

**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН**

ЦЕНТР РАЗВИТИЯ МЕДИЦИНСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ

ТАШКЕНТСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**Учебное пособие к лабораторным занятиям по физической и
коллоидной химии**

для студентов фармацевтического института по направлениям:

5510500 – фармация (по видам)

5510600 – промышленная фармация (по видам)

ИБН-СИНО
Ташкент – 2022

УДК: 544.7(076.5)

ББК: 24.6 я73

К 93 С.Н.Аминов, М.М.Курбанова, М.М.Рахматуллаева.

«Учебное пособие к лабораторным занятиям по физической коллоидной химии»:[Текст]: Учебное пособие -Т., 2022. Ташкент: "IBN-SINO". 265стр.

Рецензенты:

Д.А. Гафурова - Заведующая кафедрой химии полимеров
Национального Университета им. М. Улугбека
Доктор химических наук, доцент.

М. Фатхуллаева-Заведующая кафедрой аналитической химии
Ташкентского фармацевтического института
кандидат химических наук, доцент.

Учебное пособие соответствует программе по физической и коллоидной химии факультетов Ташкентского фармацевтического института и фармацевтических факультетов медицинских высших учебных заведений. Изложены основы термодинамики, приведены материалы по теории растворов, фазовым равновесиям, электрохимии, химической кинетике, гомогенному и гетерогенному катализу, физикохимии поверхностным явлениям, свойствам коллоидных систем, суспензий, эмульсий, аэрозолей, порошков, поверхностно-активных и высокомолекулярных веществ. Также приведены лабораторные работы, вопросы для самоконтроля, тесты, задачи по темам. Показано значение физической и коллоидной химии для фармации. Данное учебное пособие назначено для студентов 1 и 2 курсов.

ISBN:9789943826069

© С.Н.Аминов, М.М.Курбанова, М.М.Рахматуллаева.

©Издательство “Ибн-Сино”

© Подготовлено к печати и отпечатано в издательство редакционно- издательского отдела Ташкентского фармацевтического института.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее пособие предназначено для студентов II курса, выполняющих лабораторные работы по физической и коллоидной химии на кафедре неорганической, физической и коллоидной химии Ташкентского фармацевтического института.

Перед описанием отдельных экспериментальных работ дается теоретическое введение. В нем дана сумма знаний, которая позволяет студенту сознательно и вполне самостоятельно проделать каждую работу.

В отличие от большинства существующих практикумов по физической и коллоидной химии в настоящее учебное пособие материалы трактуются в свете современных достигнутых успехов, связывая её с фармацевцией.

В подготовке квалифицированных фармацевтов поверхностные явления, коллоидная химия высокомолекулярных соединений (ВМВ) и поверхностно-активных веществ (ПАВ) играют важную роль. В фармацевтической технологии ПАВ широко применяются в качестве эмульгаторов, стабилизаторов, солюбилизаторов и диспергаторов. ВМВ используют в качестве основы для создания лекарственных средств, пролонгированного действия, мазей, свечей и других лекарственных форм.

Коллоидная химия, завершающая всех химических дисциплин, является в большей степени экспериментальной наукой. Для овладения ею недостаточно только теоретической подготовки, знания законов этой науки. Также необходимо приобретения навыков экспериментального исследования, что требует освоения современных приборов, умения отработать результаты эксперимента и сделать соответствующие выводы и заключения. Задача настоящего учебно-методического пособия состоит в обучении студентов экспериментальным методам исследования коллоидно-химических свойств растворов поверхностно-активных

веществ и высокомолекулярных соединений, а также грубодисперсным системам. ВМВ и ПАВ широко применяются в фармацевтической промышленности в качестве эмульгаторов, смачивателей, солюбилизаторов, структурообразователей, стабилизаторов в процессах получения мазевых основ, мазей, свечей и т.д. Состав некоторых лекарственных средств, таких как церобролизин, альбумин, казеин, полиглюкин, реополиглюкин и др. состоят из пептидов и макромолекул белков. Поэтому студентам необходимы знания и практические навыки по ВМС и ПАВ.

Введение

В священном Коране написано «Икро» - Читай, учись познавать, Библия тоже письменно указывает на величие науки: наука учить познавать. Но познать – это не просто узнать, но и уметь объяснить. Раньше «алхимия» была искусством, так как собирала экспериментальные результаты и но не имела способа систематизации знаний. Когда научилась объяснять и предсказывать стала наукой. Наиболее эффективным способом, придуманным человеком для систематизации знаний, стала теория, а теоретической основой современной химии стала наука, получившая название *физической химии*.

Физическая химия эта наука, объясняющая химические и физические явления и устанавливающая их закономерность на основе общих принципов физики.

Название физической химии было введено М.В. Ломоносовым (1752-1753). Он же впервые дал ее определение, сформулировал предмет и задачи. В конце XIX века физическая химия стала учебной дисциплиной во всех вузах, готовивших специалистов по естественным наукам и фармацевтов. В 1919 году учрежден первый в России высшее учебное заведение Петроградский химико-фармацевтический институт. Через год в этом институте организована кафедра физической химии. Кафедру возглавлял известный ученый, заслуженный деятель науки РСФСР Н.Н. Ефремов.

Объектом физической химии являются любые системы, в которых протекают химические превращения. Физическая химия изучает происходящие в системах изменения, сопровождающиеся

переходом химические формы движения в различные физические формы движения – тепловую, электрическую, лучистую и др. Физическая химия изучает химические процессы в неразрывной связи с сопровождающими их физическими явлениями – тепловые эффекты, возникновения электрического тока, энергии излучения.

Основная задача физической химии – изучение механизма явлений, объяснение закономерности, определяющие направление химических реакций, скорости их протекания, влияние на них различных факторов, установление связи между строением веществ и его реакционной способностью.

Сначала главными разделами были химическая термодинамика и химическая кинетика. Сегодня она включает в себя учение о строении атома, химическое равновесие, фазовые равновесия, растворы, электрохимию, поверхностные явления, коллоидную химию, поверхностно-активные вещества, высокомолекулярные вещества. Физическая химия служит теоретической основой неорганической, органической, фармацевтической и аналитической химии, а также химической, физико-химической и фармацевтической технологии.

Коллоидная химия первоначально была лишь разделом физической химии. Постоянно возрастающие потребности человечества в новых материалах, а также успехи ученых работающих в этой области сделали ее самостоятельной наукой, сформировано целое научное направление – нанотехнология, которая в настоящее время является приоритетным путем развития мировой науки.

Коллоидное состояние веществ – это высокодисперсное состояние веществ. Отдельные его частицы являются не молекулами, а кластерами, распределенными в среде растворителя и состоящие из множества молекул. Они обладают сильно развитой поверхностью. Благодаря этому свойства коллоидных систем существенно отличаются от объемных объектов, в значительной мере определяются поверхностными явлениями. Коллоидная химия занимается изучением коллоидных систем и может рассматриваться в качестве физической химии высокодисперсных систем.

По историческим причинам основными разделами физической и коллоидной химии являются термодинамика и химическая кинетика. Сегодня в нее включено учение о строении атома, фазовые равновесия, теория растворов, электрохимия, кинетика и катализ, физикохимия поверхностных явлений, получение и очистка коллоидных растворов, молекулярно-кинетические, реологические, оптические, электрокинетические свойства коллоидных систем, устойчивость и коагуляция коллоидных растворов и высокомолекулярные вещества.

Строение веществ изучают с помощью квантовой химии. Экспериментальной базой квантовой химии является спектроскопия. Большинство лекарственных веществ являются сложными органическими соединениями, у которых несколько функциональных групп в молекуле. Установление химической структуры и выяснения ее связи с биологической активностью является одной из основных задач фармации, который решается с помощью физической химии.

Фазовые равновесия позволяет выбирать условия синтеза, очистки лекарственных препаратов, решает вопросы совместимости при изготовлении лекарственных форм, предсказывает возможность взаимодействия между компонентами.

Теория растворов объясняет и предсказывает свойства растворов исходя из свойств растворенного вещества и растворителя. Учение о растворах является основой для приготовления большинства жидких лекарственных препаратов.

Электрохимия является основой методов анализа таких как, кондуктометрия, потенциометрия, полярография, вольт- и амперометрия. Эти методы широко применяются в контроле производства лекарственных препаратов и в изготовлении готовых фармакопейных препаратов.

Кинетика и катализ занимаются изучением скоростей химических реакций и зависимости их от различных факторов.

Физикохимия поверхностных явлений сегодня является основой развития современной технологии – нанотехнологии. Она занимается изучением процессов, происходящих на границе раздела фаз, в том числе адсорбцией. Адсорбция применяется для удаления ядов и передозированных лекарств из желудочно-кишечного тракта, для удаления токсичных продуктов обмена из крови.

Коллоидная химия изучает дисперсные системы. Получением, изучением свойств, устойчивости и коагуляцию лекарственных препаратов, так как являются дисперсными системами.

Высокомолекулярные вещества (ВМВ) широко применяются в медицине и фармации. Они используются в качестве кровезаменителей

лей, оболочек таблеток, стабилизаторов эмульсий, так же, как материалы для протезирования зубов, сосудов, клапанов сердца и т.д.

Для развития физической химии исключительное значение, прежде всего, открытие периодического закона (1869)

Д.И. Менделеева, послужившего основанием для изучения строения атома, атомных спектров, систематизации свойств химических элементов и их соединений. Д.И. Менделеев установил один из основных законов – закон сохранения массы при химических превращениях, создал гидратную теорию растворов, ввел универсальную газовую постоянную. Установил существование критической температуры (абсолютной температуры кипения жидкости).

В конце XIX столетия физическая химия стала самостоятельной дисциплиной. Этому содействовали выдающиеся работы Гиббса (термодинамика), Вант-Гоффа (физическая теория растворов), Аррениуса (теория электролитической диссоциации), Нернста (электрохимия). В 1887 году в Лейпцигском университете была создана кафедра физической химии во главе с В. Оствальдом, на которой работали Вант-Гофф, Аррениус, Нернст.

В XX столетии физическая химия быстро развивается благодаря созданию новых экспериментальных методов, получению глубокого вакуума, высоких давлений и низких температур, применению электроники, радиотехники и автоматики. В начале XX столетия созданы ядерная модель атома (Резерфорд. 1911), количественная теория атома водорода (Бор, 1913), сформулирована тепловая теорема (Нернст, 1906) К числу больших достижений XX столетия

принадлежит теория растворов сильных электролитов (Дебай и Хюккель, 1923), теория цепных реакций (Н.Н. Семенов, 1934). В последние годы интенсивно развиваются методы исследования строения и свойств молекул (электронно-парамагнитный резонанс, ядерно-магнитный резонанс, масспектрометрия и др.).

Законы и методы физической химии имеют большое значение для многих областей науки и техники, например, медицины, биологии, фармации, геологии, металлургии, сельского хозяйства, пищевой и текстильной промышленности и др.

Один из наиболее ранних исследований коллоидных систем были проведены итальянским ученым Ф. Сельми (1845). Он исследовал коллоидные растворы хлорида серебра, серы, берлинской лазури и выразил мнение, что в этих растворах существуют агрегаты молекул. К Нагели назвал их мицеллами (от лат. *mīsa*- частица), а мицеллосодержащие системы – золями.

Английский физик М.Фарадей (1857) разработал методы получения зольей металлов и показал, что коллоидная частица состоит из чистого металла.

Формулировка основных коллоидно-химических идей, введение термина «коллоиды» принадлежат английскому химику Грэму (1861), которого считают основателем коллоидной химии.

В 1903 году Р.Зигмонди и Г.Зидентопф сконструировали ультрамикроскоп, с его помощью вычисляли размеры частиц в золях и проверили теорию броуновского движения, разработанную

А.Эйнштейном и М.С.Смолуховским (1905-1906).

В 1903-1930 годах развивалось учение об адсорбции, ставшее теоретической основой коллоидной химии (М.С. Цвет, 1903;

Б.А. Шишковский, 1908; И. Ленгмюр, 1917; Фрейндлих, 1926; Н.А. Шилов, 1930), основные теории двойного электрического слоя (Г. Гуи, Д. Чепмен, О. Штерн, 1910-1924) и теория коагуляции (М.С. Смолуховский, 1916).

Для развития коллоидной химии имели огромное значение работы Н.П. Пескова. Он исследовал устойчивость коллоидных систем, им введено представление о двух видах устойчивости – агрегативной и кинетической. Также проблемой устойчивости коллоидных систем занимались П.А.Ребиндер(структурно-механические свойства коллоидных систем), Б.В. Дерягин (теория устойчивости коллоидных систем).

В средней Азии физической и коллоидной предположительно занимались Абу Райхон Беруни, Абу Али Ибн Сино и др.

А.Р. Беруний занимаясь минералами (книга «Минералогия») обязательно имел дело с физической химией, Ибн Сино при изготовлении лекарств переработкой различных природных соединений проводил коллоидно-химические исследования.

Он занимался очисткой и модификацией глин, в частности проводил термо- и химические обработки. Однако, пока в учебниках и учебных пособиях об этом не пишут.

Первая кафедра по физической химии была открыта в 1927 году Туркестанском университете(нынешний Национальный университет Узбекистана). Возглавил кафедру проф. Алексеева; в 1932 была

открыта кафедра физической химии на базе Самаркандского Государственного Университета; Возглавил кафедру профессор Н.А. Колосовский. В последующие годы были организованы кафедры, лаборатории по физической и коллоидной химии на базе других высших учебных заведений и институтов Академии наук Республики Узбекистан.

В развитие физической и коллоидной химии в Узбекистане внесли большой вклад Н.А.Колосовский, М.И.Усанович, Б.Г.Запрометов, К.С.Ахмедов, А.М.Муртазаев, В.В.Удовенко, Х.У.Усманов, Э.О.Орипов, Р.С.Тилляев, С.С.Хамраев, С.Н.Аминов, А.А.Агзамходжаев, С.З.Муминов, У.Рахматкарыев, У.К. Ахмедов и др.

РАЗДЕЛ I. Предмет физической и коллоидной химии и его роль в фармации. I закон термодинамики. Термохимия. Закон Гесса

Глава 1. Термодинамическая система и окружающая среда

Термодинамика изучает общие свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия и процессы перехода между этими состояниями.

Термодинамика возникла в первой половине XIX века. Основоположителем термодинамики является С.Карно. Термодинамика изучает закономерности превращения тепловой энергии в другие энергии. Химическая термодинамика применяет законы термодинамики к химическим процессам.

Химическая термодинамика изучает превращение различных видов энергии при химических реакциях, процессах растворения, испарения, кристаллизации и др. Она изучает методы, позволяющие предвидеть, будет ли идти определенная химическая реакция в данной химической системе, а также направления сдвига равновесия в системе в зависимости от изменения температуры, давления и концентрации веществ.

Чтобы хорошо понять законы термодинамики нужно ознакомиться с некоторыми понятиями, терминами и величинами.

Система – это рассматриваемая часть материальной вселенной, отделенная от окружающей среды границей раздела (замкнутой поверхностью).

Если система имеет размеры, позволяющие использовать для ее описания величины, определенные макроскопическими измерениями, называется макроскопической, а так же если между телами,

составляющими систему, происходит обмен теплотой, веществом и система описывается полностью термодинамическими параметрами, система называется термодинамическим.

Граница, окружающая систему может обладать разными свойствами. В зависимости от этих свойств, системы бывают открытые, закрытые и изолированные.

Система, имеющая границу, которая позволяет ей обмениваться с окружающей средой энергией и веществом называется *открытой системой*. (открытая колба с раствором из которой может испариться растворитель, и которая может нагреваться и охлаждаться окружающей средой).

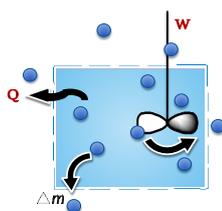


Рис.1.1. Схема открытой системы

Система, которая имеет границу не допускающая обмениваться с окружающей средой веществом, но допускающая обмен энергией и работой, называется *закрытой системой* (плотно закрытая колба с раствором, из которой не может испаряться растворитель, но может нагреваться и охлаждаться окружающей средой).

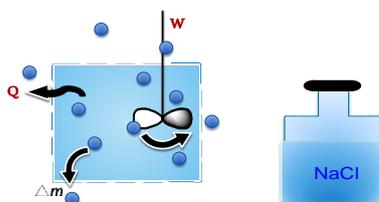


Рис.1.2. Схема закрытой системы

Система, которая имеет границу исключющую, любое взаимодействие с окружающей средой – называется **изолированной системой** (реакция, идущая в термостате).

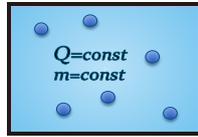


Рис.1.3. Схема изолированной системы

Открытые и закрытые системы могут претерпевать изменения (передачи теплоты от более нагретой части к менее закрытой, взаимные превращения энергии, выравнивание концентраций) при которых изменяются сами системы и окружающая среда. Внутри изолированной системы любые превращения не изменяют ее внутренней энергии и не вызывают изменений окружающей среды.

Состояние системы. Термодинамические величины.

Экстенсивные и интенсивные параметры

Система, находящаяся в некотором определенном состоянии, имеет конкретное численное значение термодинамических величин, для каждого ее свойств. *Термодинамические величины, определяющие состояние системы, называют термодинамическим параметрами.*

Совокупность всех физических и химических свойств системы называют состоянием системы. Состояние системы характеризуют термодинамические параметры. Они делятся на: интенсивные и экстенсивные. Параметры, которые поддаются непосредственному измерению, называются интенсивными параметрами. Они не зависят

от массы системы и выравниваются при контакте систем (температура, давление, плотность, концентрация, химический потенциал). Они являются основными параметрами.

Для более полного описания состояния системы дополнительно вводят термодинамические функции (функции состояния). Функции состояния представляют «тень от системы». Термодинамические функции также являются характеристиками состояния системы, но они не определяют состояние системы (как температура, объем), а сами зависят от состояния системы. Поэтому их называют функциями состояния. К ним относят внутреннюю энергию, энтропию, энтальпию и т.д.

Экстенсивными называют те параметры, которые зависят от массы системы. К экстенсивным параметрам относятся - объем, масса, теплоёмкость, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, термодинамические потенциалы. Они не поддаются к непосредственному измерению. Их рассматривают как функции основных параметров и называют функциями состояния.

Окружающая среда также обладает параметрами. Из них обычно учитывается только два параметра: давление (P) и температура (T). Они по сравнению с параметрами системы являются внешними.

Глава 2. Термодинамические процессы и параметры

Если в системе в течение некоторого времени изменяется хотя бы один параметр, то это означает, что в системе протекает термодинамический процесс. Многие процессы происходят

самопроизвольно, т.е. без внешних воздействий. Вода течет вниз, тепло переходит от нагретого тела к холодному, смешение газов.

Процессы, протекающие, без внешних воздействий называются самопроизвольными.

Для самопроизвольных процессов можно сконструировать устройства, позволяющие получать полезную работу (вода вращает колесо турбины, химические реакции создают электрическую энергию, передача тепла заставляет двигаться паровоз). Самопроизвольные процессы в обратном направлении не протекают самопроизвольно. Чтобы заставить их протекать обратно, требуется затрата энергии.

Процессы, которые требуют затраты энергии для своего протекания (разделение смеси газов на отдельные компоненты) называются не самопроизвольными.

Если самопроизвольный процесс протекает в изолированной системе, он непременно доходит до равновесного состояния.

Равновесным состоянием системы называют состояние, которое не изменяется во времени. При равновесном процессе выполняется максимальная работа. Равновесный процесс является обратимым.

Обратимым называют равновесный процесс, который может возвратиться в первоначальное состояние без энергетических изменений.

Процесс, который протекает в результате воздействия на систему со стороны – называется необратимым. При необратимом процессе не наступает равновесие, выполняются меньшая работа и он односторонний.

Внутренняя энергия

Любая термодинамическая система состоит из атомов и молекул, находящихся в непрерывном движении. Количественной характеристикой движения является энергия. *Энергия - это потенциальная работа.* Известны разные виды энергии. В термодинамике под понятием энергии подразумевается *внутренняя энергия (U)*.

Внутренняя энергия (U) – общий запас энергии системы. Она складывается из кинетической и потенциальной энергии. Сюда входят: энергии поступательного и вращательного движения, энергии притяжения и отталкивания частиц, межмолекулярные и химические энергии, энергии электронного возбуждения, а также внутриядерные и лучистые энергии. Полный запас внутренней энергии измерить невозможно, измеряется изменение внутренней энергии при переходе системы от начального состояния к конечному состоянию:

$$\Delta U = U_{\text{кон.}} - U_{\text{нач.}}$$

Внутренняя энергия является экстенсивной величиной. Величина внутренней энергии зависит от природы вещества, его массы и параметров состояния системы. Обычно внутренняя энергия относится к 1 молью вещества и выражается в Дж/молях. Если $\Delta U > 0$ внутренняя энергия системы увеличится, а если $\Delta U < 0$ уменьшается.

Энтальпия

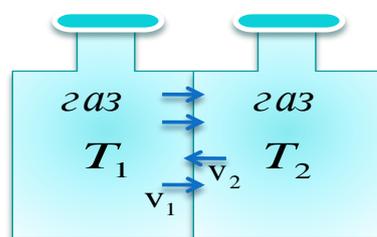
Энтальпия тоже является функцией состояния. Другое ее название – тепловая функция или теплосодержание.

Энтальпия (H) – это энергия системы, которая находится при постоянном давлении и она выражается: $H = U + PV$

Изменение энтальпии зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути процесса. Измеряется для 1 моля вещества в Дж/моль или кДж/молях $\Delta H = H_{\text{кон.}} - H_{\text{нач.}}$

Теплота и работа

Теплота (Q) и работа (A) являются формами передачи энергии либо от системы к окружающей среде, либо от окружающей среды к системе. Это можно объяснить на примере. Представим себе сосуд, разделенный на две части перегородкой. Обе части сосуда наполнены газом.



$$T_1 > T_2 \quad v_1 > v_2$$

Рис.2.1. Передача энергии от одной части к другой

В левой части температура газа T_1 , а в правой части T_2 . При $T_1 > T_2$ молекулы газа в левой части перемещаются большей скоростью и непрерывно ударяются о перегородку и выделяют теплоту; она передается молекулам в правой части. Молекулы в правой части сосуда перемещаются с меньшей скоростью и поэтому при их ударе о перегородку выделяется меньше теплоты. В результате энергия молекул в левой части уменьшается, а в правой части увеличивается. Температуры T_1 и T_2 выравниваются.

Форма передачи энергии от одной части системы к другой вследствие хаотического движения молекул называют теплотой.

Как видно, теплота зависит от пути процесса, а не от состояния системы. Поэтому она не является функцией состояния. Теплота, полученная системой от окружающей среды, является положительной, а отданная системой окружающей среде – отрицательной. Измеряют теплоту в Джоулях или в кДжоулях.

Чтобы понять сущность работы, представим себе поршень, который передвигается без трения.

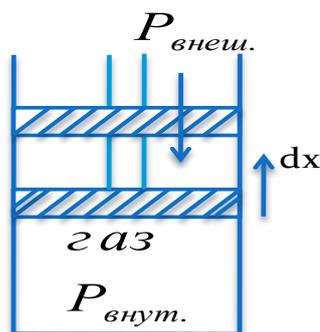


Рис.2.2. Передача энергии системой к окружающей среде

Давление газа находящегося под поршнем обозначим $P_{\text{внут.}}$, а внешнее $P_{\text{внеш.}}$. Силу давления газа на поршень примем положительной

$$+P_{\text{внут.}} \cdot S.$$

S – площадь поршня.

Силу давления с внешней стороны примем отрицательной $-P_{\text{внеш.}} \cdot S.$

При $P_{\text{внеш.}} < P_{\text{внут.}}$ сила движущая поршень наружу больше и она продвигается на dX расстояние. Тогда работа проделанная поршнем будет равно $A = P_{\text{внеш.}} \cdot S \cdot dX$

Произведение $S \cdot dX$ дает dV (изменение объема газа). Из этого следует, что работа, выполненная системой над окружающей средой равна: $dA = P_{\text{внеш.}} \cdot dV$

А работа, произведенная окружающей средой над системой равна этой же величине, но с противоположным знаком $dA' = -P_{\text{внеш.}} \cdot dV$

Если $P_{\text{внеш.}}=0$, не воспроизводится работа расширения. Если объем газа увеличится от V_1 к V_2 $A=P\Delta V$

Значит, работа эта передача энергии системы к окружающей среде, и ее величина равна количеству энергии. Работа зависит от пути процесса, и тоже не является функцией состояния. Измеряется в Джоулях или кДжоулях.

Глава 3. Законы термодинамики. Нулевой закон термодинамики. Тепловое равновесие

Нулевой закон термодинамики неразрывно связан с понятием температуры, которая измеряется непосредственно. Из опытов известно, если привести в тепловой контакт две закрытые системы сильно отличающийся по температуре, соприкасаются друг другом, то одно из них будет нагреваться, а другое – охлаждаться. Это будет продолжаться до тех пор, пока в системе прекратятся всякие изменения (раскаленный металл и холодная вода). Эти два тела будут находиться в тепловом равновесии и имеют одинаковую температуру. Тепловое равновесие наступает и в случае соприкосновения нескольких тел. Эксперименты показали, что при изучении трех А, В, и D систем если А и В системы находятся в термодинамическом равновесии с системой D, то они между собой тоже находятся в тепловом равновесии.

В 1931 году Р. Фаулер сформулировал закон теплового равновесия, который получил название нулевого закона термодинамики:

Если каждая из систем А и В находится в тепловом равновесии с системой D, то можно утвердить, что системы А и В находятся в тепловом равновесии друг с другом.

Это можно выразить $f_A(P_A V_A) = f_B(P_B V_B) = f_D(P_D V_D) = t$

это функция называется эмпирической температурой.

Первый закон термодинамики

Этот закон называют законом сохранения энергии. Закон имеет несколько формулировок. Он является следствием закона сохранения масс, сформулированным М.В. Ломоносовым в 1748 году. Гельмгольц в 1847 году дал формулировку:

1. Энергия изолированной системы постоянна.

Значит, если система производит работу, то внутренняя энергия должна убывать. Устройство, позволяющее производить работу без затраты энергии, невозможно.

Вторая формулировка первого закона:

2. Вечный двигатель первого рода невозможен.

Вечным двигателем первого рода называют устройство, позволяющее производить работу без затраты энергии.

Эти две формулировки не говорят о том, откуда возникает и куда расходуется энергия. Это объясняет третья формулировка:

Третья формулировка:

3. Энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего, а лишь эквивалентно переходит из одного вида в другой.

Первый закон термодинамики выражают уравнением: $\Delta U = Q + A$

ΔU – изменение внутренней энергии;

Q – количество теплоты, отданная системе;

A – совершаемая системой работа.

Для элементарных изменений: $dU = \delta Q + \delta A$

Из уравнения видно, что внутренняя энергия закрытой системы расходуется на тепло выделяемое системой и на работу совершаемую системой.

Применение I закона ТД термодинамическим процессам

1. Изотермический процесс $T = \text{const}$. При этом $\Delta U = 0$ и $Q_T = A$

Значит, система воспроизводит работу за счет теплоты сообщенной системе.

2. Изохорический процесс $V = \text{const}$ в этом процессе $\Delta V = 0$, следовательно, $A = P\Delta V = 0$ $Q_V = \Delta U$ теплота сообщенная системе расходуется для увеличения внутренней энергии системы.

3. Изобарический процесс $P = \text{const}$

Уравнение I закона преобразуется:

$$\Delta U + P\Delta V = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = \underbrace{(U_2 + PV_2)}_{H_2} - \underbrace{(U_1 + PV_1)}_{H_1}$$

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Количество теплоты изобарного процесса равно изменению энтальпии.

4. Адиабатический процесс $Q = \text{const} = 0$ $-\Delta U = A$ в этом процессе система воспроизводит работу за счет уменьшения внутренней энергии.

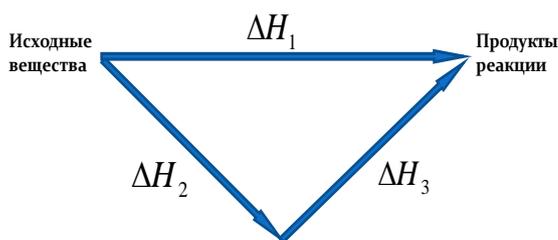
Термохимия. Закон Гесса

Химические реакции, физические процессы сопровождаются с выделением и поглощением теплоты. Тепловые эффекты процессов изучает раздел термохимии. Обычно химические реакции протекают при постоянном объеме или постоянном давлении. Значения Q_V и Q_P называются изохорным и изобарным тепловыми эффектами реакций.

Тепловым эффектом химической реакции называют максимальное количество теплоты, которое выделяется или поглощается в необратимом процессе при постоянном объеме или давлении и постоянной температуре. В 1840 году русский ученый Г.И. Гесс установил основной закон термохимии:

Тепловой эффект реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от промежуточных химических превращений в системе.

Закон Гесса для реакции, которая может протекать двумя путями, можно пояснить схемой



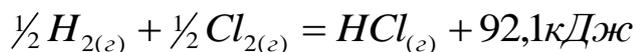
Тепловые эффекты определяют экспериментально или вычислением по закону Гесса: $\Delta H^0_{p-я} = \sum \Delta H^0_{обр\prod} - \sum \Delta H^0_{обрисх}$

$\Delta H^0_{p-я} = \sum \Delta H^0_{сг-исх} - \sum \Delta H^0_{сг-прод}$ Значения стандартных тепловых эффектов образования $\Delta H^0_{обр}$

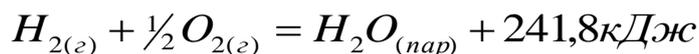
и сгорания веществ $\Delta H^0_{сг}$, приводятся в таблицах.

Значение тепловых эффектов зависит:

1) от природы веществ:



2) от агрегатного состояния



3) от условия реакции

$$\text{при } V=const \quad Q_v = \Delta U \quad \text{при } P=const \quad Q_p = \Delta H$$

4) от температуры

Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры.

Закон Гесса позволяет вычислить тепловой эффект реакции при температуре, для которой известны теплоты образования или теплоты сгорания всех реагентов. Если же требуется рассчитать тепловой эффект при иной температуре, зависимость теплового эффекта процесса от температуры объясняет закон Кирхгофа

$$\frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1} = \sum C_1 - \sum C_2$$

Q_1 – тепловой эффект при T_1 температуре.

Q_2 – тепловой эффект при T_2 температуре.

$\sum C_1$ – сумма теплоёмкостей исходных веществ.

$\sum C_2$ – сумма теплоёмкостей продуктов.

Из формулы видно, что при увеличении температуры на 1 градус изменение теплового эффекта будет равно разнице сумм теплоёмкостей исходных веществ и продуктов реакции.

Если $\sum C_1 = \sum C_2$, тепловой эффект не зависит от температуры.

РАЗДЕЛ II. II закон термодинамики. Энтропия.

Термодинамические потенциалы

Глава 4. Энтропия. Закон возрастания энтропии.

Термодинамические потенциалы

Термодинамические процессы в термодинамике описываются термодинамическими функциями. Процесс, в зависимости от условия проведения, сложно описывается одними термодинамическими функциями и сравнительно другими. Это не значит, что других термодинамических функций для данного процесса не существуют. Они существуют. Однако их применения не эффективны. Например, для описания теплового эффекта протекающей, при постоянном объеме удобно использовать внутреннюю энергию, так как в этом случае тепловой эффект численно равен изменению внутренней энергии. Однако если тот же процесс осуществляется при постоянном давлении, тепловой эффект уже не равен изменению внутренней энергии. Тепловой эффект в этом случае удобно описывать энтальпией. При постоянном давлении изменение энтальпии численно равно тепловому эффекту реакции.

В XIX в. выяснилось, что существуют процессы, для их описания внутренняя энергия и энтальпия не будет достаточно. Связи с этим в 1865 году Р. Клаузиус предложил новую термодинамическую функцию, названную им энтропией.

Энтропия обозначается символом S . Она имеет конкретное численное значение, когда система находится в определенном

состоянии. Это значение не зависит от того, каким путем система попала в данное состояние. Изменение энтропии не зависит от пути перехода и численно равно разности значений энтропии в конечном и исходном состоянии.

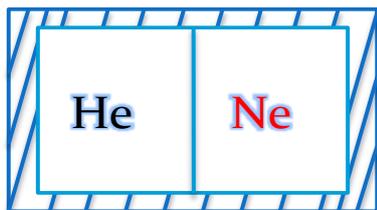
Наряду с Р. Клаузиусом изучением энтропии интенсивно занимался

Л. Больцман. Согласно Больцману, энтропия – это логарфм от числа, возможных для системы состояний, т.е. Энтропией называется функция состояния, определяемая уравнением: $S = k \ln \Delta \Gamma$

k – постоянная Больцмана, $\Delta \Gamma$ - статический вес.

Постоянная Больцмана представляет собой отношение универсальной постоянной R , к числу молекул ($k=R/N$, где N - число Авагадро). Ее вводят для того, чтобы измерять энтропию в энергетических единицах-Дж/(моль)К). Статический вес $\Delta \Gamma$ характеризует область состояний, в которых можно встретить систему. Поэтому энтропия характеризует число состояний, доступных для системы, а значит, энтропия является мерой неупорядоченности системы.

Статическая физика свидетельствует, что с наряду неупорядоченности энтропия характеризует вероятность наиболее вероятного состояния системы. Отсюда вытекает закон возрастания



энтропии, т.е. второй закон термодинамики.

Этот закон установил, что в замкнутой системе энтропия никогда не убывает. Она увеличивается или, в предельном случае,

остается постоянной. $dS \geq 0$

Оба газа находятся в одинаковых условиях (P, T). Они отделены перегородкой. Это первое состояние системы и вероятность нахождения W_1 . Для этого состояния: $S_1 = k_1 \cdot \ln W_1$

Если убрать перегородку, то эти газы за счет диффузии молекулы гелия и неона будут распределяться по всему объему. Возникает второе состояние и вероятность нахождения в этом состоянии W_2 и $S_2 = k_2 \cdot \ln W_2$

Изменение энтропии в системе при переходе от 1-состояния на 2-состояние: $\Delta S = S_2 - S_1 = k \cdot \ln W_2 - k \cdot \ln W_1 = k \cdot \ln(W_2 - W_1)$
2-состояние, то есть смещение газов происходит самопроизвольно, а их разделение без затраты энергии не происходит. Значит $W_2 > W_1$ и $S_2 - S_1 > 0$

Можно прийти к выводу, что при самопроизвольных процессах система энтропии увеличивается.

Исходя из этого, все процессы происходящие в макромире, разделяются на необратимые и обратимые процессы. В необратимых системах энтропия возрастает. Направление этих процессов нельзя изменить на противоположное направление, так как при этом энтропия должна уменьшаться. В обратимых процессах энтропия замкнутой системы остается постоянной и эти процессы могут происходить в обратном направлении.

II закон термодинамики указывает направление самопроизвольных процессов (смещение газов, переход теплоты от более горячего тела к более холодному).

Исследуя, условия превращения теплоты в работу в 1924 году С. Карно установил и дал формулировку II закона термодинамики: “В

тепловых машинах количество теплоты, полученное от источника теплоты, не может полностью переходить в работу, часть её передается холодильнику”.

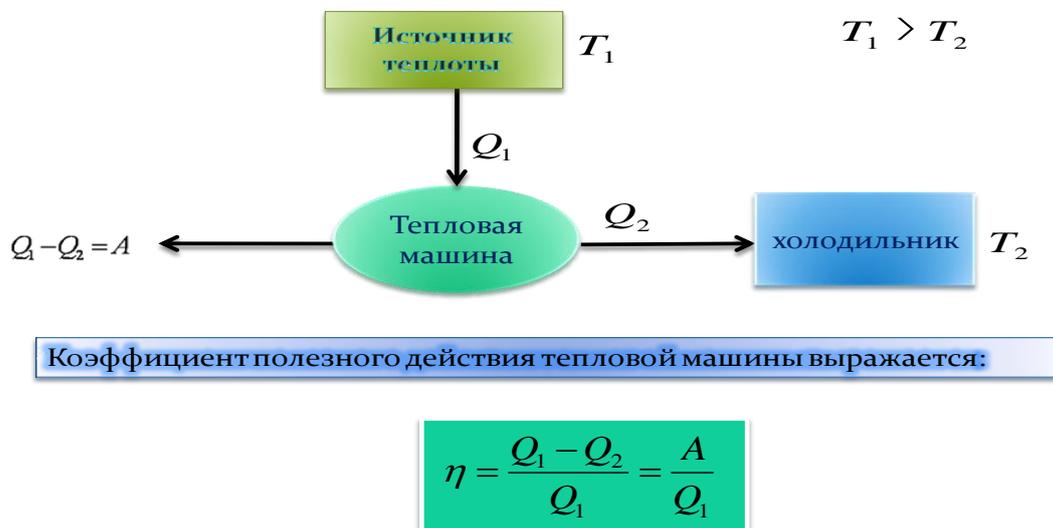


Рис.4.6. Схематическое изображение тепловой машины

Q_1 – теплота полученная от источника теплоты;

Q_2 – теплота переданная холодильнику;

T_1 – температура источника теплоты;

T_2 – температура холодильника

$Q_1 - Q_2 = A$ - теплота, превращенная в работу.

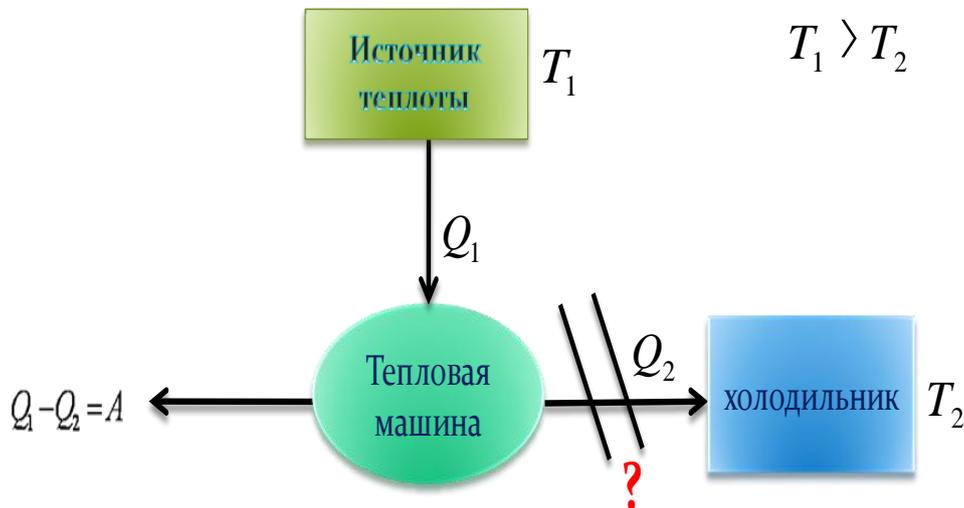
Кoeffициент полезного действия не зависит от природы рабочего тела, а определяется разницей температур. Исходя из этого,

можно написать: $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

В связи с этим Клаузиус предложил вторую формулировку II закона

“Теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более горячему”.

В. Оствальд дал свою формулировку: “Вечный двигатель второго рода создать невозможно, то есть невозможно создать машину, превращающую всю теплоту в работу, не отдавая холодильнику”.



Значит, II закон термодинамики утверждает, что все энергии могут превращаться в тепловую энергию, но теплоту полностью нельзя превратить в работу. Из выше сказанных можно написать:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

η всегда меньше единицы $\eta < 1$

$T_1 = 400\text{K}$	$T_2 = 100\text{K}$	$\eta = 0,75$
$T_1 = 400\text{K}$	$T_2 = 200\text{K}$	$\eta = 0,50$
$T_1 = 400\text{K}$	$T_2 = 300\text{K}$	$\eta = 0,25$

Чем меньше разница температур, тем меньше количество теплоты, превращающаяся в работу и больше количество теплоты, которая не превращается в работу.

Математическое выражение энтропии для изотермического обратимого процесса: $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$

Для необратимых процессов, так как $A_{\text{обр.}} > A_{\text{необр.}}$ и следовательно

$$Q_{\text{обр.}} > Q_{\text{необр.}} \cdot \text{Исходя из этого } \frac{\Delta Q_{\text{обр.}}}{T} > \frac{\Delta Q_{\text{необр.}}}{T} \text{ и } \Delta S > \frac{Q_{\text{необр.}}}{T}$$

И для всех процессов: $\Delta S \geq \Delta Q/T$

В изолированных системах $\Delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$

В самопроизвольных процессах должно $\Delta S > 0$

Процессы, в которых $\Delta S < 0$, самопроизвольно не происходят.

Исходя из выше приведенных, II закон термодинамики можно сформулировать: “В изолированных системах происходит только тот процесс, в котором энтропия увеличивается и идет до его максимального значения”. Из $\Delta S \geq \Delta Q/T$ можно написать $T\Delta S \geq Q$

Если это подставить в формулу I закона $Q = \Delta U + P\Delta V$, то получим:

$$T \Delta S \geq \Delta U + P \Delta V$$

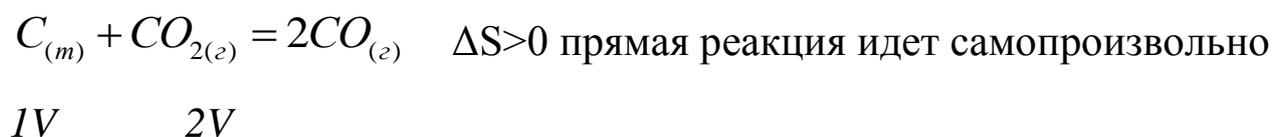
объединенное уравнение I и II законов термодинамики.

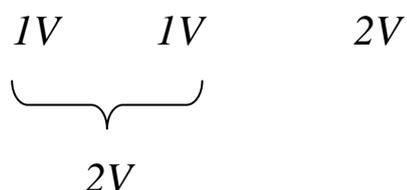
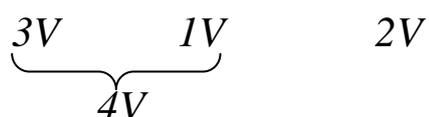
Энтропия связана с неупорядоченностью системы и является её мерой. Чем система не упорядоченее, тем больше ее энтропия. При испарении, при растворении твёрдых веществ энтропия увеличивается $\Delta S > 0$.

При кристаллизации, конденсации энтропия уменьшается $\Delta S < 0$.

$$\Delta S = k \ln \frac{\text{неупорядоченность в 2-ом состоянии}}{\text{неупорядоченность в 1-ом состоянии}}$$

В химических реакциях, чтобы реакция шла самопроизвольно, энтропия должна увеличиваться $\Delta S > 0$.





При химических реакциях изменение энтропии рассчитывают с использованием значений стандартных энтропий ее участников (из таблицы) $\Delta S_{p-ции}^o = \sum S_{prod}^o - \sum S_{исх.}^o$.

Если мерой самопроизвольности в изолированных системах является энтропия, то в закрытых системах мерой самопроизвольности являются термодинамические потенциалы. Это: изобарно-изотермический потенциал $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (энергия Гиббса) изохорно-изотермический потенциал $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (энергия Гельмгольца)

Они тоже являются функциями состояния, зависят от природы, массы и температуры. Они определяют работоспособность системы, то есть характеризуют ту часть энергии, которая превращается в работу.

$$\Delta G = -A_p \quad \Delta F = -A_v \quad \text{или} \quad -\Delta G = A_p \quad -\Delta F = A_v$$

Третий закон термодинамики

Третий закон термодинамики, сформулированный Нернстом (1906) гласит: *Энтропия всякого тела обращается в ноль при абсолютном нуле.*

Энтропия является функцией состояния. Её изменение ΔS в том или ином процессе не зависит от того, каким путем, обратимым или необратимым, он происходит. Оно численно равно разности значений энтропии в конечном и исходном состоянии. Значения энтропий в этих состояниях приводятся в таблицах. Изменение энтропии в химической реакции рассчитывают с применением табличных данных.

$$\Delta S_{p-ции}^{\circ} = \sum S_{prod}^{\circ} - \sum S_{исх.}^{\circ}$$

Лабораторная работа 1.

Определение постоянной калориметра

Метод Бумеранг

Данная педагогическая технология направлена на изучение учебных материалов в целостности и творческом понимании.

С помощью этой технологии можно изучить проблемные, ситуационные и спорные темы. В течение одного занятия каждый участник может выполнять разные поручения, студенты по очереди могут выполнять роль ученика и учителя, поэтому технология называется бумерангом.

На данном занятии студенты разделяются на маленькие группы и им распределяются задания в письменном виде. Группы коллективно выполняют задания, обсуждают правильные ответы. Затем группы обмениваются заданиями, с целью ознакомления. Студенты каждой группы выражают свои мнения по заданным вопросам.

1–группа

1. Что изучает термодинамика?
2. Система и окружающая среда. Открытые, закрытые, изолированные системы.
3. Экстенсивные и интенсивные параметры.

2–группа

1. Термодинамические процессы.
2. Внутренняя энергия, энтальпия.
3. Первый закон термодинамики и его математическое выражение

3-группа

1. Термохимические уравнения и чем они отличаются от химических?
2. Тепловой эффект процесса. Факторы влияющие на тепловой эффект реакции.
3. Формулировка закона Гесса. Объяснить на примерах

4–группа

1. Следствия закона Гесса.
2. Значения закона Гесса.
3. Как измеряют тепловой эффект процесса?

5–группа

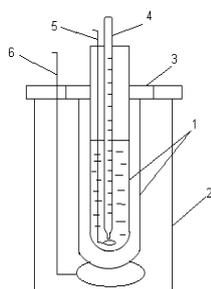
1. Теплота растворения соли. Из каких стадий состоит процесс растворения?
2. Как определяют теплоту растворения соли?
3. Физический смысл постоянной калориметра и как его определяют?

Цель работы: **Определить постоянную калориметра.**

Приборы и реактивы: калориметр, цилиндр, термометр, сухие соли KNO_3 , NH_4NO_3 , очищенная вода.

Выполнение работы: Калориметром называется прибор, служащий для измерения тепловых эффектов различных физико-химических процессов, а также для измерения теплоемкостей. Важнейшими частями калориметра является калориметрической сосуд, в котором помещается исследуемое вещество и защитная оболочка, уменьшающая тепловое взаимодействие калориметра и исследуемого вещества с окружающей средой (рис-4,7). Калориметр состоит из внешнего стакана 2, внутреннего двойного сосуда 1, пробки с отверстиями 3, термометра 4, ампулы 5 и стеклянной палочки б, а также и мешалки 7.

Для расчета теплового эффекта процесса, протекающего в калориметре, необходимо знать постоянную калориметра, т.е.



количество теплоты в калориях, которое требуется для нагревания всех частей прибора и раствора, которые участвуют в теплообмене. $K = \sum m_i C_i$

m_i - массы отдельных частей прибора и жидкости;

C_i - удельные теплоемкости отдельных частей прибора и жидкости.

Рис.4.7. Схема калориметра.

Постоянную калориметра K можно определить по известной теплоте растворения какой-нибудь соли, например по теплоте растворения нитрата калия или нитрата аммония.

Таким образом, величина K соответствует количеству теплоты, необходимому для нагрева калориметра на 1° . Величину, K можно вычислить приблизительно как сумму теплоемкостей стакана (сосуда Дьюара), мешалки, воды или раствора.

Для этого взвешивают, тщательно растертую соль нитрата калия или нитрата аммония (точная навеска) на аналитических весах в количестве 1,0. В калориметр наливают 30 мл дистиллированной воды, имеющую комнатную температуру. Закрывают калориметр крышкой, устанавливают термометр, мешалку (рис.4,7). Измеряют температуру воды через каждую минуту в течении 5 минут и записывают в таблицу 1. Затем туда насыпают взвешенную навеску соли. При этом учитывая, что растворение нитрата калия или нитрата аммония протекает с поглощением теплоты, сразу начинают измерять изменение температуры через каждые 15 секунд в течение 3-4 минуты и вносят результаты в таблицу 2. При этом температура сначала понижается и остается постоянной на некоторое время. Затем снова повышается. Берут 2-3 данные после повышения и останавливают опыт.

Таблица №1.

Изменение температуры во времени (до растворения соли)

Время, мин.	1	2	2	4	5
T °C					

Таблица №2.

