

В. В. Родин, Э. В. Горчаков, В. А. Оробец

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

ФГБОУ ВПО СТАВРОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

В. В. Родин, Э. В. Горчаков, В. А. Орбев

Физическая и коллоидная химия

*Допущено Учебно-методическим объединением
высших учебных заведений Российской Федерации
по образованию в области зоотехнии и ветеринарии в качестве
учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению подготовки (специальности)
111801 Ветеринария (квалификация (степень) «специалист»)*

Ставрополь
«АГРУС»
2013

УДК 541.1:541.182
ББК 24.5:24.6
Р60

Авторы:

доктор сельскохозяйственных наук,
профессор кафедры терапии и фармакологии
кандидат химических наук, ст. преподаватель
кафедры терапии и фармакологии
доктор ветеринарных наук,
профессор кафедры терапии и фармакологии

В. В. Родин;

Э. В. Горчаков;

В. А. Оробец

Рецензенты:

зав. каф. технологии наноматериалов ФГАОУ ВПО
Северо-Кавказского федерального университета,
доктор технических наук
профессор ФГБОУ ВПО МГАВМиБ,
доктор химических наук

А. В. Серов

М. С. Царькова

Родин, В. В.

Р60 **Физическая и коллоидная химия : учебное пособие /**
В. В. Родин, Э. В. Горчаков, В. А. Оробец. – Ставрополь : АГРУС
Ставропольского гос. аграрного ун-та, 2013. – 156 с.

ISBN 978-5-9596-0938-2

Учебно-методическое пособие является комплексом по курсу «Физической и коллоидной химии». В нем рассмотрены современные представления о структуре, свойствах, биологическом обмене различных соединений и процессов в живых организмах с точки зрения физической и коллоидной химии. В учебно-методическом пособии освещены все основные главы соответствующие рабочей программе.

Предназначено для студентов высших учебных заведений обучающихся по направлению 111801 «Ветеринария», 111900 «Ветеринарно-санитарная экспертиза», 260200 «Технологический менеджмент».

УДК 541.1:541.182

ББК 24.5:24.6

ISBN 978-5-9596-0938-2

© ФГБОУ ВПО Ставропольский государственный
аграрный университет, 2013

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия – это наука о физических явлениях, неразрывно связанных с химическими процессами. В современных условиях значение физической химии в развитии медицины и биологии постоянно возрастает, в связи с чем возникает необходимость знаний основных положений этой науки.

Из обычно выделяемых разделов физической химии в пособии приведен материал, необходимый в подготовке ветеринарного врача к его будущей работе по этой специальности или смежных с ней областях. К изучению предложены особенности агрегатного состояния жидкости, особенности строения воды и ее значение в жизнедеятельности живой клетки; истинные растворы, активная реакция среды и методы ее определения, буферные растворы, их свойства, механизм действия и значение; явление осмоса и диффузии. Рассмотрены основы термодинамики, кинетики и катализа, изучение которых необходимо для таких разделов биологической химии как ферментология и биоэнергетика.

Коллоидная химия, в прошлом раздел физической химии, в настоящее время является самостоятельной наукой. Предметом изучения коллоидной химии являются коллоидные системы во всем их многообразии. Коллоидная химия занимает важное место в химическом образовании биолога и врача, так как изучает изменения, происходящие под воздействием различных внешних факторов в системах, в которых присутствуют белки, полисахариды, многие липиды, являющиеся компонентами живых клеток и биологических жидкостей организма. Живая протоплазма животных и растительных клеток является сложнейшей многофазной и многокомпонентной структурированной белково-коллоидной системой. Изменения коллоидных систем, связанные с процессами набухания, коагуляции, адсорбции, диффузии и осмоса и многими другими физическими явлениями, тесно связаны с химическими реакциями, совокупность которых составляют обменные процессы. На поверхности коллоидных частиц в клетках и биологических жидкостях происходят химические реакции обмена веществ, а сама поверхность этих частиц оказывает существенное влияние на направление и скорость идущих на ней реакций. Коллоидные

системы могут связывать большое количество воды (соединительная ткань, стекловидное тело), а также адсорбировать различные вещества. Адсорбция на поверхности коллоидной частицы имеет огромное значение в обмене веществ живого организма, в фармакодинамике лекарственных форм в нем.

