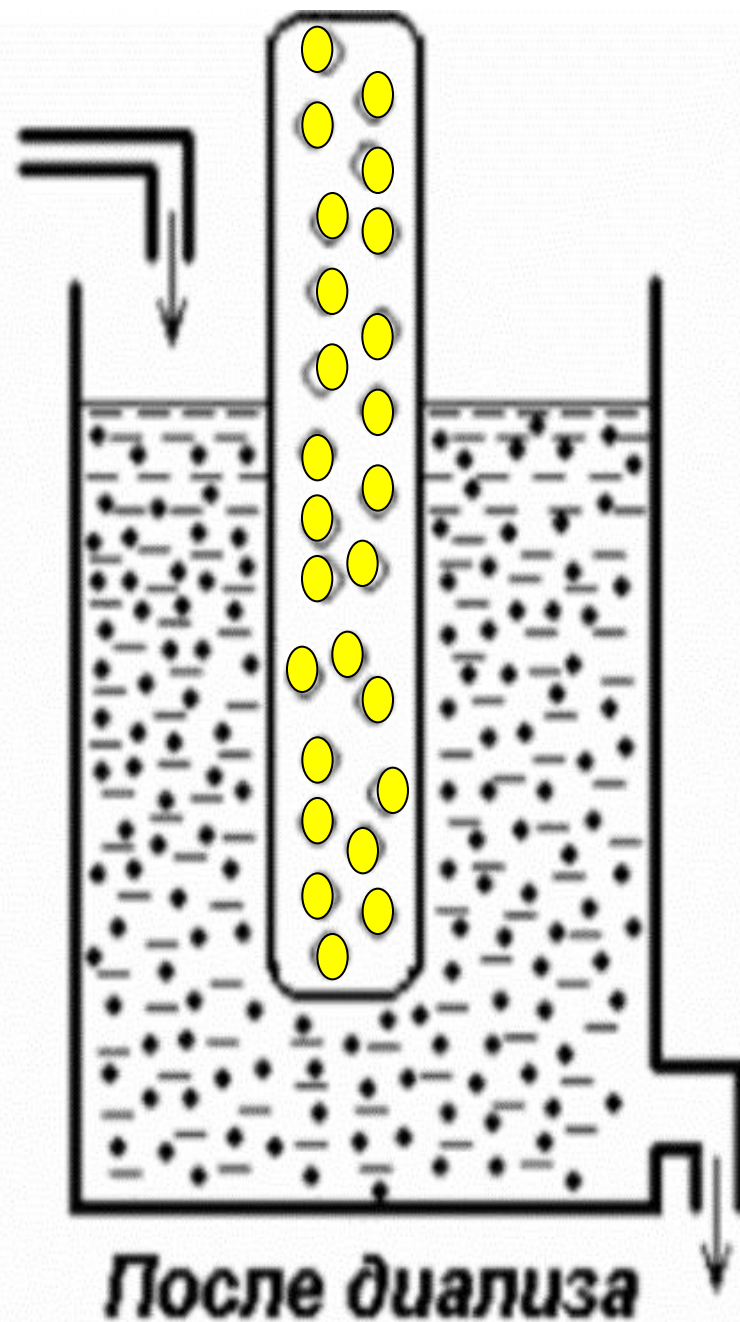
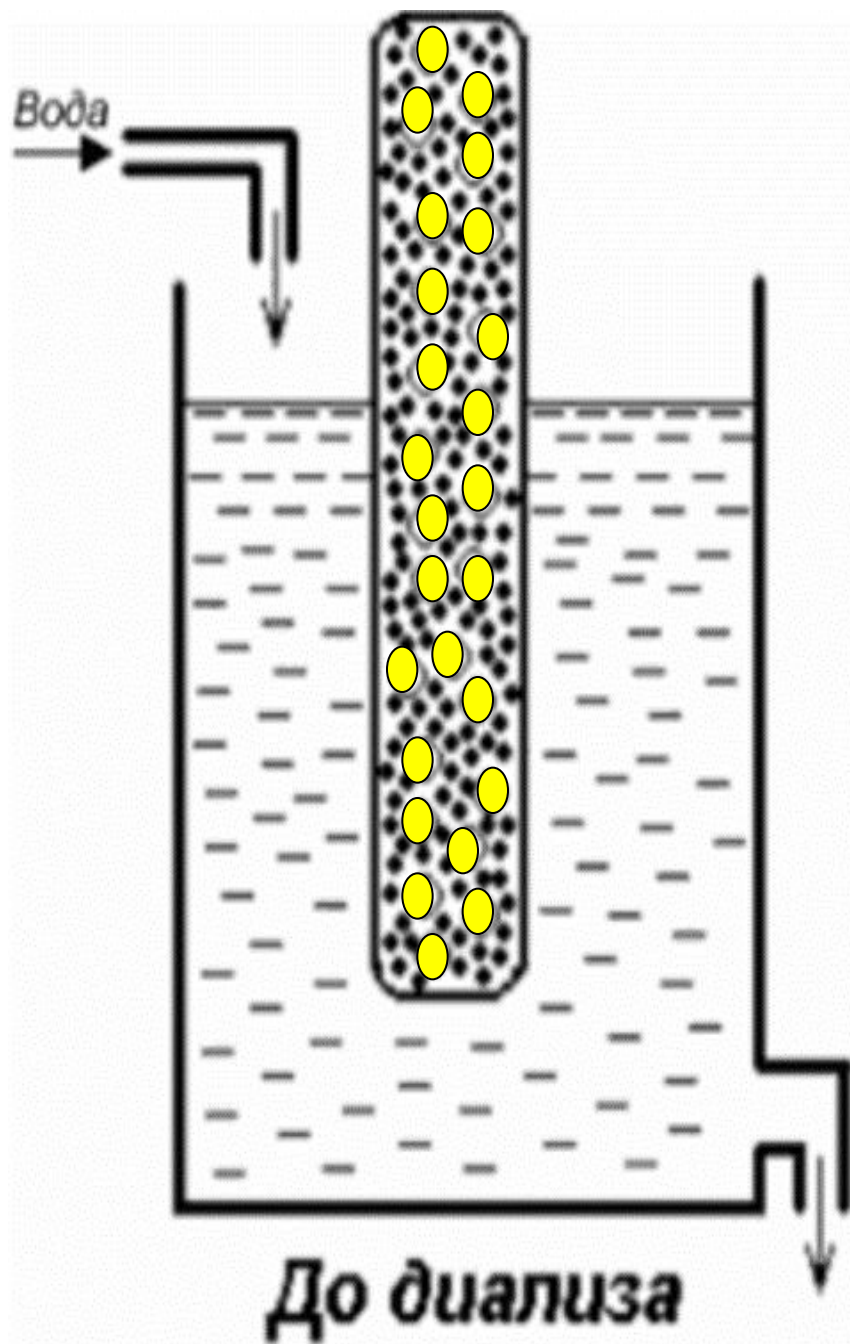