После растворения нитрата калия или нитрата аммония

Время, мин.	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0
T °C								

Для точного определения изменения температуры удобно использовать графический метод (рис. 2). На основе данных таблицы строят график. Во время процесса растворения происходит обмен теплотой между калориметром и окружающей средой, необходимо сделать соответствующую поправку, чтобы получить изменение

температуры, вызванное растворением соли. Для этого продолжают линию до пересечения. Расстояние Δt между точками пересечения будет равно исправленному изменению температуры в результате растворения соли. Определив Δt , вычисляют постоянную калориметра по уравнению:

$$K = \frac{\Delta H \cdot n}{\Delta t}$$

где: ΔH - известная теплота растворения соли; n -количество соли в молях,

$n = m/M$; m -масса соли; M -молекулярная масса соли. Δt - найденное изменение температуры в калориметре в результате растворения соли.

$\Delta t = T_2 - T_1$. Для нитрата калия при 18°C равна $\Delta t = 27,3-25,4 = 1,9^\circ\text{C}$
 $\Delta H = -8,37$ ккал/моль ($-35,62$ кДж/моль).

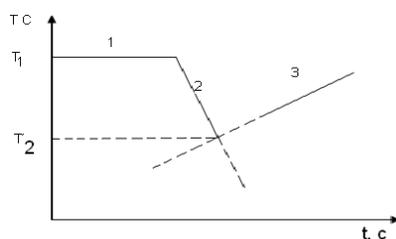


Рис.4.8. График зависимости изменения температуры от времени при растворении нитрата калия.

Пример расчета константы калориметра: $m \text{ KNO}_3 = 1,0$ г,

$n = m/M = 1/101 = 0,0099$ моль, $\Delta H = -8,372$ ккал/моль

$K = -8,372 \cdot 0,0099 / 1,9 = 0,00436$

Δt - находят по графику, который = 1,9.

$K = 0,00436$ ккал

Лабораторная работа 2.

Определение теплоты растворения соли

1- летучка

Вопросы	Ответы
Что означает слово «Термодинамика»? Что такое система? Изотермические, изобарические, изохорические, адиабатические процессы: Нормальные условия: 5. Тепловой эффект реакции... 6. Что изучает раздел «Термохимия»? 7. Чем отличаются термохимические уравнения от химических уравнений? 8. Стандартные условия... 9. Закон Гесса: 10. Как вычисляют тепловой эффект реакции?	

Цель работы: Определить теплоту растворения хлорида аммония.

Приборы и реактивы: калориметр, цилиндр, термометр, сухая соль NH_4Cl , очищенная вода.

Выполнение работы: Собирают прибор, указанный на рис. 1. Взвешивают точную навеску 1,0 г измельченного NH_4Cl (или другой соли), в калориметр наливают 30 мл очищенной воды. После этого определяют изменение температуры во времени до и после растворения соли. Полученные данные вносят в таблицы 1 и 2.

Таблица 1.

Изменение температуры во времени до растворения соли

Время, мин.	1	2	2	4	5
T °С					

Таблица 2

После растворения NH_4Cl .

Время, мин.	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0
T °С								

После этого строят график зависимости температуры от времени аналогично рис.3. Продолжая кривые до пересечения, устанавливают Δt - изменение температуры в результате растворения соли.

По найденной величине константы калориметра K на первой лабораторной работе и результатам опыта вычисляют теплоту

растворения соли по формуле:
$$\Delta H = \frac{K * \Delta t}{n}$$

где, K - постоянная калориметра; n - количество соли в молях

$$n = m/M;$$

m -масса соли, взятых в калориметрических измерениях.

M - молекулярная масса соли. На основе полученных результатов заполняют таблицу 3.

Таблица 3.

Определение теплоты растворения соли

Навеска соли, г.	Количество соли, моль.	Изменение температуры	Константа прибора	ΔH

Лабораторная работа 3.

Определение теплоты гидратации сульфата меди

Цель работы: Определить теплоту образования кристаллогидрата

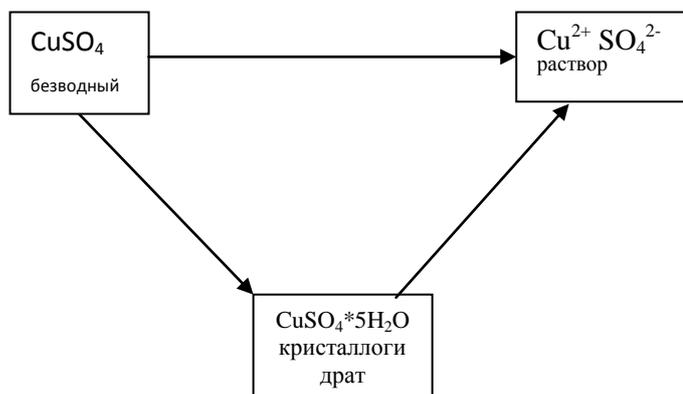
Приборы и реактивы: калориметр, цилиндр, термометр, CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, очищенная вода.

Выполнение работы: По методике, описанной в работе №1 определяют:

1. Теплоту растворения безводного сульфата меди Q_1 ; 2. теплоту растворения кристаллогидрата Q_2 . Результаты измерений записываются в таблицу 4.

Таблица 4.

Время от начала опыта в минутах	KCl	CuSO_4 (безводный)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	Навеска, г	Навеска, г	Навеска, г
	Температура $^{\circ}\text{C}$	Температура $^{\circ}\text{C}$	Температура $^{\circ}\text{C}$



Пользуясь приведенной схемой, рассчитывают теплоту гидратации Q_x .

Тесты

1. Термодинамика возникла как теоретическая основа:

- А) физики
- В) химии
- С) теплотехники
- Д) математики

2. Термодинамика не рассматривает:

- А) взаимные переходы различных видов энергии
- В) направление процесса
- С) тепловые эффекты химических реакций
- Д) скорость процесса

3. Открытой термодинамической системой называется, система:

- А) система, имеющая обмен веществом с внешней средой
- В) система, имеющая обмен энергией с внешней средой
- С) система, имеющая обмен энергией и не имеющая обмен веществом с внешней средой
- Д) система, имеющая обмен энергией и веществом с внешней средой

4. Состоянием системы называют:

- А) совокупность всех физических свойств
- В) совокупность всех химических свойств
- С) совокупность всех физических и химических свойств
- Д) совокупность биологических свойств

5. Параметры состояния, которые не поддаются непосредственному измерению

А) давление, внутренняя энергия

В) температура, давление

С) внутренняя энергия, энтропия

Д) объем, изохорный потенциал

6. Как зависит энтальпия индивидуального вещества от температуры?

А) С ростом температуры энтальпия уменьшается

В) С ростом температуры энтальпия увеличивается

С) С ростом температуры энтальпия не изменяется

Д) С ростом энтальпии температура вещества увеличивается

7. Внутренняя энергия зависит:

А) только от природы веществ

В) от температуры

С) от природы веществ, и их массы

Д) от выше названных факторов

8. Количество теплоты изохорного процесса является мерой изменения:

А) энтропии

В) энтальпии

С) внутренней энергии

Д) свободной энергии

9. При изохорном процессе элементарная работа расширения системы

А) $dA=0$

В) $dA \neq 0$

С) $dA=pdV$

Д) $A=nFE$

10. Энергия Гиббса определяет ту часть энергии системы, которая:

- А) в изобарно-изотермических условиях превращается в работу
- Б) в изохорно-изотермических условиях превращается в работу
- С) в данных условиях превращается в связанную энергию
- Д) в данных условиях не превращается в работу

11. Закрытой термодинамической системой называется система:

- А) система, не имеющая обмен веществом и энергией с внешней средой
- Б) система, не имеющая обмен веществом и имеющая обмен энергии с внешней средой
- С) система, имеющая обмен веществом и энергией с внешней средой
- Д) система, не имеющая обмен энергией и имеющая обмен веществом с внешней средой

12. Закон Гесса

- А) тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы
- Б) тепловой эффект реакции зависит от пути процесса
- С) тепловой эффект реакции не зависит от начального и конечного состояния системы, а зависит от пути процесса
- Д) тепловой эффект равен разнице сумм теплоёмкостей реагентов и сумм теплоёмкостей продуктов

13. Принцип изолированной системы:

- А) реакция в термостате
- Б) реакция в открытой колбе
- С) реакция в закрытой колбе
- Д) реакция необратимая

14. Термодинамика не рассматривает:

- А) взаимные переходы различных видов энергии
- Б) направления процесса
- С) механизм процесса и его скорость
- Д) тепловые эффекты химической реакции

15. Количество теплоты изобарного процесса является мерой изменения:

- А) энтальпии
- Б) энтропии
- С) внутренней энергии
- Д) связанной энергии

16. Изоэнтропийными являются:

- А) адиабатические процессы
- Б) изохорические
- С) изобарические
- Д) обратимые и необратимые

17. Величина внутренней энергии зависит от следующих факторов:

- А) природы веществ
- Б) природы веществ и их массы
- С) температура
- Д) выше названных факторов

18. Количество теплоты необходимое для нагревания 1 г вещества на 1°С называют

- А) молярной теплоёмкостью
- Б) истинной теплоёмкостью
- С) удельной теплоёмкостью
- Д) средней теплоёмкостью

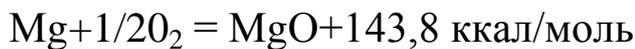
19. Функция $F=U-TS$ называется:
- А) свободной энергией Гиббса
 - Б) изобарным потенциалом
 - С) свободной энергией Гельмгольца
 - Д) внутренней энергией
20. Тепловой эффект положительный, если
- А) реакция экзотермическая
 - Б) реакция эндотермическая
 - С) реакция обратима
 - Д) реакция не обратима
21. Функция $G=H-TS$ называется
- А) изохорным потенциалом
 - Б) энергией Гельмгольца
 - С) изобарным потенциалом
 - Д) энтальпией

Задачи для самостоятельной работы

1. Укажите, каково соотношение между изменением энтальпии ΔH и внутренней энергии ΔU для реакции: $C_2H_6(g) = C_2H_4(g) + H_2$ при 500 К. Что больше?
2. Смесь водорода и кислорода находится в цилиндре с поршнем, вес которого 10 кг. После взрыва поршень поднялся на 15 м. при этом выделилось 1000 калорий. Определите изменение внутренней энергии в калориях.
3. Вычислить тепловой эффект реакции: $CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + Q$, если $Ca + 1/2O_2 = CaO + 152$ ккал



4. Вычислите теплоту образования MgCO_3 из Mg и CO_2 используя следующие данные: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 24,05 \text{ ккал/моль}$



Ответ дайте в джоулях.

5. Определите теплоту образования метана в джоулях, если теплота его сгорания равно $212,8 \text{ ккал/моль}$, а теплота сгорания водорода и углерода соответственно $68,3 \text{ ккал/моль}$, $94,1 \text{ ккал/моль}$.

6. Определите тепловой эффект реакции разложения углекислого кальция $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 + Q$

Теплота образования $\text{CaO} = 639,9 \text{ кДж/моль}$, $\text{CO}_2 = 394 \text{ кДж/моль}$, а теплота образования CaCO_3 элементов равна $1208,6 \text{ кДж/моль}$

7. Определить изменение энтропии при испарении 1 моля воды при 100°C и давлении 760 мм рт. ст.

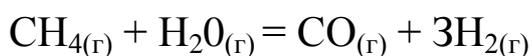
8. Вычислить изменение изобарного потенциала реакции:



9. При горении $2,4 \text{ г}$ метилового спирта отделилось 54 кДж тепло.

Выразить процесс сгорания метилового спирта термохимическим уравнением?

10. Одним из способов промышленного получения водорода является взаимодействие метана с водяным паром:



Рассчитайте ΔG и ΔS^0 этой реакции и определите, будет ли она протекать при стандартных условиях?

РАЗДЕЛ III. Фазовые равновесия. Термодинамика фазового равновесия. Равновесие в двухкомпонентных системах. Правило фаз Гиббса. Термический анализ и его значение в фармации

Глава 5. Равновесие фаз.

Равновесное состояние однородного тела определяется каким-либо термодинамическим параметром. Например, состояние идеального газа характеризует объем и давление. Но при каких значениях этих параметров газ останется в однородном состоянии. При других данных этих параметров газ не будет однородным, т.е. гомогенным. Может при других значениях этих параметров в тепловом равновесии газ не будет однофазным, а может появиться две или больше фаз. Такое состояние веществ называют различными фазами вещества.

Термодинамика фазовых равновесий

Система, состоящая из одной фазы, называется, гомогенной, а система, состоящая из нескольких фаз, называется гетерогенной. Равновесие, которое устанавливается в таких системах гетерогенным или фазовым равновесием. При фазовом равновесии в гетерогенной системе устанавливается одинаковая температура во всех фазах, а также давление и химические потенциалы всех компонентов во всех фазах. Основные понятия гетерогенных систем – фаза, компонент, число компонентов и число степени свободы.

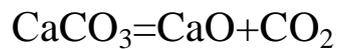
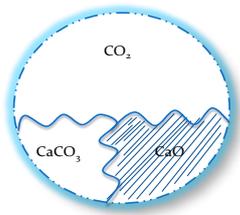
Фаза (Φ) – часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела от других частей и характеризующаяся

одинаковыми, химическими и термодинамическими свойствами во всех своих точках. По числу фаз системы делятся на: однофазные, двухфазные, трехфазные и многофазные.

Системы могут состоять из одного или нескольких веществ, и эти вещества называются составными частями. Составная часть системы, которая может существовать самостоятельно вне системы долгое время (индивидуальное вещество) называется *компонентом* (K). Компоненты могут быть простыми – O_2 , H_2 , C и сложными – CO_2 , H_2O , CaO , $CaCl_2$. Системы могут быть однокомпонентные и многокомпонентные. Вода – однокомпонентная, раствор солей – многокомпонентная.

Наименьшее число составных частей, которое необходимо для характеристики химического состава всех фаз термодинамической системы называется *числом компонентов* (K).

Каждый компонент может существовать независимо от других компонентов и может изменяться. При определении числа компонентов учитываются не все составные части. Например: в растворе хлористого натрия имеются частицы H_2O , H^+ , OH^- , Na^+ , Cl^- . Но число компонентов в этой системе равно двум – H_2O , $NaCl$. Если вещества системы не взаимодействуют друг с другом, число компонентов будет равно числу составных частей. В системах, где вещества (составные части) химически реагируют друг с другом число компонентов K меньше на число химических реакций. Например, в системе:



идёт одна реакция и $K = 3 - 1 = 2$

Термодинамическое состояние системы характеризуется числом степеней свободы (вариантностью). *Число степеней свободы (F)* – это число термодинамических параметров, определяющих состояние системы, которые можно произвольно изменять (независимо друг от друга) без изменения числа фаз в системе. К таким параметрам относятся температура T , давление P , концентрация C . По числу степеней свободы системы могут быть инвариантные, моновариантные, бивариантные и т.д. При $P = \text{const}$ насыщенный раствор соли моновариантен ($F=1$), потому что каждому значению температуры соответствует определенная концентрация. Ненасыщенный раствор бивариантен (T, C). Смесь газов бивариантна. У смеси три термодинамических параметра T, P, V . Но они связаны между собой по уравнению $PV = nRT$ и здесь независимых параметров два. Третий параметр изменяется зависимо от них. Поэтому $F=2$.

Число степеней свободы системы определяется по правилу фаз Гиббса (1876г). Это правило объясняет условия равновесия в системе. Правило фаз: "В гетерогенных системах, состоящих из K числа компонентов, сумма числа степеней свободы с числом фаз равно числу компонентов плюс 2".

$$F + \Phi = K + 2 \text{ из этого } F = K - \Phi + 2$$

2 это внешние параметры (давление и температура).

В конденсированных системах (при $P=\text{const}$)

$F=K-\Phi+1$ цифра 1 означает температуру.

При изменении внешних параметров (P, T) в системе равновесие нарушается, появляются новые фазы или исчезают старые фазы.

Для однокомпонентных систем правило фаз Гиббса

$$F = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi.$$

Из формулы видно, что когда $F=0$ в системе могут существовать максимально три фазы $\Phi=3$. При $\Phi=1$ (минимально) число степени свободы равно двум $F=3-1+2$ цифра 2 это давление и температура.

Диаграммы состояния

Свойства многофазных систем неразрывно связаны с внешними условиями (T, P, V). Благодаря этому получили распространение *диаграммы состояния* (фазовые диаграммы), в которых графически выражают зависимость состояния системы от внешних условий или от состояния системы. Например, для однокомпонентной системы диаграмма состояния представляет собой диаграмму представляющую зависимость давления от температуры.

Диаграмма состояния позволяет определять число, состав фаз, границы их существования, характер взаимодействия компонентов и наличие вновь образующихся фаз. Анализ диаграмм состояния базируется на двух принципах, сформулированных Н.С. Курнаковым.

Первый, принцип непрерывности утверждает, что при непрерывном изменении параметров, определяющее состояние системы, свойства отдельных фаз изменяются, также непрерывно. А

свойства системы изменяются непрерывно до тех пор, пока сохраняются природа и число фаз.

Второй принцип, принцип соответствия, что на диаграмме состояния при равновесии каждому комплексу фаз соответствует свой геометрический образ, плоскость, линия, точка.

Глава 6. Однокомпонентные системы.

Проанализируем равновесную систему, состоящую из льда, воды и пара. Система однокомпонентная – (вода) но трёхфазная. Число фаз зависит от давления и температуры. Повышение температуры приводит к плавлению льда с образованием воды, повышение давления приводит к конденсации пара в воду.

При: $\Phi=3, F=0$

$\Phi=2, F=1$

$\Phi=1, F=2$

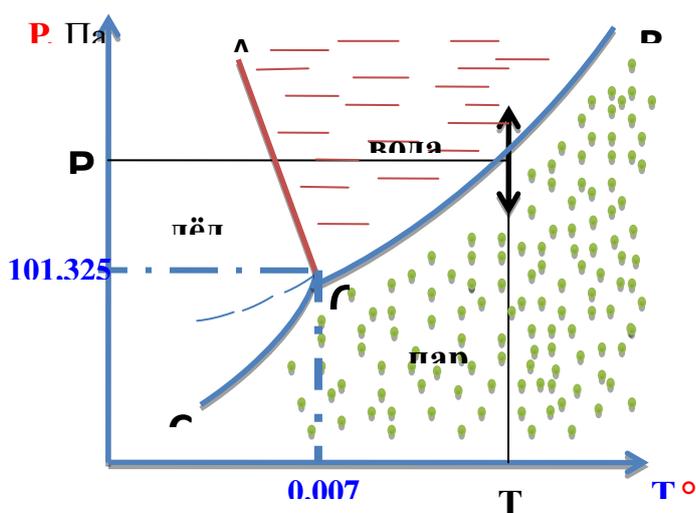


Рис.6.1. Диаграмма состояния воды

На рисунке приведена диаграмма состояния воды. Три области соответствуют трем агрегатным состояниям - льду, воде и пару. Во всех областях можно произвольно изменить 2 параметра (P, T) потому что $F=1-1+2=2$

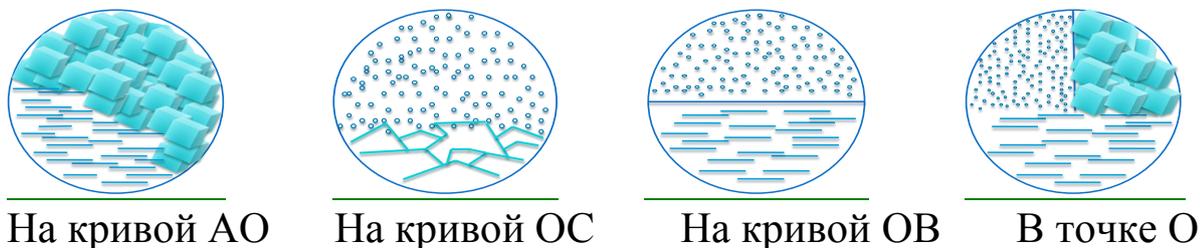


Рис.6.2 Равновесие фаз.

Кривые АО, ВО и СО показывают, когда в системе две фазы находятся в равновесии, а каждая кривая показывает зависимость давления от температуры при переходе от одной фазы к другой.

Наклон кривых определяют по уравнению Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)}$$

Для кривого ОВ $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{\text{пар}} - V_{\text{ж.}})} \quad V_{\text{п}} \gg V_{\text{ж}}$

При испарении системе подаётся теплота и $\Delta H > 0$. В этом случае повышение температуры приводит к увеличению давления и кривая наклонена вправо.

Линия ОА показывает зависимость температуры замерзания воды от внешнего давления. Для этого случая уравнение Клаузиуса – Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{\text{вода}} - V_{\text{лёд}})}$$

Для воды $V_{\text{т}} > V_{\text{ж}}$, $\Delta V < 0$ и $\frac{dP}{dT} < 0$

Поэтому линия ОА наклонена влево.

$$\text{Для линии ОС } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{\text{пар}} - V_{\text{лед}})}$$

$V_{\text{н}} \gg V_{\text{т}}$ $\Delta V > 0$ $\Delta H > 0$ и ОС линия наклонена вправо.

На всех точках этих кривых система моновариантна $F=1-2+2=1$. Произвольно можно изменить только один параметр или давление, или температуру. Второй параметр изменяется в зависимости от первого. Если оба параметра изменить, система становится однофазной.

В точке О все три фазы находятся в равновесии. Число степени свободы $F=1-3+2=0$. Система инвариантна и может находиться в равновесии только при $0,0076^\circ\text{C}$ и $101,325$ Па давлении. Точку О называют тройной точкой воды. Малейшее изменение одного из параметров приводит к исчезновению одной или двух фаз.

Глава 7. Двухкомпонентные системы

В двухкомпонентных системах на состояние системы влияют факторы – температура, давление и концентрация. Для таких систем правило фаз Гиббса пишется: $F = 2 - \Phi + 2 = 4 - \Phi$

При $F=0$ число фаз будет $\Phi=4$. Следовательно, число фаз в двухкомпонентных системах не может быть больше четырех (ж, п, T_1 , T_2).

Максимальное число степени свободы при фазе $\Phi=1$ равно 3 (T , P , C) и состояние системы можно изобразить трёхмерной диаграммой. Обычно состояние двухкомпонентных систем изучают при $P=\text{const}$ или $T=\text{const}$. В этом случае правило фаз приобретает вид

$F=2-\phi+1=3-\phi$ а диаграмма температура-состав ($P=\text{const}$) или давление-состав ($T=\text{const}$) будет плоскостной. Диаграммы получают экспериментально, методом термического анализа и называют диаграммой плавкости.

Анализ диаграмм плавкости даёт возможность определить число фаз, границы их существования и характер взаимодействия компонентов. С помощью этих диаграмм можно анализировать компоненты, не отделяя их из системы. Этот метод является физико-химическим методом анализа многокомпонентных систем разработанный академиком Н. С. Курнаковым.

Сущность метода заключается в том, что измеряются физические свойства системы - электропроводность, удельный вес, температура охлаждения, давление насыщенного пара при бесконечном изменении состава. Из полученных данных составляется диаграмм, а состояние состав - физическое свойство. Рассмотрим некоторые из этих диаграмм. Если взять системы:

- антипирин – фенацетин
- ацетилсалициловая кислота – амидопирин
- монобромкамфора – салол

они бесконечно растворяются в жидком состоянии, но не растворяются в твердом состоянии. В таких системах не учитывается давление, и они называются конденсированными.

Такие системы рассмотрим на примере системы $\text{Bi} - \text{Cd}$. Для этого составляется диаграмма состав–температура.

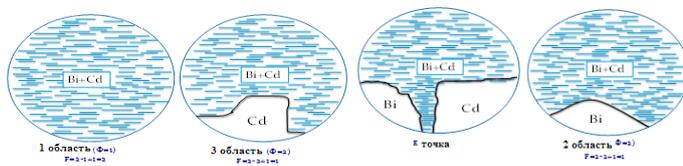
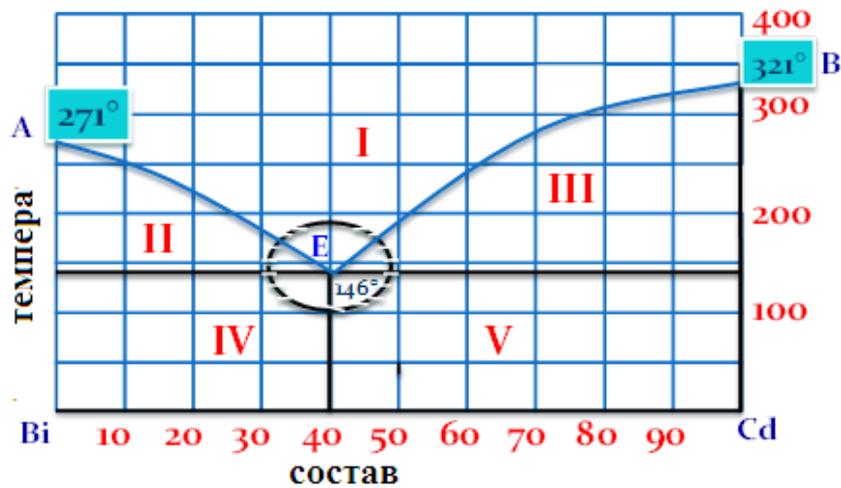


Рис.7.1. Диаграмма состояния системы висмут-кадмий

Точки А и В соответствуют температурам кристаллизации чистых веществ. Выше этих точек вещества находятся в жидком состоянии, ниже в твердом состоянии. Если к веществу А будем по немножко добавлять вещество В, температура кристаллизации вещества А будет ниже точки А и понижается по линии АЕ. Точно также при добавлении к веществу В вещество А температура кристаллизации В понижается по линии ВЕ. На этих линиях существуют две фазы – жидкий расплав (А+В) и кристаллы чистых А или В. Линия АЕВ называется *ликвидусом* (то есть границей жидкой фазы). Выше этой линии I области система находится в жидком состоянии и $\Phi=1$. Здесь число степеней свободы $F=2-1+1=2$ и система бивариантна.

Во II области жидкий расплав А+В и кристаллы А, в III области жидкий расплав А+В и кристаллы В. Соответственно, в этих областях

$F=2-2+1=1$ и система моновариантна.

Линия CED называется *солидусом*. Ниже этой линии система находится в твёрдом состоянии. В IV области находятся крупные А и мелкие кристаллы А и В. В V области смесь содержит кристаллы В и мелкие кристаллы А и В. Так как в твердом состоянии вещества взаимно нерастворимы, то концентрация здесь неприменима и степень свободы только температура.

Точка E на диаграмме соответствует самой низкой температуре кристаллизации. На этой точке оба вещества кристаллизуются одновременно. Эта смесь называется *эвтектической смесью*, а температура эвтектической температурой. При эвтектической температуре оба вещества кристаллизуются, пропорционально составу жидкой эвтектики и продолжится это до конца. На этой точке существуют три фазы кристаллы А и В, жидкий расплав А+В $\Phi=3$ $F=0$. Система инвариантна.

Если компоненты системы реагируя друг с другом образуют новое химическое соединение (Bi-Te), диаграмма усложняется

Глава 8. Термический анализ

Диаграммы состояния для различных систем строят с помощью термического анализа. Термический анализ позволяет по характеру изменения температуры в зависимости от времени делать заключения об изменениях в системе при ее охлаждении. При термическом анализе наблюдают за скоростью охлаждения расплавленных чистых веществ и их расплавов различного состава и строят кривые охлаждения в координатах температура - время.

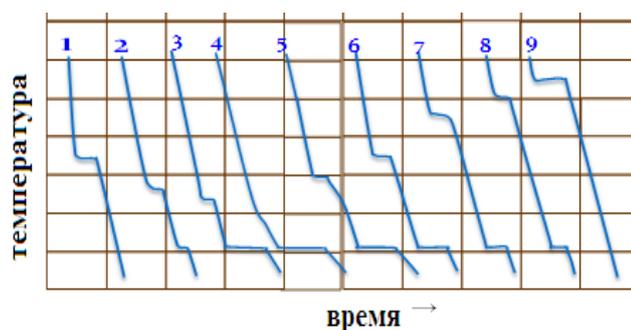


Рис.7.2. Кривые охлаждения

Для построения диаграммы плавкости из чистых веществ готовят 7, 9, 11 смесей разной концентраций. Сначала их нагревают до жидкого состояния на масляных банях. Затем вынимают из бани, измеряют температуру в промежутках времени. 1 и 9 кривые охлаждения соответствуют чистым веществам. Температура сначала снижается равномерно. При температуре кристаллизации, чистое вещество начнет кристаллизоваться. В это время выделяется теплота и температура не изменится до полной кристаллизации. На этой горизонтальной линии $\Phi=2$ и число степени свободы равна нулю:

$$F = 1 - 2 + 1 = 0$$

После полной кристаллизации температура опять снижается, жидкая фаза исчезает. $\Phi=1$ и $F = 1 - 1 + 1 = 1$

Остальные кривые охлаждения показывают процесс кристаллизации смесей. На 2 и 3 – кривых охлаждения показано, что жидкие расплавы сначала охлаждаются. При этом температура равномерно снижается. После кристаллизации одного из веществ, скорость охлаждения снижается, кривая ломается. С увеличением концентрации второго вещества точка ломки снижается. При определенной температуре оба вещества одновременно кристаллизуются, и температура станет постоянной. После кристаллизации наблюдается снижение температуры.

4–кривая соответствует эвтектической смеси. Она кристаллизуются при самой низкой температуре. В смеси состав жидкой фазы будет одинакова с составом твёрдой фазы. Из полученных результатов нарисуем диаграмму плавкости.

Значение фазовых диаграмм для фармации

Фазовые диаграммы позволяют анализировать бинарные лекарственные средства, не разделяя их на отдельные компоненты.

Пользуясь диаграммами состояния можно предусмотреть и устранить «несовместимость». Несовместимость – это ухудшение первоначальных химических и физических свойств лекарственных препаратов (отсыревание порошков, расслоение эмульсий). Установлено, что физическая несовместимость связано с образованием эвтектики. Эвтектические смеси образуют антипирин с фенацетином, анестезин с резорцином, амидопирин с ацетилсалициловой кислотой. Так как температура плавления эвтектической смеси ниже температур плавления чистых компонентов наблюдается отсыревание.

Кроме этого дают возможность улучшению качества лекарства. Например, эвтектическая смесь при изготовлении присыпки из тимола и ментола равномерно распределяется, чем смесь из этих же веществ, но другого состава.

С помощью фазовых диаграмм можно увеличить биодоступность малорастворимых веществ. Например, биодоступность тиазола увеличена получением эвтектической смеси тиазола с мочевиной. При этом эвтектическая смесь получена с такой

высокой дисперсностью, что биологическую активность проявила мочеви́на – инертное вещества.

На основе фазовых диаграмм выбирают основы для приготовления суппозиторийев. Жировые основы должны плавиться при температуре 35–36⁰С и не должны размягчаться ниже 32⁰С. По диаграммам состояния найдены составы: 40% саломаса и 60% метилстеарата; 80% парафина и 20% метилстеарата.

Лабораторная работа 4

Термический анализ системы салол – монобромкамфора

Цель работы: Составить диаграмму состояния для системы монобромкамфора – салол и найти состав эффективной смеси.

Приборы и реактивы: 9 пробирок, монобромкамфора, салол, термометр, водяная баня, металлическая мешалка, пустая широкая пробирка, секундомер.

Выполнение работы: в 9 пробирок помещают 9 смесей с разным составом, как указано в таблице. Пробирки закрывают крышкой, снабженной термометром на 100 ⁰С металлической мешалкой. Пробирки по очереди опускают в водную баню или в стакан с водой, нагретую до 100 ⁰С и металлической мешалкой. Пробирки по очереди опускают в водяную баню или в стакан с водой, нагретую до 100 ⁰С.

Смесь в пробирке плавится после нагревания её до выше температуры, чем температура её плавления. Затем пробирку вынимают из бани, опускают в пустую широкую пробирку. С помощью секундомера записывают показание термометра через

каждые 30 секунд. Во время процесса смесь постоянно перемешивают и находят температуру образования первых кристаллов. Опыт повторяют 2-3 раза, до получения одинаковых результатов. Пробирка, содержащая смесь близкую эвтектической температуре вместе с внешней пробиркой помещают в стакан со льдом и водой. При этом получают точный результат. Результаты записывают в таблицу:

Таблица 1.

Время	
Температура смеси, °С	

Используя табличные данные, строят кривые охлаждения.

На оси абсцисс ставят время, на оси ординат температуру кристаллизации смеси. На кривых находят температуру начала кристаллизации и вносят в таблицу 2. На основе кривых охлаждения диаграмму состояния, при этом на оси ординат ставят температуру начала кристаллизации, на оси абсцисс состав смеси в мольных долях.

В таблице 3 состав смеси приводятся в граммах, надо перейти в мольные доли по следующим вычислениям: $M_{\text{сало́л}} = 214,2$

$$n_{\text{сало́л}} = \frac{m_{\text{сало́л}}}{M_{\text{сало́л}}} \quad M_{\text{монобромкамфора}} = 231,4 \quad n_{\text{мбк.}} = \frac{m_{\text{мбк.}}}{M_{\text{мбк.}}}$$

$$N_{\text{сало́л}} = \frac{n_{\text{сало́л}}}{n_{\text{сало́л}} + n_{\text{мбк}}} \cdot 100\%$$

$$N_{\text{мбк.}} = \frac{n_{\text{мбк.}}}{n_{\text{мбк.}} + n_{\text{сало́л}}} \cdot 100\% \quad \text{или} \quad N_{\text{мбк.}} = 100\% - N_{\text{сало́л}}$$

Таблица 2.

Состав смеси, гр.			Состав смеси, молях(%)		Температуре кристаллизации, °С
№	Салол	Мбк	Салол	Мбк	
1	5,2520	0			42
2	5,2520	0,5496			35,5
3	5,2520	1,3318			27,5
4	5,2520	1,8008			25,3
5	5,2520	3,1790			25
6	5,0907	3,3580			31,4
7	3,1617	3,9580			43,5
8	2,1921	3,9580			50,5
9	1,3770	3,9580			59,5
10	0,4520	3,9580			69,1
11	0	3,9580			75

Составленную диаграмму состояния анализируют по правилу фаз Гиббса

Тесты

1. Фаза:

- a) часть гетерогенной системы ограниченная поверхностью раздела и одинаковыми физико-химическими параметрами во всех её точках
- b) составные части системы.
- c) индивидуальные вещества
- d) вся гетерогенная система

2. Число компонентов системы:

- a) наименьшее количество составных частей, которые характеризуют химический состав всех частей гетерогенной системы

- b) число независимых параметров
- c) число степеней свободы
- d) число составных частей

3. Число степеней свободы:

- a) число термодинамических параметров, определяющие состояние системы, которые можно произвольно изменять, без изменения числа фаз
- b) число термодинамических параметров, определяющие состояние системы, которые можно произвольно изменять, без изменения числа компонентов
- c) число термодинамических параметров, определяющие состояние системы, которые можно произвольно изменять, без изменения числа химически индивидуальных веществ
- d) число термодинамических параметров, определяющие состояние системы при постоянной температуре и давлении.

1. Для анализа диаграмм состояния бинарных систем применяют правило фаз Гиббса

- a) правило Дюкло-Траубе
- b) правило Вант-Гоффа
- c) правило Панета-Фаянса

5. Определить число степеней свободы, которыми обладает система, состоящая из составных частей:

- a) раствора сахарозы и паров воды;
- б) раствора сахарозы, кристаллов льда и паров воды;
- в) раствора сахарозы, кристаллов сахарозы и паров воды;

6. Определить число степеней свободы, которыми обладает система, состоящая из составных частей:

а) раствора сульфата натрия и паров воды;

б) раствора сульфата натрия, кристаллов льда и паров воды.

в) раствора сульфата натрия, кристаллов льда, кристаллов $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и паров воды.

г) раствора сульфата натрия, кристаллов $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, Na_2SO_4 и паров воды.

Обучающие задачи и эталоны их решения

Пример 1. Вычислить число степеней свободы насыщенного раствора $Mg(NO_3)_2$ в воде.

Решение: Поскольку в системе не наблюдается химического взаимодействия, то число компонентов равно числу составных частей системы: $Mg(NO_3)_2$ и H_2O т.е. $K=2$. В равновесии находятся три фазы: жидкая, пары воды и твердая $Mg(NO_3)_2$. Используя уравнение (1) правило фаз Гиббса, получим, что $F=K-f+2=2-3+2=1$

Эта система имеет одну степень свободы, т.е. одновариантная, поэтому до известного предела можно изменять один параметр температуру, давление или концентрацию компонентов системы без нарушения равновесия системы.

Пример 2. Определите число степеней свободы для системы, в которой концентрации веществ в одной фазе равны, а вещества реагирует друг с другом по уравнению $NH_3(g) + HCl(g) \Leftrightarrow NH_4Cl(m)$.

Решение: Число независимых компонентов находим по разности числа составных частей системы минус число уравнений,

связывающих их. Число компонентов равно единице, т.к. при равновесии концентрации веществ в газовой фазе связаны двумя уравнениями $C_{NH_3} = C_{HCl}$ и $K_c = C_{NH_3} \cdot C_{HCl}$ (хлористого аммония в газовой фазе нет, т.к. возгоняясь, он полностью разлагается на HCl и NH_3).

Число фаз равно 2 (газообразная и твердая фазы). Следовательно, $F = K - \Phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$. Это одновариантная система.

Пример 3. Вычислить число степеней свободы, которым обладает система, состоящая из: а) раствора KCl и $NaCl$ в присутствии паров воды: б) раствора обеих солей в присутствии льда и паров воды: в) раствора KCl и $NaCl$ в присутствии кристаллов обеих солей и паров воды: г) раствора обеих солей в присутствии кристаллов льда, кристаллов KCl , $NaCl$ и паров воды.

Решение: Поскольку между KCl , $NaCl$ и водой не наблюдается химического взаимодействия, то число компонентов равно числу составных частей системы: KCl , $NaCl$ и H_2O т.е. $K=3$. Используем уравнение правила фаз (1) для каждого случая (а), (б), (в) и (г).

а) в равновесии находится две фазы: жидкая вода и пары воды. Следовательно: $F = 3 - 2 + 2 = 3$. Это трехвариантная система. Можно произвольно до некоторого предела изменять три параметра температуру, давление и концентрацию одной из солей.

б) число фаз, находящихся в равновесии, равно 3 ($\Phi=3$); жидкая фаза, лед и пары воды. Следовательно, $F = 3 - 3 + 2 = 2$. Это двухвариантная система. Можно произвольно в некоторых пределах изменять два параметра, не нарушая состояния равновесия (концентрацию и температуру, концентрацию и давление или температуру и давление).

в) число фаз, находящихся в равновесии равно 4 ($\phi=4$); жидкая фаза, кристаллы KCl , $NaCl$ и пары воды. Следовательно, $F=3-4+2=1$. Это одновариантная система. Поэтому до известного предела можно изменять один из параметров системы без нарушения равновесия системы.

г) число фаз, находящихся в равновесии равно 5 ($\phi=5$); пары воды, жидкость, лед, кристаллы KCl и $NaCl$. Следовательно, $F=3-5+2=0$. Нонвариантная система (безвариантная система). Степени свободы отсутствуют. Равновесие между всеми фазами существует при строго заданной температуре, давлении и концентраций солей.

Пример 4. Сплав содержит 40% Pb и 60% Sb. В 783 г сплава содержится 423 г свинца и в виде кристаллов, вкрапленных в этикетку. Рассчитайте состав эвтектики. Фазовая диаграмма имеет вид, изображенный на рис.3.

Решение: Эвтектика - механическая неоднородная смесь, состоящая из мелких кристаллов двух компонентов сплава, образовавшаяся в результате одновременной кристаллизации обоих компонентов. Находим массу каждого металла, содержащуюся в 783 г сплава.

$$m_{Pb} = 783 \cdot 0,4 = 313,2 \text{ г} . \quad m_{Sb} = 783 \cdot 0,6 = 469,8 \text{ г}$$

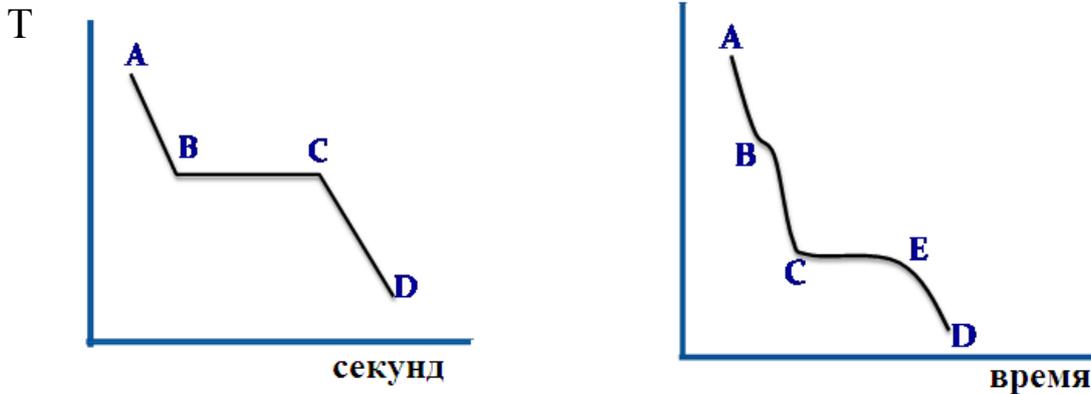
Масса эвтектического сплава равна $783-423=360$ г. Таким образом, эвтектика содержит 313,2 г Pb . $469,8-423= 46,8$ г Sb .

По массам сурьмы и свинца, содержащимся в эвтектическом сплаве, определяем процентный состав эвтектики.

$$Pb\% = \frac{313,2}{360} \cdot 100 = 87 \quad Sb\% = \frac{46,8}{360} \cdot 100 = 13$$

Контрольные задачи

1. Определить максимальное число степеней свободы на участке АВ, ВС, CD.



2. В кривом охладений смеси состоящего из 10% Sn и 90 % Zn для АВ, ВС, CD и DE областях найти число фаз и число степеней свободы. Т

3. Найти число фаз, число компонентов и число следующих равновесий:

а) $S_{\text{ромб}} \leftrightarrow S_{\text{монокл}} \leftrightarrow S_{\text{пар}}$

б) $S_{\text{ромб}} \leftrightarrow S_{\text{монокл}} \leftrightarrow S_{\text{жидк}}$

в) $S_{\text{жидк}} \leftrightarrow S_{\text{пар}}$

4. Возможно ли такое равновесие фаз $S_{\text{ромб.}} \leftrightarrow S_{\text{монокл.}} \leftrightarrow S_{\text{ж.}} \leftrightarrow S_{\text{пар.}}$?

5. Вычислить число фаз, число компонентов и число степеней свободы для следующих равновесных систем:

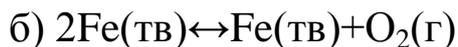
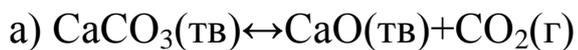
а) $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{p-p}) \leftrightarrow \text{пар воды}$

б) $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{p-p}) \leftrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{тв}) \leftrightarrow \text{пар воды}$

в) $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{p-p}) \leftrightarrow \text{лед} \leftrightarrow \text{пар}$

г) $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{p-p}) \leftrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{крист}) \leftrightarrow \text{лед} \leftrightarrow \text{пар}$

6. Найти число фаз, число компонентов и число степеней свободы для следующих равновесных систем:

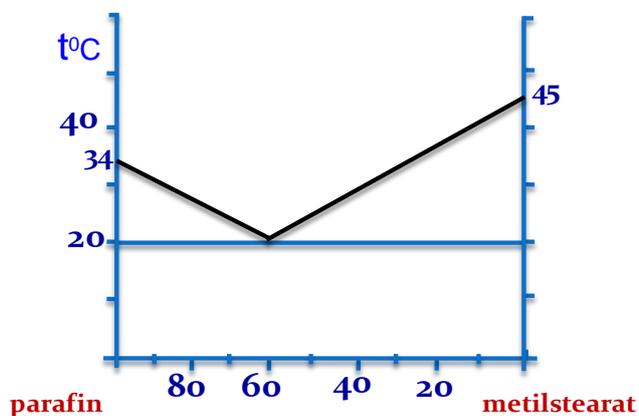


7. Найти число степеней свободы для следующих равновесных систем:

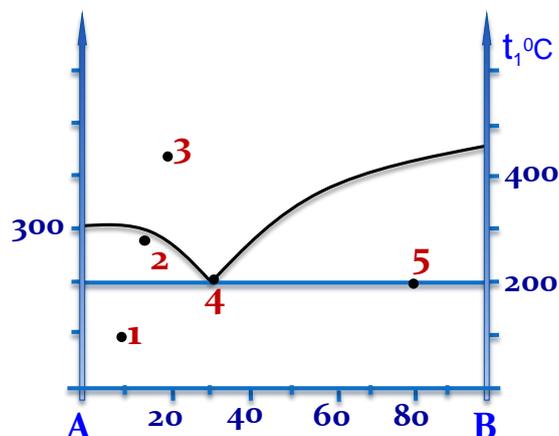


8. Равновесная система состоит из растворов KCl и NaCl , кристаллов KCl , NaCl и льда. Если учесть и пар воды, найти число фаз, число компонентов и число степеней свободы для данной системы.

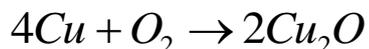
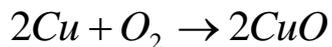
9. Используя диаграмму растворения системы парафин – метил стеарат найти оптимальный состав для лекарственной формы (свеча).



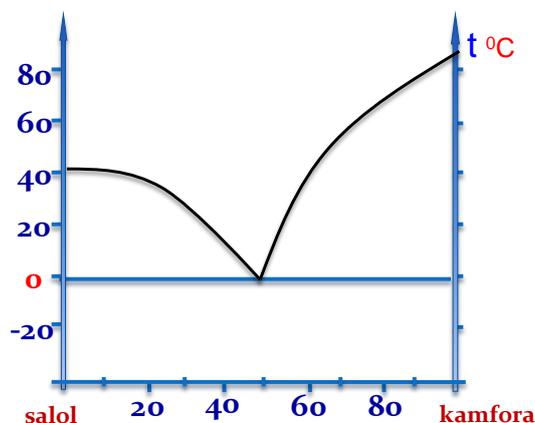
10. Анализируя следующую диаграмму определите состав смесей в точках 1, 2, 3, 4, 5 и найдите степени свободы системы на этих точках?



11. Найти число фаз, число компонентов и число степеней свободы для следующих гетерогенных равновесий:



12. Анализируя системы салол – камфора к какому выводу можно прийти? Докажите что нельзя приготовить качественный препарат в соотношении 1:1.



РАЗДЕЛ IV. Термодинамика разбавленных растворов

Глава 9. Общая характеристика растворов

Растворы имеют огромное значение в жизни, промышленности, медицине и особенно в фармации. Плазма крови, лимфа, спинно-мозговая жидкость и другие жидкости в организме являются растворами. Лекарственные вещества эффективны лишь в растворенном состоянии или должны перейти в растворенное состояние в организме.

Растворами называют смеси, в которых частицы одного или несколько компонентов равномерно распределены в среде другого компонента и которые термодинамически устойчивы в некотором

интервале концентрации. Однако процесс образования растворов не просто распределение одного вещества в среде другого. Это сложный процесс многостадийный процесс, в котором перераспределение веществ является лишь одной стадией из многих стадий.

Изучение свойств растворов показывает, что их поведение подчиняется ряду законов, которые необходимо учитывать при столкновении с ними в фармацевтической практике. На этой лекции мы будем обсуждать о свойствах растворов и законах, которым они подчиняются.

Многие химические процессы протекают лишь при условии, что участвующие в них вещества находятся в растворенном виде. Всасывание лекарственных веществ, биохимические реакции в живом организме при обмене веществ, протекают в растворах. Биологические жидкости участвуют в транспорте питательных веществ – жиров, аминокислот, кислорода, лекарственных веществ к органам и тканям, а также в выведении из организма метаболитов – мочевины, билирубина, углекислого газа и т.д. В таблице приведены составы некоторых биологических жидкостей. Плазма крови является средой для клеток – лимфоцитов, эритроцитов, тромбоцитов.

Ионный состав биологических жидкостей, ммоль/л

Биологические жидкости	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Массовая доля белка, %
Плазма крови	140	5	2,5	105	27	6-8
Пот	75	5	2,5	75	-	-
Слеза	140	5	-	115	20	0,8
Слюна	60-100	7-20	1,54	60-80	10-30	0,5
Желудочный сок	20-60	6-7	-	145	-	0,5
Моча	150	36	5	160	-	-

Все компоненты раствора с точки зрения термодинамики равноценны. Тем не менее принято различать растворитель и растворенное вещество. Растворителем называют вещество, содержащейся в растворе в большом количестве. Остальные вещества раствора называют растворенными веществами.