В биологии, медицине широко используются методы коллоидной химии в изучении химии ферментов, гормонов и многих антител. Биопрепараты, в частности БАДы, токсины, получены в чистом виде с помощью методов коллоидной химии. К таким методам следует отнести ультрамикроскопию, ультрацентрифугирование, диализ, нефелометрию, электрофорез, хроматографию.

Изучение основ физической и коллоидной химии предшествует изучению биологической химии и способствуют пониманию сложных процессов живого организма и сознательному выполнению лабораторного практикума биологической химии.

Знание основ физической и коллоидной химии принесет пользу при изучении смежных дисциплин, сопутствующих подготовке ветеринарного врача, поддержит его при осуществлении грамотных и теоретически обоснованных действий в его будущей научной и профессиональной деятельности.

Готовясь к изучению биологической химии, науки о химических реакциях, протекающих в животных организмах, следует вспомнить о химической кинетике (науке о скорости химических реакций) и катализе, основах термодинамики и электрохимии.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

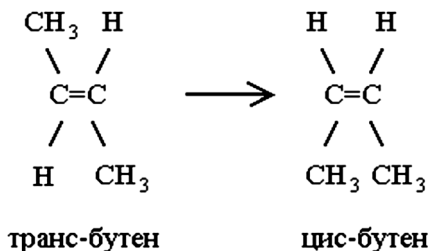
Химическая кинетика – это учение о скорости химических реакций и зависимости ее от различных факторов: природы и концентрации реагирующих веществ, давления, температуры, катализаторов и др.

Кинетика имеет большое практическое значение для проведения различных технологических процессов, скорость которых может быть изменена в нужном направлении.

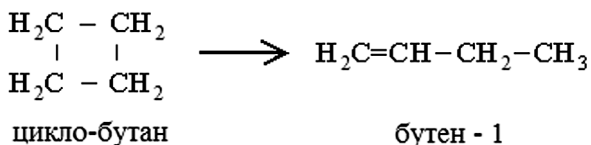
Особенности течения биохимических процессов в живом организме зависят от катализаторов – ферментов и их активности, определяемой такими факторами как концентрация фермента и реагента (субстрата), температура, реакция среды, присутствие различных веществ.

По числу молекул, вступающих во взаимодействие в элементарном акте химической реакции, химические реакции могут быть мономолекулярными, бимолекулярными, тримолекулярными.

Мономолекулярные реакции включают реакции изомеризации.

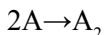
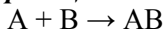


А также реакции превращения.



Элементарная стадия бимолекулярных реакций представляет собой взаимодействие двух молекул, к ним относятся:

реакции синтеза:



Основные понятия и законы химической кинетики

Вещества, вступающие в химическую реакцию, называются *реагентами*. Химические соединения, образующиеся в результате реакции, называются *продуктами реакции*.

Вещества, образующиеся на различных этапах химических реакции, называют *промежуточными продуктами*, а реакции возникновения промежуточных продуктов – *промежуточными реакциями*.

Совокупность стадий, из которых состоит химическая реакция, со всеми структурными и энергетическими изменениями реагирующих соединений, составляет *механизм реакции*.

Химические реакции характеризуются *скоростью*. Скорость химической реакции измеряется изменениями концентрации реагирующих веществ за единицу времени при постоянном объеме. Если за Δt концентрация вещества изменилась на ΔC , то средняя скорость реакции равна

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t}.$$

Чем меньше Δt , тем ближе значение скорости (v) к истинной скорости реакции.

Для определения скорости реакции необходимо определять либо изменение концентрации исходных веществ, либо накопление продуктов их взаимодействия. Если исходным или конечным продуктом является кислота, используется метод нейтрализации (титрования эквивалентной щелочью), при образовании цветных продуктов используют колориметрию, если в процессе реакции образуются вещества, поглощающие излучение, пользуются методом спектроскопии.

К факторам, влияющим на скорость химических реакций, относятся:

1. Природа реагирующих веществ

Реакция протекает быстро при выраженном сродстве реагирующих веществ:

$\text{H}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{HF}$ при низких температурах протекает быстро и со взрывом.

$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ при низких температурах образование продуктов реакции незначительно.

Химическая реакция в растворе протекает быстрее, чем в твердом состоянии, электролиты реагируют быстрее, чем неэлектролиты.

