



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ
И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

ТАРТУ 1982

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ
И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

для студентов медицинского факультета

ТАРТУ 1982

Составители: Т. Вихалемм, Ю. Лангел, Л. Тяхепылд

Утверждено Ученым советом медицинского факультета
16 июня 1981 г.

Arch.
Tartu Riikliku Ülikooli
Roaamatukogu
7399

KUSTUTATUD

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ.
Для студентов медицинского факультета.
Составители Тийу Вихалемм, Юо Лангел,
Лембит Тяхепылд.
На русском языке.
Тартуский государственный университет.
ЭССР, 202400, г. Тарту, ул. Ылксколи, 18.
Ответственный редактор Л. Тяхепылд.
Корректор Н. Чикалова.
Сдано в печать 18.12.1981.
Формат 30x42/4.
Бумага печатная.
Машинопись. Ротапринт.
Условно-печатных листов 4,2.
Учетно-издательских листов 3,8.
Печатных листов 4,5.
Тираж 600.
Заказ № 1382.
Цена 15 коп.
Типография ТТУ, ЭССР, 202400, г. Тарту, ул. Пяксона, 14.

От составителей

Предлагаемый практикум составлен в соответствии с программой курса физической и коллоидной химии для медицинских факультетов. Он включает 10 практических работ. Наряду с проведением практических работ большое внимание уделяется решению задач. С этой целью даны типовые задачи. В конце каждой практической работы приведены контрольные вопросы. Правильные ответы на эти вопросы помогут освоению как практического хода работы, так и теоретических основ данного курса.

Работа I. Криометрия

Известно, что растворы, как правило, замерзают при более низких температурах по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя. Температура замерзания раствора зависит от его концентрации и природы растворителя.

Понижение температуры замерзания (ΔT_K) представляет собой разницу между температурой замерзания растворителя (t_0) и раствора (t_1). ΔT_K раствора зависит от его концентрации и от природы как растворителя, так и растворенного вещества.

Существует взаимосвязь между ΔT_K , осмотическим давлением раствора и степенью электролитической диссоциации растворов электролитов. Поэтому при помощи определения ΔT_K можно установить как осмотическое давление, так и степень электролитической диссоциации в растворах электролитов. Кроме того, с помощью криометрии можно определить молярную массу неэлектролита.

Понижения температуры замерзания, однако, нельзя использовать для определения молекулярной массы высокомолекулярных веществ (белков). Это связано с тем, что измеряемое значение ΔT_K весьма незначительно из-за небольшого значения мольной доли высокомолекулярного соединения в растворе.

I.I. Определение молярной массы

Зависимость понижения температуры замерзания (ΔT_K) растворителя от концентрации растворенного в нем вещества (н е з л е к т р о л и т а, разбавленные растворы) выражается уравнением

$$t_0 - t_1 = \Delta T_K = K_K \cdot m, \quad (I.I)$$

где m - моляльная концентрация раствора неэлектролита,

K_K - криоскопическая постоянная,

t_0 - температура замерзания растворителя,

t_1 - температура замерзания раствора.

Коэффициент K_K соответствует понижению температуры замерзания 1 моляльного раствора неэлектролита и зависит от природы растворителя.

Молекулярное понижение температуры замерзания растворителя K_K не зависит от концентрации раствора и химического состава растворенного вещества, а только от его химической природы.

Ниже приведены криоскопические постоянные некоторых растворителей:

| | | | |
|----------|------|-------------|------|
| Бензол | 5,1 | Нитробензол | 6,9 |
| Вода | 1,85 | Фенол | 7,3 |
| Нафталин | 6,9 | Камаара | 49,0 |

Криометрия позволяет определить молекулярную массу неизвестного вещества (неэлектролита). Для этого измеряется понижение температуры замерзания (ΔT_K) раствора, приготовленного из известных количеств изучаемого вещества и растворителя. Молекулярная масса (M) вычисляется по уравнению

$$M = \frac{K_K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_K}, \quad (1.2)$$

где g - количество растворенного вещества в г;

G - количество растворителя в г.

Криоскопический метод применим только к разбавленным растворам, вследствие чего для ΔT_K получают очень небольшие значения. Ошибка в отсчете температуры, небольшая по абсолютной величине, в процентном отношении является значительной. Поэтому при выполнении этой работы пользуются термометрами, позволяющими делать отсчет с точностью до $0,002^\circ \text{C}$ (термометр Бекмана).

Описание прибора

Основная часть прибора (рис. 1) - пробирка 6 с боковым отростком 7. Верхнее отверстие ее плотно закрывают пробкой 9, через которую проходят термометр 10 и мешалка 11 из тонкой проволоки. Один конец мешалки загнут в виде кольца, свободно охватывающего нижнюю часть термометра. Пробирку 6 со вставленным в нее термометром и мешалкой через пробку вводят в широкую пробирку 4, служащую воздушной рубашкой. Полностью собранный прибор через отверстие в крышке 2 погружают в толстостенный стакан 1, который заполняют перед опытом охлаждающей смесью (вода с толченым льдом). Мешалку 3 из толстой проволоки используют для размешивания охлаждающей смеси.

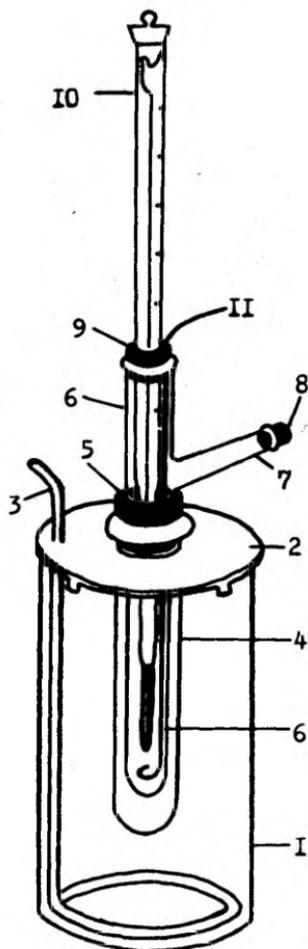


Рис. 1. Прибор для определения молярной массы:
 I - стакан; 2 - крышка; 3, II - мешалки;
 4 - "рубашка"; 5, 8, 9 - пробки; 6 - про-
 бирка; 7 - боковой отросток; 10 - термо-
 метр Бекмана.

Установка термометра Бекмана

При опытах не требуется измерять действительные температуры замерзания растворителя и раствора, а нужно только с большой точностью измерить разность между этими температурами. Для этого пользуются дифференциальными термометрами Бекмана. Капилляр этого термометра в верхней части загнут и переходит в расширение (рис. 2), частично заполненное ртутью. Масштаб шкалы обыкновенно равен 5°C , каждое деление соответствует $0,01^{\circ}$. Но с помощью увеличительного стекла (лупы) можно на глаз делать отсчеты температуры с точностью до $0,002^{\circ}$.

Особая конструкция термометра требует специальной настройки его перед каждым опытом. При криоскопическом опыте настройка термометра состоит в том, чтобы мениск ртутного столба в капилляре сначала стоял в верхней части шкалы против какого-либо деления, примерно соответствующего температуре замерзания растворителя. Устанавливают ртутный столб на желаемую высоту следующим образом.

1. Термометр держат таким образом, чтобы резервуар со ртутью находился внизу, и, слегка постукивая, перемещают ртуть в верхнюю часть термометра.

2. Осторожно переворачивают термометр в его первоначальное положение и нагревают нижний резервуар ртути термометра рукой или погружая в нагретую воду так, чтобы ртуть капилляра соединилась с ртутной каплей в верхнем расширении.

3. Медленно охлаждают термометр до температуры на $2 - 3^{\circ}$ выше температуры замерзания растворителя, для чего погружают



Рис. 2. Верхняя часть термометра Бекмана

его в жидкость, охлажденную до нужной температуры, контролируя последнюю при помощи обычного термометра.

4. Когда требуемая температура установлена, отрывает лишнюю ртуть от ртутного столба в капилляре резким толчком верхней части термометра.

5. Опускают термометр в стакан со снегом и проверяют положение мениска ртути в капилляре. Если мениск при этом будет расположен слишком низко и для измерения понижения температуры оставшегося участка шкалы может не хватить, повторяют описание операции до получения нужной высоты ртутного столба в капилляре.

Ход работы. Наружный сосуд I заполняют охлаждающей смесью, приготовленной из кусочков льда (или снега), поваренной соли и небольшого количества холодной водопроводной воды (температура -3° - -5° С). Сосуд закрывается крышкой 2, через одно отверстие в которой в охлаждающую смесь погружена внешняя стеклянная пробирка 4 и через другое отверстие - мешалка 3.

Во внутреннюю пробирку, имеющую боковую трубку, помещают термометр Бекмана Ю, не доводя нижний конец на 1-2 см до дна пробирки, соблюдая все время вертикальное положение термометра. В пробирку с термометром через боковую трубку 7 наливают холодный растворитель (дистиллированную воду), пока его уровень не будет на 2-3 см превышать верхний уровень резервуара со ртутью, и помещают во внешнюю пробирку 4 в приборе Бекмана. Помешивая при помощи мешалки 3 охлаждающую смесь, наблюдают по шкале термометра за падением уровня ртути. Вследствие переохлаждения температура падает ниже точки замерзания, но после начала кристаллизации и выделения теплоты уровень мениска ртути начинает быстро подниматься и устанавливается на постоянном уровне, что регистрируется как условная температура замерзания растворителя. Затем внутреннюю пробирку вместе с термометром вынимают из прибора, нагревают в руке до исчезновения ледяных кристаллов и термометр ставят в соответствующую колбу с ватой на дне.

Точно так же определяют температуру замерзания исследуемых растворов, разница которых по сравнению с температурой замерзания воды и составляет понижение температуры замерза-

ния (ΔT_K). Перед каждым новым определением следует ополоснуть внутреннюю пробирку и нижний кончик термометра холодным исследуемым раствором для удаления капель предыдущего раствора.

ВЗ! С термометром Бекмана обращаться крайне осторожно и держать его все время в вертикальном положении. Вынимать термометр из внутренней пробирки после каждого определения можно только после исчезновения ледяных кристаллов.

Запись результатов

Количество растворенного вещества (I, II или III) г в г; навеска растворителя (воды) - г в г. Для получения раствора взвесить 2 г вещества в 50 г воды.

Определение температуры замерзания необходимо проводить по 2 раза с каждым раствором.

| | <u>Температура замерзания</u> | | M |
|---------|-------------------------------|----------------|-------|
| | <u>опыты</u> | <u>средняя</u> | |
| Вода | 1) | t_0 | t_0 |
| | 2) | t_0 | |
| Раствор | 1) | t_1 | t_1 |
| | 2) | t_1 | |

I.2. Определение степени электролитической диссоциации

Если растворимое вещество - электролит, то число частиц в растворе не равно числу молекул вещества, а завышено вследствие распада молекул на ионы. Следовательно, в растворе возрастает общая концентрация частиц, при этом изменяется и значение ΔT_K ; величина молярной массы, вычисляемая по формуле (I.2), не будет соответствовать истинной молярной массе вещества. Отсюда следует, что по формуле (I.2) можно вычислить истинную молярную массу только для неэлектролитов, веществ, молекулы которых при растворении не распадаются на ионы.

Криоскопические измерения, проводимые в растворах электролитов, позволяют вычислять степень их дис-

социации (α). Взаимосвязь между степенью диссоциации электролита и изотоническим коэффициентом (i), предложенным Вант Гофтом, выражается уравнением

$$i = 1 + \alpha(n - 1), \quad (I.3)$$

где n - число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита.

Поскольку изотонический коэффициент электролитов (i) представляет собой отношение

$$i = \frac{\Delta T_K \text{ (найденное экспериментально)}}{\Delta T_K \text{ (вычисленное теоретически)}}, \quad (I.4)$$

то для его вычисления необходимо найти при помощи криоскопии (как описано выше) ΔT_K для раствора изучаемого электролита и установить тот же показатель теоретически ($\Delta T_{K, \text{теор.}} = K_K \cdot m$).

Запись результатов

| | Температура замерзания | | α |
|-------------------|------------------------|---------|----------|
| | опыты | средняя | |
| Вода | 1) t_0 | t_0 | |
| | 2) t_0 | | |
| 0,9%-ный р-р NaCl | 1) t_1 | t_1 | |
| | 2) t_1 | | |

I.3. Определение осмотического давления

Криоскопия служит косвенным методом для определения осмотического давления (π) раствора, выражаемого уравнением

$$\pi = cRT, \quad (I.5)$$

где c - молярная концентрация раствора

R - газовая постоянная ($R = 0,082$, если единицей осмотического давления служит ат.)

T - температура ($^{\circ}K, t + 273$).

Поскольку в криоскопических измерениях $\Delta T_K = K_K \cdot c$ (в случае разбавленных неэлектролитов $c = m$) и $c = \frac{\Delta T_K}{K_K}$, то осмотическое давление исследуемого раствора, после определения

его ΔT_K , вычисляется по уравнению

$$\pi = \frac{\Delta T_K \cdot R \cdot T}{K_k}, \quad (I.6)$$

Запись результатов

| | <u>Температура замерзания</u> | | π |
|-------|-------------------------------|---------|-------|
| | опыты | средняя | |
| Вода | I) t_0 | t_0 | |
| | 2) t_0 | | |
| Моча | I) t_1 | t_1 | |
| | 2) t_1 | | |
| Кровь | I) t_1 | t_1 | |
| | 2) t_1 | | |

Контрольные вопросы

1. В чем заключается принцип криометрии?
2. На чем основан криоскопический метод определения молярной массы растворенных веществ?
3. Как влияет электролитическая диссоциация растворенного вещества на величину ΔT_K ?
4. Чем отличается термометр Бекмана от обычного ртутного термометра?
5. Чем обусловлено относительно высокое осмотическое давление крови и мочи?

Работа 2. Определение pH в водных растворах.

Буферные растворы

2.1. Понятие активности вещества

Для описания поведения растворимых частиц в концентрированных водных растворах введено понятие активности вещества:

$$a_x = [x] \cdot f_x \quad (2.1)$$

где a_x - активность вещества x ,

$[x]$ - молярная концентрация вещества x ,

f_x - коэффициент активности.

В идеальном случае, при отсутствии взаимодействия между частицами вещества и растворителя, активность вещества равняется концентрации вещества. Тогда $f_x = 1$ и $a_x = [x]$. Но реально $f_x \neq 1$ и отличие f_x от 1 тем больше, чем больше концентрация вещества (f_x тем больше отличается от 1, чем больше частицы вещества взаимодействуют друг с другом).

Зависимость коэффициента активности ионов от концентрации раствора описывается уравнением Дебая-Хюкеля:

$$\lg f_x = - \frac{0,51 \cdot z_x^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}, \quad (2.2)$$

где z_x - заряд иона,

μ - ионная сила раствора:

$$\mu = 1/2 \sum_{i=1}^n [x_i] \cdot z_i^2, \quad (2.3)$$

$[x_i]$ - концентрация ионов,

z_i - заряд ионов.