Но в растворе спирта в зависимости от соотношения количества спирта и воды эта система может быть раствором спирта в воде или воды в спирте.

Обычно растворителем считают тот компонент, который в растворе сохраняет свое агрегатное состояние. В водном растворе глюкозы растворителем является вода.

В растворах электролитов вне зависимости от соотношения компонентов электролиты считаются растворенным веществом (96%-ный раствор серной кислоты в воде).

Самым распространенным растворителем является вода. В теле среднего человека массой 70кг содержится 40кг воды (25кг внутри клетки, 15кг внеклеточная жидкость – плазма крови, межклеточная жидкость, спинно-мозговая жидкость, внутриглазная жидкость, желудочно-кишечная жидкость). У животных и растительных организмов содержание воды достигает более 50%, в ряде случаев даже до 90-95%. У новорожденного около 80%.

Из-за своих аномальных свойств вода является уникальным растворителем, прекрасно приспособленным для жизнедеятельности. Прежде всего, вода хорошо растворяет ионные и многие полярные соединения. Это свойство воды связано с ее высокой диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 78,5$. Растворение в воде полярных органических

соединений – альдегидов, кетонов, спиртов и сахаридов объясняются образованием водородных связей с функциональными группами.

Классификация растворов

По агрегатному состоянию:

1. Газообразные растворы(воздух)
2. Жидкие (растворы солей)
3. Твердые сплавы (золото-медь, никель-медь, висмут-кадмий)

Для фармацевтов особенно важны жидкие растворы. Они делятся:

1. Растворы твердых веществ в жидкости (хлорида натрия, нитрата серебра и др.)

2. Растворы жидких веществ в жидкостях (этанол в воде, ацетона в воде и др.)

3. Растворы газов в жидкостях (аммиака в воде, водород хлорида в воде, четырехокси углерода в воде)

С точки зрения термодинамики:

- идеальные,
- реальные.

С точки зрения электролитической диссоциации:

- растворы электролитов,
- растворы неэлектролитов
- растворы амфолитов.

По молекулярной массе растворенного вещества:

- растворы низкомолекулярных соединений НМС,
- растворы высокомолекулярных соединений ВМС.

По концентрации:

- разбавленные,
- ненасыщенные, - насыщенные

Глава 10. Способы выражения концентрации

Важной характеристикой раствора является концентрация.

Концентрация – количество растворенного вещества в граммах или молях в определенном объёме или массе раствора, или растворителя.

1. Массовая доля растворенного вещества (ω) или процентная

$$\text{концентрация} \quad \omega = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad \omega\% = \frac{m_i}{\sum m_i} 100\%$$

($\omega\%$)

(масса растворенного вещества в 100 граммах раствора)

2. Молярная концентрация (C – моль/л или моль/дм³)

$$C = \frac{n}{V} \quad C = \frac{m}{MV}$$

или

(количество растворенного вещества в молях в 1 литре раствора)

3. Молярная концентрация эквивалента или нормальная концентрация

$$(C_n \text{ – моль/л или моль/дм}^3) \quad C_n = \frac{m}{\Xi V}$$

(количество эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора)

4. Титр (T или C_T – г/мл, г/см³)

$$T = \frac{C \cdot M}{1000} \quad T = \frac{C_n \cdot \Xi}{1000}$$

(масса растворенного вещества в 1 миллилитре раствора)

5. Моляльная концентрация (C_m – моль/1000г, моль/кг)

$$C_m = \frac{n}{q} \quad C_m = \frac{m1000}{Mm_o}$$

(количество растворенного вещества в 1 кг растворителя)

6. Молярная доля компонента ($N\%$ или $C_N\%$)

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad N_i\% = \frac{n_i}{\sum n_i} 100\%$$

(соответствующая часть числу молей одного компонента от общего числа молей содержащихся в растворе)

7. Объёмная доля компонента ($\varphi\%$)

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V} \quad \varphi_i \% = \frac{V_i}{\sum V_i} 100\%$$

(соответствующая часть объёму одного компонент от общего объёма)

Природа растворов и механизм растворения

Природа процесса растворения сложна. Естественно возникает вопрос, почему некоторые вещества легко растворяются в одних растворителях и плохо растворимы или практически не растворимы в других.

Важным фактором растворения является диффузия растворенного вещества и растворителя. Благодаря диффузии частицы – молекулы, ионы удаляются с поверхности растворяющегося вещества и равномерно распределяются по всему объёму растворителя. Поэтому если не перемешать скорость растворения зависит от скорости диффузии. Однако, процесс растворения не просто перемешивание молекул или ионов растворяемого вещества и растворителя, при этом происходит различные физические и химические взаимодействия. Процесс растворения зависит от сил взаимодействия между частицами компонентов, даже от формы и размеров частиц.

Процессы, протекающие в растворах - растворение, диффузия и кристаллизация являются физическими процессами. Гидратация молекул или ионов, гидролиз и нейтрализация химическими

процессами. По ходу развития науки предложены две теории, объясняющие природу растворов - физическая и химическая. Авторами физической теории являются: С. Аррениус, В. Оствальд, Я. Вант-Гофф. По этой теории процесс растворения – равномерное распределение частиц растворяющегося вещества в растворителе. Растворитель является индифферентной средой, между ним и частицами растворяющегося вещества нет никаких взаимодействий.

Великий русский ученый Д.И. Менделеев (1834-1907) в своей «Теории гидратации» считал, что при растворении важную роль играют химические процессы. Это, он доказал существованием гидратов серной кислоты ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). В этих случаях растворение сопровождается образованием химических связей между частицами растворяемого вещества и растворителя. Этот процесс называется сольватацией, если растворителем является вода - гидратацией.

Доказательствами химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем являются тепловые эффекты и изменение окраски, которые происходят при растворении. Растворение гидроксида калия в воде сопровождается выделением теплоты, натрия хлорида поглощением теплоты. Растворение в воде безводного сульфата меди приводит к появлению голубой окраски. Образование сольватов, изменение окраски, тепловые эффекты свидетельствуют об изменении химической природы компонентов раствора при его образовании.

Таким образом, в соответствии с современными представлениями растворение – сложный физико-химический

процесс, в котором играют роль как физические, так и химические взаимодействия.

Термодинамические и молекулярно-кинетические условия образования растворов

Согласно, второму закону ТД при $P=\text{const}$, $T=\text{const}$ вещества самопроизвольно растворяются в каком-либо растворителе, если при этом энергия Гиббса системы уменьшается, т.е. $\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$.

ΔH -фактор энтальпии;

$T\Delta S$ - фактор энтропии.

При растворении жидких и твердых веществ энтропия системы обычно возрастает $\Delta S > 0$, так как растворяемые вещества из более упорядоченного состояния переходят в менее упорядоченное состояние. Это вклад энтропийного фактора.

Термодинамическая характеристика при растворении веществ в воде ($T=298\text{K}$, $p=101,3\text{kPa}$)

	Растворимые вещества	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , кДж/моль.К	ΔG° , кДж/моль
1	NH_4NO_3	+27,1	+110,2	-6,3
2	NaCl	+3,77	+43,5	-9,2
3	KCl	+17,2	+74,9	-5,0
4	KNO_3	+34,9	+115,2	+0,5
5	KOH	-55,6	+31,5	-65,0
6	CO_2	-19,4	-98,2	+8,4

При растворении газов в жидкости энтропия системы обычно уменьшается, так как газы переходят из более неупорядоченного состояния в менее неупорядоченное состояние. Снижение

температуры благоприятствует растворению газов, $T\Delta S$ будет меньше.

При растворении газов энтальпия $\Delta H=0$. Потому что не затрачивается энергия для разрушения кристаллической решетки. Поэтому процесс растворения газов является экзотермическим.

При растворении твердых веществ с молекулярной кристаллической решеткой и жидкостей молекулярные связи не очень прочные, и обычно $\Delta H_{\text{сол}} > \Delta H_{\text{кр}}$. Это приводит к растворению спиртов и сахаров с выделением теплоты.

При растворении твердых веществ с ионной решеткой, в большинстве случаев процесс растворения является эндотермическим $\Delta H > 0$.

При растворении может происходить изменение и энтропии, и энтальпии. Поэтому самопроизвольность растворения $\Delta G < 0$ с выделением теплоты определяется для твердых веществ (KOH) с увеличением энтропии $\Delta S > 0$ и уменьшением энтальпии $\Delta H > 0$. Для твердых веществ, растворяющихся с поглощением теплоты (NaCl) увеличением энтропии и увеличением энтальпии. Для жидких веществ возможность самопроизвольного растворения $\Delta G < 0$ также определяется увеличением энтропии $\Delta S > 0$ и уменьшением энтальпии $\Delta H < 0$.

Молекулярно-кинетическим условием образования растворов является диффузия частиц растворенного вещества в растворе. Диффузия протекает до тех пор, пока не равняется концентрация по всему объему раствора. При растворении одна часть частиц

растворяющегося вещества переходят в раствор, другая часть обратно возвращается в растворимое вещество. Этот процесс протекает до получения насыщенного раствора. При этом наступит динамическое равновесие и $\Delta G=0$.

Эта насыщенная концентрация есть растворимость данного вещества. Способность вещества раствориться в том или другом растворителе называется растворимостью.

Глава 11. Идеальные растворы. Законы Рауля

Рассмотрим изменения термодинамических свойств растворов относительно свойств растворителя: понижение давления пара, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление. Эти свойства называют коллигативными (коллективными). Они связаны друг с другом, поскольку они обусловлены общими причинами и зависят главным образом от числа растворенных частиц.

При внесении в растворитель какого-нибудь вещества меняются термодинамические свойства не только растворимого вещества, но и растворителя. Для свойств растворителя используют понятие идеального раствора.

Идеальным называют раствор, образование которого не сопровождается тепловым эффектом и изменением объема $\Delta H=0$ и $\Delta V=0$. В идеальном растворе энергия взаимодействия между частицами растворителя и растворенного вещества равны взаимодействиям между однородными частицами $A-A=B-B=A-B$. Поэтому изменение концентрации любого компонента в растворе

приводит пропорциональному изменению его парциального давления в паре над раствором.

Законы Рауля. Французский физхимик Ф.М. Рауль (1830-1901) провел исследования, которые позволили сформулировать законы, указывающие влияние растворенного вещества на свойства растворителя. Эти законы выведены на основе 2-го закона ТД из условия термодинамического равновесия, когда $\Delta G=0$ для физических процессов.

Если в замкнутый сосуд поместить чистый растворитель, в системе будут протекать два процесса – испарение и конденсация. Через некоторое время установится равновесие $\Delta G=0$, т.е. число испаряющихся частиц за единицу времени будет равно числу конденсируемых частиц. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется насыщенным. Давление такого пара называют давлением насыщенного пара чистого растворителя.

Давление насыщенного пара чистого растворителя зависит только от его природы. Чем больше силы взаимодействия между молекулами жидкости, тем меньше его давление насыщенного пара и наоборот. При данной температуре давление насыщенного пара чистого растворителя – величина постоянная и является термодинамической характеристикой растворителя. При повышении температуры согласно принципу Ле-Шателье давление насыщенного пара над растворителем возрастает, так как испарение эндотермический процесс.

Понижение давления насыщенного пара над раствором

Анализируя результаты, измерений давления насыщенного пара растворов летучих веществ Рауль обнаружил важную закономерность:

Парциальное давление насыщенного пара данного компонента над раствором равно давлению насыщенного пара его, в чистом состоянии умноженному на его молярную долю в растворе.

$$P_A = K \cdot N_A \quad P_B = K \cdot N_B$$

K – коэффициент пропорциональности

Закон Рауля можно объяснить следующим образом. Чистая жидкость A при данной температуре имеет определенное давление насыщенного пара P^0 . При растворении в ней вещества B давление при этой же температуре понизится и станет равным P . Уменьшение давления пара связано с уменьшением молярной доли жидкости A , которая приводит к уменьшению числа молекул, переходящих в пар. В идеальных растворах это происходит пропорционально понижению молярной доли вещества A в растворе.

Если идеальный раствор состоит из двух летучих компонентов, закон Рауля будет справедлив как для растворителя, так и для растворенного вещества. Исходя из этого можно написать:

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A \quad P_B = P_B^0 \cdot N_B$$

Общее давление пара над идеальным раствором равно сумме парциальных давлений отдельных компонентов.

$$P = P_A + P_B$$

Ниже выводится формула I закона Рауля для растворов неэлектролитных твердых веществ. Из $N_A + N_B = 1$ $N_A = 1 - N_B$

N_A – молярная доля растворителя

N_B – молярная доля растворенного вещества

Можно писать:

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A = P_A^0 \cdot (1 - N_B) \quad P_A = P_A^0 - P_A^0 \cdot N_B \quad \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B$$

Из формулы выводится ещё одно определение I закона Рауля:

Относительное понижение давления насыщенного пара чистого растворителя над разбавленным раствором неэлектролитных нелетучих веществ, равно молярной доле растворенного вещества

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = N_B$$

Закону Рауля подчиняются идеальные и разбавленные реальные растворы. На основании этого закона можно теоретически вычислить давление насыщенного пара чистого растворителя над раствором.

Например: Вычислите давление насыщенного пара воды над раствором 18г глюкозы в 1000г воды при 100°C. Давление чистой воды при этой температуре 101,325 кПа.

Решение: Из

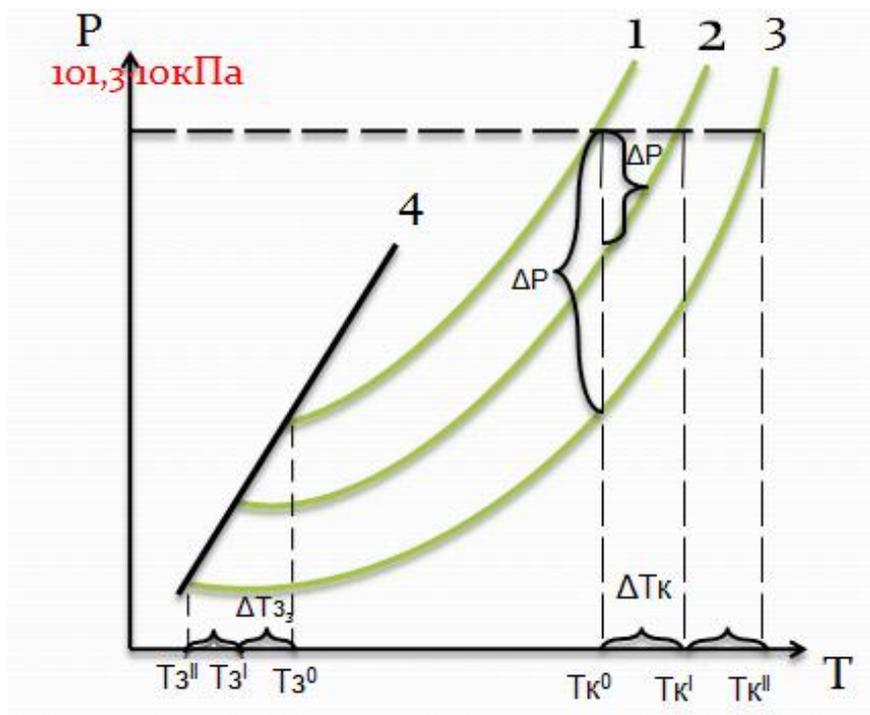
Молярная доля глюкозы:

$$N_B = 0,015 \quad P_A = P_A^0 \cdot (1 - N_B) \quad \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B$$

$$= 101,325(1 - 0,015) = 99,78 \text{ кПа}$$

Температуры кипения и замерзания разбавленных растворов.

Закон Рауля справедлив для любой температуры. В рисунке проводятся кривые зависимости давления насыщенного пара от температуры чистого растворителя (1) и растворов (2,3).



- 1 – чистого растворителя
- 2 – раствора меньшей концентрацией
- 3 – раствора с высокой концентрацией
- 4 – над твердой фазой

$$N_A > N'_A > N''_A \quad N'_B < N''_B$$

Жидкость закипает, когда давление насыщенного пара над ней равняется внешнему атмосферному давлению.

$$T_{кII} > T_{кI} > T_{к0} \quad \Delta T_{к} = T_{\text{раствор}} - T_{\text{растворитель}}^0$$

ΔT - повышение температуры кипения раствора.

$$\Delta T_{к} = E \cdot N_B$$

N_B – количество растворенного вещества в 1000 г растворителя.

E – эбулиоскопическая константа $N_B = \frac{m \cdot 1000}{m_0 \cdot M}$

Из этого
$$\Delta T_{к} = \frac{E \cdot m \cdot 1000}{m_0 \cdot M} \quad M = \frac{E \cdot m \cdot 1000}{m_0 \cdot \Delta T_{к}}$$

Если $N_B=1$, $\Delta T_k = E$

Эбулиоскопическая константа показывает повышение температуры кипения 1 моляльного раствора

$$\Delta T_3 = T_{p-мель}^o - T_{раствор}$$

ΔT - понижение температуры замерзания раствора

Второй закон Рауля: «Понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения раствора прямо пропорционально его моляльной концентрации».

K – криоскопическая константа.

Криоскопическая константа показывает насколько градусов понижается температура кипения одномоляльного раствора.

$$N_B = \frac{m \cdot 1000}{m_0 \cdot M}$$

$$\Delta T_3 = \frac{K \cdot m \cdot 1000}{m_0 \cdot M}$$

$$M = \frac{K \cdot m \cdot 1000}{m_0 \cdot \Delta T_3}$$

Значения эбулиоскопической и криоскопической констант не зависят от количества и массы растворенного вещества, а зависят от природы растворителя.

РАЗДЕЛ V.

Неограниченно растворимые жидкости. Законы М. Коновалова

Влияние третьего компонента на свойства неограниченно растворимых жидкостей. Закон распределения.

Экстракция.

Глава 12. Неограниченно растворимые жидкости.

Законы Коновалова

Неограниченно растворимые жидкости смешиваются в любых соотношениях и образуют одну жидкую фазу. Такие растворы по

характеру зависимости давления насыщенных паров от состава раствора при постоянной температуре делятся на три типа идеальные растворы, подчиняющиеся закону Рауля. Растворы жидкостей у которых молекулы сходны по полярности, по строению и химическому составу и дипольные моменты равны (бензол-толуол, дибромэтилен - дибромпропилен и др.) являются идеальными растворами.

Не подчиняющиеся закону Рауля, с положительными или отрицательными отклонениями, но без максимума и минимума на кривой зависимости давления насыщенного пара от состава раствора. (ацетон-бензол, ацетон-вода, бензол - четыреххлористый углерод, ацетон-сульфид углерода). Не подчиняющиеся закону Рауля, с положительными и отрицательными отклонениями, с максимумом и минимумом на кривой зависимости давления насыщенного пара от состава раствора (20% HCl и 80% H₂O); (вода-спирт, метанол-ацетон, бензол-уксусная кислота, хлороформ-ацетон). 1) Идеальные растворы В идеальных растворах взаимодействие между одноименными молекулами и разноименными молекулами, одинаковы.

Например:

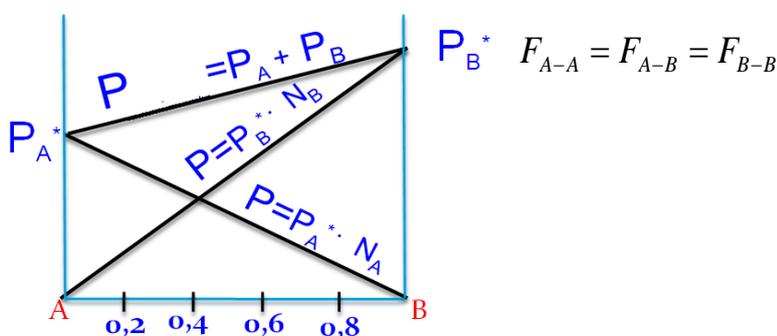


Рис.12.1. Зависимость общего и парциальных давлений компонентов раствора от концентрации

В идеальных растворах один компонент не мешает испарению другого компонента. Поэтому парциальное давление обоих компонентов и общее давление над раствором согласно закону Рауля линейно зависят от состава

$$P_{\text{общее}} = P_A + P_B$$

$$P_A = P_A^* \cdot N_A$$

$$P_B = P_B^* \cdot N_B$$

Общее давление насыщенного пара над раствором равно сумме парциальных давлений обоих компонентов

$$\begin{aligned} \text{при } N_A = 1 \text{ будет } N_B = 0 \text{ и } P = P_A^* & \quad P_{\text{общее}} = P_A + P_B = P_A^* N_A + P_B^* N_B \\ \text{при } N_A = 0 \text{ } N_B = 1 \text{ и } P = P_B^* & \end{aligned}$$

Таким образом, зная мольные доли компонентов жидких растворов, используя выше приведенные уравнения можно вычислить при постоянной температуре общее давление над раствором или можно найти графически по графику зависимости давление пара - состав.

В идеальных растворах практически найденные парциальные давления компонентов и общее давление совпадают теоретически вычисленными значениями по закону Рауля.

Изучая соотношения между равновесными составами жидкости и пара, русский ученый М.И. Коновалов в 1881 году сформулировал два закона. Первый закон характеризует изменение общего давления при добавлении к раствору одного из компонентов.

Первый закон: *“В пару содержится больше того компонента, добавление которого в исходный раствор понижает его*

температуру кипения или повышает общее давление насыщенного пара над раствором”.

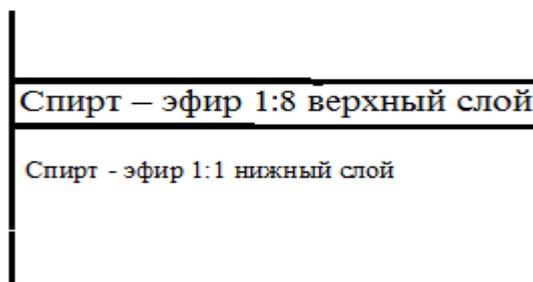
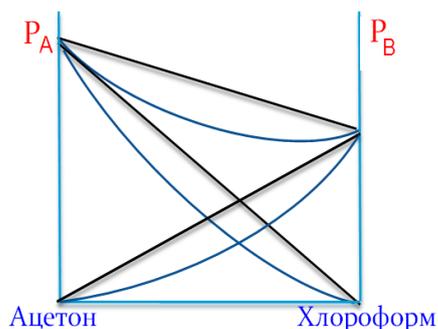


Рис.12.2. Равновесие жидкость-пар

Такие растворы разделяются на компоненты путем фракционной перегонки.

2) Многие растворы не подчиняются закону Рауля, они реальные растворы (спирт-вода; спирт-эфир; ацетон-хлороформ; ацетон-сульфид углерода). Если взаимодействие между молекулами одной жидкости отличаются от взаимодействия между разными молекулами, образование таких растворов сопровождается с выделением или поглощением теплоты, изменением объёма, изменением внутренней энергии. ($\Delta H \neq 0$; $\Delta V \neq 0$; $\Delta U \neq 0$). В таких системах наблюдается отклонение от прямой линии. При положительном отклонении прямая линия заменяется выпуклой линией, а при отрицательном отклонении изогнутой линией

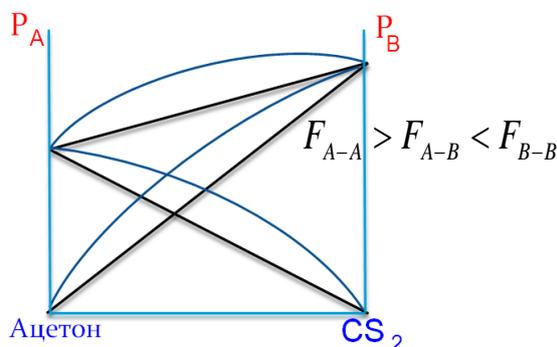
Отрицательное отклонение наблюдается, когда взаимодействие между разноименными молекулами будет больше чем взаимодействие между одноименными молекулами.



$$F_{A-A} < F_{A-B} > F_{B-B}$$

Рис.12.3. Отрицательное отклонение

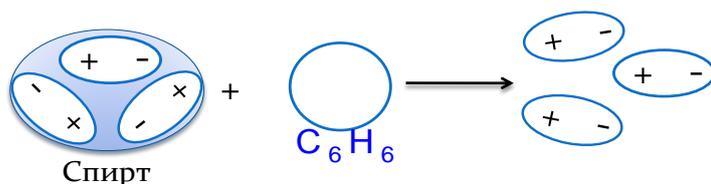
Образование таких растворов сопровождается выделением теплоты, поэтому процесс испарения затрудняется, и давление насыщенного пара оказывается меньше рассчитанного по закону Рауля. Это показывает, что при взаимодействии образуются ассоциаты $A+B=AB$ и переход этих ассоциатов в пар труднее, чем отдельные молекулы. При положительном отклонении кривые давления пара отдельных компонентов и смеси проходят выше, чем у идеальных растворов. Положительное отклонение наблюдается



$$F_{A-A} > F_{A-B} < F_{B-B}$$

Рис.12.4. Положительное отклонение

Взаимодействие между одинаковыми молекулами двух компонентов больше чем взаимодействие между разными молекулами (A - B). Здесь происходит измельчение частиц. Например: рассмотрим систему спирт-бензол. В чистом спирте молекулы образуют ассоциаты. При добавлении к нему бензола ассоциаты диссоциируют.



Поэтому давление насыщенного пара увеличится и в диаграмме давление пара – состав образуется выпуклая линия. В растворах с положительными отклонениями наблюдается поглощение теплоты и это облегчает испарение. Давление насыщенного пара в таких системах будет больше чем рассчитанное по закону Рауля.

3) В некоторых системах положительное и отрицательное отклонения от закона Рауля будет так велики, что в диаграммах состав - давление пара появляются максимум и минимум. Второй закон Коновалова применим к таким системам.

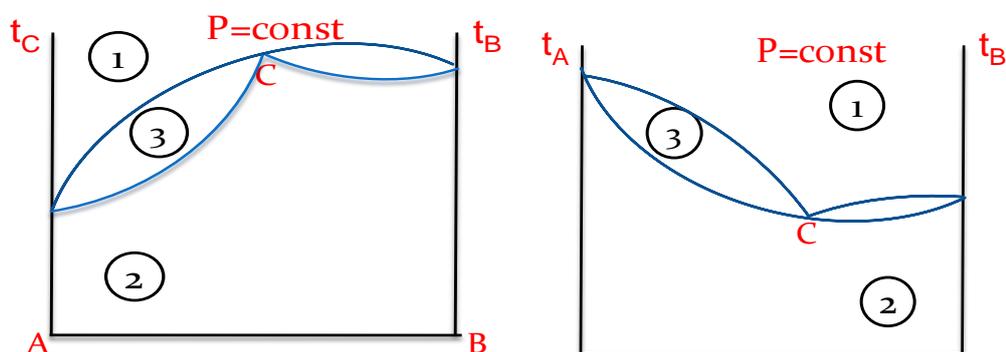


Рис.12.5. Диаграммы крипения растворов с максимумом и минимумом

Точке С относится раствор, характеризующийся экстремальными точками на диаграммах и этот раствор называется азеотропным или нераздельно кипящим.

Второй закон Коновалова: “Максимум на кривой общего давления соответствует минимуму на кривой температур кипения и отвечает такому равновесию раствора и его насыщенного пара, при котором составы обеих фаз одинаковы.”

Азеотропная смесь имеет экстремальную температуру кипения: наименьшую – при положительных отклонениях, и наибольшую при отрицательных отклонениях от закона Рауля. При постоянном давлении азеотропная смесь кипит при постоянной температуре без изменения своего состава. Однако при изменении внешнего давления меняется не только его температура кипения, но и состав.

Это указывает на то, что азеотропная смесь не является химическим соединением.

Разделение неограниченно растворимых жидкостей методом простой перегонки

Метод перегонки основан на несоответствии состава жидкого раствора и пара. Неограниченно растворимые жидкости разделяются перегонкой. Перегонка, это разделение смеси жидкостей на составные части. Этот процесс заключается в непрерывном нагревании жидкости с отводом образующего пара. Компонент с большим давлением насыщенного пара и меньшей температурой кипения содержится в пару в большом количестве.

Методы перегонки:

- Простая перегонка;
- Фракционная перегонка;
- Ректификационная перегонка;
- Вакуумная перегонка.

1. При простой перегонке жидкость непрерывно нагревается и образующийся пар отводится. Пар будет богат легколетучим компонентом, после непрерывной перегонки в колбу останется только компонент с высокой температурой кипения. (спирт с

эфиром). Простая перегонка возможна в том случае, когда температуры компонентов сильно различаются. Применяют простую перегонку, если не потребуется полное разделение смеси на чистые компоненты.

2. Фракционная перегонка состоит из нескольких стадий:

- Нагревания исходной смеси до кипения и получения некоторого количества пара определенного состава.
- Конденсация полученного пара.
- Испарение конденсата для получения пара нового состава, более богатого легколетучим компонентом.

Несколько раз повторив этот процесс можно получить чистый компонент. Из-за сложности, этот метод в промышленности почти не применяется.

4. Ректификация – непрерывная перегонка смеси жидкостей фракциями, и она осуществляется в ректификационных колонках. Широко применяются тарельчатые колонны. Ректификационная колонна имеет ряд горизонтальных полок, которые могут быть различных конструкций. Эти полки называются тарелками, число их зависит от свойства разделяемых компонентов. Чем больше число тарелок, тем эффективнее разделение.

Лабораторная работа 5

Определение молекулярной массы растворенного вещества криометрическим методом

Цель работы: Определить молекулярную массу растворенного вещества криометрическим методом.

Приборы и реактивы: термометр, камфора, фенацетин, микропробирки, круглодонная колба с глицерином, либо вазелиновым маслом, газовая горелка.

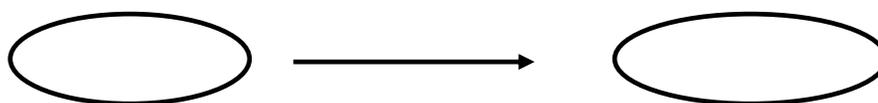
Вопросы для определения уровня исходных знаний:

1. Растворы. Классификация растворов. Теории, объясняющие механизм образования растворов.
2. Концентрация растворов. Способы их выражения.
3. Давление насыщенного пара чистого растворителя над раствором. Первый закон Рауля.
4. Понижение температуры замерзания растворов. Криоскопическая константа.
5. Повышение температуры кипения растворов. Эбуллиоскопическая константа.
6. Определение молярной массы растворенного вещества криоскопическим, эбуллиоскопическим и осмотическими методами.
7. Осмотическое давление растворов. Закон Вант-Гоффа.

Вступительная часть:

Изучи свою аудиторию → Каков уровень знаний студентов?

Пойми свою задачу



Определи основную цель

Значение в фармации

Студенты самостоятельно, индивидуально записывают свои мысли и соображения о теме. Для выполнения уделяется 2 мин. Затем мысли и соображения обсуждаются.

«SWOT» игра – метод анализа.

Смесь	Растворы	Химические компоненты

Студентам раздаются раздаточные материалы (бланки) со знаком: «SWOT» игра – метод анализа и им объясняется условия задач. Для выполнения задания дается 5-7 минут.

Метод Бумеранга

На данном занятии студенты разделяются на маленькие группы и им распределяются задания в письменном виде. Группы коллективно выполняют задания, обсуждают правильные ответы. Затем группы обмениваются заданиями, с целью ознакомления. Студенты каждой группы выражают свои мнения по заданным вопросам.

1–группа

- 1.Растворимость. Растворимость газов и твердых веществ в жидкостях.
- 2.Раствор, растворитель и растворенное вещество.

2–группа

- 1.Концентрация. Способы выражения концентрации.
2. I и II законы Рауля. Физический смысл криоскопической и эбулиоскопической констант.

3-группа

- 1.Методы определения молекулярной массы неэлектролитов.
- 2.Законы Рауля для растворов сильных электролитов. Определение изотонического коэффициента и степени диссоциации для растворов сильных электролитов.

Таблица З/Х/У (БББ)



Таблица З/Х/У (БББ)

Знаю	Хочу знать	Узнал

Экспериментальная часть

Выполнение работы: состоит из 4 стадий: приготовить охладительную установку, настройка термометра Бекмана, измерение температуру замерзания растворителя, измерение температуру замерзания раствора.

Приготовление охладительной установки. Основная часть установки состоит из сосуда с боковым отводом. Сосуд плотно закрывают пробкой в которого закреплены термометр Бекмана и мешалка. Этот сосуд помещают во второй сосуд, которого используют в качестве воздушной рубашки. Воздушная рубашка предотвращает быстрого охлаждения жидкости. Оба сосуда помещают в стакан Бунзена наполненный охладительной смесью.

Термометр Бекмана. Этот термометр имеет два резервуара: нижний 1-основной, и верхний 4 –запасной, соединенные капилляром 3 очень малого диаметра. К капилляру прикреплена шкала 2 на 5-6 °С. Длина шкалы около 30 см. Цена деления на ней 0,01°С. Такой термометр позволяет надежно отсчитывать десятые и сотые доли градуса, а тысячные доли – приблизительно при помощи лупы. Переливая ртуть из верхнего резервуара, можно увеличить ее количество в нижем и тем самым повысить уровень ртути и капилляре при данной температуре

и обратно. Благодаря этому интервал шкалы термометра можно использовать для расширения диапазона измеряемых температур (от -35 вплоть до +250⁰С) в пределах применимости ртутного термометра.

Перед работой термометр должен быть установлен, чтобы при температурах опыта уровень ртути в капилляре находился в пределах шкалы 2. При криометрических измерениях наиболее высокой будет температура кристаллизации чистого растворителя. Количество ртути в нижнем резервуаре должно быть такими. Чтобы при этой температуре ее уровень находился между 3-5 ⁰С. При работе с водными растворами это положение мениска ртути должно соответствовать 0⁰С. При работе, например, с бензольными растворами это положение должно отвечать 5,5⁰С.

Для установки нулевой точки термометр погрузить в воду с температурой, равной температуре кристаллизации чистого растворителя. Если ртуть в капилляре установится по середине шкалы, то термометр готов к работе. В ином случае его надо настроить. Если уровень ртути окажется в нижней части шкалы или

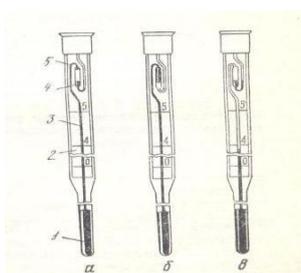


Рис. 12.6. Термометр Бекмана ниже ее делений, то следует добавить ртути из верхнего резервуара.

Для этой цели соединить ртуть обоих резервуаров, подогревая рукой или опуская в теплую воду нижний резервуар термометра. Ртуть при этом расширяется, заполняет весь капилляр доверху и

вытесняется в виде маленькой капельки в верхний резервуар. Тогда быстро перевернуть термометр головкой вниз, слегка постучать по ней так, чтобы ртуть в запасном резервуаре соединилась с ртутью в верхушке капилляра (см. рис. 12.6). Затем осторожно (чтобы не нарушить соединение) вернуть термометр снова в вертикальное положение. Нижний резервуар 1 сразу погрузить в подготовленный сосуд с водой при температуре, отвечающей температуре кристаллизации чистого растворителя. Металлическую головку б термометр зажать в штативе, выдержать 5 мин, пока термометр не примет температуру воды; при этом поддерживать температуру постоянной, пользуясь показаниями обычного термометра и помешивая воду, а также добавляя кусочки льда. Термометр не должен касаться стенок сосуда или опираться на дно.

Ртуть в нижнем резервуаре, охлаждаясь, сжимается и перетягивает недостающее количество ртути из верхнего резервуара в нижний (1 б). Освободив термометр и зажав его посередине правой рукой, быстро вынуть из воды. Коротким, несильным ударом по верхней части термометра указательным пальцем левой руки вызвать разрыв столбика ртути в точке 5, где капилляр соединяется с резервуаром 4. Снова погрузить термометр в воду с заданной температурной. Если ртуть окажется выше шкалы, вынуть термометр из воды и рукой слегка нагреть нижний резервуар 1. Вызвав тем самым расширение ртути. Скопившуюся в точке 5 капельку ртути стряхнуть в верхний резервуар (рис.12.в). Иногда приходится повторять эту операцию несколько раз. Чтобы добиться требуемого положения ртути на шкале.

Измерение температуры замерзания раствора. Для этого во внутреннюю пробирку наливают точно измеренный 25-30 мл раствора. Закрывают сосуд с пробкой вместе с термометром и мешалкой. Сосуд вместе с воздушной рубашкой помещают в стакан с охлаждающей смесью. Раствор с помощью мешалки медленно постоянно перемешивают. Ртутный столбик термометра понизится. С началом кристаллизации ртутный столбик повышается и станет постоянным. Эту постоянная температура считается температурой замерзания.

Опыт повторяют три раза и за температуру замерзания берут среднее значение.

Измерение температуры замерзания растворителя. В чисто промытый криоскоп наливают 25-30 мл очищенной воды и измеряют температуры замерзания по выше указанному способу.

Метод Раста

Цель работы: определить молекулярную массу фенаcetина.

Приборы и реактивы: камфора, фенаcetин, термометр, прибор для определения температуры плавления,

В качестве растворителя используют камфару. Криоскопическая константа камфоры равна $K=40$. Поэтому разницу температур замерзания можно измерить простым термометром. Этим методом можно определить молекулярную массу растворенного вещества, даже если оно содержится в очень малом количестве, но не реагирующего с камфарой.

Выполнение работы. В сухую пробирку помещают около 10-20 мг фенаcetина и измеряют точноcтью 0,1 мг. Туда же добавляют 70-80 мг камфоры. Пробирку опускают в колбу с вазелиновым маслом (прибор для определения температуры плавления), нагревают до полного растворения. Смесь в пробирке перемешивают, закрывают крышкой и охлаждают.

Один тонкий капилляр заполняют смесью, другой – чистой камфорой. Оба капилляра закрепляют с двух сторон к ртутному столбику термометра. Температуру плавления измеряют обычным способом. Сначала, медленно нагревая, засекают температуру плавления последних кристаллов, затем, быстро охлаждая, отмечают появление первых кристаллов.

Опыт повторяют несколько раз до получения одинаковых значений: плавления и кристаллизации.

На основании полученных результатов вычисляют молекулярную массу фенаcetина.

$$M = \frac{K * m_1 * 1000}{m_0 * \Delta T_3}$$

K- криоскопическая константа камфоры

m_1 - масса фенаcetина; m_0 - масса камфоры.

$\Delta T_3 = T_{p-р}^0 - T_{p-р}$ - разница между температурами плавления растворителя и раствора.

Тесты

1. В каком случае наблюдается положительное отклонение от закона Рауля?

- a) когда взаимодействие между однородными молекулами больше, чем между разнородными молекулами.
- b) когда взаимодействие между однородными молекулами меньше, чем между разнородными молекулами.
- c) когда взаимодействие между однородными и разнородными молекулами равны.
- d) когда один из компонентов нелетучее вещество.

2. В каком случае наблюдается отрицательное отклонение от закона Рауля?

- a) когда взаимодействие между однородными молекулами меньше, чем между разнородными молекулами.
- b) когда взаимодействие между однородными молекулами больше, чем между разнородными молекулами.
- c) когда взаимодействие между однородными и разнородными молекулами равны.
- d) когда один из компонентов нелетучее вещество.

3. Каким должно быть давление насыщенного пара жидкости при кипении?

- a) равным внешнему атмосферному давлению.
- b) равным давлению насыщенного пара жидкости при стандартной температуре.
- c) равным давлению пара жидкости при комнатной температуре.
- d) равным давлению пара жидкости при 273 К.

4. Уравнение $P = CRT$ является математическим выражением:

- a) закона Вант-Гоффа
- b) закона Рауля

c) закона Генри

d) закона Гесса

5. Математическое выражение закона Вант-Гоффа для растворов электролитов:

a) $P=iCRT$

b) $P=CRT$

c) $P=xRT$

d) $P=mCRT$

6. От чего зависит величина коллигативных свойств разбавленных растворов?

a) числа частиц растворенного вещества

b) Природы растворенного вещества

c) молярной концентрации

d) массовой доли растворенного вещества

7. Криоскопическая и эбуллиоскопическая постоянные зависят от:

a) природы растворителя

b) концентрации раствора

c) температуры

d) природы растворенного вещества

8. Какое из приведенных уравнений выражает взаимосвязь изотонического коэффициента со степенью диссоциации?

a) $i=1+\alpha(n-1)$

b) $i=2+\alpha(n-1)$

c) $i=1+\alpha(n+1)$

d) $i=1-\alpha(n-1)$

9. Когда закипают чистые жидкости?

- a) при температуре, при которой давление насыщенного пара над кристаллами и над жидкостью будут равны
- b) при температуре, при которой давление насыщенного пара над кристаллами будет равно атмосферному давлению
- c) при температуре, при которой давление насыщенного пара над жидкостью достигает атмосферного давления
- d) при температуре, при которой давление насыщенного пара над жидкостью будет равно атмосферному давлению

10. Первый закон Рауля:

- a) парциальное давление компонента над раствором прямо пропорционально его мольной доле в растворе
- b) понижение температуры замерзания раствора прямо пропорционально моляльной концентрации
- c) повышение температуры кипения раствора прямо пропорционально моляльной концентрации
- d) понижение температуры кипения раствора прямо пропорционально моляльной концентрации

Обучающие задачи и эталоны их решения

Пример 1. Определите температуры замерзания и кипения 8% раствора нитробензола $C_6H_5NO_2$ в бензоле. Криоскопическая и эбуллиоскопическая константы бензола соответственно равны 5.1 и 2,57 (таб.1) Температура замерзания чистого бензола равна $5,5^{\circ}C$, а температура кипения $-80,2^{\circ}C$.

Решение. Используем уравнения (6) и (7) вытекающие из второго закона Рауля: $\Delta T_{зам} = \frac{K \cdot m_1 \cdot 1000}{m_o \cdot M}$ и $\Delta T_{кип} = \frac{E \cdot m_1 \cdot 1000}{m_o \cdot M}$ Молекулярная масса

нитробензола $C_6H_5NO_2$ равна 123,11 у.е. 8% раствор означает, что у нас 8 г нитробензола и 92 г бензола. Понижение температуры замерзания раствора нитробензола в бензоле равно: $\Delta T_{зам} = \frac{5,1 \cdot 8 \cdot 1000}{92 \cdot 123,11} = 3,6 \text{ } ^\circ C$

Следовательно, температура замерзания раствора согласно уравнению (1) $\Delta T_{зам} = T_{зам} - T_{зам}^1 = 5,5 - 3,6 = 1,9 \text{ } ^\circ C$. Повышение температуры кипения раствора нитробензола в бензоле равно:

$$\Delta T_{кип} = \frac{2,57 \cdot 8 \cdot 1000}{92 \cdot 123,11} = 1,81 \text{ } ^\circ C$$

Следовательно, температура кипения раствора согласно уравнению (2) $\Delta T_{кип} = T_{кип}^1 - T_{кип} = 80,2 + 1,81 = 82,01 \text{ } ^\circ C$

Пример 2. Определите молекулярную массу вещества, если понижение температуры замерзания раствора неэлектролита, содержащего 29,4 г вещества в 1000 г воды, равно 1,6 °С.

Решение. Молекулярную массу неизвестного неэлектролита определяют пользуясь уравнением (6)

$$M = \frac{K \cdot m_1 \cdot 1000}{m_o \cdot \Delta T_{зам}} = \frac{1,86 \cdot 29,4 \cdot 1000}{100 \cdot 1,6} = 341,8. \text{ Молекулярная масса неизвестного}$$

вещества - 342 у.е. Значение криоскопической постоянной взято из таблицы №3.

Пример 3. Раствор, состоящий из 9,2 г глицерина $C_3H_5(OH)_3$ и 400 г ацетона, кипит при 56,38 °С. Чистый ацетон кипит при 56 °С. Вычислите эбулиоскопическую константу ацетона.

Решение. Молекулярная масса глицерина равна 92. Используя уравнение (7) определяем эбулиоскопическую постоянную:

$$E = \frac{M \cdot m_0 \cdot \Delta T_{\text{кип}}}{m_1 \cdot 1000}. \text{ Повышение температуры кипения раствора глицерина}$$

в ацетоне по сравнению с чистым ацетоном равно:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}^1 - T_{\text{кип}} = 56,38 - 56,0 = 0,38 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

$$\text{Следовательно: } E = \frac{M \cdot m_0 \cdot \Delta T_{\text{кип}}}{m_1 \cdot 1000} = \frac{92 \cdot 400 \cdot 0,38}{9,2 \cdot 1000} = 1,52$$

Эбулиоскопическая постоянная ацетона равна 1,52.

Пример 4. К 10 мл бензола с плотностью $0,879 \text{ г/см}^3$ добавили 0,554 грамм нафталина. Температура затвердевания полученного раствора равна $2,891^\circ\text{C}$. Определить молекулярный вес нафталина в бензоле, если температура затвердевания чистого бензола $5,5^\circ\text{C}$, а теплота его плавления $127,4 \text{ Дж/г}$.

Решение. Для определения криоскопической постоянной используем

$$\text{уравнение (4) } K = \frac{RT^2}{1000 \cdot l_{\text{пл}}} = \frac{8,314 \cdot 278,52}{1000 \cdot 127,4} = 5,06$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = 5,5 - 2,981 = 2,519 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Определяем массу растворителя: $m = \rho \cdot V = 10 \cdot 0,879 = 8,79 \text{ г}$. По формуле

(6) определяем молекулярную массу нафталина:

$$M = \frac{K \cdot m_1 \cdot 1000}{m_0 \cdot \Delta T_{\text{зам}}} = \frac{5,06 \cdot 0,554 \cdot 1000}{8,79 \cdot 2,519} = 126,6$$

Пример 5. Определить температуру кипения раствора едкого натрия при нормальном атмосферном давлении, содержащего в 150 г воды 18 г NaOH . Кажущаяся степень диссоциации NaOH в растворе 65 %.

Решение. При диссоциации молекулы NaOH образуется два иона, следовательно, $m=2$. Рассчитываем изотонический коэффициент

$i = 1 + \alpha(m-1) = 1 + 0,65 = 1,65$. Молекулярная масса гидроксида натрия равна 40. Определяем моляльность раствора. В 150 г воды содержится 18 г, а в 1000 г воды содержится X г $X = \frac{18 \cdot 1000}{150} = 120 \text{ г}$ $\nu = \frac{m}{M} = \frac{120}{40} = 3 \text{ моль}$ В 1000 г воды. Используем формулы (8)

$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot C_m = 1,65 \cdot 0,516 \cdot 3 = 2,554^\circ \text{C}$. Эбуллиоскопическая константа воды взята из таблицы №1. Однако $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}^1 - T_{\text{кип}}^{H_2O}$ согласно уравнению (2)

$T_{\text{кип}}^{H_2O} = 100^\circ \text{C}$. Отсюда $T_{\text{кип}}^1 = T_{\text{кип}}^{H_2O} + \Delta T = 100 + 2,554 = 102,554^\circ \text{C}$.

Пример 6. Водный раствор, содержащий нелетучее растворенное вещество (неэлектролит), замерзает при температуре $-4,2^\circ \text{C}$. Определить температуру кипения раствора и давление пара раствора при 27°C . Давление пара чистой воды при 27°C 3565 Па.

Решение. Из условий задачи определяем по (1) понижение температуры замерзания раствора $\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}} - T_{\text{зам}}^1 = 0^\circ - (-4,2) = 4,2^\circ \text{C}$.

Значение криоскопической и эбуллиоскопической констант находим в таблице №1. $K = 1,86^\circ$, $E = 0,516^\circ$. Из уравнению (3) определяем моляльную концентрацию раствора $C_m = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{K} = \frac{4,2}{1,86} = 2,258 \text{ моль}$ в 1000 г

воды. По уравнению (3) $\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m = 0,516 \cdot 2,258 = 1,165^\circ \text{C}$.