Степень измельчения реагирующих веществ определяет скорость реакции достаточно заметно. О наличии или отсутствии поверхности раздела фаз различают гетерогенные или гомогенные системы. Гетерогенные системы – химические процессы протекают в химически неоднородных системах – есть раздел фаз. Такие процессы принято называть *гетерогенными*. Отличительной чертой этих процессов является сложность и многостадийность. Гомогенные системы – нет поверхности раздела фаз. Такие процессы принято называть гомогенными

В общем случае в гетерогенной реакции можно выделить следующие стадии.

- I. – Диффузия реагирующих веществ к поверхности раздела фаз.
- II. – Адсорбция реагирующих веществ на поверхности раздела фаз.
- III. – Превращение реагентов в продукты реакции.
- IV. – Десорбция продуктов реакции с поверхности раздела фаз.
- V. – Диффузия продуктов реакции от поверхности раздела фаз.

Такая многоэтапность оказывает сильное влияние на скорость гетерогенного процесса и особенно на зависимость скорости от внешних факторов. Особенно важной для общей скорости процесса является скорость самой медленной стадии, она выступает в роли лимитирующей стадии. Знание лимитирующей стадии процесса позволяет управлять скоростью всего процесса. Чаще всего в качестве управляющего фактора выступает температура, площадь поверхности раздела фаз. Скорость гетерогенной реакции прямо пропорциональна степени дисперсности реагентов, зависит от скорости диффузии реагентов к месту реакции и удаления продуктов от него. Скорость диффузии пропорциональна разности концентраций и обратно пропорциональна толщине слоя, зависит от природы диффундирующего вещества, его концентрации, температуры и давления.

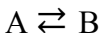
Природа растворителя влияет на скорость реакции:

Нитробензойная кислота превращается в нитробензол в воде в 2000 раз быстрее, чем в толуоле.

2. Концентрация реагирующих веществ

Молекулы могут взаимодействовать только при столкновении, чем больше столкновений, тем быстрее идет реакция, а их число зависит, прежде всего, от концентрации реагирующих веществ.

Скорость химической реакции в газовой или водной среде в данный момент пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ:



Чем больше C_A , тем больше столкновений произойдет между ними и больше образуется новых веществ В. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ описывается уравнением

$$v = kC_A \text{ (К. Гильдберг и П. Вааге, 1867),}$$

где k – коэффициент пропорциональности (константа скорости химической реакции); C_A – концентрация реагирующих веществ. При $C_A = 1$, $v = k$; k для данной реакции при данной температуре ($T = \text{const}$) является величиной постоянной.

По мере расходования реагирующих веществ и накопления продукта реакции скорость химической реакции будет уменьшаться.

При этом концентрация исходных веществ уменьшается, а концентрация продуктов реакций увеличивается.

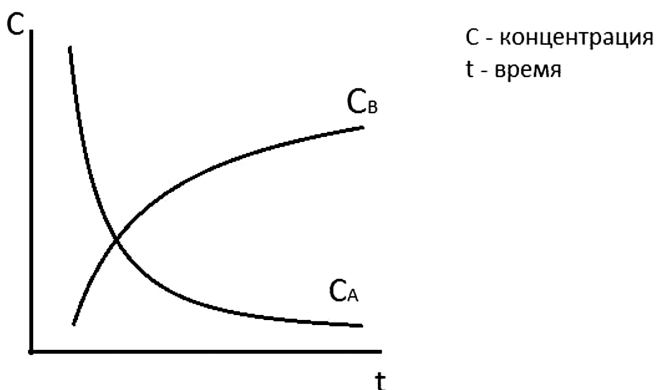
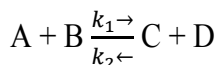


Рис. 1. Зависимость C_A и C_B от t

Стечением времени скорость реакции изменяется, замедляется скорость прямой реакции, увеличивается скорость обратной (если есть возможность ее протекания).

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ отражается в законе действия масс.

Закон действия масс – скорость прямой и обратной реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. При достижении равновесия скорость прямой и обратной реакции одинакова.



$$v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B] \quad v_2 = k_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C] \cdot [D] \quad v_1 = v_2$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

Так как величины k_1 и k_2 постоянны, а их отношение K также постоянно, то закон действия масс будет гласить: при постоянной температуре отношение произведений концентраций веществ, образовавшихся в результате реакции, к произведению концентраций исходных веществ является величиной постоянной.