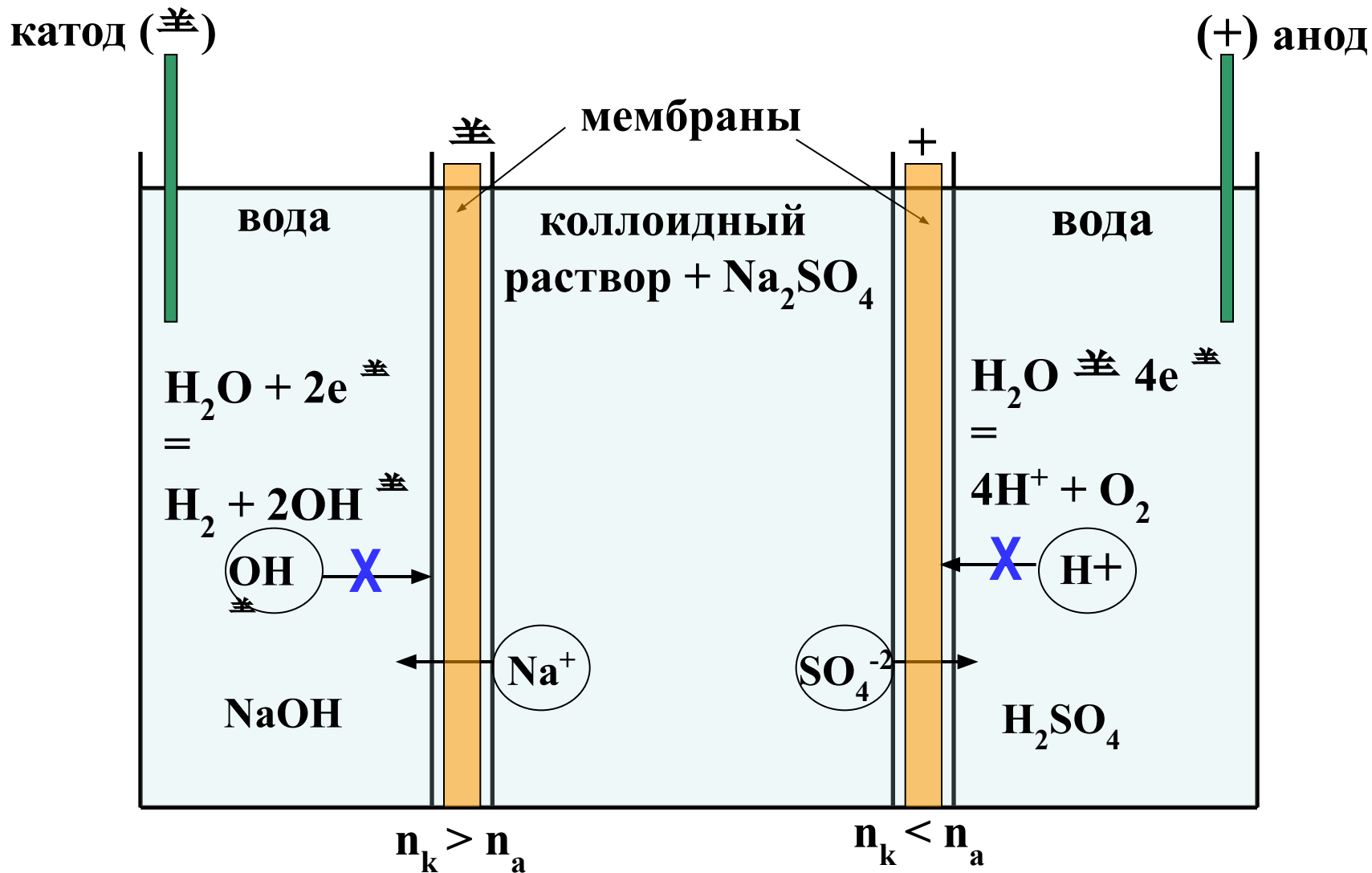
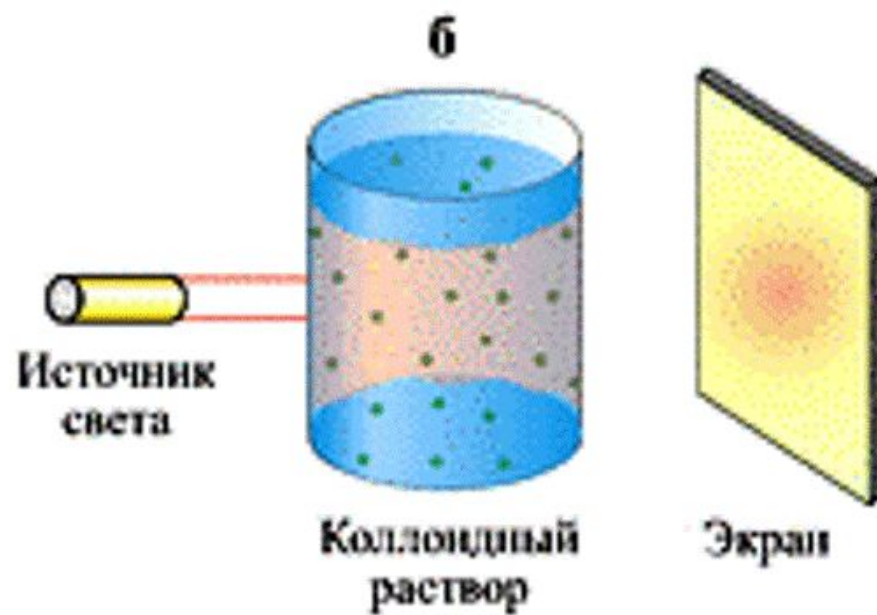