Следовательно, температуры кипения раствора согласно уравнению

(2) $T_{\text{кип}}^1 = T_{\text{кип}}^{H_2O} + \Delta T = 100 + 1,165 = 101,165^\circ \text{C}$. Для вычисления давления пара

раствора используем формулу: $\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{n_B}{n_A + n_B}$ после образования

$P_A = P_A^0 \cdot \frac{n_A}{n_A + n_B}$ Определяем число молей растворителя и растворенного

вещества: $n_A = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ МОЛЬ}$ $n_B = 2,258 \text{ МОЛЬ}$. Отсюда

$$P_A = 3565 \frac{55,56}{55,56 + 2,258} = 3425,77 \text{ Па.}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Определите температуру замерзания 3,6%-ного раствора глюкозы. Если плотность раствора равна $1,014 \text{ г/см}^3$.
2. Рассчитать температуры кипения 10% -ного водного раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$.
3. Рассчитать процентную концентрацию раствора мочевины, депрессия которого равна $2,42^\circ$.
4. Определить температуру кипения раствора содержащего 1 г нафталина $C_{10}H_8$ в 20 г эфира, если температура кипения эфира равна $34,5^\circ\text{C}$.
5. Рассчитать депрессию 5,86%-ного раствора хлорида натрия. Кажущаяся степень диссоциации которого равна 90%.
6. При какой температуре замерзает раствор, содержащий 1 г нитробензола $C_6H_5NO_2$ в 10 г бензола, если чистый бензол замерзает при $5,5^\circ\text{C}$?
7. Вычислить концентрацию раствора хлорида натрия (вес.%) полностью диссоциированного, если депрессия равна $0,372^\circ\text{C}$.
8. При какой приблизительно температуре будет замерзать 45% раствор метилового спирта (CH_3OH) в воде?
9. Какова температура плавления железа с углеродом, если сплав содержит 6 % углерода. Молекулярное понижение температуры плавления железа и температуры плавления чистого железа найти по

таблице №3 приложения.

10. Определить температуру затвердевания сплава железа с кремнием, если сплав содержит 1,5 % кремния? Молекулярное понижение температуры плавления железа и температуру плавления чистого железа найти по таблице №1 приложения.

Глава 13. Буферные растворы

В фармацевтической практике - при изучении таких физиологических растворов, как кровь, плазма, слюна, моча, желудочный сок большое значение имеют буферные растворы.

Буферные системы имеют важную роль в поддержании кислотно-основного равновесия организма. Внутриклеточные и внеклеточные жидкости всех живых организмов, как, правило, характеризуются постоянным значением рН, которое поддерживается с помощью различных буферных систем.

Сохранение постоянства кислотности жидких сред имеет для жизнедеятельности человеческого организма первостепенное значение. Потому что, во-первых, ионы H^+ оказывают каталитическое действие на многие биохимические превращения; во-вторых, ферменты и гормоны проявляют биологическую активность только в строго определенном интервале значений рН; в-третьих, даже небольшие изменения концентрации ионов водорода в крови и межтканевых жидкостях ощутимо влияют на величину осмотического давления в этих жидкостях.

Вопросы для определения уровня исходных знаний:

1. Какие растворы называются буферными? Приведите примеры.

2. Водородный показатель. рН шкала.
3. Вывод формулы вычисления рН буферных растворов.
4. Объясните механизм буферного действия раствора, на примере ацетатного буферного раствора.
5. Определение буферной ёмкости.
6. Как определяется буферная ёмкость раствора по щёлочи и кислоте?
7. От каких факторов зависит буферная ёмкость?
8. Роль буферных растворов в жизнедеятельности организма?
9. На чем основан колориметрический метод определения рН и как определяют?

Студенты самостоятельно, индивидуально записывают свои мысли и соображения о теме. Для выполнения уделяется 2 мин. Затем мысли и соображения обсуждается.

Кислотно-основные буферные системы и растворы

Вода, растворы солей, кислот и оснований отличаются непостоянством концентрации водородных ионов, которые заметно изменяются под влиянием углекислого газа из воздуха или выщелачивания солей из стекла. Для сохранения постоянного значения рН готовят буферные растворы. Эти растворы состоят минимум из двух растворов (веществ).

Буферными называют растворы, рН которых практически не изменяется от добавления к ним небольших количеств сильной кислоты или щелочи, а также при разведении.

Простейший буферный раствор - это смесь слабой кислоты и соли, имеющей с этой кислотой общий анион (например, смесь

уксусной кислоты CH_3COOH и ацетата натрия CH_3COONa), либо смесь слабого основания и соли, имеющей с этим основанием общий катион (например, смесь гидроксида аммония NH_4OH с хлоридом аммония NH_4Cl).

С точки зрения протонной теории, кислотой называют всякое вещество, молекулярные частицы которого (в том числе и ионы) способны отдавать протон, т.е. быть донором протонов; основанием называют всякое вещество, молекулярные частицы которого (в том числе и ионы) способны присоединять протоны, т.е. быть акцептором протонов. Буферное действие растворов обусловлено наличием кислотно-основного равновесия общего типа:



Сопряженные кислотно-основные пары B / BH^+ и A^- / HA называют *буферными системами*.

Буферные растворы играют большую роль в жизнедеятельности. К числу исключительных свойств живых организмов относится их способность поддерживать постоянство рН биологических жидкостей, тканей и органов - кислотно-основной гомеостаз. Это постоянство обусловлено наличием нескольких буферных систем, входящих в состав этих тканей.

Классификация кислотно-основных буферных систем.

Буферные системы могут быть четырех типов:

1. Слабая кислота и ее анион A^- / HA :

Ацетатная буферная система $\text{CH}_3\text{COO}^- / \text{CH}_3\text{COOH}$ в растворе CH_3COONa и CH_3COOH , область действия рН 3,8 - 5,8.

Водород-карбонатная система $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ в растворе NaHCO_3 и H_2CO_3 , область её действия - рН 5,4 - 7,4.

2. Слабое основание и его катион В/ ВН^+ :

Аммиачная буферная система $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ в растворе NH_3 и NH_4Cl , область её действия - рН 8,2 - 10,2.

3. Анионы кислой и средней соли или двух кислых солей:

Карбонатная буферная система $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ в растворе Na_2CO_3 и NaHCO_3 , область её действия рН 9,3 - 11,3.

Фосфатная буферная система $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ в растворе Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 , область её действия рН 6,2 - 8,2.

Эти солевые буферные системы можно отнести к первому типу, т. к. одна из солей этих буферных систем выполняет функцию слабой кислоты. Так, в фосфатной буферной системе анион H_2PO_4^- является слабой кислотой.

4. Ионы и молекулы амфолитов. К ним относят аминокислотные и белковые буферные системы. Если аминокислоты или белки находятся в изоэлектрическом состоянии (суммарный заряд молекулы равен нулю), то растворы этих соединений не являются буферными. Они начинают проявлять буферное действие, когда к ним добавляют некоторое количество кислоты или щелочи.

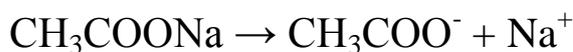
Механизм буферного действия

Механизм буферного действия можно понять на примере *ацетатной* буферной системы $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$, в основе действия которой лежит кислотно-основное равновесие:

Уксусная кислота диссоциирует по уравнению:



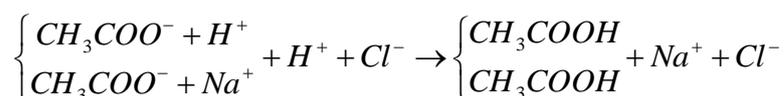
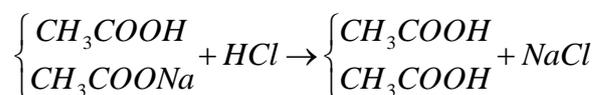
Главный источник ацетат-ионов - сильный электролит CH_3COONa :



При добавлении сильной кислоты (например HCl) сопряженное основание CH_3COO^- связывает добавочные ионы H^+ , превращаясь в слабую уксусную кислоту: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$

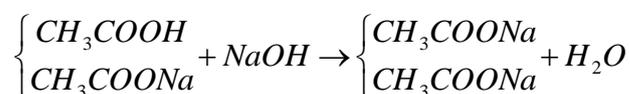
(кисотно-основное равновесие смещается влево, по Ле-Шателье)

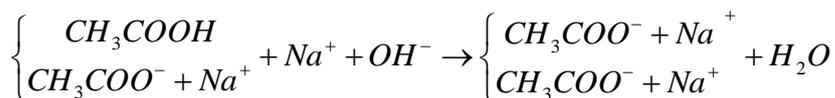
Уменьшение концентрации анионов CH_3COO^- точно уравнивается повышением концентрации молекул CH_3COOH . В результате происходит небольшое изменение в соотношении концентраций слабой кислоты и ее соли. Образующаяся соль NaCl не влияет на концентрацию ионов H^+ раствора.



Следовательно, при добавление в буферный раствор соляной кислоты концентрация H^+ изменяется незначительно и незначительно изменяется pH.

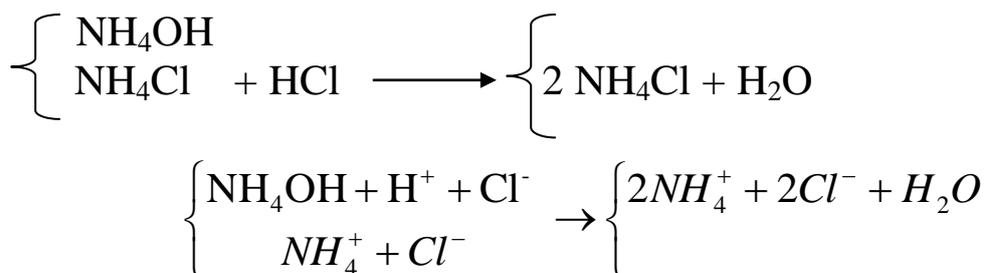
При добавлении щелочи протоны уксусной кислоты (резервная кислотность) высвобождаются и нейтрализуются добавочные ионы OH^- , связывая их в молекулы воды, то есть протекает реакция нейтрализации:



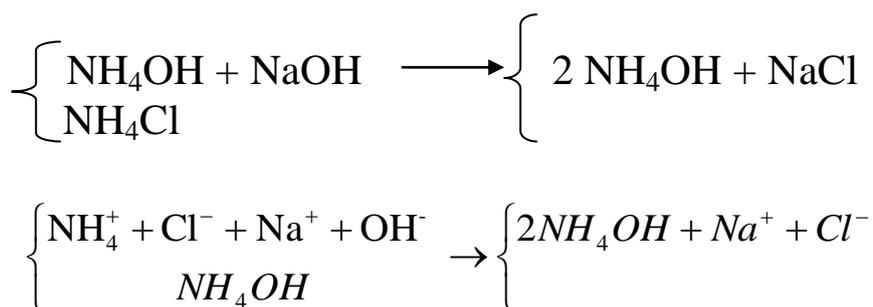


Ионы OH^- связываются с ионами H^+ кислоты в мало диссоциируемую молекулу воды $CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$

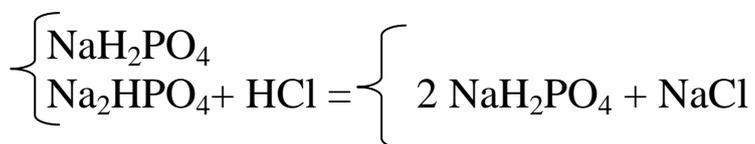
Вода – слабый электролит (кислотно-основное равновесие смещается вправо, по принципу Ле-Шателье). Образование небольшого количества воды не влияет на реакцию среды. Аналогичен механизм действия и других буферных систем. Например, при действии кислоты на аммонийный буфер, ионы H^+ кислот связываются с ионами OH^- слабого основания.

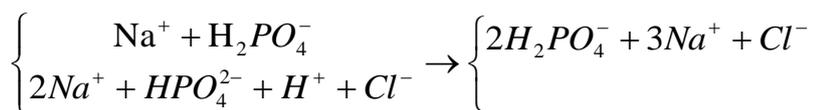


При действии сильным основанием на аммонийный буфер наблюдается взаимодействие ионы OH^- с ионами аммония:

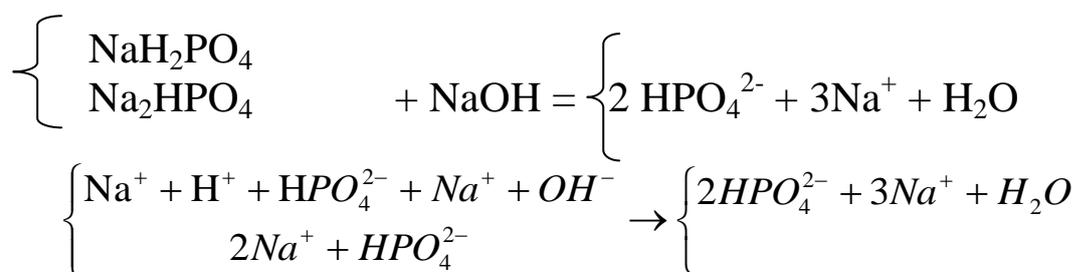


Рассмотрим фосфатный буфер. При добавлении сильной кислоты в фосфорный буфер образуется мало диссоциируемый ион $H_2PO_4^-$, который не влияет на pH раствора.





Опять же, при добавлении щелочи ионы OH^- соединяются с ионами H^+ образуя воду, не оказывающей своё влияние на pH раствора.



Таким образом, рассмотренные системы показывают, что буферное действие раствора обусловлено смещением кислотно-основного равновесия за счёт связывания добавляемых в раствор ионов H^+ и OH^- в результате реакции этих ионов и компонентов буферной системы с образованием мало диссоциированных продуктов.

Выведение формулы расчёта pH буферных растворов

В основе расчета pH буферных систем лежит *закон действующих масс* для кислотно-основного равновесия.

Для буферной системы 1-го типа, например, ацетатной, концентрацию ионов H^+ в растворе легко вычислить, исходя из константы кислотно-основного равновесия уксусной кислоты.

В растворах слабых электролитов устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами:



Если применять к этому равновесию закон действующих масс, то можно записать выражение константы равновесия:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (1)$$

Из уравнения (1) следует, что концентрация ионов-водорода равна $[H^+] = \frac{K[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$ (2)

В присутствии второго компонента буферного раствора - сильного электролита CH_3COONa кислотно-основное равновесие уксусной кислоты CH_3COOH сдвинуто влево (принцип Ле-Шателье). Ионы соли понижают электролитические диссоциации уксусной кислоты. Поэтому концентрация недиссоциированных молекул CH_3COOH практически равна общей концентрации кислоты, а концентрация ионов CH_3COO^- - концентрации соли. В таком случае уравнение (2) принимает следующий вид:

$$[H^+] = \frac{KC_{к-ма}}{C_{соль} \cdot \alpha} \quad (3)$$

где, α – степень диссоциации

$$\text{при } \alpha = 1, \quad [H^+] = \frac{KC_{к-ма}}{C_{соль}} \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует:

- 1) концентрация водородных ионов буферного раствора зависит от константы диссоциации слабой кислоты (основания) и от отношения концентрация кислоты (основания) к концентрации соли (а от абсолютных значений концентрации кислоты и соли не зависит);
- 2) концентрации ионов водорода не изменяется при разбавлении буферного раствора, так как в этом случае концентрации кислоты и

соли изменяются в одинаковой мере, а их отношение остается постоянным.

Если концентрация кислоты равна концентрации основания $\frac{C_{\text{к-та}}}{C_{\text{со} \wedge \text{б}}} = 1$ отсюда вытекает, что $[H^+] = K$ (концентрация ионов H^+ равна константе диссоциации кислоты), где $c_{\text{(кислота)}}$ и $c_{\text{(соль)}}$ - равновесные концентрации кислоты и соли.

Обычно концентрация ионов водорода выражается через (водородный показатель) рН. Для этого достаточно прологарифмировать следующее равенство:

$$[H^+] = K \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = K \frac{C_{\text{кис-та.}}}{C_{\text{соль}}}$$

$$\lg[H^+] = \lg K + \lg C_{\text{кисл.}} - \lg C_{\text{соль}} \rightarrow \text{умножаем на } (-1), \text{ так как -}$$

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

$$-\lg[H^+] = -\lg K - \lg C_{\text{кис-та.}} + \lg C_{\text{соль}}$$

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

$$-\lg K = \text{pK},$$

где pK-показатель константы диссоциации кислоты

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg C_{\text{кис-та.}} + \lg C_{\text{соль}}$$

Отсюда получают уравнение Гендерсона-Гассельбаха для буферных систем 1-го типа: $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_{\text{соль}}}{C_{\text{кис-та}}} \quad (5)$

Если в растворе концентрации соли и кислоты равны между собой, то

$$\lg \frac{C_{\text{соль}}}{C_{\text{кис-та}}} = \lg 1 = 0, \text{ значит } \text{pH} = \text{pK}$$

Для буферной системы 2-го типа, например, аммиачной, концентрацию ионов H^+ в растворе можно рассчитать, исходя из

константы кислотно-основного равновесия сопряженной кислоты

NH_4^+ :



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{или } [\text{OH}^-] = \frac{K C_{\text{основание}}}{C_{\text{соль}}} \quad (6)$$

$$\lg[\text{OH}^-] = -\lg K + (-\lg C_{\text{основание}}) + \lg C_{\text{соль}}$$

$$\lg[\text{OH}^-] = \text{pOH}$$

$$-\lg K = \text{pK}$$

Отсюда получают уравнение Гендерсона-Гассельбаха для буферных систем 2-го типа:

$$\text{pOH} = \text{pK} + \lg \frac{C_{\text{соль}}}{C_{\text{основание}}} \quad (7)$$

Уравнение (8) для буферных систем 2-го типа можно представить и в следующем виде:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \text{pK} - \lg \frac{C_{\text{соль}}}{C_{\text{основание}}} \quad (8)$$

Значения pH буферных растворов других типов также можно рассчитать по уравнениям буферного действия (5), (7), (8).

Например, фосфатный буфер имеет наибольшее значение в таких биологических жидкостях, как моча и соки пищеварительных желез.

Фосфатная буферная система способна сопротивляться изменению pH в интервале 6,2-8,2, т.е. обеспечивает значительную долю буферной емкости крови. Наиболее мощными буферными системами крови являются гемоглобиновый и оксигемоглобиновый буферы, которые составляют примерно 75% всей буферной емкости

крови. Так как постоянство рН в организме играет огромную роль в течение всех биохимических процессов, в клинической диагностике при анализе крови значительный интерес представляет определение резервной щелочности крови. Для этого устанавливают в исследуемой плазме крови количество CO_2 , находящейся в химически связанном виде, главным образом, в форме бикарбонатов. Полученная величина, выраженная в объемных процентах (количество миллилитров CO_2 в 100мл плазмы), называется резервной щелочностью крови.

Таким образом, в поддержании постоянства рН организма участвуют гемоглобиновый, оксигемоглобиновый, белковый, бикарбонатный и фосфатный буферы, а также ряд органов – легкие, почки, кожа, печень и кишечник.

Уравнение Гендерсона-Гассельбаха позволяет сформулировать ряд важных выводов:

1. рН буферных растворов зависит от отрицательного значения логарифма константы диссоциации слабой кислоты $\text{p}K_a$ или основания $\text{p}K_b$ и от соотношения концентраций компонентов КО-пары, но практически не зависит от разбавления буферного раствора водой, т.к. в этом случае концентрации кислоты и соли изменяются в одинаковой мере, а их соотношение остаётся постоянным.

Следует отметить, что постоянство рН хорошо выполняется при малых концентрациях буферных растворов. При концентрациях компонентов выше 0,1 моль/л необходимо учитывать коэффициенты активности ионов системы.

2. Значение pK_a любой кислоты и pK_b любого основания можно вычислить по измеренному pH раствора, если известны молярные концентрации компонентов.

3. Кроме того, уравнение Гендерсона-Гассельбаха позволяет рассчитать pH буферного раствора, если известны значения pK_a и молярные концентрации компонентов.

4. Уравнение Гендерсона-Гассельбаха можно использовать и для того, чтобы узнать, в каком соотношении нужно взять компоненты буферной смеси, чтобы приготовить раствор с заданным значением pH (таблица 1). В таблице приводится соотношение концентраций буферных растворов.

Таблица 1

**Зависимость pH буферных растворов от мольных соотношений
компонентов смеси**

CH ₃ COOH/CH ₃ COON а NaH ₂ PO ₄ /Na ₂ HPO ₄ NH ₄ OH/NH ₄ Cl	pH буферных растворов		
	Ацетатного	Фосфатного	Аммонийного
9:1	3,78	5,91	10,28
8:2	4,05	6,24	9,95
7:3	4,25	6,47	9,73
6:4	4,45	6,64	9,55
5:5	4,73	6,81	9,37
4:6	4,80	6,98	9,20
3:7	4,99	7,17	9,01
2:8	5,23	7,38	8,77
1:9	5,68	7,73	8,43

До выполнения эксперимента, со студентами проводится «Блиц» игра с целью определения их готовности к занятиям.

Студентам раздаются раздаточные материалы (бланки) со знаком: «Я готов к занятиям» и им объясняется условия задач.

На бланках указываются измененные последовательности хода эксперимента; студенты должны расставлять правильную последовательность хода эксперимента. Для выполнения задания дается 5-7 мин. После выполнения задания ответы сопоставляются с заранее подготовленным правильным ответом. В этом случае студент может сам оценить свои знания.

« Я готов к занятиям »

Таблица 1

Содержание действия	Индивидуальная Оценка	Индивидуальная Ошибка	Оценка группы	Ошибка группы	Правильный Ответ
-берут 4 колбы для титрования вместимостью 100мл -измерение растворов проводят с помощью пипеток (по 5-10мл) -растворы окрашиваются в разные окраски -в каждую колбу добавляют по 3 капли индикатора (М.О-по кислоте или М.Р-по щелочи) -готовят буферные растворы по 10мл в различных соотношениях кислоты и соли -в бюретку наливают					

<p>раствор титранта (NaOH или HCl) известной концентрации</p> <p>-титранта добавляют малыми порциями и записывают объем кислоты или щелочи, ушедший на титрование</p> <p>-буферную емкость вычисляют по уравнениям:</p> $V = \frac{N_{к-та} \times V_{к-та}}{pH_0 - pH_1}$ <p>по кислоте</p> $V = \frac{N_{основ} \times V_{основ}}{pH_1 - pH_0}$ <p>по щелочи</p> <p>-буферные растворы титруют раствором щелочи или кислоты до одинаковой окраски с окраской свидетеля</p> <p>-результаты опытов оформляют в виде отчета и сдают преподавателю</p>				
--	--	--	--	--

Лабораторная работа 6

Изучение свойств буферных растворов

Цель работы: Изучение зависимости pH буферного раствора от соотношения концентраций составных частей и от разбавления.

Приборы и реактивы: Растворы 0,1н уксусной кислоты и 0,1н ацетата натрия, пробирки 5 штук, 2 пипетки на 5 и 10 мл.

Выполнения работы:

Опыт 1. Зависимость рН от соотношений концентраций компонентов буферного раствора.

Берут 5 пробирок, в которые набирают с помощью градуированной пипетки 0,1н раствора уксусной кислоты и 0,1н раствора ацетата натрия в соотношениях, указанных в таблице 2:

Таблица 2

Наименование	№ пробирки				
	1	2	3	4	5
Количество кислоты, в мл	9,5	9,0	5,0	1,0	0,5
Количество соли, в мл	0,5	1,0	5,0	9,0	9,5
Значение рН найденное по опыту					
Значение рН, после вычисления					

Растворы в пробирках перемешивают, добавляя в каждую пробирку по 3 капли универсального индикатора. Растворы окрашиваются в разные цвета. Далее сравнивают цвет раствора в пробирке с цветом шкалы универсального индикатора, записывают значение рН.

Вычисляют рН всех растворов и сравнивают их с найденными значениями на опыте.

Значения рН буферного раствора рассчитывают по уравнению

$$pH = -\lg K + \lg C_{\text{соль}} / C_{\text{к-та}}$$

$C_{\text{соль}}$ и $C_{\text{кислота}}$ – молярные концентрации кислоты и соли в буферном растворе, моль/л.

K - константа диссоциации уксусной кислоты, моль/л.

$$K = 1,86 \cdot 10^{-5}$$

Какой вывод можно сделать о зависимости рН буферного раствора от величины отношения [соль]:[кислота].

Опыт 2. Влияние разбавления на рН буферного раствора.

Для проведения опыта берут 3 пробирки, готовят по 5мл буферного раствора в соотношениях, приведенных в таблице 3:

Таблица 3

Наименование	Номер пробирки		
	1	2	3
Количество кислоты и соли, в мл	2,5-2,5	2,5-2,5	2,5-2,5
Вода дистиллирован., в мл	0	5	10
Значение рН найденное по опыту			
Значение рН, после вычисления			

К испытуемому раствору добавляют дистиллированной воды в указанном в таблице количестве. Растворы в пробирке перемешивают, берут с каждой по 5мл и добавляют универсальный индикатор по 3 капли. Далее сравнивают цвета пробирок. Делают вывод: изменяется ли рН буфера при разбавлении.

Буферная емкость

Из уравнения $pH = pK + \lg \frac{C_{\text{соль}}}{C_{\text{к-та}}}$ видно, что рН буферного раствора под действием кислоты или щелочи может изменяться в зависимости от того, насколько при добавлении кислоты или щелочи изменится соотношение компонентов.

Для изменения рН на одну и ту же величину к буферным растворам с различным соотношением компонентов необходимо добавить разное количество кислоты или щелочи, т.е. различные буферные растворы обладают различной емкостью по отношению к кислоте или щелочи.

Для количественного определения буферного действия пользуются буферной емкостью. Т.е. это величина, характеризующая способность буферного раствора противодействовать смещению реакции среды при добавлении сильных кислот или сильных оснований. Предел, в котором проявляется буферное действие, называется буферной емкостью *и определяется количеством* грамм-эквивалентов сильной кислоты или основания, которое необходимо добавить к 1 литру буферного раствора, чтобы изменить рН на единицу.

Буферная емкость зависит от природы и общих концентраций компонентов буферного раствора, а также от соотношения их концентраций. Чем больше концентрация компонентов буферного раствора и чем ближе отношение $C_{\text{соль}}/C_{\text{к-та}}$ равной единице, буферная емкость максимальна.

Буферную емкость обозначают через β , тогда $\beta = \frac{q}{\Delta \text{pH}}$

где, β -буферная ёмкость

ΔpH -изменение рН при добавлении данного количества кислоты или основания к объему (V_0) буферного раствора.

q -количество кислоты или щелочи в г/экв., добавленной на 1 литр буферного раствора. Отсюда следует: $q = NV$

$$\beta = \frac{N_{\text{к-та}} \times V_{\text{к-та}}}{\text{pH}_0 - \text{pH}_1} \text{ - по кислоте}$$

$$\beta = \frac{N_{\text{основ}} \times V_{\text{основ}}}{\text{pH}_1 - \text{pH}_0} \text{ - по щелочи, где}$$

pH_0 – значение рН до добавления кислоты или щелочи.

pH_1 – значение рН после добавления кислоты или щелочи.

Чем выше концентрация кислот и солей в буферном растворе, тем больше их буферная емкость.

Расчет количество грамм-эквивалентов щелочи или кислоты, израсходованной на титрование 1 литра буферного раствора,

проводится по формулам: $q = \frac{N_{к-та} \times V_{к-та} \times 1000}{V_{буф.р-ст}}$

$$q = \frac{N_{щелоч} \times V_{щелоч} \times 1000}{V_{буф.р-ст}}$$

тогда

$$\beta = \frac{N_{к-та} \times V_{к-та} \times 1000}{(pH_0 - pH_1) V_{буф.р-ст}}$$

$$\beta = \frac{N_{щелоч} \times V_{щелоч} \times 1000}{(pH_1 - pH_0) V_{буф.р-ст}}$$

Буферная емкость, как следует из ее определение, зависит от ряда факторов:

а) чем больше количество компонентов кислотно-основной пары основание/сопряженная кислота в растворе, тем выше буферная емкость

б) зависит от соотношения концентраций компонентов буферного раствора, а следовательно, и от рН буферного раствора.

При $pH = pK_a$ отношение $C_{соль} / C_{к-та} = 1$, т.е. в растворе имеется одинаковое количество соли и кислоты. При этом соотношении концентраций рН раствора изменяется в меньшей степени, чем при других, и, следовательно, буферная емкость максимальна при равных концентрациях компонентов буферной системы и уменьшается с отклонением от этого соотношения. Буферная емкость раствора

возрастает по мере увеличения концентрации его компонентов и приближения соотношения $C_{\text{соль}} / C_{\text{кислота}}$ к единице.

Рабочий участок буферной системы, т.е. способность противодействовать изменению рН при добавлении кислот и щелочей, имеет протяженность приблизительно одну единицу рН с каждой стороны от точки $\text{pH}=\text{pK}_a$. Вне этого интервала буферная емкость быстро падает до 0. Интервал $\text{pH}=\text{pK}_a \pm 1$ называется *зоной буферного действия*.

Общая буферная емкость артериальной крови достигает 25,3ммоль/л; у венозной крови она несколько ниже и обычно не превышает 24,3ммоль/л.

Лабораторная работа 7

Определение буферной ёмкости

Цель работы: приготовить буферный раствор с заданным значением рН; экспериментально измерить рН приготовленных и разбавленных растворов, определить буферную ёмкость раствора путём добавления сильного основания или сильной кислоты; изучить зависимость буферной ёмкости от соотношения $C_{\text{к-та}}/C_{\text{соль}}$.

Приборы и реактивы: стандартные растворы HCl и NaOH (C_{HCl} и $C_{\text{NaOH}} \sim 0,1\text{н}$); 0,1н раствор CH_3COOH кислоты и её соль для приготовления буферных растворов; бюретки, стакан вместимостью 50 мл для титрования, цилиндр на 25-50 мл; дистиллированная вода. Индикаторы: универсальная индикаторная бумага, спиртовые

растворы метилоранжа и метилрота. *Выполнение работы:* Опыт 3. Определение буферной емкости по кислоте.

Для проведения данного опыта нужны 2 колбы для титрования, в которых готовят по 10 мл ацетатного буфера в разных соотношениях. Для этого используют данные таблицы №2. В первой колбе готовят буферный раствор в соотношении кислоты к соли 5,0:5,0; во второй колбе – соответственно 9,0:1. Далее добавляют по 1-2 капли метилоранжа в обе колбы. Растворы в колбах окрашиваются в разные цвета.

Содержимое первой колбы титруют стандартным раствором HCl (0,1н) до получения окраски раствора одинаковой с окраской (свидетеля) второй колбы. После прибавления каждой порции раствора титруемую жидкость перемешивают и выжидают некоторое время для достижения равновесия.

первая колба	CH ₃ COOH	5 мл + 1-2 капли метилоранжа
	CH ₃ COONa	5 мл + HCl
вторая колба	CH ₃ COOH	9 мл + 1-2 капли метилоранжа
	CH ₃ COONa	1 мл

Опыт 4 .Определение буферной емкости по щелочи

В двух колбах готовят растворы в тех же соотношениях, в 3;4 пробирках по таблице 2. В обе колбы добавляют 1-2 капли индикатора – метилового красного (метилрот). Окраска растворов в колбах будет различна. Титруют содержимое первой колбы щелочью до окраски раствора во второй колбе. Отмечают объем щелочи, израсходованной на титрование.

в первую колбу	CH ₃ COOH	5 мл + 1-2 капли метилрота
	CH ₃ COONa	5 мл + NaOH
в вторую колбу	CH ₃ COOH	1 мл + 1-2 капли метилрота
	CH ₃ COONa	9 мл

Зная нормальность и объем кислоты или щелочи, пошедшей на титрование буферного раствора, находят грамм-эквивалентное количество сильной кислоты или щелочи на 1 литр буферного раствора

$$q = \frac{N_{к-та} \times V_{к-та} \times 1000}{V_{буф.р-ст.}}$$

$$q = \frac{N_{щелоч} \times V_{щелоч} \times 1000}{V_{буф.р-ст.}}$$

и рассчитывают буферную емкость по формуле:

$$\beta = \frac{N_{к-та} \times V_{к-та} \times 1000}{(pH_0 - pH_1) V_{буф.р-ст.}}$$

$$\beta = \frac{N_{щелоч} \times V_{щелоч} \times 1000}{(pH_1 - pH_0) V_{буф.р-ст.}}$$

Определение водородного показателя методом колориметрии

Колориметрическое определение рН основано на измерении интенсивности окраски, которая зависит от рН раствора. На этом методе применяют в качестве индикатора некоторых органических красителей ряда нитрофенола, отличающихся своей стойкостью. Индикатор это – слабая кислота или слабое основание, у которого молекулярная и ионная форма имеют различную окраску. Перемена окраски связана с диссоциацией.

Если индикатор одноцветный (окраска обусловлена ионами Ind^- или Ind^+ , а молекулы HInd или Ind OH бесцветны), то максимальная окраска наблюдается в щелочной (индикатор-кислота) или в кислой среде (индикатор-основание). Реакция диссоциации выражается уравнением $\text{HInd} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$

В кислой среде равновесия сдвинуто влево, и окраска раствора определяется цветом молекул, т.е. раствор бесцветный. В щелочной среде равновесие сдвинуто вправо, и окраска раствора определяется цветом анионов. Таким образом, окраска раствора зависит от водородного показателя. Термодинамическая константа диссоциации индикатора выражается уравнением $\frac{[\text{H}][\text{Ind}]}{[\text{HInd}]} = k$

где,

$[\text{H}^+]$ – концентрация иона водорода ;

$[\text{Ind}^-]$ – концентрация диссоциированной формы индикатора.

$[\text{HInd}]$ – концентрация недиссоциированной формы индикатора.

Каждый индикатор имеет свою константу диссоциации. И в зависимости от константы, индикатор с определенным значением рН переходит из “кислотного” цвета в “щелочной”. Пользуясь растворами с известным значением рН, и построив шкалу изменения цвета для индикатора, можно найти показатель неизвестного раствора.

Для определения рН раствора методом колориметрии, используют нитрофенольные индикаторы.

В таблице, ниже приведены нитрофенольные индикаторы.

Таблица №4

Одноцветные индикаторы (Михоэльс)

Индикатор	pK	Граница изменения цвета	Цвет	
			кислотный	Основной
в-нитрофенол	3,69	2,2-4,0	Бесцветный	Желтый
Ј-динитрофенол	4,06	2,8-4,5	Бесцветный	Желтый
г-динитрофенол	5,15	4,0-5,5	Бесцветный	Желтый
с-нитрофенол	7,18	5,2-7,0	Бесцветный	Желтый
т-нитрофенол	8,33	6,7-8,4	Бесцветный	Желтый

Растворы индикаторов являются стабильными. По этой причине нет необходимости постоянно готовить новый раствор; приготовив раствор один раз, им можно пользоваться длительное время.

Прибор Михоэlsa состоит из выше приведенных в таблице растворов индикаторов, шкала рН, универсальный индикатор, фарфоровой чашки, стеклянной палочки, компаратора и 6-ти пробирок.

Разница между буферными растворами, находящимися в ампулах составляет 2 единицы рН: 5,2; 5,4; 5,6; 5,8.

Сначала определяем примерное значение рН в фарфоровой чашке, добавляя в небольшое количество буферного раствора универсального индикатора. В пробирку наливаем 6 мл исследуемого раствора. Затем добавляют 1 мл индикатора, рН которого примерно равен рН раствора. Пробирку помещают в среднюю ячейку компаратора переднего реза.

В 1- и 3-и ячейки помещают ампулы эталонного ряда, цвет которых сравнивается с цветом исследуемого раствора в ампуле. Если цвет исследуемого раствора будет схож с цветом хотя бы одной ампулы, считают равными их рН. Если цвет не будет “средним” между 1-ой и 3-ей ампулой, рН считают равным их среднему значению.

Например, рН исследуемого раствора между рН=3,4 и рН=3,6 – следовательно, рН=3,5.

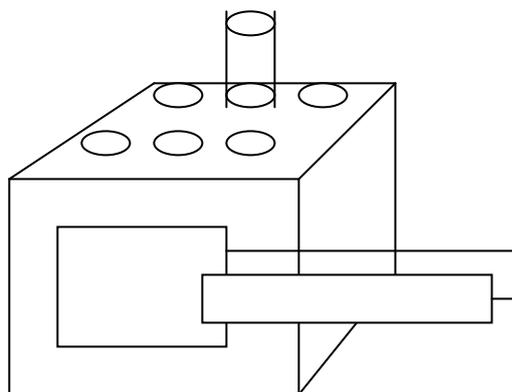


Рис.13.1. Компоратор прибора Михоэlsa

Тесты

1. Водородный показатель рН равен:

- а) $-\lg a_{\text{H}^+}$
- в) $+\ln a_{\text{H}^+}$
- с) $-\lg[\text{OH}^-]$
- д) $-\ln[\text{H}^+]$

2. В качестве стандартов для измерения рН чаще всего используются:

- а) концентрированные растворы
- в) разбавленные растворы
- с) насыщенные растворы
- д) буферные растворы с устойчивыми значениями pH

3. Буферным действием называется:

- а) количество сильного основания или кислоты, которое необходимо прибавить к литру буферного раствора, чтобы рН раствора изменился на единицу.

в) эффективность, с которой буферный раствор противостоит изменению концентрации ионов водорода.

с) раствор, содержащий одну или несколько буферных систем.

д) равновесная система, способная поддерживать примерно при постоянном уровне какой-либо параметр при определенных внешних воздействиях.

4. Что называют буферной емкостью раствора?

а) величина, характеризующая способность буферная раствора противостоят, смещению реакции среды при добавлении кислот и щелочей.

в) растворы, рН которых сохраняется примерно постоянным при разбавлении и добавлении кислоты или основания

с) смещение значение рН крови в кислую область от нормальной величины рН 7,4

д) сдвиг значение рН крови в щелочную область

5. Как экспериментально определяют буферную емкость?

а) измеряется значением кислотно-основного равновесия организмов

в) значением рН внутриклеточных жидкостей

с) измеряется количеством кислоты или щелочи (моль или моль эквивалента), добавление которого к 1л буферного раствора изменяет рН на единицу

д) с помощью уравнения Гендерсона-Гассельбаха

6. рН буферного раствора можно измерить с помощью:

а) иономера

в) полярографа

с) хроматографии

д) кондуктометра

7. Диапазон значений рН ацетатной системы:

а) рН 3,7 – 5,68

в) рН 8,2 – 10,2

с) рН 9,3 – 11,3

д) рН 6,2 – 8,2

8. Диапазон значений рН фосфатной буферной системы:

а) рН 5,4 – 7,4

в) рН 8,2 – 10,2

с) рН 9,3 – 11,3

д) рН 6,2 -8,2

9. Диапазон значений рН карбонатной буферной системы:

а) рН 5,4 – 7,4

в) рН 8,2 – 10,2

с) рН 9,3 – 11,3

д) рН 6,2 – 8,2

10. Какая биологическая жидкость имеет рН $7,4 \pm 0,05$?

а) слюна

в) моча

с) сыворотка крови

д) чистый желудочный сок

11. Какое значение рН относится к желудочному соку?

а) 7,4

в) 6,6 - 6,9

с) 7,0 – 8,0

д) 0,9 – 1,1

12. От каких факторов зависит величина рН буферного раствора?

а) только от природы веществ, образующих буферную систему

в) только от соотношения концентрации компонентов

с) только от температуры

д) от природы веществ, образующих буферную систему; соотношения

концентрации компонентов и температуры

Обучающие задачи и эталоны их решения

Пример 1. Вычислить рН и раН для 0,01 н раствора *HCl*.

Решение. Аналитическая концентрация ионов, водорода в разбавленных растворах сильных кислот равна, концентрации кислоты. Поэтому в данном растворе $[H^+] = 0,01$ г-ион/л. Вычислим в начале рН раствора без учета активности ионов

$$[H^+]: pH = -\lg[H^+] = -\lg 0,01 = -\lg 10^{-2} = 2,00$$

Для расчета раН т.е. водородного показателя с учетом активности H^+ . Находим ионную силу 0,01 н раствора *HCl* по уравнению (7), так как в данном случае нормальная концентрация, моляльной концентарции.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01$$

По таблице №3 находим $\gamma_{H^+} = 0,933$. Активность ионов водорода в данном случае равна: $a_{H^+} = \gamma_{H^+} \cdot C = 0,933 \cdot 0,01 = 0,00933 = 9,33 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л.

Определяем раН для данного значения

$$paH = -\lg a_{H^+} = -\lg 9,33 \cdot 10^{-3} = -\lg 9,33 - \lg 10^{-3} = 3 - 0,975 = 2,030.$$

Разница между раН и рН равна 0,030.

Пример 2. Рассчитать ионную силу раствора для 0,3 моль/1000 г H_2O и для 0,4 моль/1000 г $H_2O Na_2SO_4$.

Решение. Используем уравнение (7) и определяем ионную силу для

$$0,3\text{м раствора. } I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (m_{Na^+} Z_{Na^+}^2 + m_{SO_4^{2-}} Z_{SO_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2} (2 \cdot 0,3 \cdot 1^2 + 0,3 \cdot 2^2) = 0,9$$

$$\text{Для } 0,4 \text{ м раствора ионная сила равна: } I = \frac{1}{2} (2 \cdot 0,4 \cdot 1^2 + 0,4 \cdot 2^2) = 1,2$$

С увеличением концентрации сильного электролита количество ионов в растворе возрастает, что приводит к увеличению ионной силы раствора и значительному уменьшению коэффициента активности. А следовательно и к активности ионов.

Пример 3. $a_{H^+} = 2,6 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л. Найти рН раствора.

Решение. $pH = -\lg a_{H^+} = -\lg 2,6 \cdot 10^{-4} = -\lg 2,6 - \lg 10^{-4} = 0,415 + 4 = 3,585$.

Пример 4. Рассчитать рН и рОН раствора, если при 25°C $[H^+] = 6,7 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л.

Решение. $pH = -\lg[H^+] = -\lg 6,7 \cdot 10^{-5} = -\lg 6,7 - \lg 10^{-5} = -0,830 + 5 = 4,17$.

Используя уравнение (14) определяем рОН=14-рН=14-4,17=9,83.

Пример 5. Рассчитать $[H^+]$ и $[OH^-]$ раствора если при 25°C рН=8,59.

Решение. Используем уравнение $pH = -\lg[H^+]$ отсюда

$$-\lg[H^+] = -pH = -8,59 = -9 + 0,41 = \lg 10^{-9} + \lg 2,57 = \lg 2,57 \cdot 10^{-9}. \quad \text{Следовательно}$$

$[H^+] = 2,57 \cdot 10^{-9}$ г-ион/л. Зная $[H^+]$ используем уравнение (13)

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_w = 10^{-14} \text{ отсюда } [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{2,57 \cdot 10^{-9}} = 3,89 \cdot 10^{-9} \text{ г-ион/л.}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Найти рН раствора, если $a_{H^+} = 10^{-6}$ г-ион/л.
2. Найти рН раствора, если $a_{H^+} = 4,36 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л.

3. $pH=4$. Рассчитать активность ионов водорода в растворе.
4. $pH=6,763$. Рассчитать активность ионов водорода в растворе.
5. Определить pH и pH для 0,005 н раствора азотной кислоты.
6. Найти pH и pH для 0,05 н раствора HNO_3 .
7. Найти pH и pH для 0,01 н раствора H_2SO_4 .
8. Рассчитать pH и pH для 0,01 н раствора HCl в присутствии 0,10 н KCl .
9. Определить $[H^+]_u [OH^-]$ раствора при $25^\circ C$ если $pH=3,24$.
10. Вычислить pH 0,001 н раствора уксусной кислоты, степень диссоциации которой 0,1.

Глава 14. Закон распределения. Экстракция

В лекарственных растениях содержатся много биологически активных соединений. На основе этих соединений получают лекарственные препараты. Эти биоактивные соединения из растений извлекают экстракцией. Экстракция основана на законе распределения. С экстракцией сталкиваются при изучении специальных предметов: фармакогнозия, фармацевтическая химия, технология лекарств, токсикологическая химия и др. Закон распределения лежит на основе распределительной хроматографии, которая используется при фармацевтическом анализе.

Закон распределения

Если в систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей добавить третий компонент, растворяющийся в обеих жидкостях он распределяется между ними в определенном соотношении.

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{C_3}{C_4} = \frac{C_5}{C_6} \dots = K$$

K – коэффициент распределения.

Закон Нернста: “Отношение равновесных концентраций растворенного вещества, распределившегося между двумя несмешивающимися жидкостями, при данной температуре является постоянной величиной и не зависит от общего количества компонентов”

$$K = \frac{C_1}{C_2}$$

Величина константы распределения зависит от природы и температуры, но не зависит от количества веществ, участвующих в равновесии.

1890 году В. Нернст и Н.А. Шилов установили, что закон применим в таком виде, когда растворенное вещество не диссоциирует и ассоциирует ни в одной из фаз. В этих случаях коэффициент распределения вычисляют по формуле:

$$K = \frac{C_1 \cdot (1 - \alpha')}{C_2 \cdot (1 - \alpha'')}$$

и α' - α'' коэффициенты ассоциации и диссоциации.

Коэффициент распределения используется для экспериментального определения степени ассоциации или диссоциации растворенного вещества в том или ином растворителе, активности растворенных веществ и других подобных величин.

Экстракция

Метод извлечения одного из компонентов раствора с помощью растворителя, не смешивающегося с раствором, называют экстракцией.

Экстракция широко используют в фармации для извлечения и разделения лекарственных препаратов. Добавляемый растворитель называется экстрагентом. Экстрагент:

- не должен смешиваться с раствором;
- растворенное вещество должно растворяться в нем больше.

Экстракцию можно проводить однократно и многократно (дробная экстракция).

Пример: V_1 м³ водном растворе растворен m_o кг вещества. Его однократно экстрагировали V_2 м³ экстрагентом. В экстрагент перешло некоторое количество вещества.

$$C_{\text{вода}} = \frac{m_1}{V_1} \quad C_{\text{орг.}} = \frac{(m_o - m_1)}{V_2}$$

m_1 – масса вещества оставшейся в растворе после однократной экстракции

$$K = \frac{C_{\text{орг.}}}{C_{\text{сыв}}} = \frac{(m_o - m_1) \cdot V_1}{m_1 \cdot V_2}$$

$$K \cdot m_1 V_2 = m_o V_1 - m_1 V_1$$

$$K \cdot m_1 V_2 + m_1 V_1 = m_o V_1$$

$$m_1 (K \cdot V_2 + V_1) = m_o V_1$$

$$m_1 = m_o \frac{V_1}{K \cdot V_2 + V_1}$$

$$m_n = m_o \left(\frac{V_1}{K \cdot V_{2/n} + V_1} \right)^n$$

m_n - масса вещества оставшейся в растворе после n -кратной экстракции.

n – число экстракций.

Из формул видно, что экстрагировать выгоднее последовательно небольшими порциями, чем однократно большим объемом растворителя. Но при многократной экстракции больше затрагивается энергия и требуется много времени.

При экстракции коэффициентом распределения условились называть отношение концентрации раствора, из которого экстрагируется растворенное вещество, к концентрации раствора, которым экстрагируют.

Лабораторная работа 8

Определение коэффициента распределения уксусной кислоты в системе вода-эфир

Цель работы: Определить коэффициент распределения уксусной кислоты в системе вода-эфир.

Приборы и реактивы: 4 конических колб со шлифом и объемом на 100 мл, мерный цилиндр на 50 мл, бюретка на 25 мл, пипетка на 10 мл, растворы уксусной кислоты 4 разных концентраций, диэтиловый эфир, фенолфталеин.

Выполнение работы: В четыре конические колбы со шлифом и объемом на 100 мл помещают по 25 мл уксусной кислоты разных концентраций. Туда же наливают по 25 мл диэтилового эфира. Затем колбы закрывают крышкой и слегка перемешивают. После этого их оставляют на полчаса, при этом время от времени перемешивают. За прошедшие полчаса определяют точные значения начальных концентраций уксусной кислоты. Для этого в три титровальные колбы с помощью пипетки берут по 2 мл уксусной кислоты одной

концентрации, добавляют 1-2 капли фенолфталеина и титруют 0,1 н раствором КОН параллельно. Объемы раствора КОН ушедшие для каждого титрования записывают в таблицу и находят средний объем КОН. Концентрацию уксусной кислоты (C_0) вычисляют по формуле:

$$C_k = C_{щ} \cdot V_{щ} / V_k$$

Таким же образом определяют концентрацию уксусной кислоты в водном слое системы. Для этого из нижнего водного слоя системы отбирают с помощью пипетки по 2 мл уксусной кислоты в три колбы титрования. При опускание пипетки в водный слой верх пипетки закрывают большим пальцем, пока пипетка не достигает водного слоя. Титруют колбы с уксусной кислотой раствором КОН в присутствии 1-2 капли фенолфталеина. Результаты вводят в таблицу.