Формулой (2.2) можно пользоваться только в случае, если $\mu \leq 0,1$, при значениях ионной силы больше чем 0,1 расчет f_x менее точен.

2.2. Ионное производное воды. Понятие pH водных растворов

В чистой воде находятся ионы H^+ и OH^- , так как происходит диссоциация воды:



Константа диссоциации этого равновесия

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.5)$$

Так как вода мало диссоциируется, то активность воды практически не изменяется:

$$K \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const} = K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \quad (2.6)$$

Величину K_w называют ионным произведением воды, при 22°C $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$.

В чистой воде (22°C) $a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \frac{\text{г-ионов}}{\text{литр}}$.

Активность водородных ионов в водных растворах обычно представляют при помощи величины pH: pH — это отрицательный логарифм от активности водородных ионов в растворе

$$\text{pH} = - \lg a_{\text{H}^+}, \quad (2.7)$$

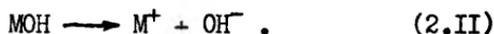
В принципе значение a_{H^+} можно характеризовать и через значение a_{OH^-} , так как по формуле (2.6):

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14. \quad (2.8)$$

В растворах, где $\mu \leq 0,001$ и $\gamma_x = 1$:

$$\text{pH} = - \lg [\text{H}^+]. \quad (2.9)$$

В водных растворах сильных кислот (HCl, HNO₃, H₂SO₄ и др.) и сильных оснований (KOH, NaOH, Ba(OH)₂ и др.) происходит полная диссоциация:



Поэтому концентрация водородных ионов (2.10) или гидроксильных ионов (2.11) равняется концентрации одноосновных или однокислотных кислот или оснований, соответственно:

$$[\text{H}^+] = c_{\text{к-та}}, \quad (2.12)$$

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{осн.}}. \quad (2.13)$$

При двухосновных кислотах, напр., H₂SO₄:

$$[\text{H}^+] = 2 c_{\text{к-та}}, \quad (2.14)$$

аналогична ситуация для двухкислотных сильных оснований.

В водных растворах слабых кислот (CH₃COOH, HCN, H₂S, HF,

H_2CO_3) и слабых оснований (NH_4OH , $\text{Zn}(\text{OH})_2$) диссоциация неполная:



Концентрация водородных или гидроксильных ионов находится по формулам:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{AH}} \cdot c_{\text{к-та}}}, \quad (2.17)$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{MOH}} \cdot c_{\text{осн.}}}. \quad (2.18)$$

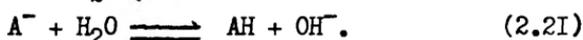
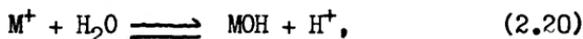
соответственно.

2.3. Расчет pH водных растворов солей

Растворяемые в воде соли диссоциируют:



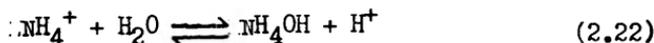
и ионы гидратируются молекулами воды:



Если в реакциях (2.20) и (2.21) образуются либо слабое основание MOH, либо слабая кислота AH, то эти реакции сдвинуты вправо. Этим сопровождается изменение $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ в растворе, в результате чего раствор становится не нейтральным ($\text{pH} \neq 7$).

В зависимости от свойств кислоты и основания, при нейтрализации которых образуется рассматриваемая соль, соли можно разделить на 4 типа.

1) Соли, образованные из сильной кислоты и слабого основания (NH_4Cl). Гидролизует только ион NH_4^+ :



и $\text{pH} < 7$.

2) Соли, образованные из слабой кислоты и сильного основания ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$). Гидролизует только ион CH_3COO^- :



и $\text{pH} > 7$.

3) Соли, образованные из слабой кислоты и слабого основания

($\text{CH}_3\text{COONH}_4$). Гидролизуются оба иона CH_3COO^- и NH_4^+ . pH раствора зависит от свойств слабой кислоты и слабого основания, которые образуются при гидролизе.

4) Соли, образованные из сильной кислоты и сильного основания (NaCl). В водных растворах имеют нейтральную реакцию, так как образующиеся в ходе диссоциации ионы не способны гидролизываться.

Для расчета pH водных растворов солей имеются следующие формулы:

| Типы солей | Формулы |
|-----------------------------|--|
| NH_4Cl | $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} \cdot C_{\text{соль}}} \quad (2.24)$ |
| CH_3COONa | $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot C_{\text{соль}}} \quad (2.25)$ |
| $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ | $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} \cdot K_w} \quad (2.26)$ |

Степень гидролиза определяется соотношением:

$$\beta_{\Gamma} = \frac{\text{концентрация слабого электролита, образованного при гидролизе}}{\text{аналитическая концентрация вещества}} \quad (2.27)$$

Например, для гидролиза NH_4Cl :

$$\beta_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{C_{\text{соль}}} \quad (2.28)$$

2.4. Расчет pH буферных растворов

Относительно устойчивое значение pH при разбавлении и добавлении сильной кислоты или сильного основания сохраняют т.н. буферные растворы. Рассмотрим два типа простых буферных растворов:

а) образованные из слабой кислоты (АН) и ее соли с сильным основанием (АNa);

б) образованные из слабого основания (МОН) и его соли с сильной кислотой (МСІ).

Для расчета рН этих буферных растворов можно воспользоваться следующими формулами:

$$\text{тип АН} + \text{АNa}: \quad a_{\text{H}^+} = K_{\text{АН}} \cdot \frac{c_{\text{к-та}}}{c_{\text{соль}}}, \quad (2.29)$$

$$\text{тип МОН} + \text{МСІ}: \quad a_{\text{ОН}^-} = K_{\text{МОН}} \cdot \frac{c_{\text{осн.}}}{c_{\text{соль}}}. \quad (2.30)$$

Для количественной характеристики буферной способности раствора используется понятие буферной емкости (β). Буферная емкость — это такое количество миллиграмм-эквивалентов сильной кислоты или основания, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его рН на одну единицу

$$\beta = \frac{n_{\text{валь}}}{\text{рН}_2 - \text{рН}_1}, \quad (2.31)$$

где рН_1 — рН буферного раствора до титрования
 рН_2 — рН после титрования

$n_{\text{валь}}$ — кол-во затраченных на титрование валеі щелочи или кислоты.

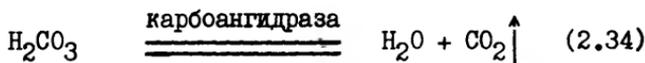
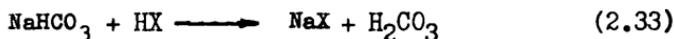
2.5. Буферные системы крови

У здорового человека в физиологических условиях рН крови составляет около 7,4 (7,35–7,38). Такая концентрация H^+ поддерживается на строго постоянном уровне, несмотря на непрерывное поступление в кровь значительных количеств кислых и щелочных соединений, всасывающихся из пищеварительного тракта или образующихся при реакциях обмена веществ в органах и тканях (H_3PO_4 , H_2SO_4 , органические кислоты, ацетоновые тела, аммиак, креатин, кислые и щелочные аминокислоты и др.). В обеспечении постоянства рН крови существенная роль принадлежит различным буферным системам, эффективно выравнивающим сдвиги в концентрации H^+ .

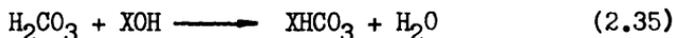
а) Бикарбонатная буферная система. Состоит из слабо диссоциирующей H_2CO_3 и хорошо диссоциирующегося NaHCO_3 (тип буфера АН + АNa). Физиологическим величинам рН соответствует соотношение

$$\frac{c_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{c_{\text{NaHCO}_3}} = \frac{I}{20} \quad (2.32)$$

Избыток кислых соединений нейтрализуется бикарбонатом с образованием H_2CO_3 , которая быстро разлагается ферментом эритроцитов карбоангидразой на H_2O и CO_2 с удалением последнего путем усиленного дыхания



Избыток щелочных соединений в бикарбонатной буферной системе нейтрализуется за счет H_2CO_3 с образованием бикарбоната



Исходное состояние восстанавливается путем замедления дыхания и накопления CO_2 . Таким образом бикарбонатная буферная система эффективно регулируется дыханием.

pH для бикарбонатной буферной системы вычисляется по уравнению Хендерсона-Хассельбаха:

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{c_{\text{бикарбонаты}}}{c_{\text{углекислота}}}, \text{ где} \quad (2.36)$$

pK = отрицательный десятичный логарифм кажущейся константы диссоциации H_2CO_3 , численно равен 6,11. Поскольку молярная концентрация H_2CO_3 в плазме крови по сравнению с концентрацией CO_2 ничтожно мала, ее можно пренебречь и уравнение Хендерсона-Хассельбаха приобретает вид

$$\text{pH} = 6,11 + \lg \frac{c_{\text{бикарбонат}}}{c_{\text{CO}_2}}, \quad (2.37)$$

причем c_{CO_2} часто выражается в виде парциального давления CO_2 (pCO_2).

Установленная уравнением Хендерсона-Хассельбаха взаимосвязь между такими показателями, как pH, pCO_2 и концентрация бикарбоната позволяет, определив любые два из них, рассчитать третий.

Для установления буферных свойств и кислотно-щелочного

равновесия крови широко используется аппарат Аструпa, с помощью которого можно быстро и точно в минимальном количестве капиллярной крови потенциометрически определить как истинную величину рН крови, так и рН крови при искусственно созданных парциальных давлениях CO_2 . Пользуясь специальными номограммами, можно на основе трех замеров рН крови (при истинном pCO_2 и при двух pCO_2 , искусственно созданных) рассчитать значение истинного pCO_2 .

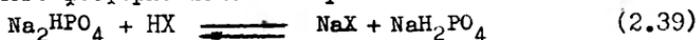
Для оценки кислотно-щелочного равновесия широко применяется понятие щелочного резерва крови, определяемого как количество CO_2 , связанное в виде бикарбонатов. Для его определения из суммарного количества CO_2 (связанного и растворенного) вычитают количество CO_2 , физически растворенное в плазме. Щелочной резерв выражается обычно объемом CO_2 в миллилитрах в 100 мл плазмы (т.е. в об.%). В норме у человека щелочной резерв составляет 50-65 об.% CO_2 .

С помощью аппарата Аструпa широко определяется щелочной резерв в виде т.н. "стандартного бикарбоната" - концентрация бикарбонатов в плазме крови, уравновешенной при pCO_2 40 мм и при pO_2 , обеспечивающем 100 % насыщение гемоглобина O_2 .

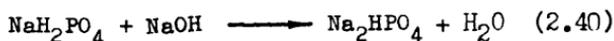
б) Фосфатная буферная система. Состоит из слабокислого NaH_2PO_4 и слабощелочного Na_2HPO_4 в соотношении

$$\frac{c_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}}{c_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}} = \frac{1}{4} \quad (2.38)$$

Механизм действия фосфатной буферной системы сводится к следующему. Кислоты взаимодействуют с двухзамещенным фосфорнокислым натрием с образованием натриевой соли кислоты и однозамещенного фосфорнокислого натрия



Хотя Na_2HPO_4 имеет слабокислую реакцию, но $[\text{H}^+]$ значительно ниже той $[\text{H}^+]$, которая наблюдалась бы в растворе, если HX не была бы связана фосфатом. Аналогично нейтрализуются щелочные соединения однозамещенным фосфорнокислым натрием с образованием воды и двухзамещенного фосфорнокислого натрия



Следует отметить, что фосфатная буферная система допол-

нительно регулируется при помощи почек — избытки одно- или двухзамещенных фосфорнокислых солей выделяются через почки с мочой и исходное состояние компонентов системы восстанавливается.

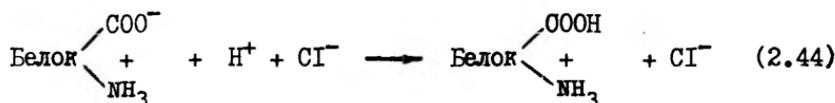
в) Буферное действие белков плазмы крови. Как известно, аминокислотные остатки белков имеют в своем составе как кислотные, так и основные группы, кислотные и основные свойства которых иногда слабые. Например:



При наличии, например, ионов натрия образуется буферная система, которая состоит из слабой кислоты (см. 2.36) и его натриевой соли:



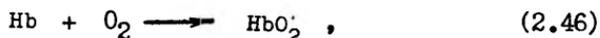
Буферное действие белков можно в общем описать таким образом:



Буферное действие белков плазмы крови, по сравнению с другими буферными системами, невелико.

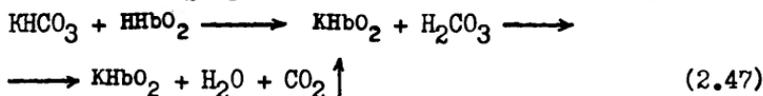
г) Гемоглибиновая буферная система. Гемоглобин (Hb) эритроцитов является важнейшей буферной системой крови, ей принадлежит примерно 3/4 из всей буферной емкости крови. Буферные свойства гемоглобина тесным образом связаны с его участием в транспорте как кислорода, так и CO₂.

В легких происходит присоединение O₂ к гемоглобину с образованием оксигемоглобина (HbO₂)



который можно рассматривать как более сильную кислоту (NHbO₂), причем не только Hb, но и чем угольная кислота. Поэтому в легочных капиллярах наблюдается некоторое подкисление крови и

вытеснение части H_2CO_3 из бикарбонатов калия и натрия.



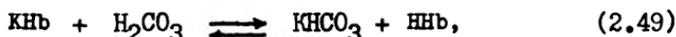
Это приводит к некоторому уменьшению щелочного резерва без изменения рН.

Наоборот, после отдачи кислорода в тканевых капиллярах Hb существует в виде калиевой соли гемоглобина (KHb), которая полностью диссоциирует. Такая соль способна нейтрализовать значительные количества кислот, т.е. H^+ :



Образующаяся гемоглобиновая кислота (HbH) представляет собой малодиссоциирующую слабую органическую кислоту.

При этом существенно, что в тканевых капиллярах KHb взаимодействует с H_2CO_3



что приводит к возрастанию щелочного резерва. Таким образом, буферное действие Hb проявляется в ходе транспорта O_2 и имеется самая тесная взаимосвязь между гемоглобиновой и бикарбонатной буферными системами.