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

Если коэффициенты в уравнении не равны единице, в выражении закона действия масс их ставят как показатель степени при соответствующей концентрации.

$$K = \frac{([C]^x [D]^y)}{([A]^n [B]^m)}$$

Закон действия масс позволяет регулировать направление реакции.

3. Энергия активации

Энергия активации является основным фактором скорости и направления реакции.

С. Аррениус (1889) выдвинул теорию активации, объясняющую сущность химических реакций: во взаимодействие вступают только молекулы, обладающие запасом энергии, необходимой для осуществления реакции (активные молекулы). Число активных молекул (N) может быть вычислено по уравнению

$$N = N_0 - e^{\frac{-E_a}{RT}},$$

где N – число активных молекул,
 N_0 – общее число молекул,
 e – основание натурального логарифма,
 E_a – энергия активации,
 R – универсальная газовая постоянная,
 T – абсолютная температура.

Минимальный запас энергии, необходимый молекулам для вступления в реакцию, принимается за *энергетический барьерреакции*.

Энергия, которая должна быть сообщена неактивным молекулам для перехода их в активное состояние, называется *энергией активации*, обычно ее выражают в *кДж/моль* (*встречается ккал/моль*). Каждая реакция характеризуется своей энергией активации.

Скорость химической реакции зависит от величины энергии активации, и чем она больше, тем медленнее протекает реакция. Эффективно уменьшают энергию активации катализаторы, но особенно эффективно белковые катализаторы живого организма – *ферменты*.

Энергия активации – E_a :

- некаталитической реакции $E_a = 120\text{--}200$ кДж/моль
- каталитической реакции $E_a = 65\text{--}120$ кДж/моль
- ферментативной реакции $E_a = 30\text{--}65$ кДж/моль

$A + B \rightarrow AB$ без катализатора, энергия активации E_{a1} .

$A + K \rightarrow AK$.

$AK + B \rightarrow AB + K$ энергия активации E_{a2} .

$E_{a2} < E_{a1}$, каталитический путь реакции энергетически более выгодный.

Чем меньше величина энергии активации, тем более энергетически выгоден путь реакции (сравнить три приведенных примера). Наиболее выгодны биохимические процессы, протекающие при участии ферментов, они носят многоступенчатый характер и имеют высокую скорость.

4. Температура

Скорость реакции зависит от соотношения активных и неактивных молекул. Доля активных молекул и их скорость с повышением температуры увеличивается, соответственно скорость химической реакции возрастает: по правилу *Вант-Гоффа* с повышением температуры на 10 °С скорость химической реакции возрастает в 2–4 раза. При повышении температуры в арифметической прогрессии скорость реакции возрастает в геометрической. Уравнение, которое описывает это правило, следующее:

$$v_{cp} = v_0 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где v_{cp} – скорость реакции при температуре T_2 , v_0 – скорость реакции при температуре T_1 , γ – температурный коэффициент реакции (если он равен 2, например, то скорость реакции будет увеличиваться в 2 раза при повышении температуры на 10 градусов).

Следует помнить, что правило Вант-Гоффа применимо только для реакций с энергией активации 60–120 кДж/моль в температурном диапазоне 10–400 °С. Правилу Вант-Гоффа также не подчиняются реакции, в которых принимают участие громоздкие молекулы, например белки в биологических системах, тогда температурную зависимость скорости реакции более корректно описывать уравнением Аррениуса.