Таблица 1

№	Начальная концентрация уксусной кислоты		Концентрация уксусной кислоты в водном слое		Концентрация уксусной кислоты в эфирном слое	$K = C_1 / C_2$
	Объем щелочи ушедший для титрования	C_0	Объем щелочи ушедший для титрования	C_1		
	$V_1 =$ $V_2 =$ $V_{cp} =$ $V_3 =$		$V_1 =$ $V_2 =$ $V_{cp} =$ $V_3 =$		$C_2 = C_0 - C_1$	
1.	$V_1 =$ $V_2 =$ $V_{cp} =$ $V_3 =$		$V_1 =$ $V_2 =$ $V_{cp} =$ $V_3 =$			
2.	$V_1 =$ $V_2 =$ $V_{cp} =$ $V_3 =$		$V_1 =$ $V_2 =$ $V_{cp} =$ $V_3 =$			
3.	$V_1 =$ $V_2 =$ $V_{cp} =$ $V_3 =$		$V_1 =$ $V_2 =$ $V_{cp} =$ $V_3 =$			
4.	$V_1 =$ $V_2 =$ $V_{cp} =$ $V_3 =$		$V_1 =$ $V_2 =$ $V_{cp} =$ $V_3 =$			

Используя средний объем щелочи, вычисляют концентрацию уксусной кислоты (C_1) в водном слое. Концентрацию кислоты в

эфирном слое находят разницей начальной концентрации и концентрацией водного слоя: $C_2 = C_0 - C_1$. Коэффициент распределения уксусной кислоты в водно-эфирной системе вычисляют по формуле: $K = C_1 / C_2$ (табл.1).

Обучающие задачи и эталоны их решения

Пример 1. Водный раствор пикриновой кислоты концентрацией 0,02 моль/л находится в равновесии с раствором пикриновой кислоты в бензоле. Концентрация бензольного раствора 0,07 моль/л. Вычислить коэффициент распределения пикриновой кислоты между бензолом и водой, если в бензольном растворе пикриновая кислота имеет нормальную молекулярную массу, а в воде частично диссоциирует, причем степень диссоциации равна 0,9.

Решение. Для нахождения коэффициента распределения пикриновой кислоты между бензолом и водой следует концентрацию кислоты в бензоле разделить на значение концентрации недиссоциированной части ее в воде: $K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{0,07}{0,02(1-0,9)} = 35$

Пример 2. При распределения хинона между водой и этиловым эфиром при 20°C были получены следующие данные; в эфире концентрация хинона моль/л равны 0,00893 и 0,02614, а в воде соответственно 0,002915 и 0,008516. Показать, что для хинона и растворителей эфира и воды справедлив закон распределения в его простейшей форме.

Решение. Для нахождения коэффициента распределения используем формулу (1):

$$K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{0,00893}{0,02915} = 3,06 \quad K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{0,02614}{0,008516} = 3,08$$

Соотношение концентрацией хинона в двух слоях практически постоянно, следовательно, для данного случая справедлив закон распределения в простейшей форме.

Пример 3. 1 литр водного раствора содержит 0,1 г йода, который взбалтывают с сероуглеродом. До какой величины уменьшится количество йода в водном растворе, если: а) при однократном извлечении взбалтывать с 50 мл сероуглерода; б) при пятикратных извлечениях отдельными порциями сероуглерода по 10 мл каждая? (каждый раз после взбалтывания смесь разделять в делительной воронке). Коэффициент распределения йода между водой и сероуглеродом равен 0,0017.

Решение. В первом случае производилось однократное экстрагирование. Используем уравнение (5). Количество йода, оставшееся после однократного извлечения (n=1).

$$m_1 = m_0 \frac{K \cdot V_1}{KV_1 + V_2} = 0,1 \frac{0,0017 \cdot 1000}{0,0017 \cdot 1000 + 50} = 0,003288 \text{ г.}$$

$$\text{Это составляет: } \frac{0,003288}{0,1} \cdot 100 = 3,288\% .$$

Количество экстрагированного йода равно

$$0,1 - 0,003288 = 0,996712 \text{ г.}$$

б) При пятикратном экстрагировании применяем уравнение (9).

$$(n=5). \quad m_1 = m_0 \left(\frac{K \cdot V_1}{KV_1 + V_2} \right)^5 = 0,1 \left(\frac{0,0017 \cdot 1000}{0,0017 \cdot 1000 + 50} \right)^5 = 6,47 \cdot 10^{-6} \text{ г. Это составляет}$$

$$\frac{6,47 \cdot 10^{-6} \cdot 100}{0,1} = 0,00647\% . \text{ При этом экстрагировано: } 0,1 - 6,47 \cdot 10^{-6} = 0,99999353$$

г йода. Как видно из расчетов при затрате одного и того же количества сероуглерода в первом случае было экстрагированного 96,721 %, а во втором практически весь йод полностью 99,99%.

Пример 4. При распределении салициловой кислоты между бензолом и водой при 25°C были получены следующие данные:

C_1 моль/л	0,0668	0,126	0,283	0,756
C_2 моль/л	0,0504	0,146	0,533	2,810

где, C_1 – концентрация салициловой кислоты в водном слое;

C_2 – концентрация салициловой кислоты в бензольном слое.

Войти графическим способом значения n и K , и написать формулу закона распределения применительно к данному случаю.

Решение. Используем простейшую формулу закона распределения (I)

в данном случае не применимо, т. к. $\frac{C_1}{C_2}$ не является постоянным. Это

связано с изменением молекулярного веса распределяющегося вещества. Применяем закон распределения в общем виде (2).

Прологарифмировав уравнение (2), получим: $n \lg C_1 - n \lg C_2 = \lg K$ или

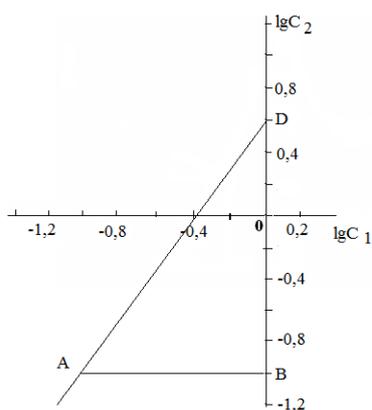
$n \lg C_2 = n \lg C_1 - \lg K$ Это уравнение прямой, тангенс угла наклона

которой с осью абсцисс равен n , а отрезок, отсекаемый на

оси ординат, есть $\lg K$.

Находим логарифмы C_1 и C_2

$\lg C_1$	-1,1752	-0,8996	-0,5482	-0,1215
$\lg C_2$	-1,2976	-0,8356	-0,2733	0,4487



На основании этих данных строим график зависимости $\lg C_2 = f(\lg C_1)$ рис.1. По графику определяем тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{BD}{AB} = \frac{1,66}{1,00} = 1,66$$

$$n = 1,66$$

$$-\lg K = 0,66$$

$$\lg K = -0,66 = -1 + 0,34 = \lg 10^{-1} + \lg 2,19 = \lg 2,19 \cdot 10^{-1}$$

Отсюда $K=0,219$.

Следовательно, закон распределения для данной системы

выражается уравнением: $\frac{C_1^{1,66}}{C_2} = 0,219$

Задачи для самостоятельного решения

1. Концентрация янтарной кислоты (г/л) в воде равны, 59,4; 64,74; 77,95, а в эфире соответственно 9,6; 10,7; 12,8. Показать, что для янтарной кислоты и указанных растворителей применим закон распределения в простейшей его форме.

2. Янтарная кислота имеет нормальную молекулярную массу и в воде и в эфире. При 18°C водный раствор янтарной кислоты, содержащий 12,1 г/л кислоты, находится в равновесии с эфирным раствором содержащим 2,2 г/л кислоты. Какова концентрация эфирного раствора янтарной кислоты, который находится в равновесии с водным раствором, содержащим 4,84 г/л кислоты.

3. Коэффициент распределения йода между бензолом и водой при 25°C равен 256. (C_{J_2} в бензоле / C_{J_2} в воде = 256)

а) вычислить концентрацию йода в бензоле, если равновесная концентрация йода в водном слое равна 0,2 г/л.

б) вычислить растворимость йода в бензоле, если растворимость йода в воде, при 25°C равна 0,340 г/л.

4. Вычислить концентрацию йода в воде, если после взбалтывания раствора с четыреххлористым углеродом концентрация йода в слое CCl_4 стала 0,1088 моль/л. Коэффициент распределения йода между водой и четыреххлористым углеродом равен 0,0117.

5. При 25°C раствор, содержащий 10,53 г/л фенола в амиловом спирте, находится в равновесии с водным раствором, содержащим 0,658 г/л фенола. Какое весовое количество будет получено из 0,5 л водного раствора концентрации 37,6 г/л двукратным экстрагированием амиловым спиртом? Для каждого экстрагирования берется по 100 мл амилового спирта. Фенол имеет нормальную массу и в воде и в амиловом спирте.

6. Коэффициент распределения этилового спирта между водой и четыреххлористым углеродом при 25°C равен 41,8. Определить концентрацию спирта в четыреххлористом углерода при той же температуре, если равновесная концентрация спирта в воде а) 0,520 моль/л б) 1,85 моль/л.

7. Вычислить концентрацию йода в воде (моль/л), если 500 см³ амилового спирта, содержащего 20 г йода, взболтать с 1 л воды. Коэффициент распределения йода 230.

8. Водный раствор, содержащий 0,2 г/л йода, взболтать с 60 мл сероуглерода. Определить степень извлечения йода в % при однократным экстрагировании 60 см³ и при трехкратном

взбалтывании сероуглеродом, порциями, по 20 см³ сероуглерода. Коэффициент распределения йода между водой и сероуглеродом равен 0,0017. Йод имеет нормальный молекулярный вес в воде и в сероуглероде.

9. Какое количество молочной кислоты ($CH_3CH(OH)COOH$) можно извлечь из 100 см³ 0,5 м раствора молочной кислоты в хлороформе при встряхивании его однократно со 100 мл воды и при двукратном встряхивании, используя каждый раз по 50 см³ воды. Коэффициент распределения молочной кислоты, между хлороформом и водой $\frac{C_{CHCl_3}}{C_{H_2O}}$ при 25°C равен 0,02.

10. При распределении фенола между водой и бензолом получены следующие данные в (моль/л):

$C_1 \cdot 10^3$ в воде	0,0316	0,123	0,327	0,750
$C_2 \cdot 10^3$ в бензоле	0,077	0,159	0,253	0,390

Вычислить значение коэффициента распределения K и показателя степени n в формуле, описывающей закон распределения.

РАЗДЕЛ VI. Электропроводность растворов электролитов.

Удельная и эквивалентная электропроводности. Закон независимого движения ионов Значение электропроводности

Глава 15. Проводники электрического тока

Одним из важных разделов физической химии является электрохимия. Она состоит из трёх частей:

- 1) электропроводность;
- 2) электродвижущие силы;
- 3) электролиз

Чтобы вещество могло проводить электрический ток, в нем должны присутствовать свободные заряженные частицы, способные направленно перемещаться под действием электрической силы. Способность веществ проводить через себя электрический ток называется электропроводностью. В зависимости от типа различают проводники первого рода и проводники второго рода.

В проводниках *первого рода* носителями тока выступают электроны. Примером таких проводников являются металлы, электрическая проводимость которых обусловлена движением свободных или слабосвязанных электронов в кристаллических решетках. В них вещества химически не изменяются. С повышением температуры электропроводность уменьшается, так как из-за нарушения порядочного движения электронов за счет увеличения теплового движения частиц.

К проводникам *второго рода* относят вещества проводящий электрический ток за счет движения ионов. Растворы электролитов содержат ионы, следовательно, они относятся к проводникам второго рода. В растворе сульфатированные ионы находятся в беспорядочном движении. При приложении к раствору электрического тока, возникает электродвижущая сила, заставляющая ионы двигаться направленно и ускоренно. Одновременно с увеличением скорости возрастает сопротивление среды и через малый промежуток времени скорость движения ионов станет постоянным. Величина скорости

зависит от природы иона, среды и от электрической силы. В результате происходят химические изменения и вещества распадаются. С повышением температуры электропроводность увеличивается. Это объясняется тем, что подвижность ионов увеличивается, и вязкость растворителя уменьшается.

Электропроводность проводников второго рода намного меньше, чем электропроводность проводников первого рода, но при электрохимических процессах проводники второго рода, то есть растворы электролитов играют важную роль.

Электропроводность представляет собой величину, обратную электрическому сопротивлению R . Известно, по курсу физики что

$$R = \rho \frac{\ell}{S} \quad \text{По этому} \quad G = \frac{1}{R} = \frac{S}{\rho \cdot \ell} = \chi \frac{S}{\ell}$$

где, ρ - удельное сопротивление, Ом·м

χ - удельная электропроводность, См/м

S –поперечное сечение проводника, м²

ℓ –длина проводника, м

При $\ell=1$ м и $S=1$ м², будет $\rho=R$.

Глава 16. Удельная электрическая проводимость

Удельное сопротивление - это сопротивление проводника, имеющего длину 1м и поперечное сечение 1м². Общая электрическая проводимость является нестандартной величиной, поэтому используют удельную электропроводность. Для измерения электрической проводимости растворов к ним опускают два электрода. Электрическая проводимость раствора, помещенного

между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м и площадью 1 м² называется удельной электрической проводимостью (Рис 16.3).

Подставляя значения сопротивления $R = \rho \frac{\ell}{S}$ в закон Ома, $I=U/R$

получаем $I = \frac{U \cdot S}{\rho \cdot \ell}$

Если $S=1\text{м}^2$, $\ell=1$ и $U=1\text{В/м}$ то получится $I = \frac{1}{\rho} = \chi$ (каппа)

Физический смысл удельной электрической проводимости - эта сила тока создаваемая ионами, имеющимися 1 м³ раствора, проходящими через площади 1 м², при напряжении 1 В/м. Но на практике такое условие создавать невозможно. Поэтому обычно измеряют наблюдаемую проводимость и пересчитывают удельную электрическую проводимость.

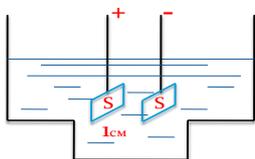


Рис.16.1. Измерение электропроводности сильного электролита

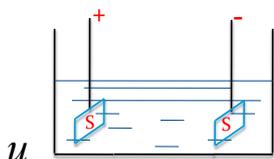


Рис.16.2. Измерение электропроводности слабого электролита

Измерение электрической проводимости проводят в сосуде различной формы. Для слабых электролитов расстояние между электродами должно быть меньше, а площадь электродов больше, для сильных электролитов расстояние больше, площадь меньше (Рис.12.1

и 12.2). В таких случаях определяют сначала емкость сосуда для каждого сосуда. $\ell/s=C_{\text{емк}}$

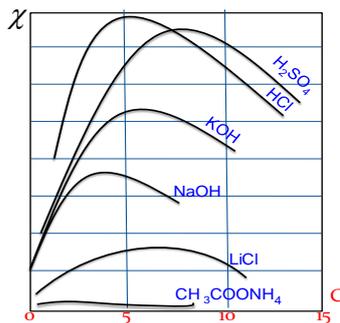


Рис.16.3. Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации

Для определения емкости в сосуд наливают раствор электролита с известной электрической проводимостью, обычно растворы KCl или KNO_3 (значение электрической проводимости для растворов разных концентрации при разных температурах приводятся в таблицах). Из

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{\ell}{R \cdot S} = \frac{C_{\text{ёмк.}}}{R} C_{\text{ёмк.}} = \chi \cdot R$$

Измеряют сопротивление раствора по схеме Кольрауша и вычисляют емкость сосуда.

Удельная электрическая проводимость зависит от природы электролита, растворителя, температуры и концентраций ионов в растворе.

Влияние природы электролита обуславливается разной скоростью движения ионов и степенью диссоциации.

Природа растворителя оказывает влияние на скорость движения ионов, поскольку скорость движения зависит от вязкости растворителя и его диэлектрической проницаемости ϵ (сольватирующей способностью).

Влияние температуры объясняется с изменением вязкости растворителя при изменении температуры. С повышением температуры вязкость растворителя уменьшается, а скорость движения ионов следовательно, электропроводность увеличивается.

Повышение температуры на 1° вызывает увеличение проводимости на 2-2,5%. Поэтому для точных измерений электрической проводимости необходимо использовать термостат.

Зависимость удельной электропроводности от концентрации представлена на рисунке.

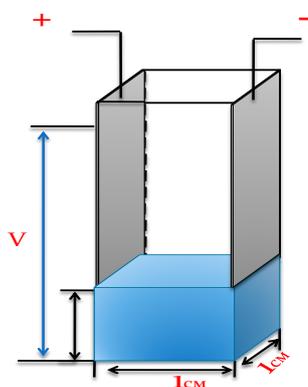


Рис.16.4. Связь между удельной и эквивалентной электропроводности

В разбавленных растворах сильных электролитов (H_2SO_4 , HCl , KOH , NaOH) электропроводность сначала увеличивается за счет увеличения количества ионов. В концентрированных растворах с ростом концентраций ионов увеличивается сила электростатического притяжения между ионами и скорость движения ионов уменьшается. При определенной концентрации влияние электростатических сил преобладает над влиянием увеличения концентраций ионов и электропроводность уменьшается.

В растворах слабых электролитов (CH_3COOH , NH_4OH) из-за малой диссоциации количество ионов меньше и силы электростатического притяжения (взаимодействия) незначительны.

Скорость движения ионов не зависит от концентрации. В разбавленных растворах, когда $\alpha=1$ наблюдается небольшой рост удельной электрической проводимости, в концентрированных растворах α уменьшается, и увеличение электрической проводимости замедляется. При малых значениях α удельная электрическая проводимость остается постоянной или несколько уменьшается.

Глава 17. Молярная (эквивалентная) электрическая проводимость. Закон Кольрауша

Величина удельной электрической проводимости (χ) зависит кроме выше перечисленных факторов и от разбавления. Это зависимость очень сложная и поэтому при изучении растворов обычно измеряют электрическую проводимость для 1 килограмм-эквивалента вещества, то есть эквивалентную электрическую проводимость.

Эквивалентной электрической проводимостью называют проводимость раствора, помещенного между одинаковыми электродами, расположенными на расстоянии 1 м и содержащий 1 килограмм-эквивалент (молярную массу эквивалента) вещества. Между удельной и эквивалентной электрической проводимостями имеется определённая связь.

$$\lambda_v = \chi \cdot V \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{кг-ЭКВ} \text{ (Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-ЭКВ/л)}$$

λ_v - эквивалентная электрическая проводимость;

χ - удельная электрическая проводимость;

V - число разведения объем раствора в котором растворена одна молярная масса эквивалента. Число разведение обратно пропорционально концентрации $V=1/C$; λ_v с повышением температуры увеличивается.

Эквивалентная электрическая проводимость, так же как удельная электропроводность зависит от природы электролита, природы растворителя, от температуры, концентрации и степени диссоциации.

Зависимость эквивалентной электропроводности λ_v от концентрации для сильных и слабых электролитов показана на рис.16.4

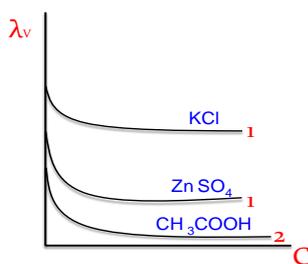


Рис.16.5. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации

С увеличением разбавления молярная (эквивалентная) электрическая проводимость растет и стремится к предельному значению λ_∞ (рис.16.6)

Это объясняется с увеличением степени диссоциации при бесконеч-ном разбавлении $\alpha=1$, и это означает что λ_v прямо пропорционально степени диссоциации электролита в растворе

$$\lambda_v = K \cdot \alpha$$

K - коэффициент пропорциональности и зависит от природы.

При $\alpha=1$

$\lambda_v = K$ соответственно можно написать $\lambda_v = \lambda_\infty \cdot \alpha$. Из этого

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$

По этой формуле, измерив λ_v , вычисляют степень диссоциации слабого электролита.

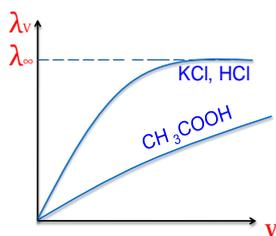


Рис.16.6. Зависимость эквивалентной электропроводности от разбавления

В растворах слабых электролитов рост эквивалентной электропроводности при разведении объясняется с увеличением числа ионов.

В растворах сильных электролитов при бесконечном разведении число ионов не изменяется, увеличивается подвижность ионов.

Предельная эквивалентная электрическая проводимость λ_∞ - это электропроводность бесконечно разбавленного раствора, в котором электролит полностью диссоциирует и отсутствуют силы электростатического взаимодействия между ионами. Эквивалентная электрическая проводимость бесконечно разбавленного раствора выражается уравнением: $\lambda_\infty = l_a + l_k$

l_a и l_k - подвижность анионов и катионов.

Кольрауш (1840-1910) изучая электрическую проводимость различных растворов, установил закон независимого движения

ионов: В бесконечно разбавленном растворе ионы движутся независимо один от другого. Подвижность ионов величина для данного иона постоянная величина и зависит от природы иона, природы растворителя, температуры, но не зависит от природы другого ионов в данном электролите.

Значения подвижностей ионов представляются в таблицах. Пользуясь этими данными можно вычислить эквивалентную проводимость электролита при бесконечном разбавлении.

Ион	1×10^4 , $\text{Ом}^{-1} \text{ м}^2/\text{МОЛЬ}$	Ион	1×10^4 , $\text{Ом}^{-1} \text{ м}^2/\text{МОЛЬ}$
H^+	349,8	Ag^+	61,9
Li^+	36,6	Cl^-	76,3
Na^+	50,1	CH_3COO^-	40,9
K^+	73,5	OH^-	198,3

Например: $l_{\text{K}^+} = 73,5 \cdot 10^{-4}$ $l_{\text{Cl}^-} = 76,3 \cdot 10^{-4}$ при 25°C в водном растворе

$$\lambda_{\infty} = l_{\text{K}^+} + l_{\text{Cl}^-} = (73,5 + 76,3) \cdot 10^{-4} = 148,8 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{м}^2/\text{МОЛЬ}$$

Электрической проводимостью растворов электролитов пользуются при физико-химическом анализе, при установлении диагноза больных, при определении концентрации, чистоты веществ.

Метод, основанный на измерении электропроводности в качестве индикатора, называется кондуктометрией. Преимущества этого метода заключается в быстроте проведения анализа и в возможности автоматизации контроля производства. Недостаток – возможность ошибок за счет примесей постороннего электролита.

Глава 18. Значение электрической проводимости

18.1. Определение степени и константу диссоциации слабого электролита

Выше сказано, что измерив λ_v можно вычислить α . Измерив (λ_v) электрической проводимости растворов сводится к изменению сопротивления раствора с помощью кондуктометрии. Измерение проводится по схеме Кольрауша. Для этого раствор помещают в специальный сосуд. В сосуд опускают два электрода из платинированной платины. Расстояние между электродами ℓ , а площадь S . Для данного сосуда величина ℓ/S постоянна и называется емкостью сосуда. $\ell/S = C_{\text{емк}}$

Из $\chi = C_{\text{емк}}/R$ видно, что если измерить R сопротивление раствора можно вычислить χ , затем λ_v и определить α и K . Это вычисляют по формуле

$$\chi = \frac{C_{\text{емк.}}}{R} ; \lambda_v = \chi \cdot 1000 \cdot V ; \lambda_{\infty} = \ell_a + \ell_k ; \alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$$

Учитывая, что $C=1/V$ можно найти K_d . По закону разведения Оствальда:

$$K_d = C \cdot \alpha^2 / (1 - \alpha) = C \cdot (\lambda_v / \lambda_{\infty})^2 / (1 - (\lambda_v / \lambda_{\infty})) = C \cdot \lambda_v^2 / \lambda_{\infty}^2 (\lambda_{\infty} - \lambda_v / \lambda_{\infty}) = C \cdot \lambda_v^2 / \lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda_v)$$

$$K_d = C \cdot \lambda_v^2 / \lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda_v) \quad \text{или} \quad K_d = \lambda_v^2 / \lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda_v) \cdot V;$$

18.2. Определение ионного произведения воды

Вода частично диссоциируется и в ней содержится некоторое количество ионов H^+ и OH^- $H_2O = H^+ + OH^-$

Поэтому, даже совершенно чистая вода обладает электрической проводимостью. Кольрауш после 49-кратной перегонки при 25°C получил воду с удельной электрической проводимостью $\kappa = 5,69 \cdot 10^{-8}$ См·м²/м. В такой воде эквивалентные электрические проводимости ионов Н⁺ и ОН⁻ можно взять за электропроводность при бесконечном разведении. При 25°C они равны $\lambda^{\infty}_{\text{H}^+} = 349,8$ и $\lambda^{\infty}_{\text{OH}^-} = 199,2$ по закону независимого подвижности ионов:

$$\lambda^{\infty}_{\text{H}_2\text{O}} = \lambda^{\infty}_{\text{H}^+} + \lambda^{\infty}_{\text{OH}^-} = 349,8 + 199,2 = 549 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$$

$$\lambda_v = \lambda_{\infty} = \kappa / C \quad C = \kappa / \lambda_{\infty}$$

$$\text{В 1мл воды } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 5,69 \cdot 10^{-8} / 549 = 1,04 \cdot 10^{-10}.$$

$$\text{Для 1л } 1,04 \cdot 10^{-10} \cdot 10^3 = 1,04 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{Ионное произведение } K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = (1,04 \cdot 10^{-7})^2 = 1,08 \cdot 10^{-14}.$$

Таким образом, определив удельную электрическую проводимость очищенной воды при данной температуре можно определить ионное произведение воды.

18.3. Определение растворимости труднорастворимой соли

Трудно растворимые соли, хотя частично, но растворяются. Растворимость этих солей можно определить кондуктометрическим методом. Для этого сначала определяют электрическую проводимость воды, затем определяют электрическую проводимость насыщенного раствора соли.

$$\kappa^{\text{H}_2\text{O} + \text{AgBr}}_{18^\circ\text{C}} = 1,576 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$$

$$\lambda_{\infty}^{\text{Ag}^+} = 54,3 \quad \lambda_{\infty}^{\text{Cl}^-} = 67$$

$$\kappa^{\text{AgBr}}_{18^\circ\text{C}} = \kappa^{\text{H}_2\text{O} + \text{AgBr}}_{18^\circ\text{C}} - \kappa^{\text{H}_2\text{O}}_{18^\circ\text{C}} = 1,576 \cdot 10^{-6} - 1,519 \cdot 10^{-6} =$$

$$0,057 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$$

$$\lambda_{\infty}^{\text{AgBr}} = \lambda_{\infty}^{\text{Ag}^+} + \lambda_{\infty}^{\text{Br}^-} = 54,3 + 67 = 121,3 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$$

$$\text{Из } \lambda_{\infty} = (\alpha \cdot 1000) / C \rightarrow C = (\alpha \cdot 1000) / \lambda_{\infty}$$

$$C_{\text{Ag}^+} = C_{\text{Br}^-} = 0,057 \cdot 10^{-6} \cdot 1000 / 121,3 = 0,469 \cdot 10^{-6} \text{ г-экв/л}$$

$$\text{ПР} = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Br}^-} = 0,469 \cdot 10^{-6} \cdot 0,469 \cdot 10^{-6} = 2,2 \cdot 10^{-13} \text{ г/л}$$

Глава 19. Кондуктометрическое титрование

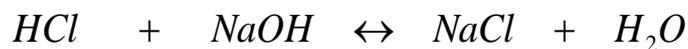
Анализируя таблицу подвижности ионов можно придти к такому выводу:

1. Электрическая проводимость растворов сильных кислот и оснований больше, чем электрическая проводимость их солей той же концентраций.
2. Электрическая проводимость растворов слабых кислот и оснований меньше, чем электрическая проводимость их солей той же концентраций.

Поэтому при титровании кислот с основанием в эквивалентной точке электрическая проводимость резко изменяется. Это дает возможность применения электрической проводимости в качестве индикатора. Метод титрования с использованием электрической проводимости в качестве индикатора называется кондуктометрическим титрованием. Этот метод используется при титровании окрашенных и мутных растворов. Метод выполняется следующим способом. В сосуд для титрования с раствором опускают электроды. Над этим сосудом устанавливают бюретку и заполняют титрантом. Титрование ведут в термостате. Добавляют титрант порциями и каждый раз измеряют электрическую проводимость. На основании полученных данных строят кривые титрования. На оси абсцисс ставят

объем титранта, а на оси ординат электрическую проводимость. Из графика находят объем титранта и вычисляют концентрацию кислоты:

1. Сильную кислоту с сильным основанием:

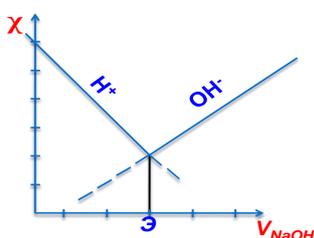


$$V = 10 \text{ мл} \quad C = 0,1 \text{ н}$$

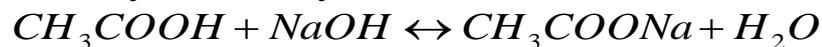
$$C = ? \quad V = ?$$

$$C_K = \frac{C_{\text{ит}} \cdot V_{\text{ит}}}{V_K}$$

V находят из графика и вычисляют по формуле

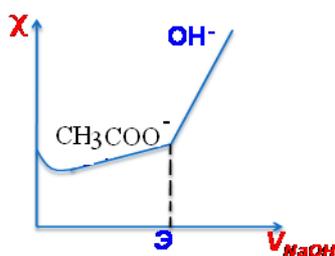


2. Слабую кислоту с сильным основанием

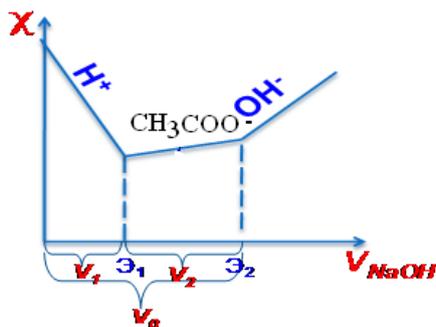
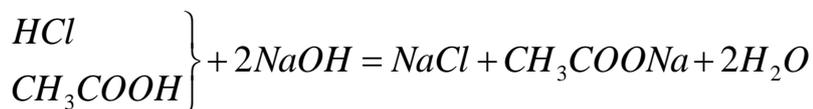


$$C = ? \quad C = 0,1 \text{ н}$$

$$V = 10 \text{ мл} \quad V = ?$$



3. Смеси слабой и сильной кислоты сильным основанием



Кондуктометрическое титрование широко применяется в контроле производства лекарственных веществ. Кондуктометрическое титрование в воде и вневодных раствора успешно используют при анализе комбинированных препаратов, представляющих собой многокомпонентные системы.

Данный метод применяют также для количественного определения очень слабых кислот и веществ кислотного характера – фенобарбитала, сульфодимезина, сульфодиметоксина, тимола; слабых и очень слабых оснований – кофеина, амидопирина; солей слабых кислот – салицилата и бензоата натрия, барбитала натрия; солей слабых оснований – дибазола, папаверина гидрохлорида и других лекарственных веществ.

Лабораторная работа 9

Определение степени и константы ионизации слабого электролита (уксусной кислоты)

Цель работы: Определить степень и константу уксусной кислоты

Приборы и реактивы: реохорд, генератор переменного тока, низкоомный телефон (наушник), магазин сопротивлений, стеклянный сосудик с платинированными электродами, термостат, медные проволоки, бюретка, 0,02 н раствор KCl, растворы HCl, NaOH, CH₃COOH, насыщенный раствор BaSO₄, дистиллированная вода.

Контроль: устный контроль, ответы-вопросы, наблюдение, «SWOT», Бумеранг.

«SWOT» игра – метод анализа.

Удельная электропроводность	Эквивалентная электропроводность

Студентам раздаются раздаточные материалы (бланки) со знаком: «SWOT» игра – метод анализа и им объясняется условия задач. Для выполнения задания дается 5-7 минут.

Метод Бумеранга

Данная педагогическая технология направлена на изучение учебных материалов в целостности и творческом понимании. С помощью этой технологии можно изучить проблемные, ситуационные и спорные темы. В течение одного занятия каждый участник может выполнять разные поручения, студенты по очереди могут выполнять роль ученика и учителя, поэтому технология называется бумерангом.

На данном занятии студенты разделяются на маленькие группы и им распределяются задания в письменном виде. Группы коллективно выполняют задания, обсуждают правильные ответы. Затем группы обмениваются заданиями, с целью ознакомления. Студенты каждой группы выражают свои мнения по заданным вопросам.

Вариант №1

1. Что такое электропроводность и в каких единицах она измеряется?
2. От каких факторов зависит электропроводность растворов электролитов?

3. Как измеряется сопротивление проводников второго рода? Почему для измерения сопротивления этих проводников используют переменный ток?

Вариант №2

1. Каков механизм проводимости в проводниках второго рода?
2. Как можно практически отличить проводник первого рода от проводника второго рода?
3. Чем по существу различаются методы измерения сопротивления проводников первого и второго рода?

Вариант №3

1. Что такое удельная электропроводность и как она определяется?
2. Как изменяется удельная электропроводность с разведением раствора а) для слабого электролита, б) для сильного электролита? Как объяснить это изменение?
3. Что такое эквивалентная электропроводность и как она определяется?

Вариант №4

1. Какую величину называют разведением раствора?
2. Как зависит эквивалентная электропроводность от разведения раствора: а) для слабого электролита, б) для сильного электролита? Как объяснить эту зависимость?
3. Что такое абсолютная скорость движения ионов? От каких факторов зависит ее величина?

Вариант №5

1. Что такое подвижность ионов?

2. Что такое эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении и как она определяется?

3. Что такое емкость сопротивления сосудика. Как находят ее величину и для каких целей она используется?

Задание 1. Определение емкости сосуда

Сущность метода определение емкости сопротивления сосудика сформулируйте самостоятельно после ознакомления с ходом работы.

1. Измеряют сопротивление 0,02 н раствора КСl с помощью мостика Кольрауша.

2. Из таблицы **2** находят значение удельной электропроводности 0,02 н раствора КСl, соответствующее данной температуре.

3. Рассчитывают емкость сопротивления сосудика по уравнению

$$C_{\text{ёмкость сосудика}} = \chi_{\text{КСl}} \cdot R_{x(\text{КСl})}$$

Выполнение работы:

1) Сосудик для измерения сопротивления растворов и электроды тщательно промывают дистиллированной водой

2) Затем 2-3 раза ополаскивают 0,02н раствором КСl. В промытый сосудик наливают пипеткой 10,0 мл 0,02н раствора КСl и ставят его в термостат.

3) Соединяют зачищенные концы проводов, идущих от правой клеммы реохорда и от магазина сопротивлений с электродами. Проверяют правильность соединения отдельных частей установки.

4) После того как жидкость в сосудике примет температуру термостата (через 10-15 минут) производят измерение. Для этого к концам реохорда АС подводят переменный ток.

- 5) Убедившись в наличии в телефоне достаточно высокого и ровного звука, производят измерение, находят точку где звук исчезает.
- 6) Повторив измерение еще два раза, берут среднее значение трех измерений.
- 7) Окончив измерение, выключают ток, выливают из сосудика раствор КС1 и ополаскивают его дистиллированной водой.

Задание 2. Определить степень и константу ионизацию уксусной кислоты, концентрацию водородных ионов кондуктометрическим методом

Сущность метода определения степени и константы ионизации, концентрации ионов водорода сформулируют самостоятельно после ознакомления с теорией вопроса и описанием хода работы.

Выполнение работы:

- 1) Берут раствор уксусной кислоты с известной концентрацией.
- 2) Приблизительно 50 мл этого раствора помещают в сосуд для измерения сопротивления.
- 3) После того как жидкость в сосудике примет температуру термостата (через 10-15 минут) производят измерение. Для этого к концам реохорда АС подводят переменный ток.
- 4) Находят на реохорде точку, где исчезает или минимальный звук.
- 5) Рассчитывают удельную, эквивалентную электропроводность в данном разведении и при бесконечном разведении раствора уксусной кислоты.
- 6) Используя вышеприведенные уравнения, рассчитывают степень и константу ионизации уксусной кислоты.

7) Рассчитывают концентрацию ионов водорода в исследуемых растворах, зная концентрацию раствора и степень ионизации уксусной кислоты

Результаты измерений

Из результатов измерений при помощи уравнения вычисляют следующие величины:

1. Сопротивление КСI $R_{KCl} = R_3 \frac{1000 - a}{a}$

2. Определяют емкость сосуда: $C_{\text{ёмкость}} = \chi_{KCl} \cdot R_{KCl}$

3. Определяют сопротивление исследуемого раствора:

$$R_x = R_3 \frac{1000 - \epsilon}{\epsilon}$$

Вычисляют удельную электропроводность: $\chi = \frac{C_{\text{ёмкость сосуда}}}{R_x}$

4. Рассчитывают эквивалентную электропроводность:

$$V = \frac{1}{C} \lambda_v = \chi \cdot 1000 \cdot V = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$$

5. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении: $\lambda_{\infty} = \ell_a + \ell_k$

6. Степень ионизации уксусной кислоты находят по уравнению:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$$

7. Константу ионизации уксусной кислоты находят по уравнениям:

$$K = \frac{a^2 \cdot c}{1 - a}$$

8. Концентрацию водородных ионов в растворах уксусной кислоты определяют по уравнению:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C \cdot n,$$

C - молярная концентрация раствора кислоты;

n – число водородных ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы кислоты.

9. Водородный показатель: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$

Лабораторная работа 10

Определение неизвестной концентрации кислоты с сильным основанием кондуктометрическим титрованием

Цель работы: Определить неизвестную концентрацию кислоты.

Приборы и реактивы: рН метр, колба для титрования, мерный цилиндр на 50 мл, бюретка на 25 мл, 0,01н NaOH, раствор HCl.

Контроль: устный опрос, ответы-вопросы.

Выполнение работы: В титровальную колбу наливают 10 мл раствора HCl с помощью мерного цилиндра. Бюретку устанавливают в штатив и заполняют раствором NaOH. Колбу с раствором кислоты помещают на тарелку рН метра. Бюретку со штативом устанавливают над колбой с раствором кислоты. Включают рН метр в сеть и измеряют электропроводность самой кислоты. Затем по порциям по 1,5 мл из бюретки добавляют раствор NaOH. Каждый раз измеряют электропроводность смеси. Измерение проводят до резкого изменения электропроводности. Полученные данные записывают в таблицу. Из полученных данных строят график зависимости удельной электропроводности от объёма добавляемого титранта. Из графика находят эквивалентный объём титранта, израсходованный

для титрования всего объема кислоты. Вычисляют концентрацию кислоты.

$$C_k = \frac{C_{щ} \cdot V_{щ}}{V_k}$$

Вопросы для определения уровня исходных знаний

1. Какие растворы можно использовать для измерения емкости сопротивления сосудика?
2. Как определяется кондуктометрическим методом степень диссоциации слабого электролита?
3. Как определяется кондуктометрическим методом константа диссоциации слабого электролита?
4. Как изменяется степень диссоциации слабого электролита с разведением раствора? Нарисуйте кривую: $\alpha=f(V)$
5. Как изменяется с разведением раствора константа диссоциации слабого электролита?
6. Какую электропроводность и почему откладывают на оси ординат при построении кривой кондуктометрического титрования?
7. Почему не изменяется сопротивление магазина сопротивлений при кондуктометрическом титровании?
8. Объяснить ход кривой кондуктометрического титрования сильной кислоты сильной щелочью.
9. Нарисуйте и объясните ход кривой кондуктометрического титрования смеси сильной и слабой кислот с сильной щелочью.
10. Как измеряют кондуктометрическим методом растворимость плохо растворимого электролита?
11. Изменяется ли электропроводность раствора электролита с

изменением частоты применяемого переменного тока?

12. В чем состоит преимущество кондуктометрического титрования перед обычным титрованием с применением индикаторов?

13. Как объясняются большие подвижности водородных и гидроксильных ионов сравнительно с подвижностям других ионов?

14. Почему подвижность ионов щелочных металлов возрастает с увеличением атомной массы этих металлов?

15. Сформулируйте закон Кольрауша о независимой подвижности ионов. Дайте математическое выражение этого закона и укажите его практическое значение.

Задачи для контроля уровня усвоения учебного материала

1. Рассчитайте эквивалентную электропроводность соляной кислоты при 25⁰С. Необходимые данные возьмите в справочнике.

2. В эксперименте получены следующие значения удельной электропроводности при различных концентрациях слабого электролита:

№	C, г-экв/л ⁻¹	κ , Ом ⁻¹ , см ⁻¹
	0,01	0,046
	0,001	0,0126
	0,0001	0,0349
	0,00001	0,0035

Рассчитайте константу диссоциации данного электролита и объясните зависимость $\kappa = f(c)$.

3. Степень ионизации уксусной кислоты в 1 н растворе при 18⁰ равна 0,006. Вычислить концентрацию недиссоциированных молекул и ацетатных ионов в растворе.

4. Сосудик для измерения электропроводности заполняют 0,001 н раствором KCl при 18⁰C. Сопротивление раствора, измеренное на установке Кольрауша, равно 406 см. Вычислить емкость сопротивления сосудика. Удельную электропроводность данного раствора KCl найдите по справочнику.
5. Вычислите разведение для 0,02 М раствора серной кислоты.
6. Нормальное разведение щавелевой кислоты равно 30. Вычислите нормальную концентрацию этого раствора.
7. Эквивалентная электропроводность 1/32 н раствора уксусной кислоты при 25⁰ равна 9,2 Ом⁻¹ см² г/эkv⁻¹. Вычислите константу ионизации уксусной кислоты.
8. Удельная электропроводность 0,405 н раствора соляной кислоты при 18⁰C равна 0,1332 Ом⁻¹см⁻¹. Вычислите эквивалентную электропроводность этой кислоты.
9. Вычислите концентрацию раствора хлорида калия, если электропроводность этого раствора равна 2,77·10⁻³ Ом⁻¹см⁻¹, а эквивалентная электропроводность 136,3 Ом⁻¹см² г/эkv⁻¹.
10. Удельная электропроводность 0,01 н раствора уксусной кислоты при 25⁰C равна 1,56·10⁻⁴ Ом⁻¹ см⁻¹. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении равна 390,7 Ом⁻¹см² г/эkv⁻¹. Вычислить рН этого раствора.
11. Вычислить рН 0,1 н раствора гидроксила аммония, если известно, что $\lambda_{0,1}$ и λ_{∞} равны соответственно 4,0 и 272,2 Ом⁻¹см² г/эkv⁻¹.

12. Вычислить эквивалентную электропроводность 0,05 н уксусной кислоты при 25⁰С, если известно, что $\lambda_{\infty}=391 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2 \text{ г/экв}^{-1}$ и константа ионизации этой кислоты равна $1,80 \cdot 10^{-5}$.

РАЗДЕЛ VII. Электродные процессы. Уравнение Нернста. Гальванические элементы. Классификация электродов. Электроды сранения.

Учение об электродвижущих силах гальванических элементов является одним из основных разделов электрохимии. Начало изучению электродвижущих сил было положено еще М.В.Ломоносовым (1750). В своих работах впервые отметил связь между химическими и электрическими явлениями. Позднее исследования итальянского физиолога Гальвани (1780) и обширные работы итальянского физика Вольта (1780) привели к открытию гальванического элемента.

В 1800 году Вольта изобрел первый химический источник тока. Этот источник состоял из пластинок различных металлов, разделенных прослойками ткани, смоченный электролитами (Вольтовый столб.) Исследования Вольта привели к открытию контактной разнице потенциалов, возникающей при соприкосновении металловразличной природы. В своих исследованиях в качестве чувствительного прибора для обнаружения малой разности потенциалов он использовал свежие анатомированные мышцы лягушки. Открытие химических источников тока и контактной разницы потенциалов оказало большое влияние на развитие электрохимических явлений.

Глава 20. Электродный потенциал. Уравнение Нернста

Если в чистую воду погрузить пластинку из какого-либо металла, то согласно гидратной теории Д.И.Менделеева ионы металла будут взаимодействовать с полярными молекулами воды. То есть катионы, которые расположены на поверхности, будут гидратироваться молекулами воды и переходить в воду, заряжая ее положительно. То есть, металл будет растворяться.

Электроны, оставшиеся в избытке в металле, заряжают его поверхностный слой отрицательно. В результате этого между ионами металла перешедшими в раствор и поверхностью металла возникают силы электростатического взаимодействия образуется двойной электрический слой. Этот слой препятствует дальнейшему растворению металла. В системе установится подвижное равновесие, характеризующее равными скоростями растворения и обратного осаждения ионов из раствора на поверхность металла.

Первоначально считали, что двойной электрический слой имеет плоское строение подобно конденсатору. Толщина этого слоя равна диаметру молекулы. Эта теория была предложена Гельмгольцем в 1879 г. Согласно этой теории, между зарядами противоположного знака проявляются только электростатические силы взаимодействия. Не учитывались изменения свойств ДЭС с изменением концентрации и температуры. Согласно современной теории (А.Н.Фрумкин) слой ионов, располагающийся в жидкости, находится под действием двух противоположно направленных сил – электростатического

притяжения и теплового движения. И имеет диффузное строение, то есть он проникает в жидкость на некоторую глубину.

Часть ионов удерживается вблизи поверхности раздела металл – электролит. Остальные ионы распределяются диффузно, с постепенно убывающей плотностью заряда.

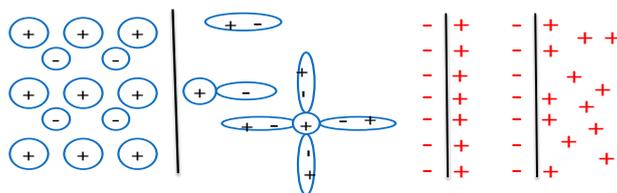


Рис.20.1. Строение двойного электрического слоя

Итак, в системе металл – вода на границе раздела фаз образуется двойной электрический слой. Возникающая разность потенциалов на этой границе называется электродным потенциалом.

Если жидкая среда – чистая вода, для всех металлов картина будет одинаковой: металл заряжается отрицательно, прилегающий слой жидкости положительно. Но значения потенциала в зависимости от природы металла будут разные.

В 1890 г. В. Нернст предложил для электродного потенциала осмотическую теорию. Теория основана на трех положениях:

1. Электродный потенциал определяется скачком потенциала на границе металл-раствор.
2. Электродный потенциал возникает только в результате обмена ионами между металлом и раствором.
3. Движущими силами обмена ионами являются осмотическое давление (π) раствора вещества и электрохимическая упругость растворения металлов (P).

Согласно этой теории, при погружении металла в раствор, содержащий его ионы, сразу начинается обмен ионами.

В зависимости от природы и концентрации раствора возможны три случая:

1. $\pi < \rho$ Происходит преимущественный переход ионов из металла в раствор $Me = Me^{n+} + ne$

Пример: $Zn = Zn^{2+} + 2e$ $\varphi < 0$

На границе возникает ДЭС и разность потенциалов. Эта разность потенциалов ускоряет медленный процесс (переход ионов из раствора в металл) и быстро тормозит (переход ионов из металла в раствор). Через очень малый промежуток времени скорости перехода ионов уравниваются, в дальнейшем потенциал не изменяется.

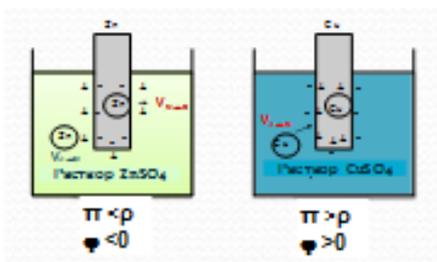


Рис.20.2. Электроды первого рода

В этом случае металл заряжается отрицательно, а прилегающий слой положительно и значение электродного потенциала будет отрицательным.

1. $\pi > \rho$. Происходит преимущественный переход ионов из раствора в металл.

$Me^{n+} + ne = Me^0$ или $Me^{n+} + pe = Me$

Пример: $Cu^{2+} + 2e = Cu^0$ $\varphi > 0$

В этом случае металл заряжается положительно, и значение электродного потенциала будет положительным.