2.6. Графическое изображение буферных кривых

$$\text{Согласно уравнению (2.29) } pH = pK_{AH} + \log \frac{V_2}{V_1} \quad (2.31)$$

где V_2 - количество раствора соли (CH_3COONa) в мл
 V_1 - количество раствора кислоты (CH_3COOH) в мл
 при условии эквивалентных концентраций кислоты и соли,

$$pK_{CH_3COOH} = 4,74 \quad (pK = -\lg K).$$

Рассчитать величину рН буферного ряда, составленного из растворов CH_3COOH и CH_3COONa эквимолярной концентрации (0,2 М), взятых в следующих соотношениях:

| | | | | | | | | | |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| CH_3COONa (мл) | 9,8 | 9,5 | 9,0 | 7,5 | 5,0 | 2,5 | 1,0 | 0,5 | 0,2 |
| CH_3COOH (мл) | 0,2 | 0,5 | 1,0 | 2,5 | 5,0 | 7,5 | 9,0 | 9,5 | 9,8 |

Вычертить на миллиметровой бумаге кривую изменения рН в зависимости от количества мл раствора CH_3COONa в 10 мл смеси. Значения рН откладываются по оси абсцисс, а объем CH_3COONa в мл (V_2) - по оси ординат.

2.7. Определение pH буферного раствора буферным методом

В первую очередь проводят предварительное определение pH исследуемого буферного раствора при помощи индикатора. С этой целью в пробирку отмеряют 10 мл исследуемого раствора, добавляют 2 капли универсального индикатора и сравнивают появившуюся окраску с окраской на шкале универсального индикатора (вторая возможность - приблизительное определение pH при помощи универсальной индикаторной бумаги).

Исходя из полученных результатов для более точного колориметрического определения pH нужно выбрать один из следующих индикаторов (в случае буферного метода нитрофенолом не пользуются!).

| Индикатор | рК I8° С | Зона перехода | Окраска | |
|---------------------|----------|---------------|----------------|------------------|
| | | | в кислой среде | в щелочной среде |
| Метилоранж | 3,7 | 3,1 - 4,6 | красная | желтая |
| Метилкрасный | 5,1 | 4,2 - 6,3 | - " - | - " - |
| Нейтральный красный | - | 6,8 - 8,0 | - " - | - " - |
| Фенолфталеин | 9,7 | 8,2 - 10,0 | бесцветная | красная |

Индикатор выбирают с тем расчетом, чтобы найденное приблизительным определением значение pH находилось в середине зоны перехода окраски индикатора. Например, если приблизительно $pH = 5,0$, то для точного определения pH необходимо выбрать метилкрасный.

Пользуясь вычерченной в работе № 2.6 буферной кривой, приготовить буферный ряд из 5 пробирок с 10 мл буферной смеси в каждой. В соседних пробирках pH должен отличаться лишь на 0,2 единицы, причем в среднем ряду (3) пробирке pH должен соответствовать определенному приблизительно. Например, если при грубом определении $pH = 5,0$, то необходимо составить буферный ряд со следующими pH: 4,6; 4,8; 5,0; 5,2; 5,4.

В каждую пробирку ряда и к 10 мл исследуемого раствора добавляют по 2 капли соответствующего индикатора и проводят колориметрическое определение при помощи компаратора. Для

этого пробирку с исследуемым раствором помещают в среднее гнездо, а в гнезда по краям — по пробирке с каждого конца ряда. Если при разглядывании против света цвет исследуемого и стандартных растворов не совпадает, в боковые гнезда помещают следующие пробирки из ряда до совпадения цвета.

Если окраска исследуемого раствора одинаково близка к обоим стандартам, то из величин их рН вычисляется среднее арифметическое значение рН для исследуемого раствора.

2.8. Буферный метод определения рН исследуемого раствора при помощи индикаторного набора Михаэлиса

После предварительного грубого определения рН исследуемого раствора при помощи универсального индикатора для тонкого определения рН выбирают один из одноцветных индикаторов (из нитрофенолов). В кислой среде нитрофенолы бесцветны, а в щелочной имеют желтую окраску.

| | рК | Зона перехода окраски |
|------------------------|------|-----------------------|
| α -динитрофенол | 4,06 | 2,2 - 4,5 |
| β -динитрофенол | 5,15 | 4,0 - 5,4 |
| п-нитрофенол | 7,18 | 5,2 - 7,0 |
| м-нитрофенол | 8,33 | 6,8 - 8,4 |

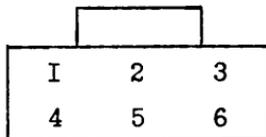
К 3 мл исследуемого раствора добавляют 0,5 мл соответствующего раствора (ди)нитрофенола, смешивают и в компараторе сравнивают окраску со стандартными растворами. В качестве стандартных растворов используют соответствующий по рН ряд из набора Михаэлиса с запаянными в ампулах растворами (ди)-нитрофенолов (α , β , п, м). Значение рН указано на пробирке.

2.9. Определение рН мочи по методу Михаэлиса

Зная, что в норме рН мочи находится в пределах 5 - 7, в качестве индикатора выбирают п-нитрофенол. Пробирку с 3 мл мочи + 0,5 мл индикатора помещают в среднее гнездо компаратора (5). В среднее гнездо второго ряда (2) помещают пробирку с водой. В каждое из боковых гнезд второго ряда (1 и 3) помещают пробирки с 3 мл мочи + 0,5 мл воды, а в каждое из

Боковых гнезд первого ряда (4 и 6) - запаянные ампулы с индикатором из набора Михаэлиса. Определение pH проводят, как и в предыдущей работе, меняя лишь ампулы с индикаторами до тех пор, пока окраска одной из них не будет полностью совпадать с окраской исследуемого раствора.

Расположение пробирок в компараторе приведено на следующем рисунке



Таким образом удастся избежать влияния на результаты желтоватой окраски самой мочи.

2.10. Определение буферной емкости

Из 10 мл 0,1 М NaH_2PO_4 и 10 мл 0,1 М Na_2HPO_4 готовят буферную смесь. pH смеси определяют методом Михаэлиса, используя в качестве индикатора п-нитрофенол.

1) К 5 мл смеси добавляют 2 капли фенолфталеина и титруют 0,05 Н NaOH до развития стойкой розовой окраски. Учитывая, что розовую окраску фенолфталеин приобретает при pH 8,5, найти сдвиг водородного показания и на основе затраченного на титрование количества щелочи рассчитать буферную емкость (β) данного буфера в отношении щелочи (см. уравн. (2.31)).

2) К 5 мл буферной смеси добавить 2 капли метилового красного (изменение окраски происходит при pH = 5,1) и титровать 0,05 Н раствором HCl. Рассчитать буферную емкость в отношении кислоты.

Контрольные вопросы

1. Что такое буферное действие, буферная емкость?
2. Как рассчитать pH буферных растворов?
3. Каковы причины изменения окраски кислотно-основных индикаторов с изменением pH раствора?
4. Что такое универсальный индикатор?
5. Что такое точка и зона перехода?
6. Назовите основные буферные системы крови.

Работа 3. Потенциометрия. Определение электропроводности раствора

Потенциометрический метод определения pH основан на том, что измеряют э.д.с. элемента, состоящего из вспомогательного электрода с известным потенциалом, и электрода, потенциал которого зависит от активности водородных ионов. Наиболее часто в качестве электрода с известным потенциалом применяют каломельный или хлорсеребряный электроды. В качестве электрода, потенциал которого зависит от pH, используют водородный, хингидронный, стеклянный или сурьмяный. Сурьмяный электрод применяется для определения pH желудочного сока. Для этой цели изготавливается "pH-олива" - микросурьмяный электрод. "pH-олива" с изолированным проводом проглатывается, вспомогательным электродом служит каломельный электрод.

Для определения pH, особенно в биологических исследованиях, широко применяется стеклянный электрод.

Применение стеклянного электрода основано на том, что стекло содержит катионы (Na^+ , Li^+), которые могут обмениваться с катионами, находящимися в растворе (H^+). Обмен происходит в соответствии с соотношением их концентраций в стекле и растворе. Разность потенциалов у поверхности стекло-раствор возникает вследствие неодинакового распределения ионов на границе. Эта разность потенциалов определяется активностью ионов водорода в растворе. Стеклянный электрод представляет собой тонкостенный стеклянный шарик, заполненный раствором с определенным значением pH, в который помещен внутренний электрод, чаще всего хлорсеребряный. Для измерения pH стеклянный электрод помещают в исследуемый раствор.

Стеклянный электрод имеет высокое электрическое сопротивление и измерение э.д.с. гальванических элементов, включающих стеклянный электрод, возможно только при помощи усилительной схемы. Измерительная шкала в потенциометре градуирована в милливольтгах и в единицах pH (pH-метр).

Примечание. После работы стеклянный электрод промывают водой и хранят в дистиллированной воде. Категорически запрещается оставлять стеклянный электрод в сухом виде.

При помощи стеклянного электрода и чувствительного рН-метра следят за изменением рН крови при операциях на сердце, при применении аппарата искусственного кровообращения.

Диапазон измерения рН при помощи стеклянного электрода от I до I4.

3.1. Потенциометрическое титрование сильной кислоты

Если составить элемент из электрода с постоянным потенциалом и электрода, опущенного в раствор, где меняется концентрация ионов, то по изменению электродвижущей силы этого элемента можно следить за изменением концентрации ионов в растворе. На этом принципе основан метод потенциометрического титрования. Потенциометрическое титрование имеет преимущество по сравнению с титрованием в присутствии индикаторов в том случае, если растворы интенсивно окрашены или в них имеются ионы, образующие осадки с вводимыми реактивами или легко меняющие свою степень окисления. Кроме этого, этот метод допускает титрование до любого желаемого значения рН.

При нейтрализации кислоты щелочью в начале титрования $[H^+]$ мало изменяется, но вблизи эквивалентной точки она понижается резко от незначительного прибавления раствора щелочи; после эквивалентной точки она меняется опять незначительно.

Результаты титрования можно представить графически. На оси абсцисс откладывают избыток кислоты или щелочи в последовательные моменты титрования, на оси ординат — соответственные величины рН. Точки нейтрализации кислоты щелочью или щелочи кислотой отвечают $pH = 7$.

Описание работы. Работа проводится рН-метром рН-262. Для выполнения данной работы в ячейку рН-метра наливают 40 мл раствора HCl. Измеряют рН исходного раствора кислоты. Сначала 3 раза добавляют по 2,0 мл 0,04 М щелочи, а по мере приближения к точке эквивалентности ее количество уменьшают (0,5, 0,2, 0,1 мл); пройдя точку эквивалентности, добавляют еще несколько порций щелочи (0,2, 0,3, 0,5, 1,0, 2,0 мл), перемешивают и через 2-3 мин при помощи рН-метра измеряют рН.

Строят на миллиметровой бумаге график зависимости рН (ор-

длина) от общего количества добавленной щелочи (абсцисса). Определив количество щелочи, необходимое для полной нейтрализации данного объема кислоты, рассчитывают ее концентрацию по формуле:

$$V_{\text{к}} \cdot C_{\text{к-та}} = V_{\text{осн.}} \cdot C_{\text{осн.}}$$

Данные представить в таблице.

Объем порции щелочи
(мл)

Общий объем щелочи
(мл)

pH

3.2. Определение электропроводности раствора

Задача. Определить константу диссоциации этановой кислоты при 18° С.

Ход работы. Используя в качестве стандарта 0,1 н раствор KCl, в первую очередь определяют константу электродного сосуда. С этой целью сосуд ополаскивают несколько раз раствором KCl. Затем в сосуд наливают тот же раствор таким образом, чтобы поверхность электродов была бы покрыта, и определяют сопротивление раствора.

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{l}{S} \quad (3.1)$$

или
$$\frac{1}{S} = R \cdot \gamma, \quad (3.2)$$

где R - сопротивление измеряемого раствора в омах,

ρ - удельное сопротивление (сопротивление 1 м³ раствора),

γ - удельная электропроводность (электропроводность 1 м³ раствора),

l - расстояние между электродами в метрах и

S - площадь электродов в м²-ах. $\frac{1}{S}$ - константа электродного сосуда. Удельная электропроводность 0,1 н раствора KCl при 18° С равняется 1,119 См. м⁻¹. После этого аналогичным образом измеряют сопротивление раствора этановой кислоты с определенной концентрацией. Применяя формулы (3.1) и (3.2), вычисляют удельную электропроводность измеряемого раствора

этановой кислоты:

$$j_2 = \frac{R_1 \cdot j_1}{R_2}; \quad (3.3)$$

где R_1 и R_2 — сопротивления 0,1 и раствора KCl и раствора этановой кислоты соответственно, а

j_1 и j_2 — удельные электропроводности этих же растворов. Исходя из удельной электропроводности раствора этановой кислоты вычисляют его эквивалентную электропроводность (λ_∞), степень диссоциации (α) и константу диссоциации (K), используя следующие формулы:

$$\lambda = \frac{j \cdot 1000}{c} \quad (3.4)$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \quad (3.5)$$

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} \quad (3.6)$$

где c — нормальная концентрация этановой кислоты и $\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_-$ — эквивалентная электропроводность этановой кислоты при бесконечном разведении (подвижность для H^+ при 18° С равняется $315 \cdot 10^{-4}$ и для CH_3COO^- — $35 \cdot 10^{-4}$ См. м². г-экв⁻¹).

Контрольные вопросы

1. Изложить принцип потенциметрического метода определения активности ионов.
2. Описать электроды, которые используют при потенциметрическом титровании.
3. Как провести потенциметрическое титрование? Каково его применение?
4. Описать принципиальную схему моста для измерения сопротивления объема раствора.
5. Как определить сопротивление раствора?
6. Как вычислить константу диссоциации слабого электролита?
7. Где в медицине используется потенциметрия и принципы электропроводности растворов?

Работа 4. Определение степени диссоциации и константы диссоциации уксусной кислоты при помощи фотовольтродоколориметра ФЭК-М

Монохроматический свет, проходя через среды, часто поглощается. Величина лучистой энергии, поглощенной в данной среде, зависит от свойств этой среды и от толщины слоя, через который проходит свет.

Абсорбция света измеряется ослаблением интенсивности излучения, выходящего из среды, по сравнению с интенсивностью излучения, входящего в нее. Во многих случаях между концентрацией раствора и толщиной слоя, через который проходит свет, существует зависимость, выраженная законом Бера:

$$D = \epsilon \cdot c \cdot l, \quad (4.1)$$

где c - концентрация раствора;

D - оптическая плотность раствора;

ϵ - молярная экстинкция.

На основе этого принципа применяют приборы фотокolorиметры (фотометры) и спектрофотометры. Действие всех этих приборов основано на принципе сравнения интенсивности стандартных световых пучков, проходящих через раствор и растворитель (или образец или эталон).

Фотокolorиметры, обычно применяемые в лабораторном практикуме, предназначены для измерений в видимой области как визуальных (фотометр ФМ), так и фотозлектрических (фотозлектрикolorиметры ФЭК-М - ФЭК-57).

Описание прибора. Фотозлектрикolorиметр ФЭК-М. Прибор ФЭК-М предназначен для определения концентраций окрашенных растворов.