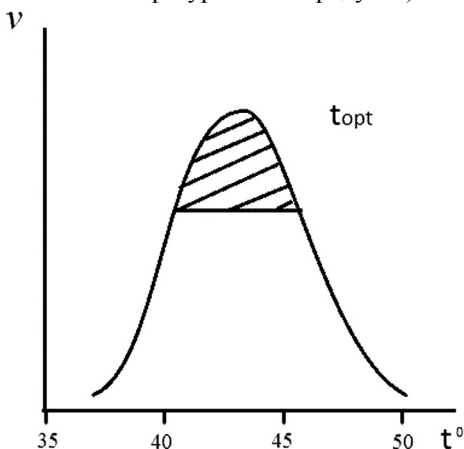


Рис. 2. Зависимость скорости ферментативной реакции от температуры

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ	5
Основные понятия и законы химической кинетики	7
Теории катализа	15
Факторы, влияющие на действие катализатора	18
Основные свойства катализаторов	19
<i>Контрольные вопросы</i>	21
ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	22
Основные законы термодинамики	22
Контрольные вопросы	35
ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ	35
Электропроводность	37
Теория гальванического элемента	41
Механизм образования двойного электрического слоя	43
Возникновение электродного потенциала	43
Потенциалы	50
Активная реакция растворов и способы ее определения	53
Колориметрический метод определения рН	55
Буферные растворы и их свойства	56
Буферная емкость	57
<i>Контрольные вопросы</i>	58
РАСТВОРЫ	58
Термодинамическая теория растворов	58
Парциальные молярные величины и их значение в термодинамике растворов	60
Зависимость равновесных свойств раствора от химического потенциала и других парциальных молярных величин	65
Давление пара компонента над раствором	66
Понижение температуры замерзания раствора	66
Повышение температуры кипения раствора	67
Растворимость	68
Осмотическое давление	68
Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями	69
Идеальные, предельно разбавленные и неидеальные растворы	69
Идеальные растворы	69
Предельно разбавленные растворы	72
Неидеальные растворы	72

Давление насыщенного пара компонента над раствором.	
Уравнение Рауля и Генри. Растворимость газов	74
Идеальные растворы	74
Предельно разбавленные растворы	75
Растворимость газов	77
Неидеальные растворы	78
Понижение температуры замерзания	
и повышение температуры кипения растворов	79
Идеальные растворы	80
Предельно разбавленные растворы	81
Неидеальные растворы	82
Растворимость твердых веществ.	84
Неидеальные растворы	86
Осмотическое давление растворов	86
Идеальные растворы	86
Предельно разбавленные растворы	87
Неидеальные растворы	88
Распределение растворенного вещества между двумя	
несмешивающимися растворителями. Экстракция.	89
Экстракция.	91
Определение активности	
и коэффициента активности компонентов раствора	94
Определение активности растворенного вещества	
по давлению пара растворителя	97
Определение активности растворенного вещества	
по коэффициенту распределения.	98
ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ	100
Общая характеристика	100
Оптические свойства дисперсных систем.	105
Агрегатное состояние дисперсных систем	
и агрегативная устойчивость.	106
Кинетические свойства дисперсных систем	108
Кинетическая устойчивость	108
<i>Контрольные вопросы</i>	113
ИСТИННЫЕ РАСТВОРЫ	114
КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ	116
Оптические свойства коллоидных систем	116
Агрегатное состояние и агрегативная устойчивость	117
Агрегативная устойчивость	120
Фазовые переходы (золь ↔ гель)	121
Старение коллоидных систем	122

Кинетические свойства коллоидных систем	123
ОСМОС. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ	124
Мембранное равновесие Доннана (эффект Доннана)	125
Поверхностные явления	126
Хроматография	130
<i>Контрольные вопросы</i>	133
РАСТВОРЫ ВЫСОКО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ВМС).	134
Сравнительная характеристика ВМС	134
Растворы белков.	140
Заряд белка	144
Электрофорез	145
<i>Контрольные вопросы</i>	148
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ	
Общетеоретические вопросы ФКХ	148
Понятие о физико-химическом явлении и его значение	149
Суть, значение и применение методов	150
<i>Библиографический список.</i>	151

Учебное издание

Родин Виктор Владимирович
Горчаков Эдуард Владимирович
Орбев Владимир Александрович

Физическая и коллоидная химия

Учебное пособие

Публикуется в авторской редакции.

Заведующий издательским отделом А. В. Андреев
Техническое редактирование и компьютерная верстка М. Н. Рязанова

Подписано в печать 22.11.2013. Формат 60х84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Гарнитура «Times New Roman». Печать офсетная. Усл. печ. л. 9,07.
Тираж 500 экз. Заказ № 403.

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции ОК 005-93-953000

Издательство Ставропольского государственного аграрного университета «АГРУС»,
355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 15.
Тел/факс: (8652) 35-06-94. E-mail: agrus2007@mail.ru

Отпечатано в типографии издательско-полиграфического комплекса СтГАУ «АГРУС»,
г. Ставрополь, ул. Пушкина, 15.