3. $\pi = P$ Скачок потенциала равно нулю. Не происходит обмен ионами. Двойной слой не образуется. $\varphi = 0$

Выше приведенные системы металл – раствор являются электродами. Электродом называют, систему, состоящую из электропроводящей фазой (металл) контактирующую с ионным проводником (электролитом). На электродах протекают окислительно-восстановительные реакции. В ходе этих реакции происходит, как уже сказано выше, переход электрических зарядов из одной фазы в другую, и на границе раздела фаз создается двойной электрический слой, которому соответствует определенный скачок потенциала. Нернст на основе законов термодинамики предложил формулу вычисления величину потенциала: $\varphi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\pi}{P}$

где,

n - число электронов отдаваемых металлом; π – осмотическое давление раствора; P - электрохимическая упругость растворения металла; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура, К; F – число Фарадея, 96500 кулон

Так как осмотическое давление прямо пропорционально концентрации раствора: $\pi = KC$

K - коэффициент пропорциональности; Исходя из этого можно писать:

$$\varphi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{KC}{P} \quad \varphi = \frac{RT}{nF} \ln K + \frac{RT}{nF} \ln C - \frac{RT}{nF} \ln P$$

Величины R, T, F, P, K – постоянные для данной температуры, данного металла и раствора, тогда $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C$ (2)

Это формула Нернста для обратимого электродного потенциала. Это уравнение Нернста справедливо для разбавленных растворов, когда значение коэффициента активности близко к 1. Если коэффициент активности не равен единице. То уравнение записывается так:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a^{n+} \quad (3) \text{ где:}$$

R-газовая постоянная, равная 8.31 Ж/град.моль ;

T –абсолютная температура;

n- количество электронов, которое теряет металла, или ион металла присоединяет, превращаясь в атом (на положительном электроде); F – число Фарадея, равное 96500 К, a^{n+} -активность ионов металла в растворе, моль/л .

φ^0 - стандартный (нормальный) электродный потенциал

Стандартным (нормальным) потенциалом называется такой потенциал, который возникает на металлической пластинке, находящейся в контакте с одноименными ионами в растворе с концентрацией 1 моль/ л.

Как видно из формулы, значение электродного потенциала зависит от температуры, концентрации раствора и природы металла.

В настоящее время метод измерения абсолютного значения электродного потенциала не существует. Электродный потенциал измеряется относительно нормального потенциала водородного электрода, которого условно принимают за нуль, при условии, что давление водорода на пластинке равно 101,325кПа и $C_{H^+} = 1 \text{ моль/л}$.

Если нормальный потенциал металла больше водородного, его принято считать положительным, если меньше отрицательным.

Глава 21. Гальванические элементы. Классификация гальванических элементов

Электрод является полуэлементом. Если соединить два электрода получится гальванический элемент. Рассмотрим систему, в которой системе в которой не один, а два электрода, например цинковый и медный; каждый из них опущен в раствор своей соли, а растворы соединены электролитическим мостиком. Мостик обеспечивает электрический контакт растворов.

Устройство, в котором энергия химической реакции непосредственно превращается в электрическую энергию, называется гальваническим элементом. В электрохимической цепи различают внешнюю и внутреннюю цепь. Внешняя цепь – это выводы электродов и прибор для измерения ЭДС. Внутренняя цепь представляет собой гальванический элемент.

В качестве обратимого гальванического элемента рассмотрим элемент Якоби-Даниэля (рис. 21.1). Он состоит из медного и цинкового электродов, погруженных соответственно в растворы CuSO_4 и ZnSO_4 . Между растворами отдельных электродов устанавливают контакт с помощью электролитического мостика, заполненного насыщенным раствором KCl . Схематически этот элемент изображается:



Поверхность раздела фаз обозначена вертикальной линией. Двойная линия обозначает границу раздела растворов. Здесь может возникать скачок потенциала, обусловленный различной скоростью диффузии ионов (диффузионный потенциал). Металл с большей величиной стандартного потенциала принято писать справа (раньше слева), а с меньшей величиной – слева.

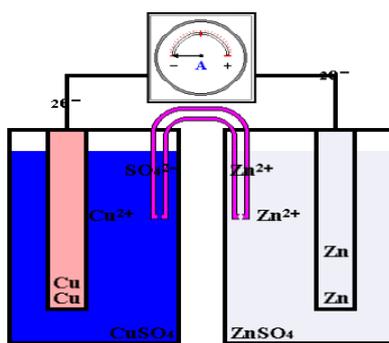


Рис.21.1. Элемент Якоби-Даниэля.

На границе раздела фаз металл – жидкость образуется двойной электрический слой. При этом на цинковом электроде происходит реакция окисления цинка: $Zn^0 = Zn^{2+} + 2e$ На медном электроде реакция восстановления меди: $Cu^{2+} + 2e = Cu^0$.

При разомкнутой цепи процесс растворения меди быстро достигает равновесного состояния и приостанавливается.

Если цинковый электрод соединить проводником с медным электродом, избыточные электроны с цинкового электрода потекут на медный и во внешней цепи возникнет электрический ток. Электроны, перешедшие на медь, нейтрализуют осаждающихся на ней из раствора ионы, превращая их в электронейтральные атомы меди. По мере удаления во внешней цепи с цинковой пластинки избытка электронов все новые количества катионов будут переходить

в раствор. Гальванический элемент будет работать до тех пор, пока весь цинк не растворится.

Во внутренней цепи остающийся свободные ионы SO_4^{2-} переходят во второй сосуд в раствор ZnSO_4 и соединяясь с катионами Zn^{2+} металлического цинка, дают ZnSO_4 . С другой стороны катионы Zn^{2+} диффундируют в первый сосуд, замещают там перешедшие на медную пластинку катионы Cu^{2+} и дают ZnSO_4 . В результате раствор CuSO_4 в сосуде 1 постепенно превращается в ZnSO_4 .

При работе гальванического элемента происходит следующая окислительно-восстановительная реакция. $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+}$

Гальваническую цепь можно составить из любых пар самых разнообразных металлов. Например:

- $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CdSO}_4 | \text{Cd}$ + цинко-кадмиевая цепь

- $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 || \text{AgNO}_3 | \text{Ag}$ + медно-серебряная цепь

При замыкании гальванического элемента возникает электродвижущая сила ЭДС. ЭДС всех гальванических элементов равна максимальной разниц потенциала полуэлемента, в котором происходит восстановление (положительный электрод) и потенциала полуэлемента, в котором происходит окисление (отрицательный электрод).

$$E = \varphi_1 - \varphi_2$$

E – ЭДС ;

φ_1 -потенциал положительного электрода;

φ_2 -потенциал отрицательного электрода

Измерение электродвижущую силу гальванического элемента.

ЭДС гальванического элемента измеряют компенсационным методом. Он основан на включении во внешнюю цепь источника тока, который может уравновесить (скомпенсировать) ЭДС исследуемого элемента. Схема измерения ЭДС представлена на рисунке 21.2.

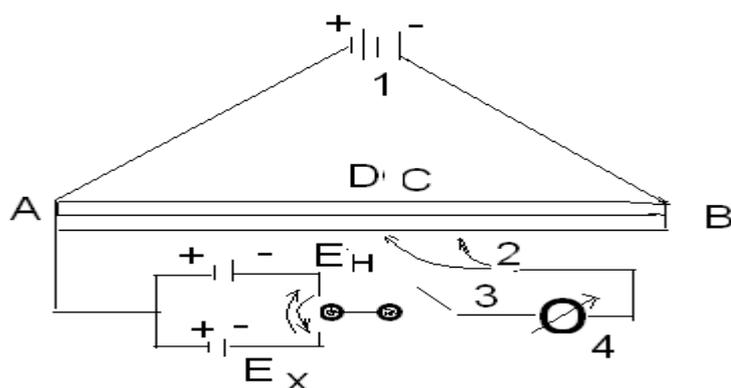


Рис.21.2. Измерение электродвижущую силу

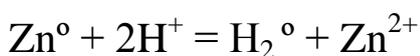
От аккумулятора 1 на реохорд АВ подают напряжение (2-4В). Подвижный контакт 2 позволяет брать от аккумулятора различные значения напряжения. В цепь включают нормальный элемент Вестона с известным значением ЭДС ($E_H = 1,0183\text{В}$ при 298К). Элемент Вестона подключают противоположно относительно аккумулятора, чтобы ток от элемента Вестона шел навстречу току аккумулятора, т.е. одноименными полюсами. Передвигая контакт 2 реохорд АВ, находят такое положение, при котором падение напряжения на участке АС равно ЭДС элемента Вестона. При этом стрелка гальванометре показывает нуль. Затем с помощью переключателя 3 вместо элемента Вестона включают исследуемый элемент, ЭДС которого неизвестен. Передвигая контакт 2 находят положение, при котором падение напряжения на участке АС₁ равно E_x . При этом стрелка гальванометра

также не должна отклоняться от нуля. Затем вычисляют ЭДС по равновесию:

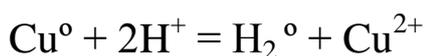
$$\frac{E_n}{E_x} = \frac{AC}{AC_1} \quad \text{из этого} \quad E_x = E_n \frac{AC_1}{AC}$$

Элемент называется необратимым, если в системе, хотя бы один из процессов является необратимым. Примером необратимого элемента является элемент Вольта: $(-)\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4||\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Cu}(+)$

На этом элементе, когда он дает электрический ток, идет реакция:



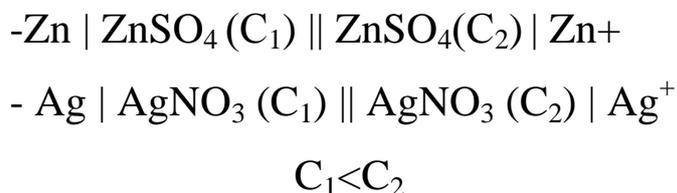
Если к нему соединит другой источник тока противоположно, идет реакция:



Концентрационные гальванические элементы

В практике применяют иногда гальванические элементы, в которых электрическая энергия образуется не за счет химической реакции, а за счет разницы концентраций растворов, в которые опущены электроды из одного и того же металла. Такие гальванические элементы называются концентрационными.

Например:



В полуэлементе с менее концентрацией раствором (C_1) происходит растворение металла: $\text{Zn}^0 = \text{Zn}^{2+} + 2e$

Электроны по внешней цепи перемещаются ко второму электроду, и происходит восстановление цинка: $Zn^{2+} + 2e = Zn^0$

В процессе работы элемента концентрация C_1 увеличивается, а концентрация C_2 уменьшается. Элемент дает ток до тех пор, пока сравниваются концентрации $C_1=C_2$. Э.Д.С. концентрационного гальванического вычисляют по: $E = (RT/nF) \ln (C_2/C_1)$

Диффузионный потенциал

В гальванических элементах на границах соприкосновения растворов, могут возникать диффузионные потенциалы. Причина возникновения потенциала в этих случаях заключается в неодинаковой подвижности ионов в растворе.

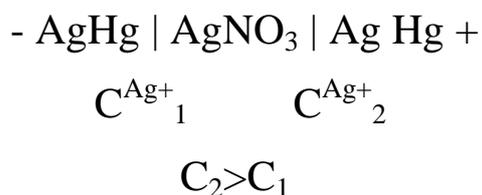
Допустим, в цепи граничат два раствора, одного и того же электролита КА разных концентраций. В этом случае происходит диффузия ионов из более концентрированного раствора в менее концентрированный раствор.

Если подвижность катионов, то есть скорость диффузии больше за некоторое время число катионов, переходящих во второй раствор будет больше чем число анионов. В результате второй раствор заряжается положительно, первый отрицательно. Разность потенциала, возникающая между растворами, соответствует диффузионному потенциалу. Величина диффузионного потенциала зависит от температуры, концентрации и подвижностей катионов и анионов. Его можно определить экспериментально, а так же вычислить по формуле: $E_d = (l_k - l_a) / (l_k + l_a) \ln a_1/a_2$

l_k и l_a - подвижность катионов анионов;

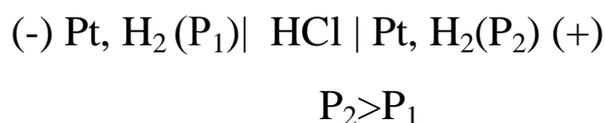
a_1 и a_2 - активность электролитов,

ЭДС гальванического элемента включает и диффузионный потенциал. Поэтому его надо свести к минимальной величине. Для этого растворы соединяют электролитическим (солевым) мостиком. Мостик представляет из себя U - образную трубку, заполненную насыщенным раствором (обычно KCl) с близкими подвижностями ионов. В место одной жидкостной границы возникают две. Так как концентрация ионов в мостике выше, чем в растворах, то через жидкостные границы диффундируют практически только ионы K^+ и Cl^- . На обеих границах возникают малые и противоположные по знаку диффузионные потенциалы, которые взаимно компенсируются. Цепи, в которых имеются жидкостные границы, называют цепями с переносом ионов. Цепи, не имеющие жидкостных границ, называют цепями без переноса ионов. Примерами таким элементам можно привести амальгамные элементы.



Этот элемент работает до тех пор, пока концентрация металла сравнится.

К цепям без переноса можно отнести газовые элементы:



Элемент дает ток до сравнения давления водорода.

Глава 22. Классификация обратимых электродов

По свойствам веществ в потенциалоопределяющих процессах, а также по устройству все обратимые электроды делят на следующие группы:

1. Электроды первого рода
2. Электроды второго рода
3. Окислительно-восстановительные (редокс) электроды.
4. Ионселективные

Примеры к электродам первого рода:



Электродный потенциал этих электродов зависит от концентрации ионов металла и определяется уравнением:

$$\varphi_{Me} = \varphi_{Me}^0 + \frac{0,0591}{n} \lg [Me^{n+}]$$

Примеры: $\varphi_{Ag} = \varphi_{Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Ag^+]$ $\varphi_{Cu} = \varphi_{Cu}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Cu^+]$

$$\varphi_{Ag}^0 = 0,80 \text{ В}$$

Для серебряного электрода при опускании опустить его в 0,01н раствор азотнокислого серебра значение потенциала будет:

$$\varphi_{Ag} = \varphi_{Ag}^0 + 0,0591 \lg [Ag^+] = 0,80 + 0,0591 \lg 0,01 = 0,80 - 0,118 = 0,682 \text{ В}$$

$$\varphi_{Ag} = 0,80 + 0,0591 \lg 2 = 0,80 + 0,002 = 0,802 \text{ В}$$

В 2н раствор:

К электродам первого рода относятся и металлоидные электроды:



$$\varphi_{Se} = \varphi_{Se}^0 - \frac{RT}{nF} \ln [Se^{--}]$$

Электроды второго рода:

Эти электроды состоят из металла, трудно растворимой соли этого металла и второго соединения, раствора хорошо растворимой соли с одноименным анионом. В общем виде: $Me/MeA, A^{n-}$

Например: $Ag|AgCl, KCl$ – хлорсеребряный электрод

$Hg|Hg_2Cl_2, KCl$ – каломельный электрод

Электродный потенциал этих электродов зависит от концентрации аниона хорошо растворимой соли, и они обратимы относительно аниона.

Электроды второго рода изготавливаются очень просто, потенциал быстро воспроизводится и значение электродного потенциала постоянна. Поэтому в лабораториях их применяют в качестве электрода сравнения.

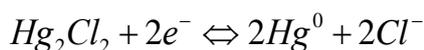
Каломельные электроды бывают:

- 1) нормальный каломельный электрод - $[KCl] = 1n$
- 2) насыщенный каломельный электрод

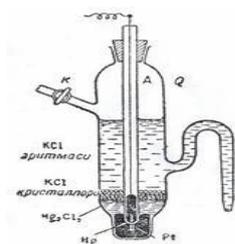
Готовят: - на дно сосуда наливают ртуть, сверху покрывают пастой полученной растиранием каломели Hg_2Cl_2 с несколькими каплями чистой ртути в присутствии KCl . Поверх пасты наливают раствор KCl . В ртуть погружают платиновый контакт, от которого идет медная проволока. На электроде идет реакция:

Электродный потенциал:

$$\varphi_{\text{кал}} = \varphi_{\text{кал}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[Cl^-]$$



Значение потенциала с насыщенным раствором KCl при $25^\circ C$

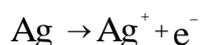


$$\varphi_{\text{кал.}}^0 = 0,2438 \text{ В}$$

Рис.23.1. Каломельный электрод

Потенциал каломельного электрода устойчив. Изменением температуры почти не изменяется. Значения потенциала не изменяется даже через несколько лет.

Хлорсеребряный электрод, используемый в качестве электрода сравнения, представляет собой полоску или диск из металлического серебра, на котором осажден слой.



В этом электроде *KCl* находится в равновесии с твёрдым хлористым серебром. Электродная реакция в случае, если хлорсеребряный электрод $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}$, имеет отрицательный знак, заключается в переходе серебра в раствор в виде ионов, которые взаимодействуют с ионами хлора и образуют твердое хлористое серебро. Если же электрод положительный, то на нем накапливается серебро. Потенциал этого электрода зависит от концентрации ионов хлора. Потенциал хлорсеребряного электрода с насыщенным раствором *KCl* при 25⁰С равен 0,201 В.

Водородный электрод. Если на платиновую пластинку нанести платиновую чернь насыщенную газообразным водородом, и погрузить в раствор, содержащий (H^+) ионы, то она ведет себя как металлический электрод.

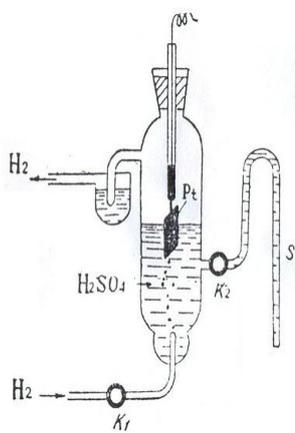
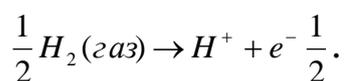


Рис.16.4. Связь между удельной и эквивалентной электропроводности

Водород адсорбируется на поверхности платины, распадаясь при этом на атомы. Между атомами водорода на платине и ионами водорода в растворе устанавливается вышеприведенное равновесие. Потенциал водородного электрода выражается

$$\varphi_H = \varphi_H^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{H^+} \quad \varphi_H = \varphi_H^0 + 0.059 \ln a_{H^+}.$$

Если $a_{H^+} = 1 \text{ моль/л}$ и $P = 1 \text{ атм}$, то $\varphi_{H^+} = \varphi_H^0$;

φ_H^0 условно принят за нуль.

К преимуществам водородного электрода относятся высокая точность и воспроизводимость по всей области рН (0-14), отсутствие солевой ошибки (то есть не наблюдается измерения рН при изменении ионной силы раствора), низкое электрическое сопротивление, что позволяет работать с обычными потенциометрами.

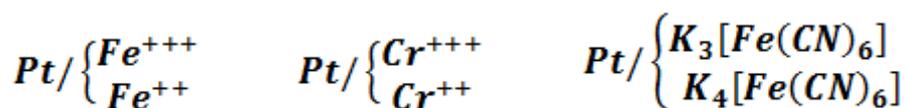
Водородный электрод имеет следующие недостатки: его нельзя использовать в присутствии воздуха, кислорода, окислителей и

восстановителей. Кроме того, платиновая чернь со временем загрязняется, и ее надо часто обновлять. Такая поверхность электрода быстро отравляется алкалоидами, цианидами, соединениями мышьяка и сурьмы, а также адсорбирующимися на ней коллоидами.

Окислительно-восстановительные (редокс) электроды

Окислительно-восстановительными электродами называют электроды металл, в которых не принимает участие в окислительно-восстановительной реакции, а является только переносчиком электронов. Окислительно-восстановительная реакция протекает в растворе между ионами.

Условно они обозначаются Pt|Ox, Red а реакция $Ox + ne = Red$



Потенциал редокс электродов вычисляют уравнению Петерса

Для разных электродов: $\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]}$

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cr^{+++}]}{[Cr^{++}]}$$

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

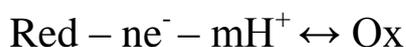
$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{++}]}$$

здесь φ_r^0 - нормальный редокс потенциал и он зависит от природы системы. Значение редокс потенциала зависит от природы, температуры, соотношения окисленной и восстановленной форм. Потенциал многих Red-OX систем, особенно органических и биологических систем зависит от концентрации ионов H^+ и pH .

Редокс системы, потенциал которых зависит от рН называются сложными редокс системами. Например: хингидронный электрод



Реакция которая идет на редокс электродах:



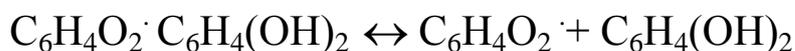
Для сложных редокс систем уравнение Петерса пишется:

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}][\text{H}^+]}{[\text{red}]}$$

Хингидронный электрод относится к сложным редокс электродам, его электродный потенциал зависит кроме соотношения окисленной и восстановленной формы и от концентраций ионов.

Хингидрон – комплексное соединение, состоящее из хинона и гидрохинона в равных соотношениях. Он плохо растворяется в воде и кислых растворах. $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$

При растворении диссоциирует на хинон и гидрохинон :



хинон гидрохинон

На электроде протекает реакция: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$

Потенциал хингидронного электрода:

$$\varphi_{x.z.} = \varphi_{x.z.}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{хинон}][\text{H}^+]^2}{[\text{гидрохинон}]} = \varphi_{x.z.}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{хинон}]}{[\text{гидрохинон}]} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+]$$

так как концентрации хинона и гидрохинона равны:

$$\varphi_{x.z.} = \varphi_{x.z.}^0 + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] \quad \varphi_{x.z.} = \varphi_{x.z.}^0 + 0,0591 \lg [\text{H}^+] \quad \varphi_{x.z.} = \varphi_{x.z.}^0 - 0,0591 \text{pH}$$

Потенциал хингидронного электрода при 25°C равен 0,699В. В кислой среде реакция восстановления хинона смещается вправо, и потенциал имеет положительный знак. В щелочной среде реакция

идет в обратном направлении, и потенциал имеет отрицательный знак. При $\text{pH} > 8$ хингидронный электрод использовать невозможно из-за наличия побочной реакции $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$, нарушающий эквимолярность между гидрохиноном и хиноном.

Хингидронный электрод очень удобен в применении так как, готовится очень просто и потенциал устойчив. Однако его нельзя применять для исследования щелочных растворов и в присутствии посторонних окислителей и восстановителей.

Ионселективные электроды. К ионселективным электродам относят электроды, состоящие из двух фаз: ионита и раствора. Потенциал в них на границе раздела фаз ионита и раствора за счет обмена между ними ионами. В результате поверхности ионита и раствора приобретают противоположные заряды. Ярким примером ионселективных электродов является стеклянный электрод.
 $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{HCl} (c=0,1 \text{ моль/л}) | \text{стекло} | \text{H}^+$

Лабораторная работа 11

Измерение электродвижущей силы

Цель работы: Измерение Э.Д.С. элемента Даниэля непосредственным и косвенным методами

Приборы и реактивы: реохорд, аккумулятор, гальванометр, цинковый, медный и каломельные электроды, медные проволоки.

Контроль: устный опрос, ответы-вопросы.

Выполнение работы: Аккумулятор соединяется проводами с концами мостика сопротивления А и В. Затем левый конец мостика А соединяется с положительным полюсом нормального элемента

Вестона, а его отрицательный полюс соединяются через гальванометр Г и телеграфный ключ К с подвижным контактом мостика С. Отпускают стрелку гальванометра поворотом кнопки и устанавливают стрелку его на нуле. Затем включают аккумулятор АКК нажав на секунду телеграфный ключ, смотрят на гальванометр: если в ветви А при этом проходит ток, то стрелка гальванометра отклоняется. После этого, передвигая подвижной контакт вправо или влево, находят такое его положение АС, при котором, в цепи тока не будет, и стрелка гальванометра при нажмие телеграфного ключа будет оставаться на нуле. Затем элемент Вестона отключают из схемы. Составляют гальванический элемент из цинкового и медного электродов. Находят точку компенсации для элемента Даниэля АС₁. Составляют гальванический элемент из медного и каломельного электродов и находят точку компенсации для данного элемента АС₂. Составляют гальванический элемент из цинкового и каломельного электродов и находят точку компенсации для данного элемента АС₃. Из полученных точек компенсаций вычисляют э.д.с. элементов по вышеприведенным уравнениям.

Непосредственный метод:

$$1. \quad \frac{AC - 1,0183}{AC_1 - E_1} \quad E_1 = \frac{1,0183 \cdot AC_1}{AC}$$

Посредственный метод:

$$2. \quad \frac{AC - 1,0183}{AC_2 - E_2} \quad E_2 = \frac{1,0183 \cdot AC_2}{AC} \quad E_2 = \varphi_{Cu} - \varphi_{кал} \quad \varphi_{Cu} = E_2 + \varphi_{кал}$$

$$3. \quad \frac{AC - 1,0183}{AC_3 - E_3} \quad E_3 = \frac{1,0183 \cdot AC_3}{AC} \quad E_3 = \varphi_{кал} - \varphi_{Zn} \quad \varphi_{Zn} = \varphi_{кал} - E_3$$

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn}$$

РАЗДЕЛ VIII. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ.
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ pH.
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Глава 23. Потенциометрическое определения pH

Водородные ионы оказывают сильное влияние на ход многих химических и биохимических процессов. Поэтому точное измерение и регулирование содержания этих ионов в тех или иных системах крайне необходимо как при лабораторных исследованиях, так и на производстве. Наиболее удобным и общепринятым способом выражения концентрации водородных ионов в растворе является водородный показатель pH, который представляет собой отрицательный логарифм концентрации водородных ионов в растворе: $pH = -\lg C_{H^+}$ (1)

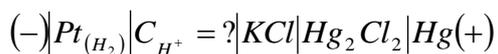
Для определения pH растворов применяют колориметрический и потенциометрический методы. При колориметрическом определении используют цветные индикаторы. Метод недостаточно точен. Более точным является потенциометрическое измерение pH. При экспериментальном определении в сущности, находят не концентрацию водородных ионов, а их активность (a_{H^+}), поэтому точнее следует писать так: $pH = -\lg a_{H^+}$ (2).

Однако на практике при работе с довольно разбавленными растворами различием между активностью и концентрацией водородных ионов часто пренебрегают.

Потенциометрический метод определения pH основан на том, что измеряют ЭДС элемента, состоящего из сравнительного

электрода с известным потенциалом, и электрода, потенциал которого зависит от концентрации водородных ионов. Наиболее часто в качестве электрода с известным потенциалом применяют каломельный или хлорсеребряный электроды. В качестве испытуемого элемента используют водородный, хингидронный, стеклянный и сурьмяный.

Рассмотрим сущность потенциометрических определений рН с помощью водородного и хингидронного электродов. При работе с водородным электродом собирают гальваническую цепь из каломельного и водородного электродов.



и измеряют ЭДС этой цепи компенсационным методом. ЭДС водородно-каломельной цепи $E = \varphi_{\text{кал}} - \varphi_H$; $\varphi_H = \varphi_H^0 + 0.059 \lg C_{H^+}$. Так как $\varphi^0 = 0$, то $\varphi_H = 0,059 \lg C_{H^+}$ (при 25°C). Потенциал насыщенного каломельного электрода при этой температуре находят по справочнику. Подставив значение φ_H и $\varphi_{\text{кал}}$, получим $E = 0.2438 - 0.059 \lg C_{H^+}$.

С учетом (1) можно написать $pH = -\lg C_{H^+}$ $E = 0.2438 + 0.059 pH$ (3),

откуда $pH = \frac{E - 0.2438}{0.059}$ (4)

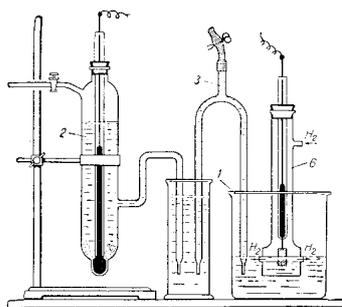


Рис.23.1. Измерение рН с помощью водородного электрода

Таким образом, точно измерив ЭДС цепи, по уравнению (4) можно рассчитать рН (а следовательно и концентрации ионов водорода в данном растворе или их активность).

Для измерения рН растворов часто используется также более простой по устройству хингидронный электрод.

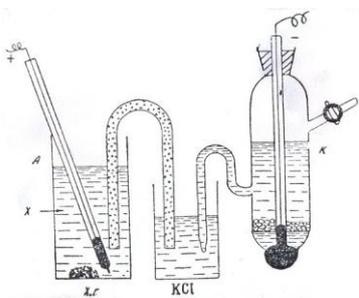


Рис.23.2. Измерение рН с помощью хингидронного электрода

Хингидронный электрод состоит из гладкого платинового электрода, погруженного в исследуемый раствор, который насыщен хингидроном (эквимольной смесью хинона и гидрохинона). Хингидронный электрод – обратимая окислительно-восстановительная (редокс) электродная система $C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e = C_6H_4(OH)_2$ (5) и его потенциал выражается уравнением

$$\varphi_{x.z} = \varphi_{x.z}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[C_6H_4O_2] \cdot [H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]}$$

При условии, что равновесие (5) не нарушается присутствием других окислительно-восстановительных систем, отношение $\frac{[хинон]}{[гидрохинон]}$ постоянно и равно единице, тогда $\varphi_{x.z} = \varphi_{x.z}^0 + \frac{RT}{F} \ln[H^+]$.

Поэтому хингидронный электрод действует как электрод индикаторный по отношению к ионам водорода до значений рН=8. Такой электрод изготовить просто: блестящую платиновую

проволоку или пластинку погружают в исследуемый раствор, содержащий избыток хингидрона (0,5-1 г в 100 мл раствора). Хингидронный электрод имеет низкое электрическое сопротивление. В сочетании с электродом сравнения его можно использовать в простой потенциометрической схеме. Электрод быстро достигает равновесия и пригоден для макроопределений, но с ним можно работать лишь в растворах с рН до 8; при $pH > 8$ постоянство отношения хинон /гидрохинон не сохраняется. Окисления атмосферным кислородом также препятствует определению кислотности раствора, выше этого значения рН. После проведения определения исследуемый раствор загрязняется. Электрод имеет значительную солевую ошибку, и его нельзя использовать в присутствии окислителей или восстановителей, аминосоединений, аммиака и солей аммония. При определении рН раствора с применением хингидронного электрода методом компенсации определяют ЭДС хингидронно-каломельной цепи:



Учитывая (6), можно написать

$$E = \varphi_{x.z} - \varphi_{кал} = \varphi_{x.z}^0 + 0.059 \lg C_{H^+} - \varphi_{кал}$$

$$-0.059 \lg C_{H^+} = \varphi_{x.z}^0 - \varphi_{кал} - E$$

$$pH = \frac{\varphi_{x.z}^0 - \varphi_{кал} - E}{0.059}$$

Разность $\varphi_{x.z}^0 - \varphi_{кал}$ находят по справочным таблицам для данной температуры.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность потенциометрического метода измерения рН?
2. При помощи, каких электродов можно измерить рН потенциометрическим методом?
3. В каких интервалах рН можно измерить водородным, хингидронным электродами и почему?
4. Вывод формулы рН для каломельно-водородного и каломельно-хингидронного элементов.
5. Вывод уравнения для вычисления значения рН с водородным, с хингидронным электродами.
6. Как потенциометрически определить активность меди в растворе?

Лабораторная работа 12

5

Потенциометрическое определение рН растворов

Цель работы: Измерение рН раствора с помощью водородного электрода и хингидронного электродов.

Приборы и реактивы: реохорд, аккумулятор, гальванометр, водородный, хингидронный и каломельные электроды, медные проволоки.

Контроль: устный опрос, ответы-вопросы.

Задание 1. Определение рН с помощью водородного электрода

Составляют схему измерения Э.Д.С. Составляют гальванический элемент из водородного и каломельного электродов. В схему включают сначала элемент Вестона и находят точку АС компенсации для данного элемента. Отключают элемент Вестона и включают вместо него составленный гальванический элемент и находят точку

компенсации AC_1 для него. Вычисляют э.д.с. исследуемого элемента по вышеприведенному уравнению. Затем вычисляют рН раствора по выведенному уравнению:

$$E_1 = \frac{1,0183 \cdot AC_1}{AC} \quad pH = \frac{E_1 - 0.2438}{0.059}$$

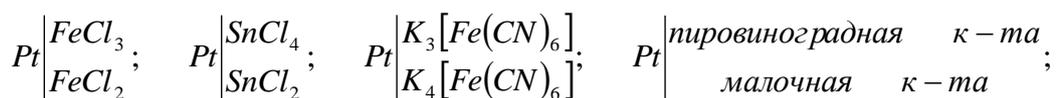
Задание 2. Определение рН с помощью хингидронного электрода

Готовят из хингидронного порошка растворением его в исследуемом растворе. Туда опускает платиновый электрод. Составляют гальванический элемент из хингидронного и каломельного электродов. В схему включают сначала элемент Вестона и находят точку AC компенсации для данного элемента. Отключают элемент Вестона и включают вместо него составленный гальванический элемент и находят точку компенсации AC_1 для него. Вычисляют Э.Д.С. исследуемого элемента по вышеприведенному уравнению. Затем вычисляют рН раствора по выведенному уравнению:

$$E = \frac{1,0183 \cdot AC_1}{AC} \quad pH = \frac{\varphi_{x.z}^0 - \varphi_{кал} - E}{0.059}$$

Глава 24. Окислительно-восстановительные (редокс) системы и потенциалы

Редокс система – это раствор, который содержит окислительную и восстановительную формы одного или нескольких веществ, находящихся в равновесии. Окислительно-восстановительный (редокс) электрод представляет собой пластинку из инертного металла (Pt, Ag, Au), погруженную в раствор, содержащий окислительную и восстановленную формы веществ. Например:



Окислительно-восстановительный потенциал (редокс потенциал) – это потенциал электрода, возникающий при погружении данного электрода в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы веществ. Если соединить электрод $Pt \left| \begin{array}{l} Fe^{3+} \\ Fe^{2+} \end{array} \right.$ с любым другим в замкнутый гальванический элемент, то знак заряда окислительно-восстановительного электрода будет определяться направлением реакции:

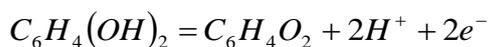
$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$ Если в системе осуществляется процесс окисления, на электроде образуется избыток электронов, и знак его будет отрицательным. Если протекает процесс восстановления, то знак электрода положительный.

Редокс потенциал у редокс системы первого рода сильно изменяется с изменением соотношения концентраций (активностей) окисленной (OX) и восстановленной (Red) форм. $Red - ne^- \rightarrow OX$. Переход окисленной формы в восстановительную и наоборот происходит за счет перемещения электронов. Уравнение Петерса (1910) для редокс электродного потенциала:

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[OX]}{[Red]}$$

Величина окислительно-восстановительных потенциалов ряда систем особенно органических и биологических, зависит также от концентрации ионов водорода или рН среды. Такие редокс системы, потенциалы которых зависят от рН среды. Такие редокс системы, потенциалы которых зависят от рН среды, называются сложными

редокс системами. Так, например, редокс потенциал хингидронного электрода зависит от соотношения окисленной и восстановленной форм и концентрации ионов водорода (редокс системы второго рода).

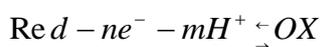


гидрохинон хинон

Потенциал хингидронного электрода выражается:

$$\varphi_{x,z} = \varphi_{x,z}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[C_6H_4O_2] \cdot [H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]}$$

В общем виде:



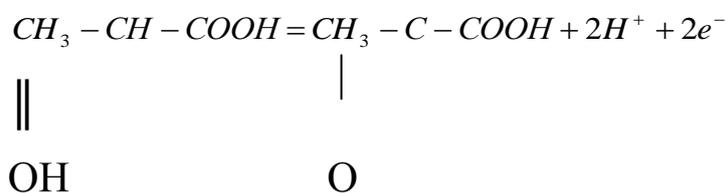
В кислых растворах степень диссоциации гидрохинона очень мала, поэтому практически концентрации хинона и гидрохинона можно считать равными, и потенциал хингидронного электрода

можно представить: $\varphi_{x,z} = \varphi_{x,z}^0 + \frac{RT}{2F} \ln [H^+]^2$ $\varphi_{x,z} = \varphi_{x,z}^0 + \frac{RT}{F} \ln [H^+]$, отсюда

$$\varphi_{x,z} = \varphi_{x,z}^0 - 0.059 pH$$

Это положение используется для определения рН раствора.

Окислительно-восстановительный потенциал системы пировиноградная кислота/молочная кислота.



Зависят от соотношения окисленной и восстановленной форм и

концентрации ионов водорода: $\varphi_{П/М} = \varphi_{П/М}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[П] \cdot [H^+]^2}{[М]}$,

где, П-пировиноградная кислота, М-молочная кислота.

В этом случае стандартный редокс потенциал φ^0 п/м определяется как потенциал электрода в растворе, в котором окисленная и восстановленная формы равны между собой и активность ионов водорода равна единице. В отличие от ранее рассмотренных электродов, в случае окислительно-восстановительных электродов продукты окисления и восстановления остаются в растворе, а не выделяются на электроде.

Окислительно-восстановительные свойства системы определяются величиной редокс потенциала: чем выше концентрация окисленной формы, тем выше значение редокс потенциала; чем больше положительное значение потенциала данного электрода, тем больше окислительными свойствами обладает данная система;

Как видно на таблице, величина редокс потенциала системы $Sn^{4+}, Sn^{2+}|Pt, \varphi^0 = 0.153B$; $Fe^{3+}, Fe^{2+}|Pt, \varphi^0 = 0.783B$; На основании этих данных можно заранее (не проводя реакции) сказать о том, что окислительно-восстановительная реакция $Sn^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Sn^{2+} + Fe^{3+}$ фактически не идет; хотя на бумаге ее можно написать, так как величина редокс потенциала системы $Fe^{3+}, Fe^{2+}|Pt$ более положительная по сравнению с величиной редокс потенциала системы $Sn^{4+}, Sn^{2+}|Pt$.

Таким образом, сравнивая между собой величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов различных систем, можно заранее сказать, возможно ли данная окислительно-восстановительная реакция или нет. Редокс потенциалы биологических систем представляют большой интерес. Последовательность окислительных реакций в организме

определяется уравнениями потенциалов редокс систем. Определение редокс системы $Pt \left| \begin{matrix} Fe(CN)_6^{3-} \\ Fe(CN)_6^{4-} \end{matrix} \right.$ и изучение зависимости потенциала данной системы от соотношения составных частей и разбавлений

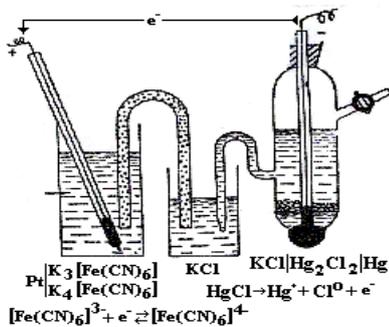


Рис. 24.1. Измерение редокс потенциала

Чтобы измерить редокс потенциал составляют гальванический элемент состоящий из редокс электрода и каломельного электрода. ЭДС данного элемента измеряют компенсационным методом и вычисляют редокс потенциал.

Вопросы для подготовки

1. Цель работы
2. Что представляет собой редокс электрод или редокс система.
3. Какие бывают редокс системы (с записями), с каким типом редокс системы мы имеем дело на практике?
4. Уравнение Петерса для редокс систем.
5. Где возникает ϕ_r ?
6. От каких факторов зависит ϕ ?
 - а) от природы редокс системы или ϕ_r^0 ?
 - б) от температуры?
 - в) от соотношения $\frac{[OX]}{[Red]}$

7. Какой потенциал (электрод) мы называем нормальным редокс потенциалом (электродом)?

8. Схема гальванического элемента.

Лабораторная работа 13

Измерение редокс потенциала

Цель работы: Измерение редокс потенциала системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ и изучить зависимость редокс потенциала от соотношения составных частей и от разведения.

Приборы и реактивы: реохорд, аккумулятор, гальванометр, редокс и каломельные электроды, медные проволоки.

Контроль: устный опрос, ответы-вопросы.

Выполнение работы: Составляют компенсационную схему измерения ЭДС В схему подключают стандартный элемент Вестона и находят компенсационную точку АС. Затем подключают исследуемый электрод и каломельный электрод, находят АС₁. Результат вносят в таблицу. Составляют пропорцию и вычисляют ЭДС исследуемого элемента

Таблица 1.

0.01M $K_3[Fe(CN)_6]$	0.01M $K_4[Fe(CN)_6]$	2M KCl	H_2O	А С	E_x	$\varphi_r = \varphi_{кал} + E_x$	$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[OX]}{[Red]}$
10.0	1.0	5.0	-				
1.0	10.0	5.0	-				
5.5	5.5	5.0	-				
5.5	5.5	5.0	16.0				

$$\frac{AC - E_B}{AC_1 - E_x}$$

$$E_x = \frac{E_B \cdot AC_1}{AC}$$

$$E_x = \varphi_r - \varphi_{кал}$$

$$\varphi_r = \varphi_{кал} + E_x$$

$$E_B = 1,0183 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{квл}} = 0,2486 \text{ В},$$

E_B - ЭДС элемента Вестона, E_x -ЭДС исследуемого элемента.

Глава 25. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование – один из важных, часто применяемых на практике методов физико-химического анализа. В основе его лежит измерение по ходу титрования потенциалов индикаторных электродов, погруженных в исследуемый раствор.

Электрод, потенциал которого зависит от концентрации данного иона и изменяется с изменением его концентрации, называется индикаторным.

Известно, что электродные потенциалы зависят не только от природы вещества, но и от концентрации C тех ионов в растворе, по отношению к которым данный электрод является обратимым.

$$\varphi_{\text{Me/Me}^{n+}} = \varphi^0_{\text{Me/Me}^{n+}} + \frac{0.059}{n} \lg C$$

Так как по мере титрования непрерывно изменяется концентрация определяемого иона, то одновременно будет изменяться и потенциал электрода.

Его применяют при исследовании растворов окрашенных и мутных, многокомпонентных, с малой концентрацией, слабых электролитов и других, визуальное титрование которых затруднено. Потенциометрические титрования основаны на реакциях осаждения, окисления, восстановления, комплексообразования в растворах окрашенных

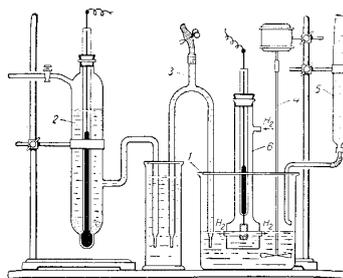


Рис.25.1. *Схема потенциометрического титрования*

и мутных, многокомпонентных, с малой концентрацией, слабых электролитов и других, визуальное титрование которых затруднено. Потенциометрические титрования основаны на реакциях осаждения, окисления, восстановления, комплексообразования в водных и неводных растворах. В качестве примера рассмотрим потенциометрическое титрование раствора сильной кислоты HCl раствором щелочи NaOH. Индикаторными электродами являются те же электроды, что и при измерении pH водородный, хингидронный и др. (рис. 25.1) Допустим, что в работе используется водородный электрод. Его погружают в исследуемый титруемый раствор кислоты и соединяют с помощью солевого мостика с каким-либо электродом сравнения, чаще всего с каломельным. Определяют ЭДС данного водородно-каломельного гальванического элемента в начальный момент, а затем каждый раз после добавления из бюретки определенных объемов титрованного раствора кислоты. Концентрация ионов водорода будет постепенно уменьшаться, а pH расти. Одновременно будет возрастать и ЭДС водородно-каломельной цепи, так как между ЭДС и pH раствора существует линейная зависимость $E = 0.2438 + 0.059 pH$. Наибольшие изменения

(скачок) рН и ЭДС наблюдаются при прохождении точки эквивалентности, после чего при избытке щелочи эти

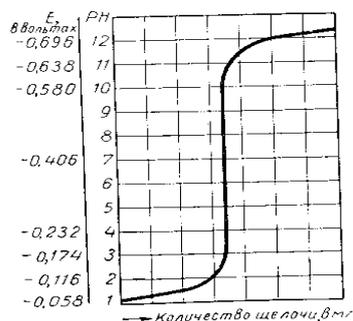


Рис.25.2. График потенциометрического титрования

изменения снова данные наносят на график в координатах $E - V_{\text{инкор}}$ или строят более наглядную дифференцированную кривую в координатах $E/\Delta V - V_{\text{инкор}}$ (или точку наибольшего подъема на дифференцированной кривой). (Рис. 25.2) Спроектировав середину скачка E на ось абсцисс, можно найти объем раствора щелочи, соответствующий достижению момента эквивалентности ($V_{\text{щ}}$).

Так как объем анализируемой кислоты, взятый для титрования $V_{\text{к}}$, и нормальность рабочего раствора щелочи ($N_{\text{щ}}$) известны, то нормальность кислоты легко определить из соотношения:

$$C_{\text{к}} = C_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}} / V_{\text{к}}$$

В случае титрования слабой кислоты с сильной щелочью скачок оказывается менее резким.

У смесей сильной и слабой кислот на кривых титрования наблюдаются два скачка: первый (значительный) соответствует достижению момента эквивалентности для сильной кислоты, второй (незначительный) полному связыванию щелочью слабой кислоты.

Наряду с определением активности ионов водовода или рН раствора потенциометрический метод широко применяется для

определения общей концентрации под названием потенциометрического титрования. Сущность потенциометрического титрования заключается в том, что при титровании изменяется потенциал электрода, погруженного в титруемый раствор (потенциал электрода меняется по мере титрования), причем в эквивалентной точке происходит резкое его изменение.

При подготовке к практической работе необходимо по учебнику, конспекту лекций и методической разработке изучить следующие вопросы.

Вопросы для подготовки

1. Сущность метода потенциометрического титрования
2. Определение точки эквивалентности при потенциометрическом титровании.
3. Простую и дифференциальную кривые потенциометрического титрования.
4. Потенциометрическое титрование кислот, щелочей, окислителей, восстановителей галоидов.
5. Индикаторные электроды, применяемые в потенциометрическом титровании.
6. Измерение ЭДС на потенциометре

Лабораторная работа 14

Определение неизвестной концентрации HCl потенциометрическим титрованием с NaOH

Цель работы: Определить концентрацию раствора HCl методом потенциометрического титрования, используя в качестве титранта раствор NaOH.

Приборы и реактивы: потенциометр, колбы для титрования, бюретка, мерный цилиндр, раствор HCl неизвестной концентрации, 0,1н раствор NaOH.

Контроль: устный опрос, ответы-вопросы.

Выполнение работы: В колбу для титрования с помощью мерного цилиндра наливают 10,0 мл раствор HCl неизвестной концентрации. Колбу соединяют с потенциометром. Бюретку заполняют раствором титранта раствором 0,1н раствором. Из бюретки приливают по 0,5 мл титранта к исследуемому раствору. После каждого добавления производят измерение э.д.с. цепи. Результаты записывают в таблицу.

Таблица 1

Объем приливаемого раствора	E, мВ	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$, мВ мл
1.		
2.		
3.....		

По полученным данным строят кривые: простую $E = f(v)$ и дифференциальную $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f(V)$, кривые потенциометрического титрования, по которым определяют объем раствора NaOH, пошедший на титрование, и рассчитывают концентрацию раствора

HCl, зная концентрацию раствора NaOH. Полученные данные проверяет преподаватель.

Задачи для контроля уровня усвоения учебного материала

1. Как (на сколько) изменится потенциал цинкового электрода, если 1 н раствор $ZnSO_4$ разбавить в 10 раз. $\varphi^0 = -0.76V$.

Ответ: на 0,029 В.

2. Как изменится потенциал хингидронного электрода при $18^{\circ}C$, если 1 н раствор HCl, куда помещен электрод, разбавить в 1000 раз ($\gamma=1$)?

Ответ: на 0,174 В.

3. Цепь состоит из каломельного электрода с насыщенным раствором KCl и хингидронного, опущенного в растворе с $pH=3,7$. Определить ЭДС при $25^{\circ}C$.

Ответ: на 0,231 В.

4. Элемент состоит из двух водородных электродов. Один электрод опущен в раствор с $pH=0$. Рассчитать pH раствора у второго электрода, если при $18^{\circ}C$ составляет 0,243 В.

Ответ: pH 4,19 .

5. Элемент состоит из хингидронного электрода, опущенного (10^{-5} г-ион/л) в раствор с неизвестной концентрацией водородных ионов, и каломельного с насыщенным раствором KCl; ЭДС элемента при $18^{\circ}C$ составляет 0,190 В. Рассчитать pH .