В основу действия прибора положен принцип уравнивания интенсивности двух световых потоков (проходящих через раствор и растворитель) при помощи переменной щелевой диафрагмы.

Для повышения точности измерения предназначены цветные светофильтры, освобождающие световой поток от той части излучения, которая не поглощается раствором (балластное излучение). Узел светофильтров 5 состоит из четырех пар (№ 1 - нейтральный, № 2 - зеленый, № 3 - синий и № 4 - красный). Ус-

тановка их попарно на пути световых пучков производится рукояткой I8.

Для выбора светофильтра готовят раствор, измеряют оптическую плотность, применяя по очереди все имеющиеся светофильтры. Светофильтр, при работе с которым оптическая плотность раствора максимальна, избирают в качестве рабочего.

Прибор комплектуется 7 парами кювет длиной I, 3, 5, 10, 20, 30, 50 мм. При работе с темными растворами пользуются кюветами длиной I - 3 мм, с прозрачными растворами - 30-50 мм.

Подготовка прибора

1. Включить прибор в сеть через стабилизатор: рукоятка 7 (переключатель чувствительности гальванометра) в положение "0".

2. Включить лампу осветителя, установив переключатель стабилизатора в положение "Включено". При этом должно осветиться красное стекло, помещенное над лампой.

3. Рукоятку арретира II переводят из положения "Закрыто" в положение "Открыто", разарретировав гальванометр. При помощи рукоятки I4 устанавливают на нуль стрелку гальванометра, наблюдаемую через лупу I6.

4. Поворотом рукоятки I3 открывают шторку на пути световых пучков.

К измерениям можно приступить лишь спустя 15-20 мин после включения осветителя (шторка открыта), так как в первые минуты после включения показания прибора еще нестабильны. При кратковременных перерывах в работе (10-20 мин) световые потоки следует перекрывать шторкой.

Порядок измерений

1. В правый и левый пучки света помещают кюветы с растворителем.

2. Индекс правого барабана устанавливают на нуль шкалы оптической плотности. Щелевая диафрагма имеет при этом минимальную ширину.

3. Вращением фотометрических клиньев устанавливают стрелку гальванометра на нуль при малой, а затем при высшей чувствительности.

4. Вращают рукоятку 7 (см. рис. 3) в положение "I" (ма-

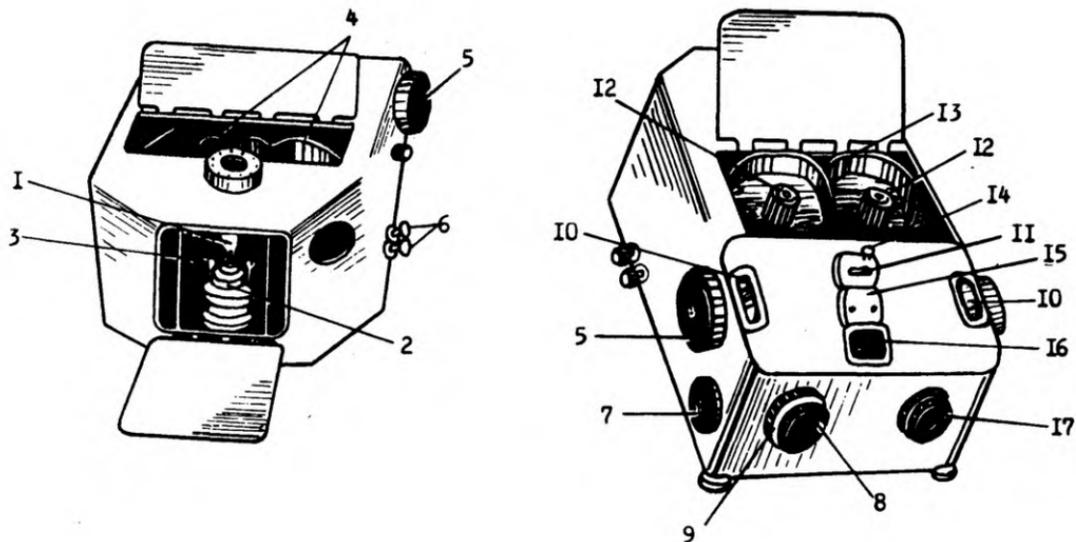


Рис. 3. Фотоэлектродориметр ФЭК-М:

I - лампа накаливания; 2, 3 - винты для установок лампы; 4 - светофильтры; 5 - рукоятка отсчетных барабанов; 6 - клеммы для выносного гальванометра; 7 - рукоятка переключения чувствительности гальванометра; 8 - рукоятка клина точной настройки; 9 - рукоятка клина грубой настройки; 10 - отсчетные барабаны; 11 - рукоятка арретира; 12 - держатели кювет; 13 - рукоятка шторы; 14 - рукоятка стрелки гальванометра; 15 - крышка патрона лампочки; 16 - лупа для наблюдения шкалы гальванометра; 17 - рукоятка установки светофильтров.

лая чувствительность) и вводят в правый пучок кювету с исследуемым раствором. Стрелка гальванометра отклоняется от нулевого положения.

5. Вращением измерительного барабана увеличивают ширину целевой диафрагмы и устанавливают стрелку гальванометра на нуль.

6. Переводят рукоятку 7 (рис. 3) в положение "2" (высшая чувствительность) и устанавливают стрелку гальванометра на нуль. Отсчет ведут по правому барабану.

Выбранного способа измерения следует придерживаться на протяжении всей работы с данным веществом. Выбор способа измерения зависит от конкретных условий задачи и от диапазона измеряемых величин оптической плотности. Шкала левого барабана имеет пределы измерения оптической плотности 0 - 2 (светопропускание I - 100 %), правого 0 - 0,52 (светопропускание 3 - 100 %). Следует помнить, что абсолютная ошибка измерения светопропускания становится значительной за пределами интервала $\Delta = 0,8 - 0,2$. Поэтому не рекомендуется при измерениях выходить за эти границы. Если исследуемый раствор в данной кювете показывает большую плотность, следует взять кювету более короткую, если меньшую плотность - более длинную.

Если задача состоит в непосредственном измерении концентрации растворов, следует предварительно построить по оптическим плотностям стандартных растворов калибровочный график.

Порядок построения калибровочного графика. Готовят серию растворов (0,1; 0,05; 0,025; 0,0125; и 0,00625 M). Измеряют оптическую плотность приготовленных растворов при одной и той же длине волны, отвечающей максимуму поглощения. Для измерений используют кювету длиной 1 см.

Результаты опыта заносят в таблицу.

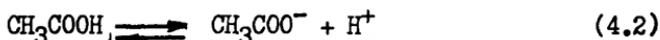
Длина кюветы... Длина волны...

| Концентрация раствора, с | Оптическая плотность |
|--------------------------|----------------------|
|--------------------------|----------------------|

По данным таблицы строят графики $D = f(c)$.

Определение степени диссоциации и константы диссоциации уксусной кислоты

Уксусная кислота при растворении в воде частично диссоциирует на ионы:



Если исходная концентрация кислоты равна c , а концентрации ионов в момент равновесия равны c_1 и c_2 (причем $c_1 = c_2$), то, применяя закон действующих масс, можно написать:

$$K = \frac{c}{c_1 \cdot c_2} \quad (4.3)$$

Закон действующих масс в применении к случаю диссоциации может быть написан и в другом виде, а именно:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) V} \quad (4.4)$$

где α - степень диссоциации кислоты;

V - разведение, т.е. объем, содержащий л/моль растворенного вещества.

Это уравнение носит название "закон разведения Оствальда". Константа равновесия в данном случае называется константой диссоциации кислоты, а ее числовое значение может служить мерой "силы" кислоты.

Описание работы

Из 0,1 М раствора уксусной кислоты путем разбавления готовят 0,02; 0,015; 0,01 и 0,005 М растворы.

Подготавливают фотозлектроколориметр к работе, как описано выше.

Метод измерения. Цвет индикаторов в разведенных растворах зависит главным образом от концентрации в этих растворах водородных ионов или гидроксид-ионов. Учитывая, что разбавленные сильные кислоты полностью диссоциированы, можно получить их растворы с любой желательной концентрацией H^+ . Окраску этих растворов при прибавлении подходящего индикатора можно сравнивать, применяя один и тот же индикатор, с окраской (цветом) раствора слабой кислоты, общая концентрация ко-

торой нам известна, но неизвестна концентрация ионов водорода.

Растворы сильной кислоты и исследуемой слабой кислоты одинаковых аналитических концентраций с раствором индикатора помещают в кюветы колориметра и измеряют оптическую плотность раствора.

Совершенно так же производят измерения со всеми исследуемыми растворами. Результаты записывают в таблицу:

| c_0 - концентрация кислоты, моль/л | Оптическая плотность слабой кислоты D | Оптическая плотность сильной кислоты D_0 | c_{H^+} | α | K |
|--------------------------------------|---|--|-----------|----------|-----|
| 0,020 | | | | | |
| 0,015 | | | | | |
| 0,010 | | | | | |
| 0,005 | | | | | |

Степень диссоциации рассчитывают по формуле:

$$\alpha = \frac{c_{H^+}}{c_0} = \frac{D}{D_0} \quad (4.5)$$

Концентрация ионов H^+ в растворе слабой кислоты может быть определена по формуле:

$$c_{H^+} = \frac{c \cdot D}{D_0} \quad (4.6)$$

где c_0 - концентрация сильной кислоты, выраженная в моль/л;
 D_0 - оптическая плотность раствора сильной кислоты;
 D - оптическая плотность раствора слабой кислоты.

Исходя из определенной таким образом концентрации и полной аналитической концентрации слабой кислоты можно вычислить степень ее диссоциации и константу диссоциации (уравнение 4.3).

Зная константу диссоциации уксусной кислоты, можно, пользуясь уравнением (4.4), рассчитать степень диссоциации кислоты, не прибегая к измерениям. Если допустить, что степень диссоциации ее очень мала, тогда формулу (4.4) можно представить в виде:

$$K = \frac{\alpha^2}{V} \quad K = \alpha^2 c \quad (4.7)$$

откуда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} \quad (4.8)$$

Зная концентрацию исследуемых растворов слабой кислоты, вычисляют степень диссоциации при всех разбавлениях.

Отчет о работе. 1. Нарисовать схему колориметрической установки. 2. Рассчитать константу равновесия для исследованных растворов. 3. Определить степень диссоциации уксусной кислоты для всех исследованных растворов.

Контрольные вопросы

1. Что описывает закон Бера?
2. Объясните принцип действия фотоэлектроколориметра.
3. Закон разведения Оствальда.
4. Как определяют колориметрически степень диссоциации?

Работа 5. Адсорбция и поверхностное натяжение

Адсорбцией называют изменение концентрации газообразного или растворенного вещества на поверхности раздела фаз за счет свободной поверхностной энергии (проще: адсорбция – это явление накопления одного вещества на поверхности другого). Вещество, которое адсорбируется, называется адсорбтивом; вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, – адсорбентом.

Адсорбция может быть обусловлена либо слабыми межмолекулярными Ван дер Ваальсовыми (гидрофобными) силами, либо сильными химическими связями (ионными, ковалентными, координационными).

Адсорбция зависит от многих факторов, в том числе и от природы растворения. Например, в водной среде фуксин хорошо адсорбируется на поверхности угля, а в спиртовом растворе не адсорбируется.

Различают два случая адсорбции:

1) адсорбцию на жидкой поверхности (границы раздела фаз: жидкость–газ и жидкость–жидкость),

2) адсорбцию на твердой поверхности (границы раздела фаз: твердое вещество–газ и твердое вещество–жидкость).

Адсорбция на жидкой поверхности может быть вычислена по уравнению изотермы адсорбции Гиббса

$$\Gamma = - \frac{c}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (5.1)$$

где Γ – величина адсорбции

c – концентрация адсорбируемого вещества

$\frac{d\sigma}{dc}$ – изменение поверхностного натяжения

Адсорбция поверхностно-активных веществ подчиняется уравнению мономолекулярной адсорбции на твердой поверхности, полученному Ленгмюром:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{c}{\alpha + c} \quad (5.2)$$

Часто используют также эмпирическое уравнение Фрейндлиха

$$\Gamma = a \cdot c^{\frac{1}{n}} \quad \text{или} \quad \Gamma = a \cdot p^{\frac{1}{n}}, \quad (5.3)$$

где a и p - эмпирически подбираемые константы.

Обменная адсорбция представляет собой явление замещения на адсорбенте одного вещества другим, находящимся во внешней среде, в эквивалентном количестве. Процесс обменной адсорбции высоко специфичен, обратим и может вызывать изменение pH среды. Последнее явление наблюдается в том случае, если с поверхности адсорбента ионами среды вытесняются ионы H^+ или OH^- .

Поверхностное натяжение обусловлено свободной энергией поверхности. Молекулы поверхностного слоя оказывают как бы давление на внутренние частицы фазы и поверхность стремится к минимальной (в случае жидкости - к форме шара). Чем полярнее вещество, тем выше его поверхностное натяжение, т.к. оно определяется межмолекулярными силами. Величину поверхностного натяжения (σ) выражают формулой:

$$\sigma = \frac{F}{S}, \quad (5.4)$$

где F - свободная энергия поверхности (в единицах силы или работы),

S - площадь поверхности.

Вещества, снижающие поверхностное натяжение системы, называются поверхностноактивными.

Зависимость поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ от концентрации передается уравнением, предложенным Б.А.Липицким.

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bc), \quad (5.5)$$

где σ - поверхностное натяжение раствора,

σ_0 - поверхностное натяжение чистого растворителя,

a и b - константы.

Представителями таких веществ в водных растворах являются соли жирных кислот с длинной углеводородной цепью (мыла), соли желчных кислот, высшие амины, спирты и др. соединения.

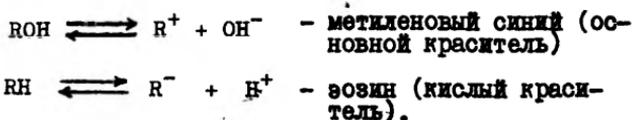
Эмульгирование жиров при помощи желчных кислот имеет большое значение в кишечнике, где крупные капли эмульсии масла вследствие снижения поверхностного натяжения на границе вода-масло распадаются на ряд мелких. Кроме того, пленка желчных кислот, образуемая на поверхности капелек эмульсии, препятствует их слиянию.

5.1. Адсорбция фуксина углем

В пробирку влить 3 мл раствора фуксина и добавить примерно 0,5 г. порошка мелкорастертого угля. Суспензию хорошо взболтать, дать отстояться в течение 5 минут и затем профильтровать через бумажный фильтр. Сравнить окраску фуксина и фильтрата. Воронку с углем помещают в чистую пробирку и уголь на фильтре промывают 3 мл спирта. Что происходит?