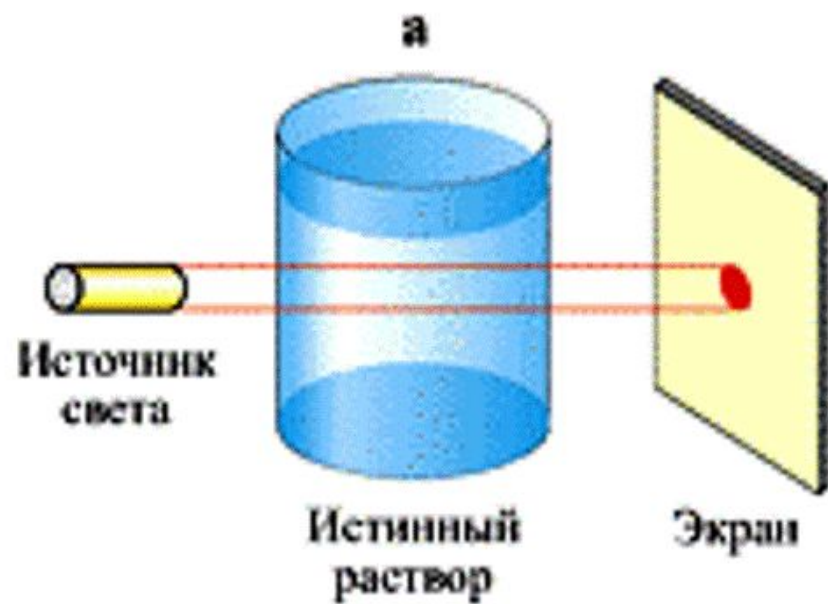