Ответ: pH 4,55 .

6. Вычислить редокс потенциал. Если $\varphi_r^0 = -0.15V$ и в системе 20 % окисленной формы и 80 % восстановленной. В окислительно-восстановительной реакции принимает участие один электрон.

Ответ: -0,115В.

7. Дан элемент $(-)Pt_{(H_2)}|pH=0 \parallel \begin{matrix} Pb^{4+} \\ Pb^{2+} \end{matrix} |Pt(+)$. Чему равен редокс потенциал свинца при $25^{\circ}C$, если ЭДС цепи равна 1,72 В?

Ответ: 1,72В.

8. Рассчитать значение ЭДС элементов, состоящих из Al и Pb, Mg и Al, Fe и Mn при нормальной концентрации применяемых электролитов.

9. ЭДС цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода и водородного электрода, заполненного исследуемым раствором, при $18^{\circ}C$, равна 0,83 В. Найти pH испытуемого раствора.

Ответ: pH = 10

10. На каком расстоянии от начала линейки следует поставить ползунок, чтобы нулевое положение гальванометра при электрометрическом титровании с насыщенным каломельным электродом и водородным электродом с исследуемым раствором соответствовало pH=7,4 при $18^{\circ}C$? Расстояние для компенсации ЭДС элемента Вестона равно 679 мм.

Ответ: 452,8

11. В распоряжении эксперимента при $18^{\circ}C$ имеются водородный и хингидронный электроды, погруженные в 0,03 н раствор HCl, степень диссоциации которой $\alpha_{HCl}=1$, и насыщенный каломельный электрод.

Какая комбинация из двух электродов дает 1) наибольшую, 2) наименьшую электродвижущую силу?

Составить схему обеих цепей и указать направление тока.

Значение некоторых физико-химических величин

Таблица 1.

Название величин	Символ	СИ	СГС	Коэффициенты пересчета
Удельное сопротивление	ρ	Ом.м	Ом.см.	10^{-2}
Радиус	R	М	A^0	10^{-10}
Абсолютная скорость ионов	v	$M^2 \cdot B^{-1} \cdot c^{-1}$	$CM^2 \cdot B^{-1} \cdot c^{-1}$	10^{-4}
Разбавление, разведение	v	М ³ /кмоль	Л/моль	1
Объем	V	М ³	Л	10^{-3}
Удельная электропроводность	χ	Ом ⁻¹ .м ⁻¹	Ом ⁻¹ .см ⁻¹	10^{-2}
Эквивалентная электропроводность	λ	Ом ⁻¹ . м ² /кгЭКВ	Ом ⁻¹ .см ⁻² /Г-ЭКВ СИМОНС	10^{-1}
Температура	T	К	⁰ С	t+273

Таблица 2

Потенциалы каломельных электродов при различных температурах

13	φ, В при концентрации КСl		
	0.1 н	1.0 н	Насыщенный раствор
18	0.3369	0.2845	0.2483
19	0.3369	0.2842	0.2477
20	0.3368	0.2840	0.2471
21	0.3367	0.2833	0.2464
22	0.3367	0.2835	0.2458
23	0.3366	0.2833	0.2451
24	0.3366	0.2830	0.2445
25	0.3365	0.2828	0.2438
30	0.3362	0.2816	0.2405
40	0.3356	0.2792	0.2340
50	0.3350	0.2768	0.2275

Таблица 3

Значение величины $V = 2.303 \frac{RT}{nF}$ при различных температурах ($n=1$)	
T, °C	V
273+18	0.0577
273+19	0.0579
273+20	0.0581
273+21	0.0583
273+24	0.0589
273+25	0.0591
273+30	0.0604
273+40	0.0621
273+45	0.0631
273+50	0.0641

Таблица 4

Электровижущая сила нормального элемента Вестона при разных температурах	
t, °C	E, В
18	1.01839
19	1.01834
20	1.01830
21	1.01826
22	1.01822
23	1.01817
24	1.01812
25	1.01807
28	1.01802
29	1.01792
30	1.01781

Таблица 5

Нормальные (стандартные) окислительно-восстановительные потенциалы некоторых систем в водном растворе при 25°.

№	Электрод	Электродный процесс		φ^0 , В
		Окислительное	восстановительные	
1	$Cr^{3+}, Cr^{2+} / Pt$	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$		- 0.41
2	$Sn^{4+}, Sn^{2+} / Pt$	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$		+ 0.153
3	$Cu^{2+}, Cu^+ / Pt$	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$		+ 0.167
4	гидрохинон – хинон H^+ / Pt	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$		+ 0.6994
5	$Fe^{3+}, Fe^{2+} / Pt$	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$		+ 0.783
6	$Mn^{3+}, Mn^{2+} / Pt$	$Mn^{3+} + e \rightleftharpoons Mn^{2+}$		+ 1.751
7	$Pb^{4+}, Pb^{2+} / Pt$	$Pb^{4+} + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+}$		+ 1.70
8	$Co^{3+}, Co^{2+} / Pt$	$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$		+ 1.82
9	$Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-} / Pt$	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$		+0.486
10	Li^+ / Li	$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$		-3.045
11	Rb^+ / Rb	$Rb^+ + e \rightleftharpoons Rb$		-2.925
12	K^+ / K	$K^+ + e \rightleftharpoons K$		-2.925

13	Ba^{2+} / Ba	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	-2.90
14	Ca^{2+} / Ca	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	-2.87
15	Na^+ / Na	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2.714
16	Mg^{2+} / Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2.37
17	AlO_2^- / Al	$AlO_2^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons Al + 4OH^-$	-2.35
18	Al^{3+} / Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1.70
19	ZnO_2^{2-} / Zn	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	-1.216
20	Mn^{2+} / Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1.18
21	SO_4^{2-} / SO_3^{2-}	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0.93
22	Zn^{2+} / Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0.763
23	Cr^{3+} / Cr	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0.74
24	$Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3 + e \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + OH^-$	-0.56
25	Fe^{2+} / Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0.440

№	Электрод	Электродный процесс		$\varphi^0, В$
		Окислительное	восстановительные	
26	$2H^+ / H_2 (pH = 7)$	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$		-0.414
27	Cr^{3+} / Cr^{2+}	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$		-0.41
28	$PbSO_4 / Pb$	$PbSO_4 + 2e \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$		-0.356
29	Cd^{2+} / Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$		-0.403
30	Ni^{2+} / Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$		-0.250
31	Sn^{2+} / Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$		-0.136
32	$CrO_4^{2-} / Cr(OH)_3$	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$		-0.13
33	Pb^{2+} / Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$		-0.126
34	$2H^+ / H_2 (pH = 0)$	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$		0.000
35	S / H_2S	$S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$		+0.141
36	Sn^{4+} / Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$		+0.15
37	Cu^{2+} / Cu^+	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu^+$		+0.153
38	SO_4^{2-} / SO_3^{2-}	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O$		+0.17
39	$AgCl / Ag$	$AgCl + e \rightleftharpoons Ag$		+0.222

40	$SO_4^{2-} / S_2O_3^{2-}$	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e_{\leftarrow} \rightarrow S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	+0.29
41	Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} + 2e_{\leftarrow} \rightarrow Cu$	+0.34
42	$Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-} + e_{\leftarrow} \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	+0.36
43	SO_4^{2-} / S	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e_{\leftarrow} \rightarrow S + 4H_2O$	+0.36
44	$O_2 / OH^- (pH = 14)$	$O_2 + 2H_2O + 4e_{\leftarrow} \rightarrow 4OH^-$	+0.401
45	H_2SO_3 / S	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e_{\leftarrow} \rightarrow S + 3H_2O$	+0.45
46	$J_2 / 2J^-$	$J_2 + 2e_{\leftarrow} \rightarrow 2J^-$	+0.5355
47	$J_3 / 3J^-$	$J_3 + 3e_{\leftarrow} \rightarrow 3J^-$	+0.536
48	MnO_4^- / MnO_4^{2-}	$MnO_4^- + e_{\leftarrow} \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0.564
49	MnO_4^- / MnO_2	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e_{\leftarrow} \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0.588
50	MnO_4^{2-} / MnO_2	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e_{\leftarrow} \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0.60
51	O_2 / H_2O_2	$O_2 + 2H^+ + 2e_{\leftarrow} \rightarrow H_2O_2$	+0.682
52	$C_6H_4O_2 / C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e_{\leftarrow} \rightarrow C_6H_4(OH)_2$	+0.6990
53	Fe^{3+} / Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e_{\leftarrow} \rightarrow Fe^{2+}$	+0.771

№	Электрод	Электродный процесс		φ^0 , В
		Окислительное	восстановительные	
54	NO_3^- / NO_2	$NO_3^- + 2H^+ + 1e_{\leftarrow} \rightarrow NO_2 + H_2O$		+0.79
55	Ag^+ / Ag	$Ag^+ + e_{\leftarrow} \rightarrow Ag$		+0.799
56	$O_2 / H_2O (pH = 7)$	$O_2 + 4H^+ + 4e_{\leftarrow} \rightarrow 2H_2O$		+0.815
57	Hg^{2+} / Hg	$Hg^{2+} + 2e_{\leftarrow} \rightarrow Hg$		+0.854
58	ClO^- / Cl^-	$ClO^- + 2H_2O + 2e_{\leftarrow} \rightarrow Cl^- + 2OH^-$		+0.89
59	Hg^{2+} / Hg_2^{2+}	$Hg^{2+} + 2e_{\leftarrow} \rightarrow Hg_2^{2+}$		+0.92
60	NO_3^- / HNO_2	$NO_3^- + 3H^+ + 2e_{\leftarrow} \rightarrow HNO_2 + H_2O$		+0.94
61	NO_3^- / NO	$NO_3^- + 4H^+ + 3e_{\leftarrow} \rightarrow HNO_2 + H_2O$		+0.96
62	HNO_2 / NO	$HNO_2 + H^+ + e_{\leftarrow} \rightarrow NO + H_2O$		+1.00
63	$Br_2 / 2Br^-$	$Br_2 + 2e_{\leftarrow} \rightarrow 2Br^-$		+1.0652
64	IO_3^- / I^-	$IO_3^- + 6H^+ + 6e_{\leftarrow} \rightarrow I^- + 3H_2O$		+1.09
65	$2IO_3^- / I_2$	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e_{\leftarrow} \rightarrow I_2 + 6H_2O$		+1.195
66	$O_2 / H_2O (pH = 0)$	$O_2 + 4H^+ + 4e_{\leftarrow} \rightarrow 2H_2O$		+1.229
67	MnO_2 / Mn^{2+}	$MnO_2 + 4H^+ + 2e_{\leftarrow} \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$		+1.23

68	$Cr_2O_7^{2-} / 2Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
69	$Cl_2 / 2Cl^-$	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1.359
70	ClO_3^- / Cl^-	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Cl^- + 3H_2O$	+1.45
71	PbO_2 / Pb^{2+}	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	+1.456
72	$2ClO_3^- / Cl_2$	$2ClO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow Cl_2 + 6H_2O$	+1.47
73	Au^{3+} / Au	$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1.50
74	MnO_4^- / Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51
75	$PbO_2 / PbSO_4$	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	+1.685
76	MnO_4^{2-} / MnO_2	$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	+1.695
77	H_2O_2 / H_2O	$H_2O_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	+1.77
78	$S_2O_8^{2-} / 2SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+2.01
79	$F_2 / 2F^-$	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2.87
80	$F_2 / 2HF$	$F_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$	+3.06

РАЗДЕЛ IX. Скорость химических реакций. Молекулярность и порядок реакций. Методы определения порядка реакций

Глава 26. Скорость химических реакций

Химическая кинетика является разделом физической химии, которая изучает скорость и механизм протекания реакций. Изучения механизма подразумевает детальное описание всех элементарных стадий реакции. Чтобы выяснить механизм реакции, исследуют влияние концентрации исходных веществ, продуктов реакции, катализаторов и ингибиторов, температуры, природы растворителя и т.д. на скорость реакции. На основе исследований строят схему, позволяющую объяснить всю совокупность экспериментальных фактов и позволяющую целенаправленно влиять на ту или иную химическую реакцию, увеличить производительность и выход продукта.

Раздел химической кинетики имеет большое значение и в фармации. Действие различных лекарственных веществ объясняется скоростью реакций, проходящих в организме. Кроме того, при хранении лекарственных препаратов могут протекать различные реакции. Скорость этих реакций определяет срок годности лекарств.

Химическая кинетика состоит из двух разделов:

- 1) формальная кинетика - выводит математическое описание скорости реакции, пренебрегая механизмом самой реакции.
- 2) молекулярная кинетика изучает механизм химической реакции.

Скорость и константа скорости реакции

Химическая реакция, протекающая в одну стадию, называется элементарной реакцией. Рассмотрим простую реакцию, протекающую в закрытой системе: $aA + bB = cC + dD$

a, b, c, d - стехиометрические коэффициенты.

Чтобы количественно оценивать глубину протекания реакции вводится величина степень превращения ζ . Степень превращения, т.е. глубина протекания, определяется уравнением:

$$n_i = n_o + \nu_i \zeta$$

n_o - начальное количество реагирующих веществ; n_i – количество вещества в какой-то момент времени от начала реакции

Скорость реакции определяется количеством вещества, прореагировавшего в единицу времени и в единице объема.

Такое определение скорости будет правильным, если в системе отсутствует в заметных количествах и не изменяется объем системы.

При этом концентрацию выражают в моль/л, время – в секундах, минутах и т.д. Чтобы вычислить скорость реакции, необходимо знать, насколько изменилась концентрация одного из реагирующих веществ в единицу времени. Например, за какой-то промежуток $\Delta t = t_2 - t_1$ времени концентрация реагирующих веществ уменьшается на

- $\Delta C = C_1 - C_2$. Тогда средняя скорость реакции за промежуток времени Δt будет: $v = - \frac{\Delta C}{\Delta t}$

Знак минус в правой части выражения означает, что концентрация реагирующих веществ, следовательно, и скорость реакции уменьшаются.

Средняя скорость не отражает истинной скорости в каждый момент времени, поэтому ее определяют, как производную от концентрации реагирующих веществ по времени при постоянном объеме системы. $v = \pm \frac{dC}{dt}$

Если изучается изменение концентрации одного из исходных веществ $\frac{dC}{dt} < 0$, а если одного из продуктов реакции $\frac{dC}{dt} > 0$. Скорость реакции всегда считается положительной, а отношение в правой части уравнения может быть положительным или отрицательным. На значение скорости химической реакции влияют природа реагирующих веществ, температура, концентрация (давление), катализатор и другие факторы.

Согласно закону действующих масс, скорость химической реакции пропорционально концентрации реагирующих веществ:

$$v = kC_A^a C_B^b \quad (2)$$

k - константа скорости реакции

C_A, C_B – концентрации реагирующих веществ

Выражение (2) является основным постулатом химической кинетики.

Если $C_A = C_B$, то $V = k$

Значит константа скорости, это есть скорость реакции при концентрации реагирующих веществ равной единице. Она, как и скорость зависит от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора, но не зависит от концентрации.

Скорости различных реакций сравнивают по известным величинам константы скорости K . Иногда K называют еще удельной скоростью реакции. Чем больше константа скорости, тем быстрее идет реакция

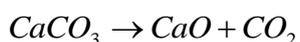
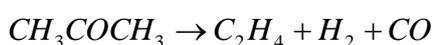
Глава 27. Молекулярность

Все кинетические реакции классифицируют по молекулярности и порядку реакции. Молекулярность реакции определяется числом молекул, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия. По молекулярности реакции разделяются на мономолекулярные, двумолекулярные и трехмолекулярные.

Мономолекулярными называются такие реакции, в которых в одном элементарном акте участвует одна молекула. Схематически



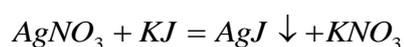
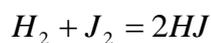
Примеры:



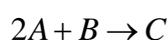
Двумолекулярными называются реакции, в которых в одном элементарном акте участвуют две молекулы. Схематически



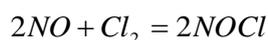
Примеры:



В тримолекулярных реакциях в одном элементарном акте участвуют три молекулы. Схематически



Примеры:



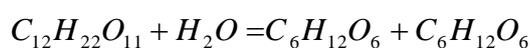
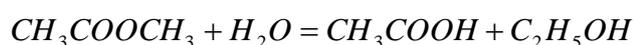
Тримолекулярные реакции встречаются довольно редко. Реакции, более высокой молекулярности, вообще неизвестны. Когда из химического уравнения следует, что в реакции участвует большее число молекул, процесс на самом деле происходит через большее число промежуточных стадий моно- или двумолекулярных реакций. Каждому типу реакции соответствует свое кинетическое уравнение, которое выражает зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ. Порядок реакции определяется суммой показателей степени при концентрациях, входящих в кинетическое уравнение скорости химической реакции. По зависимости скорости от концентрации разделяют реакции первого ($v = kC$), второго ($v = kC^2$) и третьего ($v = kC^3$), а также нулевого и дробного порядка.

Скорость реакции первого порядка пропорциональна первой степени концентрации. В реакциях второго и третьего порядка скорость соответственно зависит от второй и третьей степени концентрации. В общем случае, для реакции типа: $aA + bB = cC + dD$ порядок $n = a + b$

Нулевой порядок наблюдается в реакциях, у которых скорость не зависит от концентрации. Дробный порядок встречается у сложных реакций, протекающих через промежуточные стадии.

Порядок реакции не всегда совпадает с ее молекулярностью. Лишь в наиболее простых случаях наблюдается совпадение. Известны две причины несовпадения порядка и молекулярности:

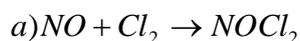
- 1) когда концентрация одного или нескольких участников реакции не изменяются, то есть являются постоянными. Например:



концентрация воды практически постоянна. Поэтому скорость реакции выражается уравнением $V = kC_{эфир}C_{вода} = k'C_{эфир}$. Реакция бимолекулярна, но первого порядка.

- 2) если реакция протекает ступенчато. Например:

$2NO + Cl_2 = 2NOCl$ Тримолекулярная реакция, но протекает в две стадии:



Первая стадия протекает быстро, образуется нестойкий продукт. Вторая стадия идет медленно. Скорость реакции выражается уравнением

$V = kC_{NOCl_2}C_{NO}$ Реакция тримолекулярная, но второго порядка.

Таким образом, если скорости отдельных стадий сильно различаются, то скорость реакции в целом и ее порядок определяются скоростью и порядком самой медленной стадии.

Глава 28. Кинетические уравнения реакций. Методы определения порядка реакции

Химические реакции характеризуют кинетическим уравнением и периодом полупревращения. Период полупревращения – это время, за которое реагирует половина взятого вещества. Кинетические уравнения реакций позволяют рассчитать константу скорости в любой момент времени от ее начала.

Реакции нулевого порядка. Так как в уравнениях $V = -dC/dt$; $V = k_0$ левые стороны обозначают скорость реакции, то приравняем правые стороны: $-\frac{dC}{dt} = k_0$ интегрирование полученного равенства дает уравнение

$$C = -k_0 t + const \quad \text{при } t = 0 \text{ и } C = C_0 \quad const = C_0 \text{ из этого}$$

$$C = C_0 - k_0 t$$

$$k_0 = \frac{1}{t}(C_0 - C) \quad \text{единица измерения } k_0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Реакции первого порядка. Скорость реакции первого порядка

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_1 C \quad \text{уравнение можно написать в таком виде}$$

$$-\frac{dC}{C} = k_1 dt \quad \text{и проинтегрируем его}$$

$$-\ln C = k_1 t + const \quad \text{при } t = 0 \quad C = C_0 \quad \text{а } const = \ln C_0$$

Тогда $-\ln C = k_1 t + \ln C_0$ а кинетическое уравнение

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \text{ единица измерения } \text{с}^{-1} \text{ или } \text{мин}^{-1};$$

k_1 – константа скорости ;

C_0 – начальная концентрация;

C – концентрация исходного вещества в момент времени t от начала реакции.

Период полупревращения для реакции первого порядка

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{C_0}{C_0/2} = \frac{1}{k_1} \ln 2$$

не зависит от начальной концентрации реагирующих веществ.

Если исходную концентрацию вещества обозначить через a , а концентрацию продукта реакции к моменту времени через x кинетическое уравнение реакции первого порядка принимает вид:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

Реакции второго порядка. Скорость реакции второго порядка определяется уравнением

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_{II} C_1 C_2$$

C_1 и C_2 - концентрации реагирующих веществ в момент t . Если концентрации равны $C_1 = C_2$ то $-\frac{dC}{dt} = k_{II} C^2$

$$-\frac{dC}{C^2} = k_{II} dt \quad \frac{1}{C} = k_{II} t + const$$

При $t=0$ $C = C_0$ $const = 1/C_0$ тогда

$$\frac{1}{C} = k_{II} t + \frac{1}{C_0} \text{ и } k_{II} = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C_0 C} \text{ единица измерения константы скорости}$$

для реакций второго порядка л/моль·с.

Период полупревращения $t_{1/2}$ для реакций второго порядка

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{II}} \frac{C_o - 1/2C_o}{C_o \cdot 1/2C_o} = \frac{1}{k_{II} C_o}$$

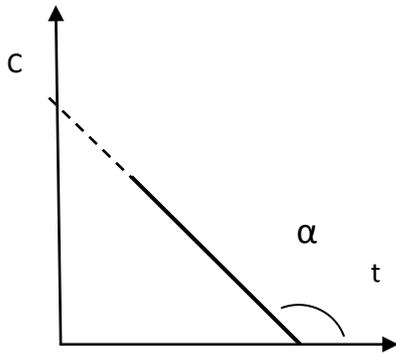
$t_{1/2}$ обратно пропорционален начальной концентрации реагирующих веществ. Чем больше начальная концентрация, тем за меньшее время реагирует половина вещества. Если исходные концентрации двух веществ не одинаковы и равны a и b соответственно, а концентрация продукта реакции равна x , то уравнение константы скорости второго порядка принимает вид:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

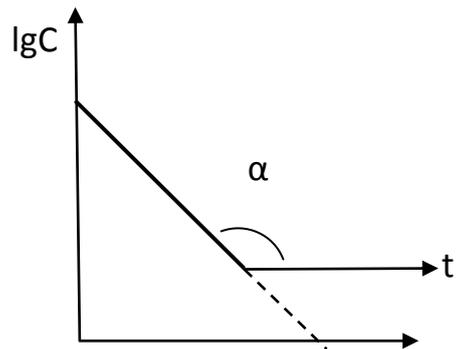
Для выяснения механизма реакции нужно определить ее порядок. Различают частный и общий порядок реакции. Порядок, характеризующийся изменением концентрации одного из реагирующих веществ, является частным порядком. Сумма частных порядков дает общий порядок реакции. Порядок реакции определяется экспериментально. Существует четыре способа обработки результатов эксперимента.

Метод подстановки. Определяют концентрации вещества в определенные моменты от начала реакции. По полученным данным вычисляют констант скоростей, используя уравнения первого, второго, третьего порядка. Выясняют, по какому уравнению расчет дает практически постоянную величину. Этому порядку подчиняется исследуемая реакция.

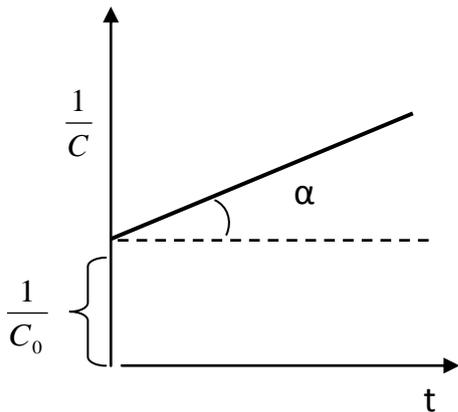
Графический метод. Экспериментально измерив концентрации вещества в различные интервалы времени от начала реакции, строят графики зависимости $\ln C$, $1/C$, $1/C^2$ от времени. Того порядка будет реакция, где указанная зависимость прямолинейна.



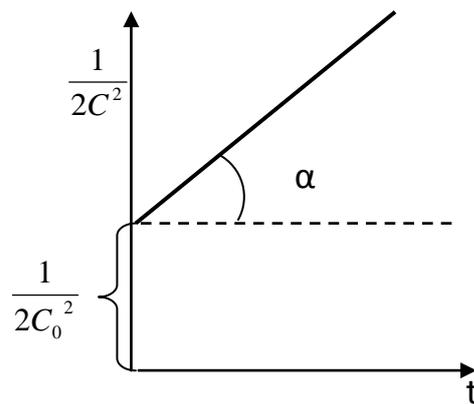
Реакции нулевого порядка



Реакции первого порядка



Реакции второго порядка



Реакции третьего порядка

По периоду полупревращения. Экспериментально определяют время полупревращения для нескольких начальных концентраций. Исходя, какая зависимость существует между ними, определяют порядок реакции.

Пример: При концентрациях исходного вещества $C_0=0,2; 0,1; 0,05$ установленные время полупревращения $t_{1/2}=9,45; 18,9; 37,8$. Из результатов очевидна зависимость $t_{1/2}=1/C_0$. Эта зависимость для реакций второго порядка. Следовательно, реакция второго порядка.

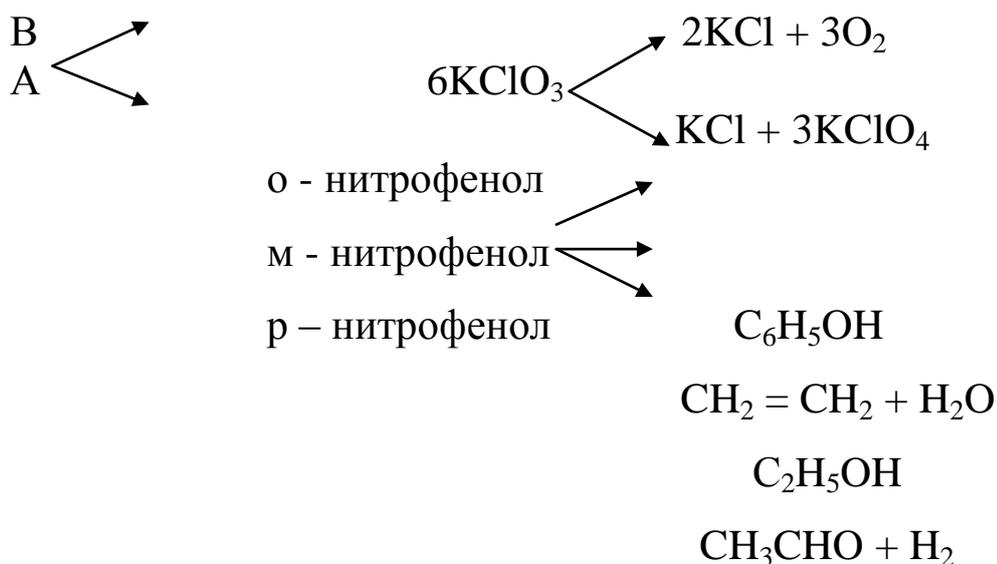
Метод Вант-Гоффа. Скорость реакции измеряют при двух начальных концентрациях и вычисляют порядок n реакции по формуле:

$$n = \frac{\ln V_1 - \ln V_2}{\ln C_1 - \ln C_2}$$

Глава 29. Простые и сложные реакции

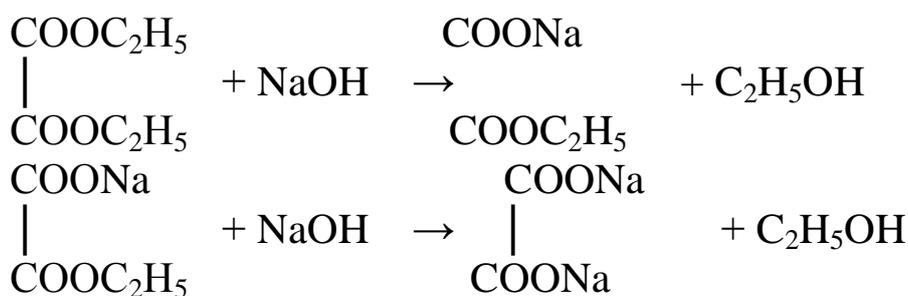
Реакции, которые протекают в одну стадию, называются простыми. Реакции, которые состоящие из двух или большего числа простых реакций называют сложными реакциями. К сложным реакциям относятся обратимые, параллельные, последовательные, сопряженные, цепные и другие реакции. Во всех этих реакциях в системе одновременно протекают несколько простых реакций. Каждая из этих реакций подчиняются закону действующих масс. Молекулярность этих реакций определяется суммой стехиометрических коэффициентов, а порядок определяется экспериментально.

Параллельными реакциями называются, реакции при которых одни и те же исходные вещества, одновременно реагируя, образуют разные продукты. Примеры:



Скорость параллельных реакций определяется суммой скоростей параллельных реакций.

Последовательными реакциями называют реакции, которые протекают через ряд последовательных стадий по схеме $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$. К таким реакциям относятся реакции гидролиза сложных эфиров дикарбоновых кислот, сложных эфиров гликолей или дигалогенопроизводных и т.д. Пример:



Скорость этих реакции определяется скоростью самой медленной стадии.

Сопряженными реакциями называются реакции, которые протекают по схеме:



Первая реакция может протекать самостоятельно. Вторая реакция протекает только при наличии первой. Пример:



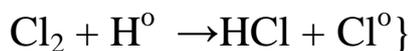
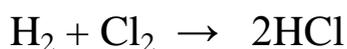
A (FeSO_4) – индуктор, B (H_2O_2) – актор, C (HI) – акцептор. Эти реакции детально изучены в 1905г. Н.А.Шиловым.

Обратимыми называются такие реакции, которые одновременно протекают в обоих направлениях. Скорость этих реакция определяется разницей между скоростями прямой и обратной реакции:



Пример: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

Цепные реакции протекают в присутствии активных частиц с ненасыщенными свободными радикалами. Они происходят в очень многих стадиях. Скорость этих реакций зависит от концентрации активных центров, от длины цепей и формы сосуда, от интенсивности света, а также от наличия примесей в реакционной смеси. Цепные реакции протекают до исчезновения активных центров. Пример:



Глава 30. Кинетика гетерогенных реакций

Гетерогенными процессами называют процессы, идущие на границе раздела двух фаз.

К таким реакциям можно отнести окисление металлов под действием кислорода воздуха, разложение веществ на электродах при электролизе и другие.

В фармацевтической промышленности встречаются очень много гетерогенных процессов. Синтез лекарственных веществ, как фенамин, фенацетин, бензамон основан на восстановлении растворов альдегидов и кетонов в насыщенном спиртовом растворе аммиака водородом в присутствии катализатора. Галогенопроизводные хлоракон, оксазил, диазепам и другие получают в присутствии твердых катализаторов железо, никель, медь.

Все гетерогенные процессы состоят из 3 стадий: 1) перенос реагирующих веществ к поверхности раздела фаз, т.е. к зоне реакции; 2) химическая реакция; 3) отвод продуктов реакции из реакционной зоны.

Температуру и концентрацию реагирующих веществ можно регулировать так, чтобы скорость самой химической реакции будет больше, чем скорости переноса реагирующих веществ и отвода продуктов. Это условие реакции называется диффузионной областью, от того диффузия веществ происходит медленно, скорость процесса определяется скоростью диффузии. Если скорость переноса и отвода больше чем скорость химической реакции, это условие называется кинетической областью реакции. Скорость процесса зависит от скорости химической реакции.

На скорость гетерогенных реакций влияют перемешивание, увеличение поверхности раздела и обновление состава фаз.

При перемешивании происходит выравнивание концентрации во всем объеме системы, но не на поверхности раздела фаз. Выравнивание концентраций происходит из-за диффузии через этот слой.

Скорость гетерогенной реакции количественно характеризуется уравнением: $V = \frac{dC}{dt} = kS(C_o - C)$

k - коэффициент растворения; S - поверхность раздела фаз.

$k = \frac{D}{\delta}$ D –коэффициент диффузии; δ - толщина диффузного слоя.

Из этого: $V = \frac{D}{\delta} S dC$ $D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_a}$

Увеличить скорость гетерогенных реакции можно увеличением поверхности раздела фаз. Например: В последнее время в фармацевтической и химической промышленности применяют метод «кипящего слоя». По этому методу газообразный реагент пропускают под давлением через слой порошкообразного реагента. Частицы порошка задерживаются в объеме газообразного реагента, увеличивается поверхность и соответственно скорость реакции.

Если реакция протекает в кинетической области, повышение температуры приводит к увеличению скорости процесса, так как с повышением температуры скорость химической реакции увеличивается.

РАЗДЕЛ X. Зависимость скорости реакций от температуры.

Энергия активации. Определение срока годности лекарственных препаратов. Катализ. Теории, объясняющие действия катализатора

Глава 31. Влияние температуры на скорость химической реакции

Скорость химической реакции с повышением температуры, как правило, возрастает. При этом с возрастанием температуры растет величина константы скорости K , следовательно, увеличивается сама скорость реакции. Такой тип температурной зависимости скорости называется нормальным. Этот тип зависимости характерен для всех простых реакций. В настоящее время хорошо известны реакции, скорость которых падает с увеличением температуры. В качестве примера можно привести реакцию азота (II)-оксида с бромом

$2\text{NO} + \text{Br}_2 = 2\text{NOBr}$. Такой тип температурной зависимости скорости называется аномальным.

Скорость ферментативных реакций, протекающих в организме, с повышением температуры сначала увеличивается, затем падает. Например, скорость при разложении пероксида водорода в присутствии фермента каталазы в интервале 273-320К увеличивается. При подъеме температуры выше 32° наблюдается резкое уменьшение скорости. Такая картина наблюдается и для других ферментативных реакций. Для некоторых реакций такая аномалия температурной зависимости обнаруживается даже при температуре ниже 273.

Рассмотрим реакции с нормальной температурной зависимостью.

Если константу скорости данной реакции при температуре T обозначить через k_T , а константу при $(T+10)$ через k_{T+10} , отношение второй величины к первой дает температурный коэффициент реакции γ :

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}$$

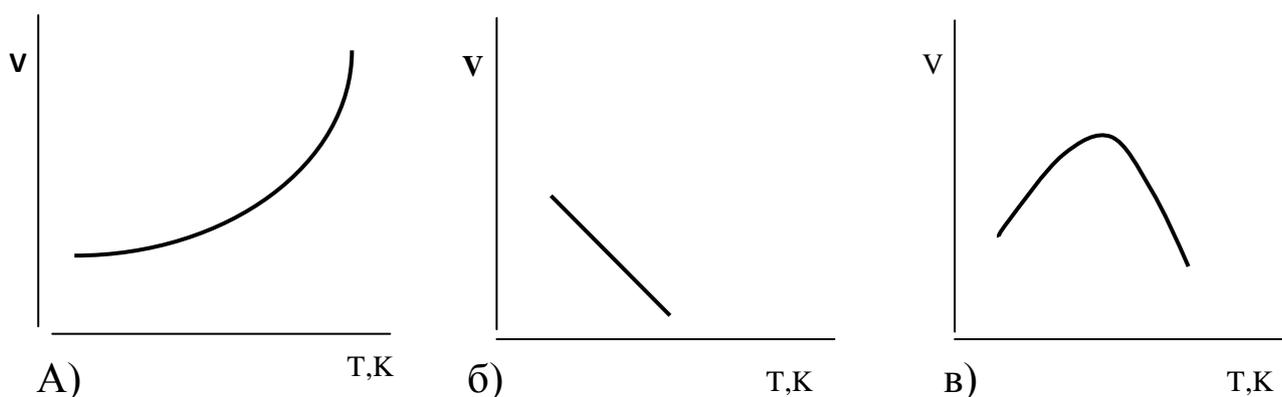


Рис.30.1. Зависимость скорости реакции от температуры: а) нормальная зависимость; б) аномальная зависимость; в) в ферментативных реакциях

Согласно эмпирическому правилу Вант-Гоффа: В гомогенных реакциях при повышении температуры на 10К скорость химической реакции возрастает в два-четыре раза.

И так величина температурного коэффициента γ колеблется в пределах 2-4. Например, если температурный коэффициент γ равна двум, можно подсчитать, что при повышении температуры на 100К скорость реакции увеличится в 1024 раза, т.е. В общем виде формула температурного коэффициента:

$$\gamma^n = \frac{k_{T+n10}}{k_T} \gamma = 2 \quad n = 10 \quad \gamma^n = 2^{10} = 1024$$

Согласно правилу Вант-Гоффа, температурный коэффициент скорости для каждой реакции должен являться постоянной величиной. Однако в действительности он сильно уменьшается при повышении температуры.

На основе правила Вант-Гоффа разработан «метод ускоренного старения лекарственной формы» для определения срока ее годности. Повышение температуры увеличивает скорость разложения препарата в 10 раз и более по сравнению с ее значением при комнатной температуре. Это сокращает время установления срока годности лекарственных веществ и дает возможность определить оптимальную температуру его хранения. Определяя по этому методу срок годности лекарственную форму, ее выдерживают в сушильных шкафах при повышенной температуре T определенное время t_T . Определяют количество разложившегося препарата m и пересчитывают на стандартную температуру 298К. Процесс

разложения является реакцией первого порядка. Скорость при выбранной температуре T и стандартной 298К:

$$v_T = k_T C_o \quad v_{298} = k_{298} C_o \quad \text{отсюда} \quad \frac{v_T}{v_{298}} = \frac{k_T}{k_{298}} \quad (1)$$

Считают одинаковую массу разложившегося препарата для стандартного и реального условия хранения, определяют скорости разложения равенствами:

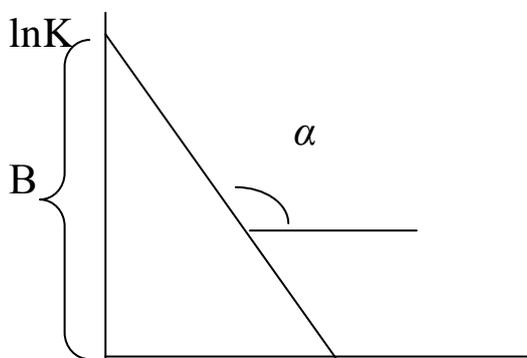
$$v_T = \frac{m}{t_T} \quad v_{298} = \frac{m}{t_{298}} \quad \text{отсюда} \quad \frac{v_T}{v_{298}} = \frac{t_{298}}{t_T} \quad (2)$$

Из (1) и (2) получается $t_{298} = \frac{k_T}{k_{298}} t_T$ Реальную температуру принимают $T = 298 + 10n$ $n = 1, 2, 3$ и т.д. а $\frac{k_{298+10}}{k_{298}} = 2$ (3)

Получают окончательное значение срока хранения при стандартных условиях 298К $t_{298} = 2^n t_T$ (4)

Более точная зависимость константы скорости от температуры найдена Аррениусом $\ln k = B - \frac{A}{T}$ (5) где, k - константа скорости химической реакции

A, B - эмпирические константы. Их величины можно найти по графику зависимости $\ln k = f(1/T)$



Отрезок, пересекаемый прямой на оси ординат равен B , а тангенс угла наклона прямой $\operatorname{tg} \alpha = -A$

Уравнение Аррениуса можно представлять в форме: $k = z_0 e^{-E/RT}$ (6)

z_0 - предэкспоненциальный множитель

e - основание натурального логарифма

E - энергия активации

R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура.

Теория активных столкновений

В основе теории химической кинетики лежат две теории, применимые как в каталитическом, так и некаталитическом реакциям. Это – теория активных столкновений (ТАС) и теория активного комплекса (ТАК).

Теория активных столкновений выведена на базе кинетической модели газов. Рассмотрим основы теории активных столкновений на примере бимолекулярной газовой реакции.

Для протекания химической реакции необходимо столкновение молекул. Каждое столкновение в теории активных столкновений рассматривается как единичный акт взаимодействия или превращения частиц, в результате которого образуются новые частицы продуктов реакции или промежуточных соединений. Эта теория предполагает, что не все столкновения приводят к взаимодействию.

Например: в 1 кмолье H_2 , находящемся в объеме 1 м^3 при 10^5 Па и 556 К, происходит примерно $5,5 \cdot 10^{37}$ столкновений в 1 секунду. А количество иода, который образуется за тот же промежуток времени,

показывает, что только одно столкновение из $2 \cdot 10^{17}$ возможных, сопровождается химической реакцией: $\text{HJ} + \text{HJ} = \text{H}_2 + \text{J}_2$

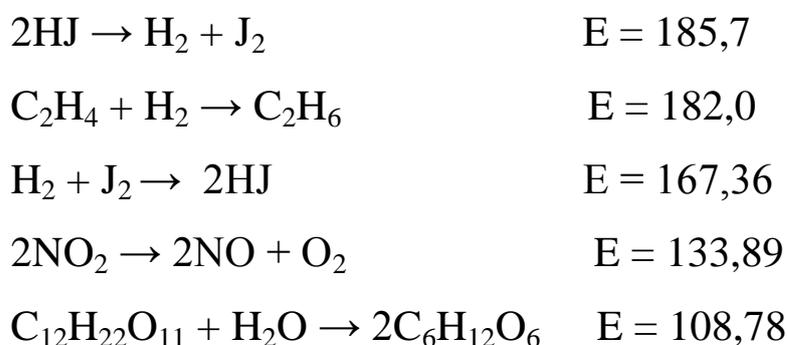
Столкновение может быть не результативным по двум причинам: 1) столкновение не достаточно энергично, для активации молекул; 2) сталкивающиеся молекулы сближаются так, что они не могут реагировать друг с другом.

Для эффективного столкновения частиц, они должны сблизиться на расстоянии, при котором электроны и атомы одной молекулы попадут в среду действия электрических сил протяжения другой или других молекул. Но притяжению предшествует отталкивание. Эффективно могут столкнуться, только те молекулы и атомы, которые имеют достаточно энергии. Кроме этого формирование нового состояния требует разрушения старого, что очевидно также связано с энергетическими затратами. Значит, скорость реакции зависит не только от числа столкновений, но и от какого-то свойства сталкивающихся молекул. Это явление объяснил Аррениус в своей *теории активных столкновений*.

Согласно этой теории, реакционноспособны только те молекулы, которые обладают запасом энергии, необходимым для того чтобы протекала та или иная реакция, т.е. избыточной энергией по сравнению со средней величиной энергии молекулы. Такие молекулы называются *активными молекулами*. Эта избыточная энергия молекулы, благодаря которой происходит химическая реакция, называется *энергией активации*. Энергией активации называется минимальный избыток энергии по сравнению со средней энергией реагирующих веществ, которая необходима для того, чтобы

прошла химическая реакция. Эта энергия выражается в кДж/моль. Она меньше энергии разрыва связей в молекуле, так как для того чтобы прореагировала, полного разрыва связей не требуется, их достаточно лишь ослабить.

Величина энергии активации зависит от строения молекулы и от того, в какую реакцию она вступает. То есть каждая химическая реакция характеризуется своей величиной энергии активации. Приводим значения энергии активации для некоторых реакций в кДж/моль:



Энергию активации молекул можно снизить под воздействием внешних факторов: повышение температуры, лучистой энергии, катализаторов и др. На рисунке 30.2. показано энергия активации реакции.

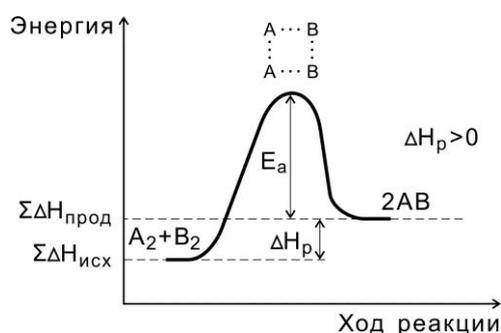


Рис.30.2. Энергетическая диаграмма эндотермической реакции

По оси ординат отложена энергия молекул системы, а по оси абсцисс – ход реакции. Если переход системы из состояния I в

состояние II происходит с выделением теплоты, т.е. процесс является экзотермическим, то общий запас энергии продуктов меньше, чем исходных продуктов. Разность энергий состояния I и II равна тепловому эффекту реакции ΔH . Энергетический уровень K характеризует то наименьшее количество энергии, которым должны обладать молекулы, чтобы при столкновении они прореагировали.

При переходе из I состояния в состояние II система должна преодолеть энергетический барьер, т.е. должна обладать определенным избытком энергии, чтобы вступить в химическое взаимодействие.

Скорость химической реакции зависит от величины энергии активации: чем она больше, тем медленнее будет протекать реакция, чем меньше энергетический барьер, тем меньше избыточной энергии и тем быстрее скорость реакции.

Теория активированного комплекса

В основе теории химической кинетики лежат две теории. Одна применяется к каталитическим, вторая применяется некаталитическим реакциям. Это – теория активных столкновений (ТАС) и теория активного комплекса.

Теория активных столкновений применяется для некаталитических реакций. Она предложена на основе молекулярно-кинетической теории. По этой теории для протекания химической реакции необходимо столкновения молекул. Каждое столкновение рассматривается как единичный акт взаимодействия или превращение частиц, в результате которого новые частицы продуктов

реакции или промежуточных соединений. Вычисленная константа скорости при этом гораздо больше, чем найденная константа скорости экспериментально.

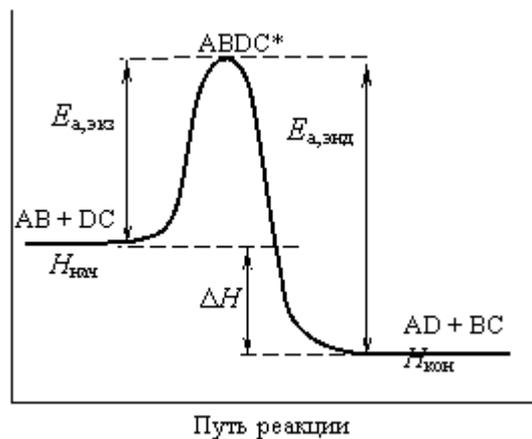


Рис.30.3. Энергетическая диаграмма реакции с образованием активированного комплекса.

Определение энергии (рис.30.3) активации Скорость химической реакции в конечном итоге зависит от соотношения между числом активных и неактивных молекул. Количество активных молекул

можно вычислять по закону Максвелла-Больцмана: $N_a = N_o e^{-E/RT}$ (7)

где, N_a - число активных молекул; N_o – общее число молекул;

e - основание натурального логарифма;

R - универсальная газовая постоянная;

T - абсолютная температура.

Уравнение можно написать в виде: $k = k_o e^{-E/RT}$ (8)

или после логарифмирования:

$$\ln k = \ln k_o e^{-E/RT} \quad (9)$$

k - константа скорости в обычных условиях;

k_0 - константа скорости при условии, что все столкновения приводят к реакции. Если сравнить уравнения (5) и (9) можно выяснить физический смысл констант уравнения Аррениуса. $A = E/R$ характеризует энергию активации $B = \ln k_0$ т.е. равно логарифму числа столкновений за 1 секунду в единице объема.

Если известны константы скорости k_1 и k_2 при двух температурах T_1 и T_2 можно найти значение E из уравнения (9):

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{T} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{или} \quad \lg k \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{2,303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\text{Отсюда: } E = \frac{\lg \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} 2,303 \cdot R \cdot T_1 T_2$$

Глава 32. Гомогенный и гетерогенный катализ

Скорость химической реакции может регулироваться с помощью катализатора. Вещество, изменяющее скорость химической реакции и остающееся после реакции в химически неизменном состоянии и количестве, называются катализатором. Изменение скорости химической реакции в присутствии катализатора получило название катализа.

Катализаторами могут быть самые разнообразные вещества в любом из трех агрегатных состояний: кислоты, соли, основания, металлы, различные органические и органоминеральные соединения, газообразные вещества. В ряде случаев каталитическое действие оказывают всевозможные примеси. Например: пыль, поверхность стенок сосуда, а также продукты реакции.

Закономерности катализа:

1. Катализатор активно участвует в элементарном акте реакции. Он за счет химических связей или электростатического взаимодействия образует промежуточное соединение с одним из участников реакции. После каждого химического акта он регенерируется и вступает во взаимодействие с новыми молекулами реагирующих веществ.

2. Участие катализатора не отражается на ее стехиометрическом уравнении.

3. Катализатор обладает избирательностью действия, т.е. он может изменять скорость одной реакции и не влияет на скорость другой

4. Катализатор понижает энергию активации.

5. Катализатор не влияет на значение константы равновесия, т.е. в одинаковой степени изменяет константы скорости прямой и обратной реакции.