5.2. Избирательная адсорбция метиленового синего на каолин

В одну пробирку вносят 5 мл раствора эозина, а в другую - 5 мл раствора метиленового синего. В обе пробирки добавляют примерно 0,5 г каолина, взбалтывают и фильтруют через фильтровальную бумагу. В протоколе объяснить изменение окраски фильтрата, учитывая, что частички каолиновой суспензии заряжены в воде отрицательно, а эозин и метиленовый синий диссоциируют согласно следующей схеме:



Затем полученный фильтрат подкисляют 1 мл 10 % раствора HCl, снова добавляют примерно 0,5 г каолина, взбалтывают и фильтруют. Объяснить полученные результаты, учитывая, что каолин обладает амфотерными свойствами.

5.3. Обменная адсорбция ионов на угле и MnO₂

В три пробирки влить по 5 мл 2 % раствора KCl. Первую пробирку оставляют в качестве контрольной, во вторую вносят 0,5 г угля, в третью - 1 г MnO₂. Хорошо перемешивают и оставляют стоять в течение 5 минут. Берут 2 чистых пробирки и профильтровывают в них через бумажный фильтр суспензии угля и MnO₂. Во все три пробирки (контрольную + 2 с фильтратом) добавляют 1 каплю универсального индикатора. В протоколе объяснить причину сдвига pH во второй и третьей пробирках по сравнению с контрольной (на MnO₂ связаны H⁺, на угле - OH⁻).

5.4. Окраска шерсти кислотными и основными красителями в зависимости от pH

а) Предварительная проба с фильтровальной бумагой.

В воде стенки капилляров фильтровальной бумаги заряжены отрицательно. Капля основного красителя образует на бумаге интенсивно окрашенное пятно, окруженное широкой водной каймой. Наоборот, кислотный краситель расплзается на бумаге с образованием большого пятна, окруженного узкой водной каймой.



основной
краситель



кислотный
краситель

б) Окрашивание основано на адсорбции красителя. В нейтральной и основной среде шерстяные и шелковые волокна (белковые вещества) несут отрицательный, а в кислой среде - положительный заряд.

Берут 2 ряда пробирок по 5 штук в каждом. В пробирки обоих рядов отмеряют по 10 мл соответствующих буферных растворов.

- | | | |
|-----|--|-------------|
| № 1 | 0,2 М раствор CH_3COOH | (pH = 2,72) |
| № 2 | смесь $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ | (pH = 3,78) |
| № 3 | - " - - " - | (pH = 4,74) |
| № 4 | - " - - " - | (pH = 5,69) |
| № 5 | 0,2 М раствор CH_3COONa | (pH = 9,02) |

В каждую пробирку обоих рядов помещают по кусочку шерстяной пряжи. Во все пробирки первого ряда добавляют по 1 мл раствора метиленисинего, а во все пробирки второго ряда - по 1 мл раствора эозина. Все пробирки помещают на 5 минут в кипящую водяную баню.

Затем кусочки шерсти вынимают из красителя, прополаскивают в соответствующем буфере, используемом при окраске, высушивают между фильтровальной бумагой и оценивают степень окраски по пятибалльной системе.

| № пробирки | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------|------|------|------|------|------|
| pH | 2,72 | 3,78 | 4,74 | 5,69 | 9,02 |

Интенсивность окраски
метиленовым синим

Интенсивность окраски
эозином

5.5. Определение поверхностного натяжения D-ров методом счета капель - сталагмометрия

Для определения поверхностного натяжения методом счета капель пользуются прибором, называемым сталагмометром. Стагмометр представляет собой пипетку, имеющую два основных кольцевых деления - одно деление выше резервуара для определенного объема жидкости, а второе - ниже. Нижний конец пипетки отшлифован в форме плоского диска для получения одинаковых капель правильной формы. Капля, висящая на нижнем конце сталагмометра, отрывается в тот момент, когда сила тяжести на ничтожную величину превысит силу поверхностного натяжения, удерживающего каплю. Чем больше объем отдельной капли, тем больше ее вес и, следовательно, поверхностное натяжение.

Для определения поверхностного натяжения в пипетку набирают исследуемую жидкость до верхней отметки резервуара и затем выпускают ее по каплям. Чем больше объем отдельной капли, тем меньшее их количество содержится между верхней и нижней кольцевой меткой сталагмометра. Следовательно, поверхностное натяжение обратно пропорционально числу капель. Метод используется для определения относительного значения поверхностного натяжения. В качестве сравниваемой жидкости с известным поверхностным натяжением часто используют воду.

$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{n_0 \cdot \rho_x}{n_x \cdot \rho_0}, \quad \rho - \text{плотность.} \quad (5.6)$$

Поверхностное натяжение воды при комнатной температуре (σ_{H_2O}) = $73.26 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$. Зная число капель воды, содержащихся между кольцевыми метками сталагмометра, и число капель исследуемой жидкости в том же объеме, поверхностное на-

тяжение исследуемой жидкости вычисляют по формуле

$$\frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{\sigma_x} = \frac{n_x}{n_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ или } \sigma_x = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_x} \quad (5.7)$$

Ход работы. В укрепленный на штативе сталагмометр насыщают дистиллированной воды выше верхней кольцевой метки. Под нижний конец подставляется стакан и, предоставив воде возможность свободно вытекать из сталагмометра, начинают счет капель с момента, когда мениск коснется верхней кольцевой метки, и кончат в момент достижения мениском воды нижней кольцевой метки. Определение проводят два-три раза и берут среднее арифметическое. Таким же образом определяют число капель исследуемой жидкости.

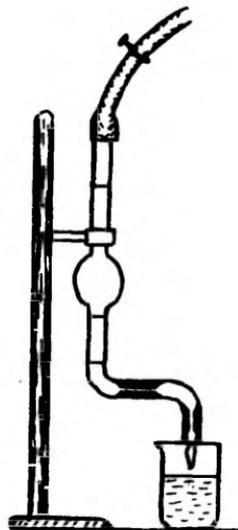


Рис. 4. Схема сталагмометра.

Определить поверхностное натяжение следующих растворов:

- 1) CH_3COOH 1 М
- 2) Раствор FeCl_3
- 3) Желчь, разбавленная 2,5; 5 и 10 раз.

Данные занести в таблицу по образцу.

| Исследуемая жидкость | Число капель | σ |
|----------------------|--------------|----------|
|----------------------|--------------|----------|

В отчете на основании полученных данных с желчью построить график, нанося на ось ординат значение σ , а на ось абсцисс — разбавление желчи, и объяснить, почему σ меняется или не меняется при увеличении концентрации поверхностно-активных веществ в растворе.

Контрольные вопросы

1. Какие вещества называются поверхностно-активными, какие поверхностно-инактивными?
2. Знать основные методы определения поверхностного натяжения.
3. Знать изотермы адсорбции Гиббса, Ленгмюра и Фрейндлиха.
4. Перечислить особенности ионо-обменной адсорбции.

Работа 6. Хроматография

Хроматографией называется физико-химический метод разделения смеси веществ, основанный на различном распределении компонентов смеси между двумя фазами (жидкость - гель, газ - поверхность твердой фазы, газ - жидкость, жидкость - поверхность твердой фазы), одна из которых неподвижна, с большой поверхностью контакта, а другая представляет подвижный поток, фильтрующийся через неподвижную фазу.

Разделение компонентов смеси может происходить по различным признакам: коэффициентам адсорбции, распределения растворимости, по способности к ионному обмену или размерам молекул и т.д. Хроматографический анализ проводят в колонках, капиллярах, в тонком слое сорбента, на хроматографической бумаге. В зависимости от природы сорбента хроматографию подразделяют на :

1. адсорбционную
2. ионообменную
3. распределительную
4. осадочную.

Адсорбционная хроматография

Этот вид хроматографии основан на избирательной адсорбции веществ тем или иным адсорбентом. Через колонку, заполненную адсорбентом, пропускают изучаемый раствор. В верхней час-

ти колонки адсорбируются все компоненты с помощью слабых электростатических связей. Затем растворитель, который продолжают пропускать, будет вымывать слабоадсорбируемые адсорбентом компоненты и перемещать их ниже. Таким образом происходит постепенное разделение смеси.

Ионообменная хроматография

В ее основе лежит обмен ионами между раствором и адсорбентом, причем адсорбентом служит какой-либо ионообменник. В качестве элюата применяются градиент с возрастающей ионной силой. Адсорбент может нести либо положительные, либо отрицательные группы. В случае положительно заряженного адсорбента будут адсорбироваться компоненты, имеющие отрицательный заряд. В процессе десорбции отрицательно заряженные компоненты будут обмениваться на отрицательные ионы из солевого градиента. При этом каждый компонент будет десорбироваться при определенной ионной силе и непрерывно вымываться из колонки.

Распределительная хроматография

При этом методе используются различия в распределении веществ между двумя жидкими фазами, одна из которых неподвижна, а другая подвижна. Вещество присутствует в обеих фазах в виде раствора. О системе жидкость-жидкость можно говорить, если твердый носитель жидкой фазы не вступает с этой жидкостью во взаимодействие, которое может существенно изменить свойства жидкости. Применение твердого носителя обуславливается стремлением сделать одну из жидких фаз неподвижной. В качестве неподвижной фазы чаще всего используют воду. Если в качестве неподвижной фазы используются органические растворители, то они должны быть более полярными, чем жидкость подвижной фазы.

Преимуществом распределительной хроматографии является линейность функции разделения, которая в данном случае соответствует закону распределения Нернста.

Работа переноса моля вещества из фазы, в которой его концентрация равна c_1 , в другую фазу, где его концентрация равна c_2 , определяется следующим соотношением:

$$\Delta = RT \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (6.1)$$

При состоянии равновесия эта работа определяется лишь разностью химических потенциалов вещества в обеих фазах. В этом случае величина Δ будет функцией только температуры. Тогда при постоянной температуре

$$\frac{c_2}{c_1} = \text{const.} \quad (6.2)$$

Это соотношение является так называемым законом распределения Нернста.

Большое значение приобрела газо-жидкостная распределительная хроматография. При газо-жидкостной хроматографии неподвижной фазой служит нелетучая жидкость (глицерин), которой пропитывают твердый порошкообразный адсорбент (активированный уголь, целит и др.) до такой степени, чтобы он оставался на ощупь сухим и легко продувался газом. Таким адсорбентом заполняют колонку. Роль подвижной фазы выполняет какой-либо газ (водород, гелий, аргон, азот), в который вносится разделяемое вещество также в виде газа или пара.

Полученная смесь газов подается в колонку под определенным давлением и при низкой температуре. К концу колонки последовательно поступают разделенные компоненты анализируемого вещества. Наличие этих компонентов в выходящем из колонки потоке газа-носителя обнаруживается автоматическим детектором по изменениям физических или химических свойств и записывается специальным устройством в виде диаграмм.

Часто применяют распределительную бумажную хроматографию. Тонкослойная хроматография. Этот способ разделения веществ основан на адсорбционной, распределительной или обменной хроматографии. Обычно эти процессы протекают совместно. Тонкослойная хроматография очень похожа на бумажную, но вместо бумаги используют тонкий слой порошкообразного адсорбента. Как и при бумажной хроматографии, при постоянных условиях величина R_f постоянная для данного соединения и может рассматриваться как одна из физико-химических характеристик.

Гельхроматография. Новым методом хроматографического анализа является гелилльтрация или метод молекулярных сит. В

основе метода лежит различная скорость движения молекул через гель сефадекса. Сефадекс представляет декстран, подвергнутый химической обработке с образованием пористых гранул, внутрь которых могут проникать различные вещества. При увеличении числа внутренних связей в грануле размер молекул, способных проникать внутрь, уменьшается. Определенные типы сефадексов (Г-25, Г-75, Г-100, Г-200 и др.) характеризуются размером молекул, при котором вещество еще будет проникать внутрь гранулы. Разделение веществ при гель-хроматографии происходит в зависимости от размера пор гранул и размера молекул, т.е. по типу молекулярного сита.

Молекулы, которые превышают размер пор, будут свободно проходить между гранулами и выходить первыми из колонки. Вещества с меньшим молекулярным весом будут распределяться во внутреннем объеме гранул и растворителе, отставая при этом в движении.

Химическая (осадочная) хроматография

Под химической хроматографией подразумевается случай, когда связь между разделяемыми веществами и неподвижной фазой особенно прочна.

Особым случаем химической хроматографии является осадочная хроматография. При осадочной хроматографии разделяемую смесь солей пропускают через носитель, пропитанный раствором осадителя. Разделение происходит в соответствии со значениями величин произведений растворимости осадков, образующихся при взаимодействии ионов осадителя с ионами разделяемых солей.

Аффинная хроматография

В аффинной хроматографии компоненты разделяются на основе их различной биологической специфичности, как например, в системах антиген - антитело или фермент - ингибитор. Лиганд со специфическим сродством к нужному веществу ковалентно связан с адсорбентом.

При внесении изучаемой смеси на адсорбенте адсорбируется лишь вещество, имеющее сродство к лиганду, а другие компоненты отмываются. Десорбция достигается за счет контролируемого изменения pH или концентрации элюента.

6.1. Распределительная нисходящая хроматография аминокислот на бумаге

При этой работе лист хроматографической бумаги свисает из укрепленной сверху сосуда специальной "лодочки" со смесью растворителей.

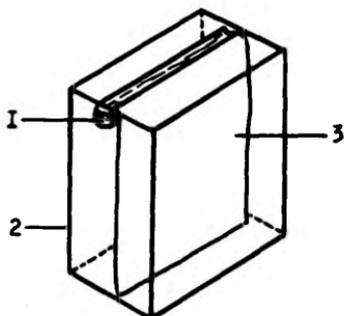


Рис. 5. Установка для нисходящей хроматографии: 1 - лодочка с растворителем; 2 - герметически закрытый сосуд; 3 - хроматографическая бумага.

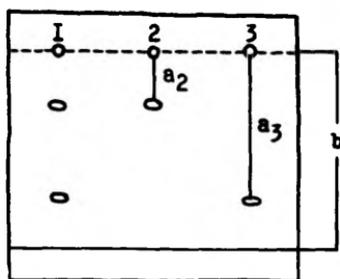


Рис. 6. Схема хроматограммы
1 - нанесение исследуемой смеси;
2, 3 - нанесение "свидетелей".

Ход работы. На полоску хроматографической бумаги на расстоянии 3-4 см от конца наносят каплю анализируемой смеси. Рядом наносят отдельные аминокислоты - "свидетели". Нанесенные капли подсушивают на воздухе. Затем конец бумаги выше стартовой линии опускают в ванночку с растворителем (бутанол- $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$), остальная часть бумаги свободно свисает. Ванночка находится в закрытом сосуде, пространство которого насыщено парами растворителя для предотвращения испарения растворителя с бумаги. Ток растворителей перемещает разделяемые вещества, нанесенные на верхний край бумаги, на разное расстояние. Отношение скорости движения компонента к скорости движения растворителя называется коэффициентом распределения (R_f) и в стандартных условиях является величиной постоянной. После того как фронт растворителя подвинется на 20-25 см, бумагу высушивают в сушильном шкафу при 100° и затем для выявления аминокислот смачивают 0,1%-ным раствором нингидрина. После высушивания и прогрева бумаги выявляются цветные пятна. Пятна нанесенных свидетелей и соответствующих им аминокислот смеси находятся на одном и том же уровне и имеют один и тот же R_f .