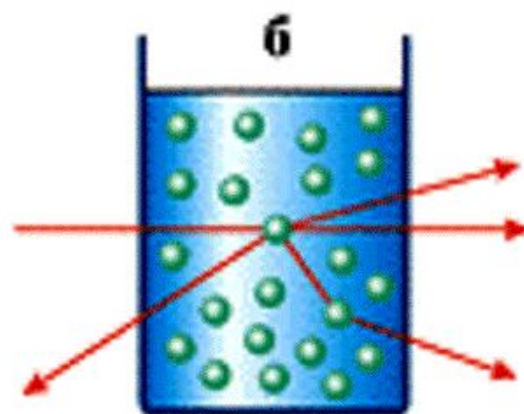
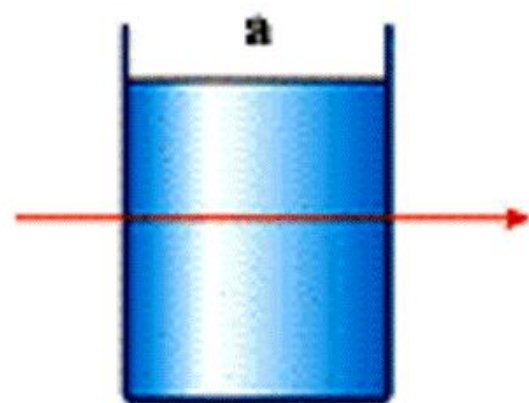