В отчете привести значения R_f разделяемых аминокислот.

6.2. Разделение ионов железа и меди при помощи адсорбционной хроматографии

Через колонку с сухой окисью алюминия (высота столба адсорбента 2,5 см, диаметр 0,8 см) пропускают 3 мл раствора, содержащего 0,05 % CuSO_4 и 0,05 % FeCl_3 . Скорость вытекания должна составлять 1 мл за 10 мин. Качественной реакцией с $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ подтверждают отсутствие в элюате ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} . В зависимости от адсорбируемости и скорости движения железо и медь распределяются на разных уровнях колонки. Для их выявления через колонку пропускают со скоростью 1 мл за 10 мин 3 мл 1%-ного раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, проявляется синяя зона берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ и коричневая зона железосинеродистой меди $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$.

6.3. Разделение гемоглобина и метиленового синего при геле-фильтрации через сефадекс Г-15

На колонку, заполненную набухшим гелем сефадекса Г - 15, наносят 1 мл раствора, содержащего равные количества 1 % гемоглобина и метиленового синего. В зависимости от размера молекул гемоглобин и метиленовый синий распределяются на разных уровнях колонки. Как? Какое вещество движется быстрее?

Работа 7. Коллоидные растворы. Гидрофобные золи. Их приготовление и коагуляция

Общей характеристикой коллоидных растворов является свойство их дисперсной фазы взаимодействовать с дисперсионной средой. Различают два типа зольей:

1) Лиофобные золи, в которых частицы не имеют сродства к растворителю. Частицы образуют вокруг себя только тонкую оболочку из молекул растворителя. Если дисперсионной средой является вода, то они называются гидрофобными.

2) Лиофильные золи - между дисперсионным веществом и растворителем имеется сродство и частицы приобретают более объемную оболочку из молекул растворителя. В случае водной дисперсионной среды - гидрофильные коллоиды.

Лиофобные и лиофильные коллоидные растворы - это понятия, характеризующие взаимодействие между молекулами среды и дисперсной фазой.

Отличительная черта лиофобных растворов - их неустойчивость, ведущая во многих случаях к выделению осадков от прибавления незначительных количеств электролитов. При этом осадки сохраняют химический состав дисперсионной фазы.

Причиной неустойчивости зольей может быть непостоянство их дисперсности. Различают агрегативную и молекулярно-кинетическую устойчивости. Агрегативная устойчивость зависит от способности системы в той или иной мере сохранять степень дисперсности образующих ее мицелл, кинетическая устойчивость

- от способности диспергированных частиц противостоять действию силы тяжести.

Приготовление лиофибных коллоидных растворов связано с затратой энергии и требует применения специальных методов. Существенным в данном случае является присутствие стабилизирующих веществ (в большинстве случаев подходящих электролитов), ибо в противном случае вместо золя образуется осадок.

Для получения коллоидных растворов могут быть использованы две группы методов: раздробление - диспергирование более крупных частиц до желаемой степени дисперсности - дисперсионные методы, и объединение в агрегаты молекул или ионов до частиц, приближающихся по размерам к частицам коллоидных систем - конденсационные методы.

Дисперсионные методы

Механические методы. Для дробления веществ в лабораториях и производствах применяются шаровые и коллоидные мельницы, работающие по принципу ударного размельчения и растирания подлежащих диспергированию материалов при наличии растворителя и стабилизатора. При помощи коллоидных мельниц могут быть получены тонкодисперсные фармацевтические препараты, какао, краски и др.

Ультразвуковой метод. Механизм действия ультразвуков сложен и пока мало изучен. Предполагают, что диспергирование частиц происходит под действием звукоменяющихся сжатий и расширений, ведущих к измельчению вещества.

При помощи ультразвукового метода можно получить коллоидные растворы графита, серы, разных металлов (ртуть, свинец, цинк и др.), крахмала, каучука, желатина, стерата натрия и др.

Метод пептизации. Пептизации в основном подвергаются рыхлые свежобразованные осадки гидроокисей металлов, например, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ и др.

Пептизация может происходить вследствие удаления из раствора коагулирующих ионов, вызывающих укрепление частиц или адсорбции пептизатора, сопровождающейся образованием двойного электрического слоя и возникновением сольватной оболочки на коллоидных частицах.

Конденсационные методы

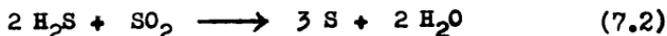
В основе большинства конденсационных методов получения коллоидных растворов лежат разнообразные химические реакции: окисления, восстановления, реакция обменного разложения, гидролиза и др.

Метод обменного разложения. Этот метод основан на взаимодействии двух веществ; в результате образуется новое труднорастворимое вещество, способное сохраняться в высокодисперсном состоянии при наличии ряда факторов как концентрация реагирующих веществ, примеси и др.

Примером может служить получение золя сульфата бария:

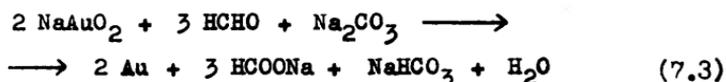


Метод окисления. В результате реакции окисления могут быть получены коллоидные растворы, например:



Образующиеся атомы нейтральной серы затем самопроизвольно конденсируются в коллоидные частицы серы.

Методы восстановления. В качестве восстановителей обычно используются вещества, обладающие слабыми восстанавливающими свойствами, как, например, газообразный водород, формалин, таннин и др.



Метод гидролиза. Гидролизом широко пользуются при получении зольей из солей, если в результате реакции гидролиза образуются плохо растворимые вещества. Так, например, нерастворимая гидроокись железа получается при гидролизе хлорного железа по уравнению



Частично образующаяся в реакции хлорокись железа диссоциирует на ионы $\text{FeOCl} \longrightarrow \text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$, (7.6) которые обеспечивают ионогенный слой вокруг частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и удерживают их во взвешенном состоянии.

Метод замены растворителя. Метод основан на выделении растворенного вещества из раствора в виде высокодисперсной нерастворимой фазы путем замены растворителя. Молекулы растворенного вещества, находящегося в состоянии молекулярной дисперсности в одном растворителе, попадая в условия плохой растворимости при замене растворителя, начинают конденсироваться в более крупные коллоидные частицы. Данным методом можно приготовить золи серы, канифоли, мастики и т.п. при вливании спиртовых растворов этих веществ в воду.

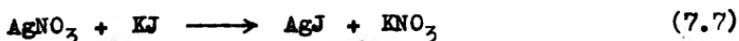
Электрический метод. Этот метод основан на получении электрической дуги между электродами, состоящими из диспергируемого металла (серебра, золота и других благородных металлов). Под воздействием высокой температуры происходит испарение материала электродов в дисперсионной водной среде. Затем пары металла конденсируются в коллоидные частицы при охлаждении.

Процесс объединения коллоидных частиц в более крупные агрегаты называется коагуляцией. Коагуляция сопровождается помутнением раствора и видимым глазу осаждением агрегатов. К коагуляции гидрофобных золь приводит добавление электролитов, снижающих электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) коллоидных частиц. Коагулирующее действие электролитов зависит от заряда иона, противоположного заряду коллоидных частиц. Чем больше степень окисления коагулирующего иона, тем сильнее коагулирующее действие (правило Шульце-Гарди).

Коагуляцию коллоидных растворов можно вызвать также путем добавления других коллоидов при условии противоположной заряженности их частиц. Это явление носит название взаимной коагуляции.

7.1. Приготовление золя AgJ путем обменного разложения

Реакция образования иодида серебра:

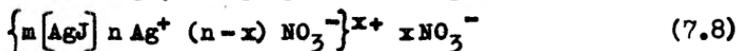


AgJ практически не растворим в воде.

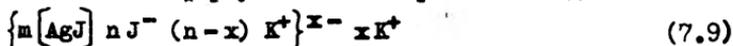
Заряд коллоида определяют тем ионом, который в начале образования коллоида имелся в избытке. Руководствуясь этими соображениями, можно получить частицы золя AgJ с различным

знаком заряда. При избытке AgNO_3 образующаяся коллоидная частица AgJ приобретает положительный заряд, так как в данном случае адсорбируется избирательно ион Ag^+ ; подобным же образом можно получить и отрицательно заряженные частицы при избытке KJ .

При избытке AgNO_3 ядро частицы, состоящее из большого числа молекул AgJ , адсорбирует ионы Ag^+



При избытке KJ формула мицеллы принимает вид:



При помощи электрофоретического зонда можно проверить, в каком случае получались положительно заряженные частицы и в каком - отрицательно заряженные.

- а) К 5 мл 0,01 М раствора AgNO_3 добавляют при сильном взбалтывании по каплям 5 мл 0,01 М раствора KJ . Что образуется?
- б) К 5,5 мл 0,01 М раствора AgNO_3 добавляют 5 мл 0,01 М раствора KJ . Что образуется?

7.2. Приготовление золя канифоли путем замены растворителя

Кончиком ножа берут небольшое количество канифоли и растворяют в 2-3 мл этилового спирта. В другую пробирку отмеряют 5 мл H_2O , добавляют несколько капель спиртового раствора канифоли и перемешивают.

7.3. Приготовление золя гидроокиси железа посредством гидролиза

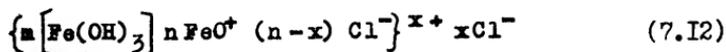
В колбу отмеряют при помощи мерного цилиндра 95 мл воды и нагревают до кипения. Затем в кипящую воду постепенно добавляют 5 мл 10 % раствора FeCl_3 . Происходит гидролиз FeCl_3



Поверхностные молекулы агрегата $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вступают в химическое соединение с HCl



Молекулы FeOCl , которые подвергались диссоциации, образуют ионы FeO^+ и Cl^- . Образуется мицелла (коллоидная частица) гидроокиси железа



7.4. Приготовление золя гидроокиси железа пептизацией осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ раствором FeCl_3

К 25 мл дистиллированной воды добавляют I мл 10 % раствора FeCl_3 , перемешивают и по каплям прибавляют 5 % раствор NH_4OH до нейтрализации смеси (см. по универсальному индикатору). Образуется $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который при стоянии выпадает в осадок. Верхний прозрачный слой сливают (декапитируют). Осадок два раза промывают дистиллированной водой с последующей декапитацией. Затем осадок делят на две части. К одной добавляют 5 мл дистиллированной воды и перемешивают, а к другой – 5 мл дистиллированной воды и 0,5 мл раствора FeCl_3 . Что происходит?

7.5. Коагуляция золя гидроокиси железа под влиянием KCl , K_2CrO_4 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Приготавливают ряды растворов KCl , K_2CrO_4 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ различных концентраций.

Ряд № 1. Берут 6 пробирок. В первую пробирку отмеряют 10 мл 2,5 М раствора KCl , а в остальные 5 пробирок по 9 мл дистиллированной воды. Из первой пробирки пипеткой переносят во вторую I мл раствора, перемешивают и переносят в третью пробирку I мл раствора и т.д. Из пятой пробирки I мл смеси выливают. Шестая пробирка служит в качестве контроля и содержит лишь 9 мл H_2O .

Ряд № 2. Берут 5 пробирок. Приготавливают ряд разведений 0,1 М раствора K_2CrO_4 , как и в первом ряду.

Ряд № 3. Берут 5 пробирок. Приготавливают ряд разведений 0,01 М раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, как и в первом ряду.

Во все пробирки добавляют по I мл золя гидроокиси железа и спустя 20 минут отмечают по пятибалльной системе степень помутнения по сравнению с контрольной пробиркой (I ряд, пробирка № 6, содержащая 9 мл H_2O + I мл золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

На основании результатов составляют таблицу, где отмечают и концентрацию электролита в миллимолях на литр.

| № пробирки | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------|-------------------------|------|-----|---|---|---|
| Ряд № 1 | Концентрация KCl | 2500 | 250 | | | |
| | Мутность | | | | | |
| Ряд № 2 | Концентрация K_2CrO_4 | 100 | 10 | | | |
| | Мутность | | | | | |
| Ряд № 3 | Конц. $K_3[Fe(CN)_6]$ | 10 | 1 | | | |
| | Мутность | | | | | |

7.6. Коагуляция золя MnO_2 под влиянием KCl, $BaCl_2$ и $AlCl_3$

Как и в предыдущей работе приготавливают 3 ряда разведений 2,5 М раствора KCl (ряд № 1), 0,15 М раствора $BaCl_2$ (ряд № 2) и 0,01 М раствора $AlCl_3$ (ряд № 3).

Затем во все пробирки добавляют по 1 мл золя MnO_2 спустя 20 минут отмечают по пятибалльной системе степень мутности по сравнению с контрольной пробиркой.

На основании результатов составляют таблицу, как в предыдущем опыте.

| № пробирки | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------|----------------|------|-----|---|---|---|
| Ряд № 1 | Конц. KCl | 2500 | 250 | | | |
| | Мутность | | | | | |
| Ряд № 2 | Конц. $BaCl_2$ | 150 | | | | |
| | Мутность | | | | | |
| Ряд № 3 | Конц. $AlCl_3$ | 10 | | | | |
| | Мутность | | | | | |

В протоколах объяснить, как выражается в данных опытах правило Шульце-Гарди.

7.7. Взаимная коагуляция зольей MnO_2 и $Fe(OH)_3$

Приготавливают 2 ряда зольей MnO_2 и $Fe(OH)_3$ различных концентраций.

Ряд № 1. Берут 5 пробирок. В первую пробирку отмеряют 2 мл золя $Fe(OH)_3$, в остальные четыре – по 2 мл H_2O . Затем во вторую пробирку добавляют 2 мл золя $Fe(OH)_3$, перемешивают и при помощи пипетки переносят в третью пробирку 2 мл смеси, из нее после перемешивания 2 мл переносят в четвертую пробирку и т.д. Из пятой пробирки 2 мл смеси выливают. Затем в каждую пробирку добавляют по 7 мл H_2O и 1 мл золя MnO_2 .

Ряд № 2. Составляют ряд разведений золя MnO_2 подобно ряду с $Fe(OH)_3$.

Затем во все пробирки добавляют по 7 мл H_2O и 1 мл $Fe(OH)_3$.