Схема электродиализатора



Необходимо, чтобы заряд твердой фазы мембраны совпадал по знаку с зарядом соответствующего электрода
 (≡) — к катоду ; (+) — к аноду.

ЭФФЕКТ ТИНДАЛЯ





Уравнение Релея :

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

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

λ - длина волны падающего света ; v – объем частицы ;

a - расстояние от центра частицы до точки наблюдения ;

θ - угол между направлениями падающего и рассеянного света ;

C_d – частичная концентрация , т.е. число частиц в 1 см^3 объема системы .







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

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

$$(III.8) \quad \underbrace{4/3 \pi r^3 g (\rho_1 - \rho_0)}_{\substack{\text{сила тяжести} \\ \downarrow}} = \underbrace{6\pi\eta r u}_{\substack{\text{сила} \\ \uparrow}} \quad \text{сопротивления}$$

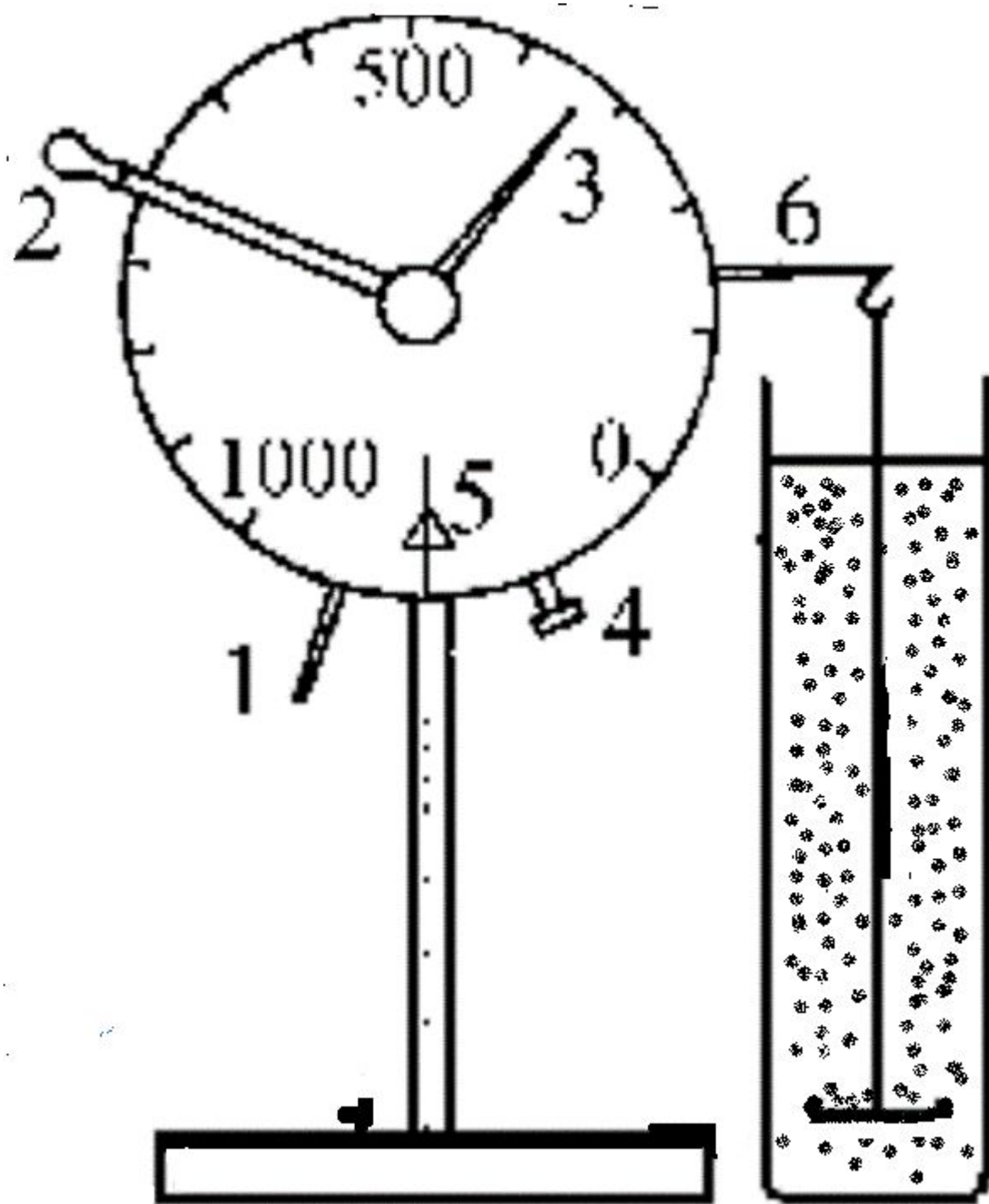
среды

Из этого соотношения легко выводится формула

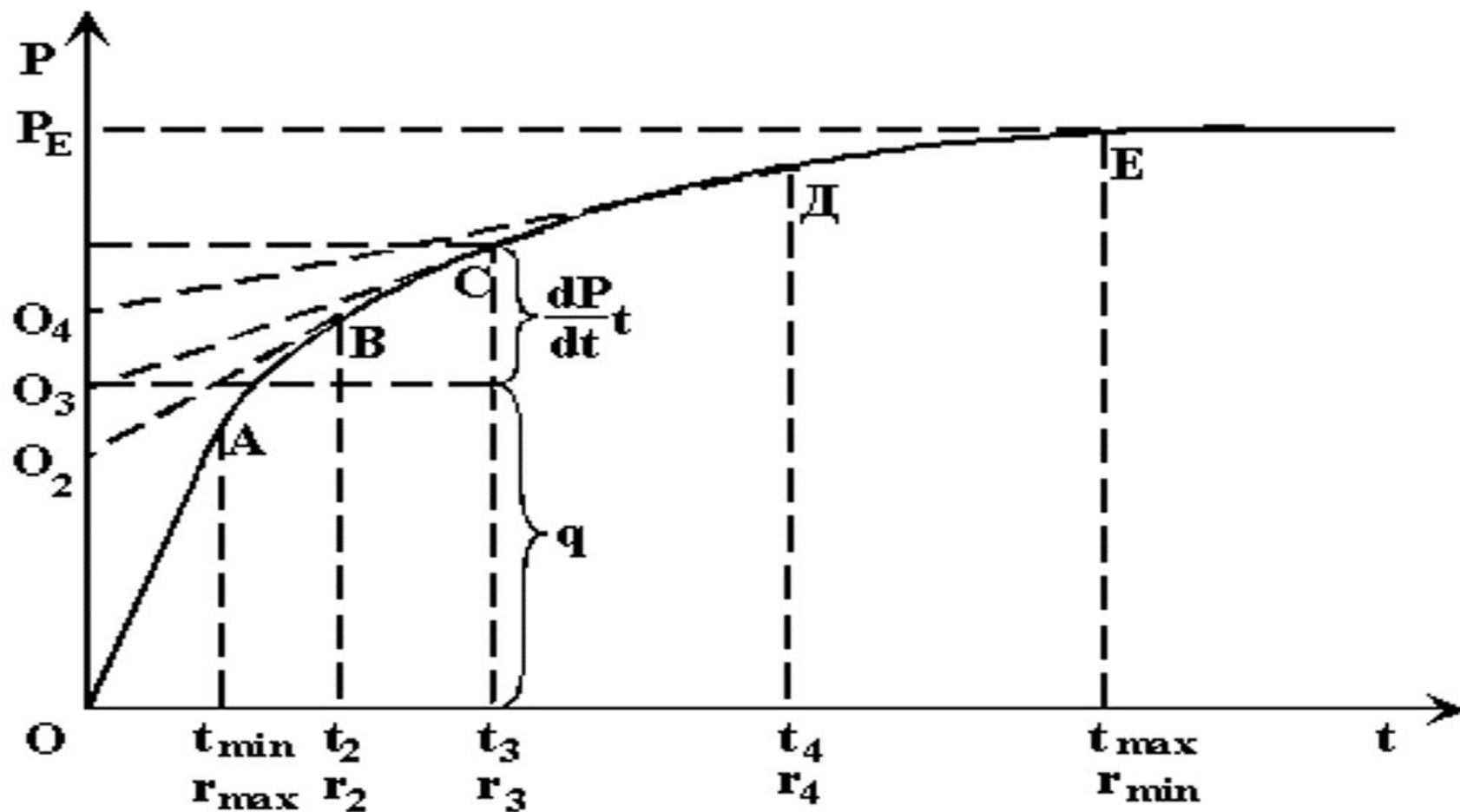
(III.9) , для определения радиуса частицы :