Спустя 10 мин. отмечают степень коагуляции по пятибальной системе. На основании результатов составляют таблицу.

| | Ряд 1 | | | | | Ряд 2 | | | | |
|---------------|-------|---|-----|------|-------|-------|---|-----|------|-------|
| № пробирки | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $Fe(OH)_3$ мл | 2 | 1 | 0,5 | 0,25 | 0,125 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| MnO_2 мл | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 | 0,5 | 0,25 | 0,125 |
| Мутность | | | | | | | | | | |

Контрольные вопросы

1. Что такое мицелла и какова ее структура?
2. Что такое кинетическая и агрегативная устойчивость зольей? От каких факторов зависит каждая из них?
3. Почему добавка электролита в коллоидную систему вызывает коагуляцию?
4. Какова зависимость порога коагуляции от заряда коагулирующего иона?
5. В чем проявляется особенность коагуляции зольей под действием смеси электролитов? Приведите пример антагонизма ионов в организме.

6. Какое практическое применение находит взаимная коагуляция зелей?

7. В чем сущность явления перезарядки коллоидных частиц?

Работа 8. Гидрофильные золи. Коллоидная защита

Гидрофильные золи характеризуются сильным взаимодействием их частиц с окружающей водной средой. К ним относятся истинные растворы высокомолекулярных соединений, в которых роль коллоидной частицы играет макромолекула.

Растворы высокомолекулярных соединений относительно устойчивы. Для осаждения этих соединений можно использовать растворители, в которых данное соединение не растворимо (напр., добавление этилового спирта к раствору белка), или электролиты в высоких концентрациях (напр., сульфат аммония). В данном случае происходит разрушение окружающей макромолекулу гидратационной (сольватной) оболочки.

Состояние коллоидных частиц, при котором их заряд равен нулю, называют изоэлектрическим. Значение pH среды, при котором молекулы белка находятся в изоэлектрическом состоянии, называют изоэлектрической точкой. Это обусловлено амфотерной природой белковой молекулы. Для большинства белков изоэлектрическая точка находится в слабокислой среде. Как правило, в изоэлектрическом состоянии белки не осаждаются.

В растворах высокомолекулярных соединений может наблюдаться коагервация, т.е. слияние водных оболочек нескольких частиц, без объединения самих частичек. Это приводит к образованию внутри раствора капель, имеющих более высокую концентрацию по сравнению с окружающим раствором. Комплексная коагервация наблюдается при смешивании растворов различных высокомолекулярных соединений.

Лиофильные золи могут быть получены в сравнительно высоких концентрациях и, следовательно, обладают большой вязкостью и осмотическим давлением. Повышение концентрации лиофильных растворов приводит к переходу их в гели. Последние обладают свойством обратимости.

Добавление небольших количеств высокомолекулярных соединений может снимать коагулирующее действие электролитов на растворы гидрофобных коллоидов. Это явление носит название коллоидной защиты. Коллоидная защита специфична и зависит от свойств защищаемого и защищающего веществ.

8.1. Определение изоэлектрической точки яичного белка

Приготовить ряд ацетатного буфера из растворов 0,2 М CH_3COOH и 0,2 М CH_3COONa смешивая их в следующих соотношениях:

| № пробирки | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| CH_3COOH | 0 | 0,2 | 0,4 | 1,0 | 1,6 | 1,8 |
| CH_3COONa | 2 | 1,8 | 1,6 | 1,0 | 0,4 | 0,2 |
| Мутность | | | | | | |

В каждую пробирку добавить по 1 мл разбавленного 1 : 20 раствора альбумина и смешать. Затем в каждую пробирку отмерить по 1 мл этилового спирта и опять тщательно перемешать. Спустя 10 минут отметить степень мутности по пятибалльной системе. Рассчитать pH раствора в 1 пробирке исходя из формулы (2.25). Для расчета pH растворов в других пробирках пользоваться формулой для буферных растворов (2.29). Изоэлектрическая точка соответствует pH максимально мутного раствора. Если мутность появилась равномерно в 2-х осадках, то за изоэлектрическую точку берут величину среднего арифметического их pH.

8.2. Устойчивость гидрофильных растворов к нагреванию и электролитам

В четыре пробирки наливают по 5 мл растворов крахмала, желатина, яичного альбумина и казеина и нагревают до кипения. Отмечают, какой из испытуемых золей является устойчивым к нагреванию.

В одну пробирку наливают 5 мл золя берлинской лазури, в четыре другие - по 5 мл гидрофильных золей: крахмала, желатина, яичного альбумина и казеина. В каждую из 5 пробирок по каплям добавляют насыщенный раствор сульфата аммония до коа-

гуляции коллоидного раствора, отмечая количество электролита, необходимое для коагуляции каждого раствора. Полученные результаты записывают в таблицу:

| Золь | Количество капель (мл) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, вызывающее коагуляцию золя |
|-------------------|--|
| Берлинская лазурь | |
| Крахмал | |
| Яичный альбумин | |
| Казеин | |
| Желатин | |

8.3. Защитное действие желатина и крахмала в отношении золя MnO_2

а) Составляют ряд разведений желатина из 7 пробирок. В первую пробирку отмеряют 2 мл 1% раствора желатина, а в остальные по 1 мл воды. Последовательно переносят по 1 мл р-ра из 1-ой пробирки во 2-ую, из 2-ой в 3-ю и т.д. Из последней пробирки 1 мл смеси выливают. Затем во все пробирки добавляют по 2 мл золя MnO_2 , смешивают и опять во все пробирки отмеряют по 8 мл 0,15 М раствора BaCl_2 . Смешивают и через 10 минут регистрируют интенсивность образовавшегося осадка. В качестве контроля используют пробирку, содержащую 1 мл р-ра желатина, 2 мл золя MnO_2 и 8 мл H_2O .

б) Аналогично готовят ряд разведений крахмала и определяют его защитное действие на золь MnO_2 .

Результаты опытов оформляют в форме таблицы.

| № пробирки | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------------------|---------|---|-----|------|-------|-------|-------|
| Кол-во мг желатина или крахмала | 10 | 5 | 2,5 | 1,25 | 0,625 | 0,313 | 0,156 |
| Коагуляция | желатин | | | | | | |
| | крахмал | | | | | | |

Контрольные вопросы

1. Перечислите основные свойства, отличающие высокомолекулярные соединения от свойств типичных коллоидных систем.
2. Каковы факторы устойчивости растворов высокомолекулярных соединений?
3. Что называется высаливанием?
Каков механизм высаливания?
4. Каковы свойства белка в ИЭТ?
5. Каков механизм защиты гидрофобных коллоидов высокомолекулярными соединениями?

Работа 9. Набухание

Набуханием называется увеличение объема полимера в результате избирательного поглощения низкомолекулярного растворителя. Этот процесс характеризуется степенью набухания. Степень набухания выражает отношение прироста объема набухшего геля к первоначальному его объему.

Набухание студня часто приводит к образованию золя. Так, гуммиарабик в воде, каучук в бензоле сначала набухают, а затем переходят в коллоидный раствор. Нередко процесс ограничивается одним набуханием и золь не образуется.

Студни первого рода называются неограниченно набухающими, студни второго рода – ограниченно набухающими студнями.

Желатин в холодной воде представляет собой ограниченно набухающие студни, а при повышении температуры становится неограниченно набухающим. Набухание сопровождается выделением теплоты, которая называется тепловым эффектом набухания.

Набухание может быть измерено объемным методом (определяют объем вещества до и после набухания) или гравиметрическим методом (по увеличению массы при набухании).

9.1. Влияние pH на набухание

В восемь мерных пробирок насыпают по 0,5 г порошка желатина (высота осадка точно 1 см). В каждую пробирку наливают 10 мл буферного раствора (см. таблицу!). Значение pH для каж-

дого из этих растворов рассчитывают. Содержимое пробирок перемешивают и оставляют на I час (в течение этого времени растворы периодически перемешивают). Через час измеряют высоту набухшего геля и рассчитывают степень набухания ω по формуле:

$$\omega = \frac{(V - V_0)}{V_0} \cdot 100, \quad (9.1)$$

где V_0 - объем желатина до набухания,

V - объем желатина после набухания.

Результаты наблюдения заносят в таблицу по образцу и строят график зависимости степени набухания от pH среды.

| | № пробирки | | | | | | | |
|---|------------|---|---|---|---|---|----|----|
| | I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 0, I Н раствора CH_3COOH , мл | 10 | 9 | 7 | 5 | 3 | 1 | - | - |
| 0, I Н раствора CH_3COONa мл | - | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 10 | - |
| H_2O , мл | - | - | - | - | - | - | - | 10 |
| pH раствора | | | | | | | | |
| V_0 - объем желатина до набухания | | | | | | | | |
| V - объем желатина после набухания | | | | | | | | |
| Степень набухания желатина | | | | | | | | |
| $\omega = \frac{(V - V_0)}{V_0} \cdot 100$ | | | | | | | | |

9.2. Влияние анионов на набухание

В семь мерных пробирок насыпают по 0,5 г порошка желатина. В пробирки соответственно вливают по 8 мл 1,0 М раствора солей калия (см. таблицу!). Содержимое пробирок оставляют на I час, в течение которого производят периодическое перемешивание. Через час измеряют высоту набухшего желатина.

Результаты заносят в таблицу по образцу и располагают приведенные анионы в так называемый обращенный ряд Гофмейстера.

| Измеряемые величины | CH_3COOK | K_2CO_3 | KCl | KJ | K_2SO_4 | KNO_3 | H_2O |
|--|--------------------------|-------------------------|--------------|-------------|-------------------------|----------------|----------------------|
| V_0 - объем желатина до набухания | | | | | | | |
| V - объем желатина после набухания | | | | | | | |
| Степень набухания желатина | | | | | | | |
| $\omega = \frac{(V - V_0)}{V_0} \cdot 100$ | | | | | | | |

Контрольные вопросы

1. Объясните осмотическую теорию набухания.
2. Какова степень набухания в изовалентной точке?
3. Каково влияние различных электролитов на процесс набухания?
4. Каково практическое значение процесса набухания?

Работа 10. Электрофорез

Передвижение частиц в электрическом поле к противоположно заряженному электроду называется электрофорезом. Скорость перемещения частиц зависит, в первую очередь, от величины заряда.

Существует много электрофоретических методов. Наиболее эффективным из них является зональный электрофорез. При зональном электрофорезе смесь исследуемых веществ помещают в виде узкого слоя (зоны) на твердую поддерживающую пористую среду. В течение некоторого времени вещества с различной подвижностью разделяются на отдельные зоны и могут быть по отдельности извлечены или идентифицированы без извлечения.

В качестве поддерживающих сред применяется бумага, крахмальный, агаровый, полиакриламидный гель, порошки и другие вещества.

Гели имеют ряд преимуществ по сравнению с бумагой и дру-

гими средами. Рыхлая ячеистая структура гелей с большим "свободным объемом" раствора обеспечивает большую скорость электрофореза. При регулировании величины пор (что легко сделать в случае синтетического полиакриламидного геля изменением концентрации акриламида) можно ввести дополнительный фактор, влияющий на разделение и связанный с размером молекул и их формой. Электрофорез в гелях обладает высокой разрешающей способностью. Электрофорезом в крахмальном и полиакриламидном геле удается разделить сывороточные белки на 15-20 компонентов. Агаровый гель имеет гораздо больший размер пор и потому обладает меньшей разрешающей способностью по сравнению с крахмальным и полиакриламидным гелем. Однако большая скорость диффузии, прозрачность агарового геля обеспечивают широкое применение его в ряде случаев электрофоретического разделения белков и, в частности, в случае иммуноэлектрофореза. Иммуноэлектрофорез заключается в том, что для идентификации белковых компонентов на электрофореграмме применяется преципитация их иммунной сывороткой крови.

Электрофорез сывороточных белков большей частью проводят в буферном растворе при pH 8,6. При этом значении pH белки сыворотки заряжены отрицательно и движутся к аноду. Так как изоэлектрическая точка сывороточного альбумина при pH ~ 5, а γ -глобулина при pH ~ 7, то при pH 8,6 наибольшей подвижностью обладает альбумин, а наименьшей - γ -глобулин. Остальные белки имеют промежуточную подвижность.

Путь, пройденный частицей данного белкового компонента, помимо заряда зависит от времени, напряженности электрического поля, силы тока, от природы буферного раствора, его pH и ионной силы.

По окончании электрофореза полученные белковые зоны окрашивают красителем, связывающимся с белками. Расположение окрашенных полос дает качественную характеристику компонентов смеси, а по интенсивности окрашивания судят о количественном содержании. Количественное содержание белковых фракций можно также определить, элюируя белки с поддерживающей среды.

Ю.І. Разделение белков сыворотки крови на бумаге

В сыворотке крови присутствует несколько десятков индивидуальных белков, которые разделяются на четыре основные группы: альбумины, α -, β - и γ -глобулины.

Электродные ванны аппарата заполняют буферным раствором, рН 8,6 так, чтобы буферный раствор на 1-2 см покрывал электрод. Уровни буферных растворов в обеих ваннах должны быть одинаковы. На полоске бумаги на расстоянии 6 см от края проводят простым карандашом поперечную полосу - линию старта. Полоски укладывают в аппарат на расстояние 1 см друг от друга так, чтобы оба конца полосок находились в буферных растворах. Аппарат закрывают крышкой и ждут пока полоски не пропитаются буфером.

Белок наносит на пропитанные полоски при помощи микропипетки и покровного стекла или при помощи специальной хроматографической полоски (размер 2 x 1 см). Камеру закрывают и включают ток таким образом, чтобы анод находился дальше от того конца, на который нанесен белок. Электрофорез длится 15-18 часов. По окончании электрофореза выключают ток, полоски захватывают стеклянной палочкой и помещают в сушильный шкаф (при 100°) на 10 мин. Высушенные полоски окрашивают в течение 10-20 мин. в растворе амидошварца, который выливают обратно (сохранить!).

Полоски промывают раствором фенол-уксусной кислоты до полной отмывки фона. Высушивают на воздухе и определяют разделенные фракции.

В отчет следует внести обоснование метода электрофоретического разделения белков, приложить полученную электрофореграмму и объяснить, какому белку отвечает каждая полученная окрашенная полоса.