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





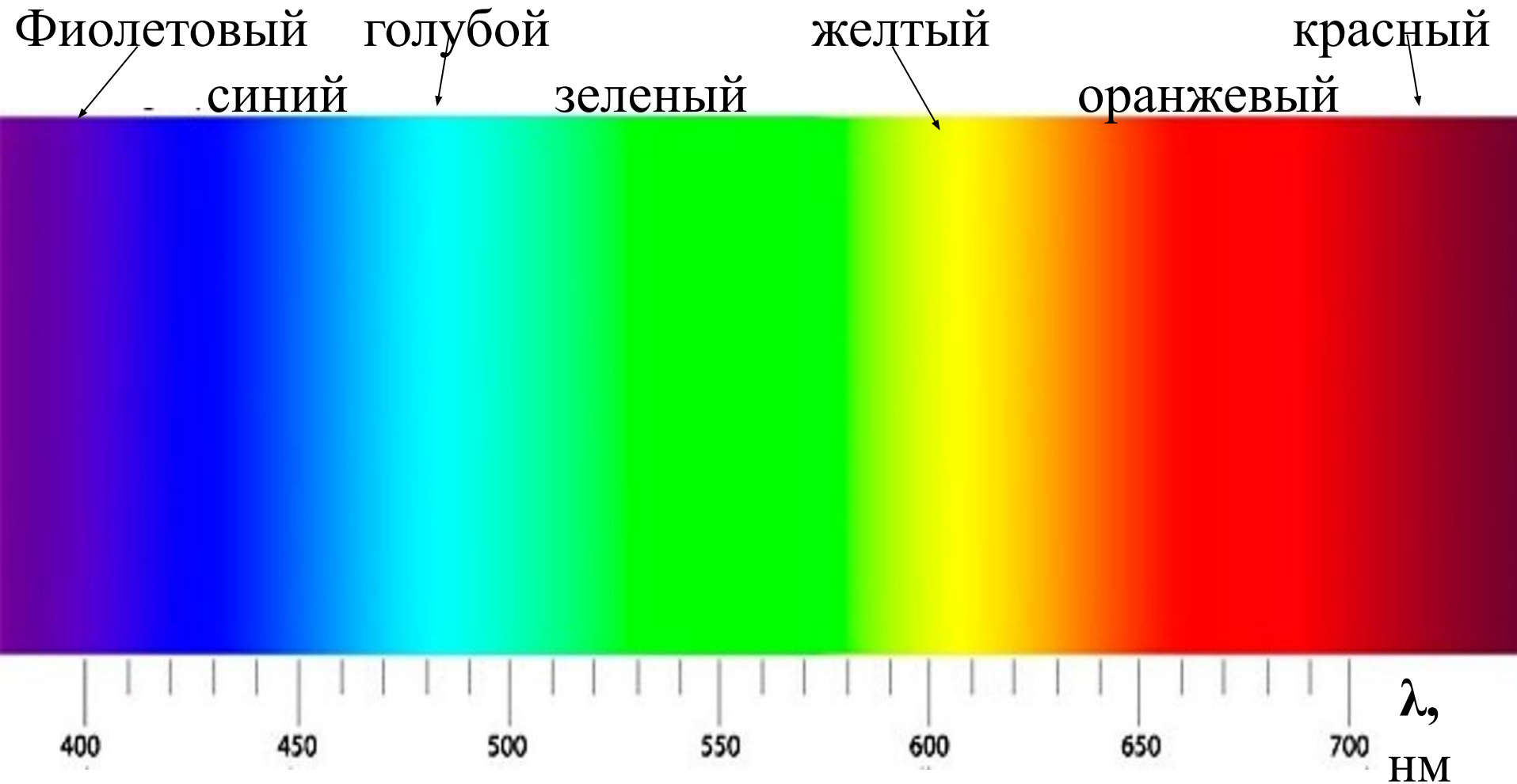
Седиментационная кривая





Обычный микроскоп

Видимая часть спектра



Разрешающая способность обычного микроскопа

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

λ — длина волны применяемого света; n — показатель преломления среды, в которой производится измерение ;
 α - угол , образованный крайними лучами , идущими от частицы в окуляр наблюдателя .

Длина волны видимого света (400 – 700) нм

Если использовать все возможности формулы (III.20) .

- а) считать , что $\alpha = 180^\circ$;
- б) использовать масляную иммерсию , увеличив показатель преломления n до 1,5

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

Схема ультрамикроскопа