Задачи

1. Вычислить осмотическое давление 5%-го водного раствора сахарозы, если его плотность при 20° С составляет 1,176 г/см³.
2. В 20 мл раствора содержится 0,171 г растворенного вещества. Осмотическое давление данного раствора при 20° С сос-

- тавляет 0,6 ат. Найти молекулярную массу этого вещества.
3. Вычислить осмотическое давление 0,6%-го раствора мочевины ($M = 60$) при 0°C , если плотность раствора составляет 1 г/см^3 .
 4. Осмотическое давление 0,6%-го раствора уксусной кислоты при 0°C равняется 2,48 ат. Вычислить степень диссоциации уксусной кислоты в данном растворе.
 5. Осмотическое давление 0,988%-го раствора гемоглобина при 15°C составляет 2,88 мм Hg. Найти молекулярную массу гемоглобина.
 6. Какова %-ая концентрация раствора сахарозы, замерзающего при -1°C ?
 7. Раствор, содержащий 2,1 г КОН в 250 г воды, замерзает при $-0,519^{\circ} \text{C}$. Вычислить степень диссоциации КОН в данном растворе.
 8. Найти pH 0,1 раствора молочной кислоты, если ее константа диссоциации равна $1,44 \cdot 10^{-4}$.
 9. pH крови 7,36. Найти активную кислотность крови.
 10. Каково должно быть соотношение 0,5 М растворов уксусной кислоты и ацетата натрия, чтобы получить буферный раствор с pH 5? Константа диссоциации уксусной кислоты $1,8 \cdot 10^{-5}$.
 11. Раствор хлористого аммония имеет pH 4,63. Найти концентрацию этого раствора, если константа диссоциации NH_4OH $1,8 \cdot 10^{-5}$.
 12. Чему равна величина pH смеси, для приготовления которой использовано 200 мл М CH_3COOH , 500 мл М HCl и 200 мл 0,5 М NaOH ? Константа диссоциации кислоты $1,8 \cdot 10^{-5}$.
 13. 0,1 М раствор гидроокиси аммония замерзает при температуре $0,1879^{\circ}$. Найти pH данного раствора.
 14. В 5 л раствора находится 3,4 г муравьинокислого натрия. Найти pH раствора, если константа диссоциации муравьиной кислоты равна $2,3 \cdot 10^{-4}$.
 15. К одному литру 0,22 М раствора CH_3COOH добавили какое-то (x) количество 0,5 М раствора NaOH . В полученный раствор поместили водородный электрод и при помощи элемента, составленного из водородного и каломельного электродов, измерили электродвижущую силу (u) компенсаторным методом. Точка компенсации, соответствующая э.д.с. элемента, нахо-

дится на расстоянии 36,4 см от начала моста. Для нормального элемента Вестона ($\mathcal{U}_{\text{нэ}} = 1,0183 \text{ В}$) эта величина равнялась 63,6 см. Найти x , при 18°С .

16. Потенциал водородного электрода по отношению к каломельному электроду при температуре 20°С равен 0,548 В. Рассчитать pH раствора.
17. Потенциал хингидронного электрода в растворе с неизвестным pH равен 0,251 В по отношению к насыщенному каломельному электроду. Найти pH раствора (при 20°С).
18. Удельная электропроводность 0,0109 М раствора NH_4OH равна $1,22 \cdot 10^{-2} \text{ См}^{-1}$. Найти константу диссоциации электролита и pH. Эквивалентная электропроводность NH_4OH при бесконечном разведении $0,0271 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$).
19. Найти pH а) 1 М раствора KOH
 б) 0,00000000009 М раствора CH_3COOH
 в) 0,06 М раствора NH_4Cl
20. Найти pH смеси: 200 мл 0,6 М KOH + 700 мл 0,1 М HCl.
21. Найти pOH 5,6%-ного раствора NH_4Cl .
22. Найти pH буферного раствора: 200 мл 0,5 М CH_3COOH + 400 мл 0,005 М CH_3COONa .
23. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации валериановой кислоты при 80°С описывается уравнением

$$\sigma = 62,6 \cdot 10^{-3} - 17,7 \cdot 10^{-3} \ln (1 + 19,72 c).$$
 Определите адсорбцию валериановой кислоты на границе с воздухом из раствора, концентрация которого равна $0,05 \text{ кмоль/м}^3$.
24. Вычислите адсорбцию масляной кислоты при 273°К из водного раствора при концентрации $0,1 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ на границе с воздухом, если зависимость поверхностного натяжения в концентрации описывается уравнением

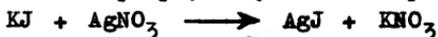
$$\sigma = 75,62 \cdot 10^{-3} - 16,7 \cdot 10^{-3} \ln (1 + 21,5 c).$$
25. Стагмометрическим методом определения поверхностного натяжения воды получили 48 капель, а гексана 126 капель. Вычислите поверхностное натяжение гексана, если $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 73,26 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ и плотность гексана $6,6 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.
26. При измерении поверхностного натяжения 0,4 М раствора бу-

таноло методом счета капель получили 135 капель, а воды - 85 капель. Вычислите поверхностное натяжение 0,4 М раствора бутанола, если $\sigma_{H_2O} = 73,26 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$.

27. При определении поверхностного натяжения аналлина ($\rho = 1,4 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) сталегамометрически получили 44 капли, а воды - 19 капель. Вычислите поверхностное натяжение аналлина, если $\sigma_{H_2O} = 72,55 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$.
28. Вычислите адсорбцию масляной кислоты при 273° К из водного раствора при концентрации $0,5 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ на границе с воздухом, если константы в уравнении Шликовского $a = 12,5 \cdot 10^{-3}$ и $b = 7,8$. $\sigma_{H_2O} = 75,5 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$.
29. Определите, к какому электроду должны перемещаться частицы золя, получаемого по реакции при небольшом избытке H_2S .



30. Напишите схему строения мицеллы сульфата бария, получающегося при взаимодействии хлорида бария с некоторым избытком сульфата натрия.
31. Напишите схемы строения мицеллы сульфида цинка, образующихся при получении золя: а) в случае избытка ZnSO_4 ; б) в случае избытка $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.
32. Укажите, к какому электроду должны двигаться частицы гидроксида алюминия, образующиеся при гидролизе. (Принять условие, что гидролиз протекает неполно).
33. Золь иодида серебра, получаемый по реакции



при некотором избытке KJ , коагулируют растворами сульфата калия и ацетата кальция. Коагулирующее действие какого электролита сильнее?

34. В воде содержатся ультрамикроскопические радиоактивные частицы. Для очистки воды от них предложено вводить электролиты: хлорид алюминия или фосфат натрия. Предварительно установлено, что частицы при электрофорезе движутся к катоду. Какой электролит следует предпочесть в данном случае?
35. Золь гидроксида железа, получаемый путем неполного гид-

ролиза хлорного железа, коагулируют растворами сульфида натрия, хлорида натрия и хлорида бария. Какой из электролитов окажет наиболее значительное коагулирующее действие?

Вопросы для повторения

1. Физическая химия, ее предмет и значение в медицине.
2. Удельная и эквивалентная электропроводности.
3. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении.
4. Абсолютная скорость движения и подвижность ионов. Закон Кольрауша.
5. Кондуктометрия и ее применение для определения степени и константы ионизации слабого электролита и ионного произведения воды. Кондуктометрическое титрование.
6. Электропроводность клеток и тканей.
7. Водородный показатель и определение активной кислотности растворов.
8. Буферные системы, их классификация и механизм действия.
9. Емкость буферных растворов и факторы, определяющие ее.
10. Значение pH в живом организме.
11. Буферные системы крови. Уравнение Гендерсона-Тассельбаха.
12. Кислотно-щелочное равновесие и щелочной резерв крови.
13. Электродные потенциалы и механизм их возникновения.
14. Обратимые электроды первого и второго рода.
15. Уравнение Нернста. Нормальные электродные потенциалы.
16. Каломельный и хлоросеребряный электроды сравнения.
17. Стекланный электрод.
18. Водородный и хингидронный электроды.
19. Концентрационные цепи.
20. Окислительно-восстановительные системы и механизмы возникновения окислительно-восстановительных потенциалов. Уравнение Петерса.
21. Диффузионные и мембранные потенциалы.

22. Электрометрическое определение pH раствора. Потенциометрическое титрование.
23. Поляризация электродов. Полярография.
24. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение. Изотерма поверхностного натяжения.
25. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Траубе. Поверхностно-активные и поверхностно-неактивные вещества.
26. Адсорбция на границе раздела жидкость-газ и жидкость-жидкость.
27. Ориентация молекул в поверхностном слое. Уравнение Гиббса.
28. Адсорбция на границе раздела твердое тело-газ и твердое тело-жидкость (раствор).
29. Уравнение Фрейндлиха и Лэнгмюра.
30. Хемосорбция.
31. Адсорбция сильных электролитов: эквивалентная и избирательная.
32. Ионообменная адсорбция. Иониты.
33. Хроматография.
34. Коллоидная химия, ее предмет и значение в медицине.
35. Дисперсные системы и их классификация.
36. Методы получения и очистки коллоидных растворов.
37. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем.
38. Оптические свойства коллоидных систем.
39. Классификация коллоидных систем.
40. Определение формы, размеров и относительной массы коллоидных частиц.
41. Строение коллоидных частиц. Механизм возникновения электрического заряда.
42. Электрокинетический потенциал коллоидной частицы и влияние электролитов на величину электрокинетического потенциала.
43. Электрофорез и его применение в медицине.
44. Электроосмос. Практическое применение электроосмоса.
45. Кинетическая и агрегативная устойчивость лиозомей. Факторы устойчивости.
46. Коагуляция. Порог коагуляции, его определение.
47. Явление привыкания. Чередование зон коагуляции. Коагуляция золью смесями электролитов.

48. Адсорбционная теория коагуляции. Теория коагуляции Ландау-Дерягина.
49. Коллоидная защита и получение аэрозолей.
50. Классификация и получение аэрозолей.
51. Эмульсии, методы получения и свойства.
52. Типы эмульсии. Эмульгаторы и механизм их действия.
53. Полуколлоиды.
54. Высокомолекулярные соединения и их значение в биологии.
55. Классификация высокомолекулярных соединений.
56. Набухание и растворение полимеров.
57. Вязкость растворов высокомолекулярных соединений. Уравнение Эйнштейна и Штаудингера.
58. Полиэлектролиты.
59. Изозлектрическая точка и методы ее определения.
60. Осмотическое давление растворов биополимеров. Осмотическое давление плазмы и сыворотки крови.
61. Мембранное равновесие Доннана.
62. Желатинирование. Тиксотропия. Высаливание. Коацервация.
63. Гели и студни, их свойства.
64. Гель-фильтрация.

Приложение

Единицы измерения некоторых физических величин
по Международной системе единиц (СИ)

| Наименование величины | Единица измерения | Сокращенное обозначение междунар. русск. | |
|-----------------------|-------------------|---|--|
|-----------------------|-------------------|---|--|

А. Основные единицы

| | | | |
|------------------------------------|-----------|----|----|
| Длина, l | метр | m | М |
| Масса, m | килограмм | kg | кг |
| Время, t | секунда | s | с |
| Сила электрического тока, I | ампер | A | А |
| Термодинамическая температура, T | кельвин | K | OK |

Б. Производные единицы

| | | | |
|---|--|--------------|--------------|
| Площадь, S | квадратный метр | m^2 | M^2 |
| Объем, V | кубический метр | m^3 | M^3 |
| Линейная скорость, v | метр в секунду | m/s | M/c |
| Сила, F | ньютон | N | Н |
| Работа, энергия, A | джоуль | J | Дж |
| Мощность, N | ватт | W | Вт |
| Плотность, ρ | килограмм на куб. метр | kg/m^3 | $кг/м^3$ |
| Удельный вес, γ | ньютон на куб. метр | N/m^3 | $Н/м^3$ |
| Давление, p | ньютон на кв. метр | N/m^2 | $Н/м^2$ |
| Динамическая вязкость, η | паскаль секунда | $Pa \cdot s$ | $ПА \cdot с$ |
| Поверхностное натяжение, σ | ньютон на метр, или джоуль на кв. метр | J/m^2 | $Дж/м^2$ |
| Электрический потенциал, u | вольт | V | В |
| Электродвижущая сила, u | | | |
| Электрическое сопротивление, R | ом | Ω | Ом |
| Электрическая проводимость, G | сименс | S | См |
| Удельное электрическое сопротивление, ρ | ом-метр | Ωm | Ом.м |
| Удельная электрическая проводимость, γ | сименс на метр | S/m | См/м |

Продолжение

| | | |
|--|--------------------|---|
| Молярная концентрация, с молей на куб. метр раствора | mol/m ³ | M |
| Молярная концентрация, в молей на кг растворителя | mol/kg | M |

Приложение

Приставки для образования кратных
и должных единиц

| Кратность Дольность | Наименование | Сокращенное обозначение | |
|------------------------|--------------|-------------------------|---------|
| | | Международное | Русское |
| 10 ⁹ | гига | G | Г |
| 10 ⁶ | мега | M | М |
| 10 ³ | кило | k | к |
| 10 ² | гекто | h | Г |
| 10 | дека | da | да |
| 10 ⁻¹ | деци | d | д |
| 10 ⁻² | санти | c | с |
| 10 ⁻³ | милли | m | м |
| 10 ⁻⁶ | микро | μ | мк |
| 10 ⁻⁹ | нано | n | н |

Переходы от одних единиц давления к другим

| | Pa | atm | Torr | mm Hg | N/mm ² |
|---------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| 1 Pa | 1 | 1,02x10 ⁻⁵ | 7,5x10 ⁻³ | 7,5x10 ⁻³ | 10 ⁻⁶ |
| 1 mm Hg | 133,3 | 1,36x10 ⁻³ | 1 | 1 | 1,333x10 ⁴ |
| 1 Torr | 133,3 | 1,36x10 ⁻³ | 1 | 1 | 1,333x10 ⁴ |
| 1 atm | 9,81x10 ⁴ | 1 | 736 | 736 | 9,81x10 ⁻² |
| 1 N/mm ² | 10 | 10,2 | 7,5x10 ³ | 7,5x10 ³ | 1 |

Литература

1. Балезин С.А. Практикум по физической и коллоидной химии. М.: Просвещение, 1980.
2. Захарченко В.Н. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. М.: Просвещение, 1978.
3. Маршев П.М. Практикум по физической и коллоидной химии. Высшая школа, 1967.
4. Равич-Щебро М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1975.
5. Рубина Х.М., Добринская М.А., Романчук Л.А. Практикум по физической и коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1972.
6. Koorigits A. Ülesanded kolloidkeemiast. Tartu, 1979.
7. Füüsikalise ja kolloidkeemia ja bioloogilise keemia praktikumide juhendid arstiteaduskonna üliõpilastele. Tartu, 1978.

Оглавление

| | |
|--|----|
| Предисловие | 3 |
| Работа I. Криометрия | 4 |
| Работа 2. Определение pH в водных растворах. Буферные растворы..... | 12 |
| Работа 3. Потенциометрия. Определение электропроводно- сти раствора..... | 24 |
| Работа 4. Определение степени диссоциации и константы диссоциации уксусной кислоты при помощи фот- тоэлектроколориметра ФЭК-М..... | 28 |
| Работа 5. Адсорбция и поверхностное натяжение..... | 35 |
| Работа 6. Хроматография | 41 |
| Работа 7. Коллоидные растворы. Гидрофобные золи, их приготовление и коагуляция..... | 47 |
| Работа 8. Гидрофильные золи. Коллоидная защита..... | 55 |
| Работа 9. Набухание..... | 58 |
| Работа 10. Электрофорез..... | 60 |
| Задачи | 62 |
| Вопросы для повторения | 66 |
| Приложения | 69 |
| Литература..... | 71 |