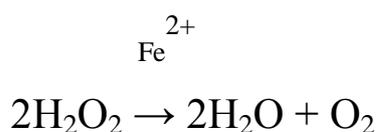
6. При добавлении промоторов активность катализатора растет; добавление ингибиторов уменьшает скорость реакции.

Различают два типа катализа: 1) положительный, когда скорость реакции возрастает; 2) отрицательный, когда скорость реакции уменьшается.

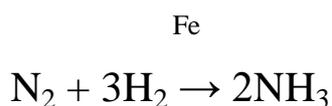
Реакции, скорость которых изменяется под действием продукта, называются *автокаталитическими*, а сам процесс *автокатализом*.

Все каталитические реакции подразделяют на гомогенные и гетерогенные.

Если реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе, катализ называется *гомогенным*. Пример: разложение пероксида водорода в присутствии солей Fe (II) в водных растворах. Раствор пероксида водорода в отсутствии примесей сохраняется длительное время без разложения. Однако, при добавлении небольшого количества раствора FeSO₄ приводит интенсивному выделению кислорода:



Если реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах, катализ называется *гетерогенным*. Пример:



Примером автокаталитической реакции можно привести омыление уксусноэтилового эфира в нейтральной среде:



В той реакции катализатором является уксусная кислота, точнее ионы водорода.

При гомогенном катализе механизм воздействия катализатора объясняется образованием промежуточных соединений. В общем виде это можно представить следующим образом:



Катализатор образует неустойчивое промежуточное соединение АК. Скорость этой реакции зависит от того, как быстро образуется и разлагается это соединение.

При гетерогенном катализе чаще всего катализатором является твердое тело, а реагирующие вещества находятся в жидком или газообразном состоянии. В этом случае реакция протекает на поверхности раздела двух фаз, т.е. на поверхности катализатора. Для объяснения механизма гетерогенного катализа имеют два положения:

1) катализ связан с адсорбцией реагирующих веществ на поверхности катализатора.

2) в каталитической реакции принимает участие не вся поверхность катализатора, а отдельные участки, называемые активными центрами.

В настоящее время существуют ряд теорий, объясняющие механизм гетерогенного катализа.

Мультиплетная теория А.А. Баландина. Теория основана на структурном соответствии между расположением атомов на активных участках поверхности катализатора и строением молекул реагирующих веществ. Согласно этой теории активными центрами на поверхности катализатора являются отдельные участки – *мультиплеты* кристаллической решетки катализатора. Молекула реагирующего вещества адсорбируясь садиться на такой мультиплет так, что разные ее группы связываются разными атомами мультиплета. При этом происходит деформация связей адсорбированной молекулы, с увеличением расстояния химические связи становятся рыхлыми и легко могут разрываться и быстрее взаимодействуют.

Теория активных ансамблей. Согласно этой теории, каталитической активностью обладают *аморфные образования* из

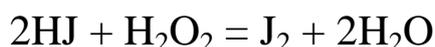
нескольких атомов на каталитической недеятельной поверхности носителя. Эти атомы собираясь в небольшие группы – ансамбли по 2-3 атома, образуют активные центры.

Например, при синтезе аммиака применяют в качестве катализатора железо, нанесенное на уголь, асбест или алюмогель. На поверхности носителя образуются ансамбли из нескольких атомов железа. Для синтеза аммиака необходимы ансамбли из трех атомов. По теории ансамблей атомы железе свободно перемещаются на поверхности носителя. Активность катализатора обуславливается числом ансамблей и их взаимном расположением.

Лабораторная работа 15

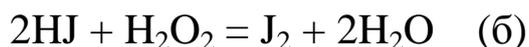
Определение константы скорости реакции окисления иодистоводородной кислоты пероксидом водорода

Цель работы: определить константу скорости реакции:



Приборы и реактивы: коническая колба емкостью 200 мл, бюретка на 25 мл, 0,4% раствор NaI, 1 моль/л раствор H₂SO₄, 0,025 моль/л раствор Na₂S₂O₃, 0,5% раствор крахмала.

Теоретическое пояснение. Протекают следующие процессы:



Скорость этой реакции зависит от концентрации пероксида водорода. Изменение её концентрации определяют по эквивалентному количеству выделившегося иода, которого, титруют раствором

тиосульфата натрия. Реакции (а) и (в) протекают мгновенно, поэтому скорость суммарного процесса определяется скоростью более медленной реакции (б).

Поскольку иодид натрия в процессе титрования иода тиосульфатом натрия регенерируется, концентрация NaI и HI практически постоянны и следовательно, скорость реакции (б) определяется только концентрацией H₂O₂.

Процесс окисления иодистоводородной кислоты пероксидом водорода идет по кинетическому уравнению реакции первого порядка.

Кинетическое уравнение реакции первого порядка:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$$

Выполнение работы: В коническую колбу вместимостью 200 мл наливают 25 мл раствора 0,4%-ного раствора NaI и 2,5 мл раствора H₂SO₄ с концентрацией 1 моль/л.

Бюретку вместимостью 25 мл заполняют раствором Na₂S₂O₃ с концентрацией 0,025 моль/л.

В колбу с раствором из бюретки добавляют 1 мл раствора Na₂S₂O₃ и 5 капель 0,5%-ного раствора крахмала. Затем добавляют 5 мл раствора H₂O₂ и смесь перемешивают. Когда появляется синее окрашивание, включают секундомер и отмечают время. Это считается началом реакции (t₀). Быстро добавляют из бюретки 0,5 мл Na₂S₂O₃, раствор перемешивают. Окраска раствора исчезает. Через некоторое время опять появляется синее окрашивание. Записывают показание секундомера (t₁). Не выключая секундомер, операцию

добавления раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по 0,5 мл повторяют ещё 5 раз и записывают каждый раз показания секундомера. Затем добавляют в реакционную смесь 1-2 капли раствора молибдата аммония для быстрого доведения реакции до конца. Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом из той же бюретки до обесцвечивания раствора. Общий объем израсходованного тиосульфата натрия эквивалентен взятому объему раствора H_2O_2 для доведения реакции до конца.

Полученные данные вносят в таблицу и вычисляют константу реакции для каждого времени по выше приведенной формуле. Рассчитывают среднее значение константы скорости.

Вычисляют период полупревращения реакции по:

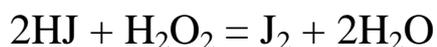
$$t_{1/2} = \frac{2,303}{k} \lg 2$$

№	Объем $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3$ добавляемый в данный момент, в мл	Объем $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3$ добавляемый в каждый момент окрашивания x, в мл	Время в каждый момент окрашивания, t в секундах	K c^{-1}

Лабораторная работа 16

Определение энергии активации реакции окисления иодистоводородной кислоты пероксидом водорода

Цель работы: Определить энергию активации реакции:



Приборы и реактивы: коническая колба емкостью 200 мл, бюретка на 25 мл, 0,4% раствор NaI, 1 моль/л раствор H₂SO₄, 0,025 моль/л раствор Na₂S₂O₃, 0,5% раствор крахмала.

Выполнение работы: Исследуемую реакцию проводят в термостате при температуре на 10°С выше, чем комнатная температура. Вычисляют сначала константу скорости при T₂ и вычисляют энергию активации.

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{2,303RT_1T_2}$$
$$E_a = \frac{2,303 \lg \frac{k_2}{k_1} RT_1T_2}{(T_2 - T_1)}$$

k₁ – константа скорости реакции при T₁

k₂ – константа скорости реакции при T₂

РАЗДЕЛ XI. Поверхностные явления. Понятия – сорбция, адсорбция, абсорбция и хемосорбция. Адсорбция на твердой поверхности. Уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра. Адсорбция на поверхности жидкости. Адсорбционные уравнения

Явления, которые наблюдаются в дисперсных системах, на границах раздела фаз называются поверхностными явлениями. К ним относятся поверхностная энергия, адсорбция, смачивание, флотация, растекание, адгезия, когезия и др. Все поверхности раздела в зависимости от агрегатного состояния граничных фаз делят на два класса:

1) подвижные поверхности раздела между жидкостью и газом (ж – г) и двумя несмешивающимися жидкостями (ж – ж);

2) неподвижные поверхности раздела между твердым телом и газом (т – г), твердым телом и жидкостью (т – ж), твердым телом и твердым телом (т – т).

Причиной поверхностных явлений служит особое состояние молекул, непосредственно прилегающих к поверхностям раздела. Эти слои резко отличаются по многим физико-химическим характеристикам (удельной энергии, плотности, удельной электрической проводимости, вязкости и др.) от свойства фаз в объеме. В растворах состав поверхностного слоя, как правило, не совпадает составом объема. Особенности поверхностных слоев обусловлены наличием поверхностной энергии. Чем больше удельная поверхность системы, тем сильнее наблюдаются поверхностные явления.

Изучение поверхностных явлений необходимо для развития многих областей науки и практики. Поверхностные явления имеют большое значение и для фармации. Большинство лекарственных форм являются дисперсными системами с большой удельной поверхностью: порошки, таблетки, суспензии, эмульсии, мази и др. При производстве этих лекарственных форм разработка рациональной технологии, стабилизация, хранение, пролонгирование действия требуют исследования в области физикохимии поверхностных явлений. Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение. Твердые тела и жидкости обладают поверхностями раздела с соседними фазами. Состояния молекул на поверхностном слое и в объеме не одинаково. Поверхность твердого тела и жидкости обладает избытком энергии Гиббса. Это обусловлено неполной

компенсации межмолекулярных сил притяжения у молекул поверхностного слоя, из-за того их слабого взаимодействия.

Поверхностная энергия по природе является потенциальной энергией и по второму закону термодинамика стремится к минимуму. Одним из явлений, которое приводит к уменьшению поверхностной энергии, является адсорбция.

Глава 33. Процессы сорбции

Процесс поглощения газов или растворенных веществ, твердым материалом или жидкостью называется сорбцией. Вещество-поглотитель называется сорбентом, поглощаемое вещество сорбтивом или сорбатом.

Существуют 4 основных типа сорбции: абсорбция, адсорбция, хемосорбция и капиллярная конденсация.

Абсорбция. Поглощение газа или пара всем объемом твердого вещества или жидкости называется абсорбцией. При абсорбции молекулы газа проникают в массу сорбента и образуется твердый или жидкий раствор. Поглощение газов происходит за счет диффузии. Скорость диффузии в твердых веществах мала и абсорбция в них протекает очень медленно и через значительное время установится равновесие. Повышение температуры приводит ускорению абсорбции. Примером абсорбции могут быть: поглощение водорода палладием, поглощение CO_2 и NH_3 водой.

Адсорбция. Самопроизвольное концентрирование веществ на твердой или жидкой поверхности называется адсорбцией. Адсорбирующее вещество называется адсорбентом, адсорбируемое

вещество адсорбатом или адсорбтивом. Если в сосуд, заполненный аммиаком опустить активированный уголь, уголь поглощает аммиак. Уголь – адсорбент, аммиак – адсорбат. Адсорбирующим свойством обладает не только уголь, а все пористые вещества. Адсорбция является чисто поверхностным явлением, в которой молекулы или ионы адсорбата взаимодействуют с поверхностью адсорбента за счет Ван-дер-Ваальсовских сил, водородных связей, электростатических сил. Адсорбируемый газ на поверхности твердого адсорбента может образовать один слой и или несколько слоев. Когда адсорбция происходит в один слой, называется мономолекулярной адсорбцией, когда несколько слоев полимолекулярной адсорбцией. Степень адсорбции зависит от природы адсорбента и адсорбата, температуры, давлении газа, концентрации, а также удельной поверхности адсорбента.

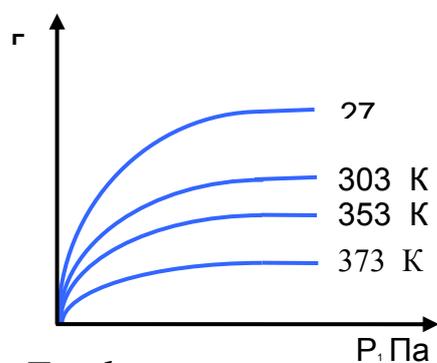


Рис.33.1. График зависимости адсорбции от температуры

Адсорбция характеризуется графиком зависимости количества поглощенного вещества от давления газа или от концентрации раствора при $T=const$.

Полярные адсорбенты лучше адсорбирует полярных адсорбатов, неполярные адсорбенты неполярных адсорбатов. Активированный

уголь хорошо адсорбирует бензол, силикагель лучше адсорбирует воду, аминов, спиртов.

Повышение температуры уменьшает адсорбцию газов. Это объясняется с молекулярно-кинетической точки зрения с увеличением теплового движения молекул адсорбата.

Повышение давления или концентрацию адсорбата приводит к увеличению адсорбции. При этом адсорбция увеличивается до определенного значения, а затем станет постоянной. Это значение адсорбции называется предельной адсорбцией Γ_{∞} .

Адсорбция является обратимым процессом. Во время поглощения наряду поглощением происходит выход адсорбата от поверхности адсорбента. Выход адсорбата от поверхности называется десорбцией. Сначала скорость адсорбции будет больше. Со временем скорость адсорбции и десорбции выравниваются, и в системе устанавливается адсорбционно-десорбционное равновесие. Адсорбция сопровождается с выделением теплоты, десорбция с поглощением теплоты.

Хемосорбция. Адсорбция иногда протекает под действием сил основных валентностей, и эта адсорбция называется хемосорбцией. При хемосорбции не наступит равновесие, процесс является необратимым. В результате хемосорбции на поверхности адсорбента образуется новое соединение. Это соединение выделить невозможно. Примером хемосорбции может быть образование ржавчины на поверхности железа под действием кислорода воздуха. Ржавчину невозможно отделить. Иногда при хемосорбции участвуют не только молекулы, которые находятся на поверхности адсорбента, но и

молекулы, которые находятся в объеме адсорбента. В этом случае полученное химическое соединение образует новую фазу. Например: поглощение CO_2 окисью кальция CaO приводит к образованию CaCO_3 .

Капиллярная конденсация. Процесс сжижение газа в порах твердого сорбента называется капиллярной конденсацией. Пар конденсируется при температуре ниже критической. Капиллярная конденсация происходит под действием не адсорбционных сил, а сил притяжения молекул пара к поверхности вогнутого мениска образовавшегося за счет конденсации пара в жидкость. Процесс проходит с большой скоростью и заканчивается в течение нескольких минут.

Глава 34. Адсорбция на твердой поверхности.

В конце XVIII века шведский химик и фармацевт К. Шееле (1742-1786) и итальянский проф. Ф. Фонтана (1730-1805) независимо друг от друга обнаружили явление адсорбции. Фонтана обнаружил, что свежепрокаленный древесный уголь поглощает различные газы, в объемах, значительно превосходящих его собственный объем. К. Шееле установил, что этот процесс обратим. При изменении условий поглощенный газ может выделяться.

Все природные и искусственные материалы могут быть твердыми адсорбентами, так как они обладают большей наружной и внутренней поверхностью. На этих поверхностях происходит адсорбция газов или растворенных веществ из растворов. Примерами твердых пористых адсорбентов являются – активированный уголь,

силикагель, алюмогель и др. Любая твердая поверхность обладает избыточным запасом поверхностной энергии Гиббса. Чем больше удельная поверхность, тем больше энергии Гиббса.

Адсорбция обусловлена силами, действующими на поверхности адсорбента. Силовые поля частиц адсорбента, расположенных на поверхности, компенсированы частично. Поэтому на поверхности адсорбента действуют силы, способные притягивать молекулы веществ, находящихся в контакте с поверхностью адсорбента. В зависимости от интенсивности силового поля на поверхности адсорбента образуются адсорбционные слои толщиной в одну молекулу (мономолекулярная адсорбция) или в несколько молекул (полимолекулярная адсорбция).

Количество адсорбированного газа можно определить по увеличению массы адсорбента, а также и по уменьшению давления адсорбата. Адсорбция газа на твердом теле измеряется количеством газа, адсорбированным единицей поверхности или массы твердого тела (моль/см², или моль/г)

$$A = \frac{x}{S} \quad \text{или} \quad A = \frac{x}{m}$$

A – удельная адсорбция;

x – количество адсорбата;

S – поверхность адсорбента;

m - масса адсорбента.

Адсорбция зависит от давления (концентрации) адсорбата. С увеличением давления (концентрации) адсорбция возрастает до

определенного предельного значения A_{∞} . Изотерма адсорбции состоит из трех участков:

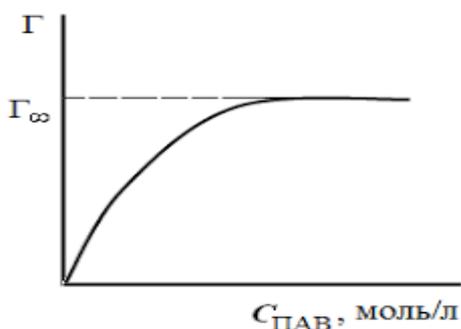


Рис.33.2. Изотерма адсорбции. Адсорбция газов на твердых адсорбентах – экзотермический процесс, т.е. сопровождается выделением теплоты. Обратный процесс – десорбция является

эндотермическим процессом, т.е. сопровождается поглощением теплоты. Поэтому с увеличением температуры, адсорбция газов твердыми адсорбентами уменьшается. Как видно из графика для газов, растворов неэлектролитов и слабых электролитов изотерма адсорбции имеет вид параболы. Кривая среднего участка для средних давлений и концентраций выражается эмпирическим уравнением

$$\text{Фрейндлиха: } \frac{x}{m} = KP^{1/n} \quad \text{или} \quad \frac{x}{m} = KC^{1/n}$$

P и C – равновесные давление и концентрация адсорбата;

K и $1/n$ - константы.

Значение K зависит от природы адсорбента и адсорбата, а также от температуры. $1/n$ адсорбционный показатель, ее значения лежат в пределах $0,1 - 1$ и зависит от природы адсорбента и адсорбата. С повышением температуры K уменьшается, а $1/n$ увеличивается.

Для нахождения значений уравнения Фрейндлиха ее логарифмируют:

$$\lg x/m = \lg K + 1/n \lg C$$

Это уравнение изображает прямую и она позволяет определить графически константы уравнения K и $1/n$:

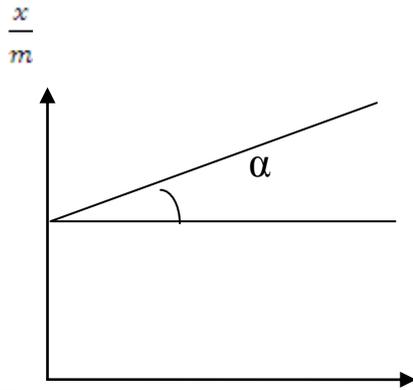


Рис.33.3. Графическое нахождение констант уравнения Фрейндлиха

Уравнение Фрейндлиха применимо только для средних давлений и концентраций. Для низких и высоких давлений и концентраций она не применима. Для низких и высоких давлений и концентраций в 1915 году И. Ленгмюр предложил мономолекулярную теорию адсорбции.

Теория основана на следующих предпосылок:

- 1) адсорбционные силы действуют на очень малых расстояниях, т.е. на расстоянии равной размеру одной молекулы;
- 2) адсорбция происходит за счет сил близких химическим связям;
- 3) адсорбция происходит не по всей поверхности адсорбента, а в определенных местах: выступах, ребрах, углах, т.е. на активных центрах;
- 4) на активных центрах сила поле ненасыщена;
- 5) все адсорбционные центры энергетически равны и каждый центр может удерживать только одну молекулу;

б) молекулы адсорбированного газа не перемещаются по поверхности адсорбента и не взаимодействуют друг с другом.

В результате такой адсорбции образуется мономолекулярный слой адсорбата.

РАЗДЕЛ XII. Моно- полимолекулярная адсорбции. Теории Поляни и БЭТ. Молекулярная и ионообменная адсорбции. Иониты. Методы хроматографии и их применения в анализе лекарственных препаратов

Глава 35. Адсорбция на границе жидкость-газ

Адсорбцию на границе ж-г определяют по изменению поверхностного натяжения жидкости. Поверхностное натяжение различных жидкостей зависит от природы жидкости, ее температуры, давления и концентрации растворенных веществ. Растворенные вещества могут повышать, понижать и практически не влиять на поверхностное натяжение жидкостей.

При растворении в данной жидкости какого-либо вещества наблюдают следующие случаи:

1. Растворенное вещество понижает поверхностное натяжение растворителя. Такие вещества называются поверхностно-активными (ПАВ). По отношению к воде поверхностно-активными веществами являются многие органические соединения, например, спирты и кислоты алифатического ряда, сложные эфиры, белки и др.

2. Растворенное вещество повышает поверхностное натяжение растворителя. Такие вещества называются поверхностно-инактивными (ПИВ). По отношению к воде поверхностно-инактивными веществами являются неорганические кислоты,

основания, соли и такие органические соединения, как глицерин, α -аминокислоты и др.

3. Растворенное вещество практически не изменяет поверхностное натяжения растворителя. Поверхностно-неактивными (ПНВ) по отношению к воде веществами являются моно-, ди- и полисахариды.

Поверхностно-активные вещества накапливаются на поверхности жидкости. Концентрация ПАВ на поверхности будет больше, чем концентрация в объеме. Это называется положительной адсорбцией. Поверхностно-инактивные вещества растворяются в объеме жидкости. Концентрация этих веществ в объеме будет больше, чем на поверхности. Это называется отрицательной адсорбцией. При растворении поверхностно-неактивных веществ концентрация ПНВ будет одинаково и на поверхности и в объеме.

Поверхностная активность главным образом зависит от химической структуры веществ: природы полярной и строения неполярной части. При растворении в воде органических жирных кислот поверхностное натяжение воды намного понижается. Г.Дюкло и П.Траубе обнаружили, что чем сильнее выражена полярная асимметрия молекулы, тем больше поверхностная активность соединения и сформулировали следующее правило: в рядах предельных жирных кислот и спиртов при удлинении цепи на одну CH_2 – группу поверхностная активность гомолога в водном растворе увеличивается в 3-3,5 раза (Рис.33.4).

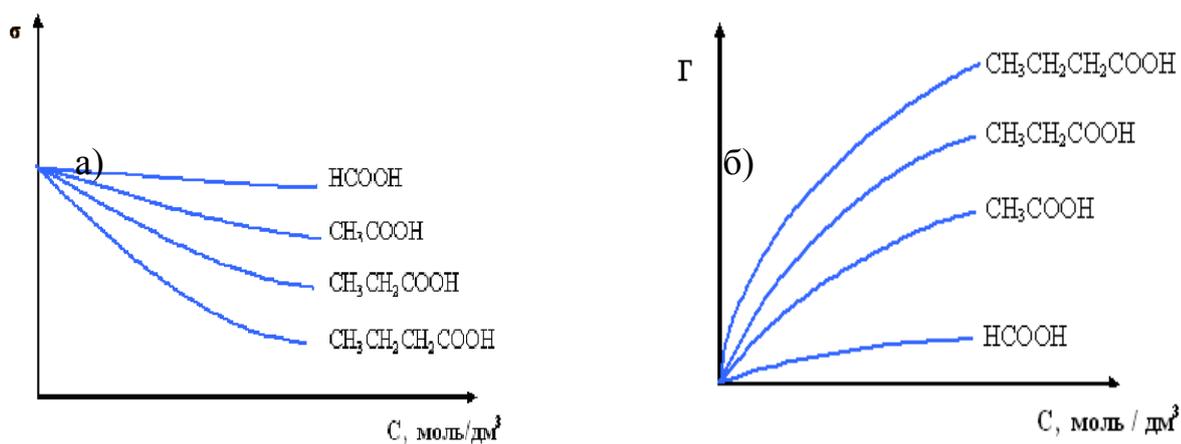


Рис.33.4. Изотермы поверхностного натяжения (а) и адсорбции (б) гомологического ряда жирных кислот

Правило Дюкло-Траубе применимо только для разбавленных растворов. В насыщенных растворах поверхностное натяжение одинаково уменьшается, независимо какое соединение.

Глава 36. Полимолекулярная адсорбция

Теория Ленгмюра объясняет, что адсорбционные силы действуют на расстоянии размера одной молекулы и образуется мономолекулярный слой адсорбции. Но исследования показали, что иногда адсорбционные силы действуют в большом расстоянии, и образуется полимолекулярный слой адсорбции. Это явление объяснил в своей теории полимолекулярной адсорбции М.Поляни в 1915 году. Теория Поляни основана в следующих предпосылок:

- 1) адсорбция происходит за счет физических сил;
- 2) на поверхности адсорбента нет адсорбционных центров, а существует объемное адсорбционное поле;
- 3) адсорбционные силы действуют в адсорбционном объеме;
- 4) по мере удаления от поверхности эти силы уменьшаются;

5) температура не влияет на адсорбцию и с повышением температуры адсорбционный объем не изменяется.

В 1935-1940 годах С.Брунауэр, П.Эммет и Е.Теллер создали наиболее общую теорию (сокращенно БЭТ) полимолекулярной адсорбции. По этой теории:

1) на поверхности адсорбента существуют энергетически равные активные центры;

2) адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом;

3) каждый адсорбционный слой является активным центром для следующего слоя после него (Рис.33.5).

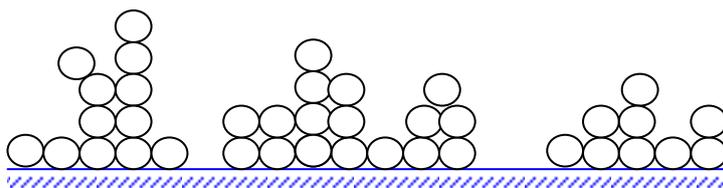


Рис.33.5. Полимолекулярная адсорбция

Глава 37. Адсорбция из раствора

Адсорбция растворенных веществ, твердыми адсорбентами является более сложным процессом, чем адсорбция газов твердыми телами. Она осложнена рядом факторов:

1) присутствием растворителя, молекулы которого могут конкурировать с молекулами адсорбата за место в поверхности;

2) взаимодействием между молекулами адсорбата и растворителя;

3) электростатическим взаимодействием между поверхностью адсорбента и ионами адсорбата.

Адсорбции из растворов твердыми телами изучил в 1785 г. русский химик – фармацевт- Т.Е.Ловиц. Он установил, что неэлектролиты и слабые электролиты на поверхности адсорбента адсорбируются из растворов в виде молекул. Такой процесс называется молекулярной адсорбцией. В результате адсорбции концентрация растворенного в растворе вещества уменьшается. Адсорбцию определяют по формуле:

$$A = \frac{(C_o - C)V}{m}$$

где: C_o – исходная концентрация адсорбата, моль/л ;

C - равновесная концентрация адсорбата, моль/л ;

V - объем раствора, л;

m – масса адсорбента;

A – адсорбция, моль/кг.

Адсорбция сильных электролитов

Из растворов сильных электролитов адсорбируются ионы. Ионы адсорбируются лишь на полярных и практически не адсорбируются на неполярных адсорбентах. Адсорбция ионов происходит в большинстве случаев под действием химических сил. Ионная адсорбция протекает по двум основным механизмам:

- 1) эквивалентная или ионообменная;
- 2) избирательная адсорбция ионов на кристаллах.

По обоим механизмам на границе твердой и жидкой фазы образуется двойной электрический слой.

Ионообменная адсорбция состоит в том, что практически не растворимый адсорбент диссоциирует с поверхности катионы или анионы и поглощает одновременно эквивалентное количество ионов другого рода. Эти сорбенты, способные к обмену ионов, называют ионитами.

Избирательная адсорбция ионов подчиняется правилу, установленному американским физико-химиком К.Фаянсом: На поверхности адсорбента преимущественно адсорбируются те ионы, которые могут достраивать кристаллическую решетку этого адсорбента. По правилу Фаянса на твердой поверхности поглощаться будет в основном тот ион, который имеет большее химическое сродство к веществу твердой фазы.

При устном опросе темы можно использовать педагогические технологии Инсерт и Бумеранг.

Таблица « ИНСЕРТ»

Полученные сведения:

V - соответствуют моим понятиям - - для меня новые понятия

+ - противоречат моим понятиям

? - для меня непонятно

	+	-	?

Вопросы метода Бумеранг:

1 группа

1. Поверхностные явления и причина их возникновения

2. Сорбция. Их типы.

2 группа

1. Какие вещества могут быть адсорбентами

2. Адсорбция и факторы, влияющие на процесс адсорбции

3 группа

1. Адсорбция на твердой поверхности. Уравнение

Фрейндлиха.

2. Как находят константы уравнения Фрейндлиха?

4 группа

1. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбции.

2. Мономолекулярная теория адсорбции Ленгмюра.

5 группа

1. Полимолекулярная адсорбция теория Поляни и БЭТ.

2. Адсорбция на жидкой поверхности. Уравнение Гиббса.

6 группа

1. Поверхностно-активные, поверхностно-неактивные и
поверхностно-инактивные вещества.

2. Адсорбция сильных электролитов.

Лабораторная работа 17

Изучение адсорбцию уксусной кислоты

на активированном угле

Цель работы: 1. Изучение адсорбцию на твердых адсорбентах
из растворов и вычислить значение адсорбции.

2. Найти константы уравнения Фрейндлиха для данной системы

Приборы и реактивы: 8 конические плоскодонные колбы, бюретка на 25 мл, растворы уксусной кислоты четырех концентраций, активированный уголь, раствор NaOH с известной концентрацией, фильтровальные бумаги 4 стеклянные воронки.

Теоретическое пояснение: При поглощении растворенных веществ твердыми адсорбентами удельную адсорбцию, то есть количество адсорбированного вещества (адсорбата) определяют по изменению его концентрации в растворе. Величина удельной адсорбции для твердых адсорбентов и равновесная концентрация в растворе связаны эмпирическим уравнением Фрейндлиха: $\frac{x}{m} = KC^n$

x - количество адсорбированного вещества, моль;

m – масса адсорбента, кг;

K и $1/n$ константы.

Постоянная K зависит от природы адсорбента и адсорбата и колеблется в широких пределах. При повышении температуры значение K уменьшается. Ее физический смысл состоит в том, что она показывает величину адсорбции при равновесной концентрации, равной единице. Значение $1/n$ лежит в пределах 0,1-1 и зависит от температуры и природы адсорбата. Обе константы определяются графически. Для этого уравнение логарифмируют:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C$$

Определив экспериментально несколько значений $\frac{x}{m}$, строят график в координатах $\lg \frac{x}{m} - \lg C$. Отрезок прямой, отсекаемый на оси ординат, дает значения $\lg K$, а тангенс угла наклона прямой – величину $1/n$.

Выполнение работы: Берут четыре сухие конические плоскодонные колбы вместимостью 100 мл. В них помещают с помощью пипеток по 50 мл растворов уксусной кислоты разных концентраций. В каждую колбу с раствором уксусной кислоты вносят по 1 г активированного угля. Растворы с углем периодически перемешивают в течении 1 часа. За это время определяют концентрации исходных растворов. Для этого из каждого раствора с помощью пипетки отбирают по 10 мл раствора в титровальную колбу и титруют с 0,1 нормальным раствором КОН в присутствии фенолфталеина. Параллельно проводят по три титрования. Из трех определений находят средний результат (объем щелочи). По истечении заданного времени содержимые колб отфильтровывают через фильтры в чистые конические колбы вместимостью 100 мл. Первые порции фильтратов отбрасывают, так как в них концентрация уксусной кислоты может быть понижена за счет адсорбции фильтровальной бумагой. Равновесные концентрации уксусной кислоты в фильтратах также определяют, как и исходных, титруя раствором щелочи. Из результатов трех титрований находят средний объем щелочи для каждого раствора.

Исходные (C_0) и равновесные (C) концентрации уксусной кислоты вычисляют по формуле: $C_K = \frac{C_{щ} V_{щ}}{V_K}$

Из разниц исходных и равновесных концентраций находят значение удельной адсорбции для каждой концентрации.

$$\frac{x}{m} = (C_0 - C) \cdot 50$$

Результаты заносят в таблицу.

№	C_0	C	$\frac{x}{m} = (C_0 - C) \cdot 50$	$\lg C$	$\lg \frac{x}{m}$	K=? n=?
1						
2						
3						
4						

По результатам измерений строят график зависимости

$\lg \frac{x}{m}$ от $\lg C$

$\lg \frac{x}{m}$

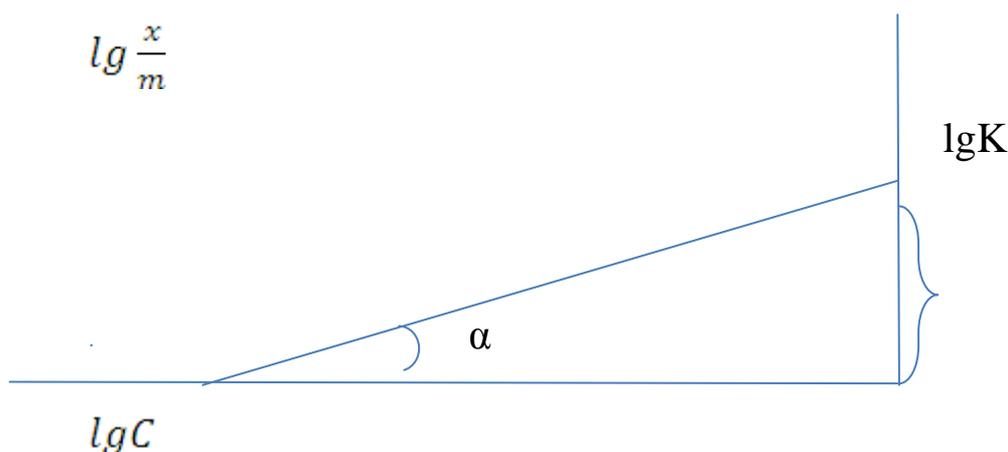


Рис.37.1. График нахождения констант уравнения Фрейндлиха

Из графика находят $\lg K$, антилогарифм этого значения равна константе K. Тангенс угла α равна $1/n$, она равна отношению длины противолежащего катета к длине прилежащего катета.

Лабораторная работа 18

Изучение влияния удельной поверхности адсорбента на адсорбцию

Цель работы: Изучение влияния удельной поверхности адсорбента на значение адсорбции

Приборы и реактивы: Полидисперсный порошок силикагеля, раствор метиленового синего, пробирки.

Выполнение работы: Подготовка к выполнению работы. Пробирка заполняется до $1/6$ части порошком силикагеля. В пробирку наливают раствор метиленового синего. Пробирку сильно перемешивают и оставляют на 15-20 минут. Наблюдают интенсивность окраски по высоте.

По результатам работы сделать выводы и отвечать на следующие вопросы:

Какая будет окраска осадка в разных слоях?

Как распределяется столб осадка по размерам частиц?

Как связана удельная поверхность частицы в зависимости от размера?

В заключении объясните в адсорбциях из раствора влияние удельной поверхности адсорбента на значение адсорбции.

Лабораторная работа 19

Измерение поверхностную активность водного раствора изоамилового спирта.

Цель работы: Изучение влияния концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ) на поверхностное натяжение жидкости.

Приборы и реактивы: Сталагмометр, 4 колбы, стаканы, мерный цилиндр, 0,2 М водный раствор изоамилового спирта, очищенная вода.

Теоретическое пояснение: Поверхностное натяжение жидкостей измеряют сталагмометрическим методом. Название сталагмометр взят из греческого слова “stalagma” капля. Метод основан на измерении массы капли, которая вытекает из капиллярной трубки сталагмометра (Рис.37.2).

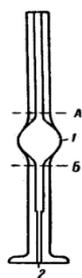


Рис. 37.2. Сталагмометр

Масса капли пропорциональна размеру радиуса и поверхностному натяжению жидкости. Капля жидкости, вытекающая из капилляра согласно второму закону термодинамики, стремится приобрести форму шара, которая приводит к уменьшению свободной энергии Гиббса. На практике удобно не измерение массу капля, а число капель определенного объема жидкости. Число капель определяют во время вытекания определенного объёма жидкости из капилляра сталагмометра. Число капель воды с поверхностным натяжением σ_0 обозначают через n_0 , число капель исследуемой жидкости с неизвестным поверхностным натяжением σ_x обозначают через n_x .

Вычисляют σ_x по формуле:
$$\sigma_x = \frac{n_0 d_x}{n_x d_0} \sigma_0$$

где: d_0, d_x – плотность воды и раствора;

n_0, n_x - число капель оды и раствора.

Для выполнения работы сталагмометр опускают в стакан сначала с водой, затем с жидкостями. Жидкость с помощью груши вытягивают в сталагмометр выше, чем верхняя отметка широкой части. Затем дадут жидкости течь. Считывание капель начнут, когда уровень жидкости равняется с верхней отметкой. Считывание капель повторяют 4-5 раз и определяют среднее число капель. Вычисляют поверхностное натяжение растворов по вышеприведенной формуле. Поверхностное

натяжение воды $\sigma_0=0,7275$ Н/м. Из полученных результатов строят график изотермы поверхностного натяжения $\sigma= f(C)$. На оси абсцисс ставят значения C , на оси ординат значения σ . Рис.37.3 Пользуясь изотермой, вычисляют адсорбцию на поверхности жидкости по уравнению Гиббса. Для этого из нескольких точек изотермы проводят касательные относительно изотермы. Из этих же точек проводят параллельные линии к ос абсцисс до пересечения с осой ординат.

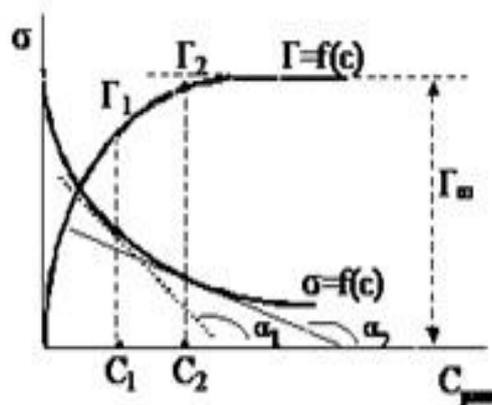


Рис.37.3 Изотерма поверхностного натяжения (а), определение констант уравнения Ленгмюра (б).

Получается треугольник АВД. Тангенс острого угла этого треугольника равен поверхностной активности раствора:

$$tg\alpha = -\frac{d\sigma}{dc} \quad tg\alpha = \frac{AB}{BD}$$

РАЗДЕЛ XIII. Дисперсные системы. Природа и классификация. Получение и очистка коллоидных растворов. Молекулярные, оптические и реологические свойства

Человечество давно знаком с дисперсными системами. Но эти системы стали изучать с научной стороны в последние годы. К коллоидным системам относятся – облака, земляная почва, бумага,

краски, хлеб, мясо, молочные изделия и практически все лекарственные вещества, даже человеческое тело.

Коллоидная химия как наука возникла в 1861 году, когда английский ученый Томас Греем наблюдал, что некоторые вещества при растворении быстро диффундируются, проходят через мембраны растений и животных и легко кристаллизуются. А некоторые вещества плохо диффундируются, не кристаллизуются, выпадают в аморфный осадок. Первые вещества Греем назвал кристаллоидами, вторые коллоидами, из греческого слово «colla» клей и «oidos» подобное.

По мнению профессора Киевского университета И.Г. Борщова между этими двумя видами веществами есть схожесть. Позднее русский ученый П.П.Веймарн подтвердил его мнения. По их мнению, одно и то же вещество в зависимости от условий может быть и в коллоидном, и в кристаллическом состояниях. Одно и то же вещество может находиться, и в кристаллическом, и в коллоидном состоянии.

Коллоидное состояние – это высокодисперсное (мелкораздробленное) состояние веществ, в котором частицы состоят из агрегатов отдельных молекул.

Дисперсность от латинского слова «disperses» означает раздробленность, рассеянность. Для всех дисперсных систем характерны два основных признака: высокая раздробленность (дисперсность) и гетерогенность.

Глава 38. Дисперсные системы. Классификация.

Дисперсными системами называют системы, состоящие из множества малых частиц, распределенных в жидкой или газообразной среде.

К дисперсным системам относят почвы, горные породы, порошки, поглотители, катализаторы и т.п. Дисперсные системы состоят из двух или более фаз: дисперсной фазы и дисперсионной среды. Дисперсная фаза – это раздробленная фаза. Она состоит из частиц нерастворимого тонкоизмельченного вещества, распределенных по всему объему дисперсионной среды.

Коллоидная химия изучает физико-химические свойства и поведение дисперсных систем. По Ребиндеру правильнее было бы назвать коллоидную химию «Физическая химия дисперсных систем и поверхностные явления». По степени дисперсности коллоидные системы занимают промежуточное положение между грубодисперсными системами и истинными растворами, от греческого слова “colla” / колла / - клей, “oidos” - подобное т.е. коллоид - клееподобный.

Дисперсные системы состоят из двух или большего числа фаз: дисперсной фазы и дисперсионной среды, и могут находиться в любом агрегатном состоянии. Поэтому и коллоидные системы могут быть газообразными жидкими и твердыми. Системы с жидкой дисперсионной средой называются лиозолями (греч. lyo-жидкость).

Таблица 1.

Классификация дисперсных систем

Дисперсные Системы	Грубодисперсные системы суспензии,	Коллоидные системы	Истинные растворы
--------------------	------------------------------------	--------------------	-------------------

	эмульсии порошки		
Диаметр частиц	более 100 мкм	100- 1 мк	менее 1 мкм
в поперечнике	более 10^{-5} см	10^{-5} - 10^{-7} см	менее 10^{-7} см

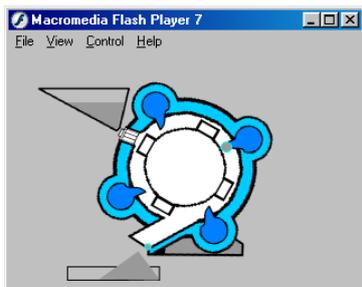
В зависимости от природы дисперсионной среды лиозоли называются гидрозолями или органозолями. Дисперсионной средой гидрозолей является вода, органозолей - органическая жидкость спирты, эфир, бензол и т.д. По отношению к среде все коллоиды разделялись на две группы: лиофобные (греч. *lyo*- растворяю, *phobos*-страх) и лиофильные (греч. *Lyо* - растворяю, *philos* - друг), или гидрофобные и гидрофильные, если дисперсионная среда - вода. Леофобные коллоиды не проявляют сродства с дисперсионной средой и практически нерастворимы в ней. Они устойчивы за счет стабилизатора, обуславливающего электрический заряд на поверхности коллоидных частиц.

Леофильные коллоиды (крахмал, гуммиарабик, желатин, каучук и т.п.) обладают высоким сродством к дисперсионной среде, они устойчивы, хорошо адсорбируют её на своей поверхности. Различия в свойствах леофобных и леофильных коллоидных систем объяснялись различным взаимодействием коллоида с дисперсионной средой.

Коллоидная химия изучает также более грубодисперсные системы, называемые микрогетерогенными, размер частиц которых от 100 мкм до нескольких микрон, поэтому они хорошо видны в микроскоп; к их числу относятся эмульсии, пены, суспензии, порошки, аэрозоли, имеющие большое практическое применение в фармации.

Глава 39. Получение и свойства золей

Коллоидные системы занимают промежуточное положение между грубодисперсными и истинными растворами, поэтому получать их можно двумя противоположными методами: дисперсионным и конденсационным. Методы диспергирования технически осуществляются путем механического, электрического или ультразвукового дробления веществ до размеров коллоидных частиц. Все дисперсионные методы сопровождаются увеличением поверхности-раздела фаз, а следовательно, возрастанием поверхностной энергии и требует затраты энергии извне. При механическом диспергировании в лаборатории небольшое количество твердого вещества можно измельчить продолжительным растиранием в агатовой ступке в присутствии подходящих стабилизаторов. В промышленных условиях применяют специальные измельчающие машины, называемые коллоидными мельницами.



С

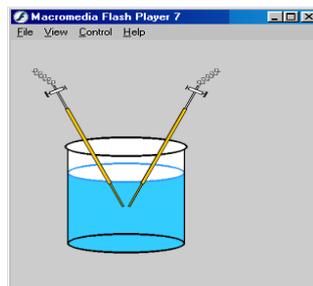


Рис.39.1. Коллодная мельница

Рис.39.2. Электродиспергирование

Электродиспергирование применяют прежде всего при получении золей различных металлов. Этим методом получены коллоидные растворы серебра, золота, платины и других металлов, которые химически не взаимодействуют с водой (Рис.39.2.).

Конденсационные методы основаны на переходе молекулярных или ионных растворов в коллоидные. Это метод делится на физическую и химическую.

Физическая конденсация: 1) Метод замены растворителя, когда растворитель, в котором вещество растворяется, образуя истинный раствор, заменяется дисперсионной средой, в которой это вещество нерастворимо. Например, если истинный спиртовой раствор серы вылить в воду, образуется коллоидный раствор серы в воде, так как

сера нерастворима в ней; 2) Испарением веществ составляющих и фазу, и среду. Этот воспроизводится на приборе Шальникова-Рогинского (Рис 39.3). По этому методу получен бензозоль натрия.

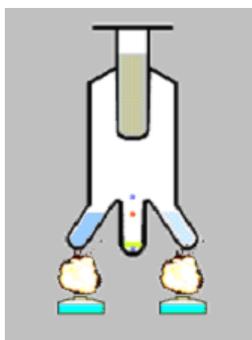


Рис.39.3. Прибор Шальникова-Рогинского

Химическая конденсация: Получение труднорастворимых веществ, при различных химических реакциях (гидролиза, восстановления, окисления, двойного обмена и т.д.)

При обоих методах для получения устойчивой коллоидной системы необходим третий компонент-стабилизатор, который создает защитный адсорбционный слой вокруг коллоидных частиц или за счет уменьшения поверхностного натяжения на границе раздела фаз. В качестве стабилизаторов обычно применяют электролиты, полиэлектролиты и ПАВ. При химических методах получения коллоидных систем в качестве стабилизатора выступают продукты реакции.

Коллоидные растворы можно получить методом пептизации. Пептизацией называют переход в коллоидный раствор осадков, образовавшихся при коагуляции. Пептизация может происходить при промывке осадков под влиянием небольших количеств специальных веществ – пептизаторов, которые являются обычно электролитами.

Пептизировать осадки можно только в том случае, когда он имеет аморфную, а не кристаллическую коагуляционную структуру. При пептизации не происходит изменение степени дисперсности частиц осадка, который образовался при коагуляции (конденсации) частиц, а только их разъединение. Поэтому метод пептизации в начальных стадиях -дисперсионный, т.е. метод пептизации занимает промежуточное положение между конденсацией и диспергированием.

Глава 40. Очистка золей.

Для получения коллоидных растворов с наибольшей устойчивостью и для изучения их свойств необходимо удаление из золей всевозможных примесей, и в первую очередь, избытка электролитов, которые, как правило, образуются при получении коллоидных растворов.

Для очистки растворов широко применяется метод диализа. Освобождение коллоидных растворов от примесей, способных проникать через растительные, животные и искусственные мембраны, называется диализом, а приборы, применяемые для диализа называются диализаторами. Ускоренный процесс диализа при использовании постоянного электрического тока получил название электродиализа (Рис 39.4) который проводится в электродиализаторах (Рис.39.5.).

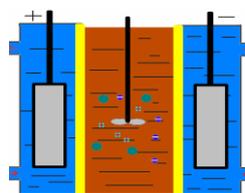
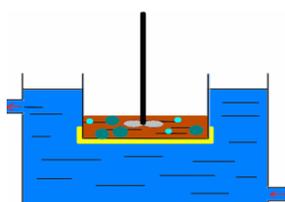


Рис.39.4. Простой диализатор *Рис.39.5. Электродиализатор*

Одним из важных методов очистки коллоидных растворов является ультрафильтрация, которая сводится к отделению дисперсной фазы от дисперсионной среды. Для этого производится фильтрование коллоидного раствора через мембранное, не пропускающие коллоидные частицы или макромолекулы. При ультрафильтрации дисперсная фаза остается на фильтре.

Глава 41. Молекулярно – кинетические свойства коллоидных растворов

Коллоидные растворы обладают молекулярно-кинетическими свойствами, что и молекулярные растворы, между этими растворами нет качественных, а есть только количественные различия, зависящие главным образом от формы и величины коллоидных частиц. К ним относятся броуновского движения, диффузия, седиментация и осмотическое давление.

Под влиянием теплового и броуновского движения происходит процесс выравнивания концентраций частиц по всему объему раствора. Процесс диффузии протекает не только в молекулярных, но и в коллоидно-дисперсных растворах.

Коллоидные частицы обуславливают также и некоторое осмотическое давление. Вследствие больших размеров частиц и малых концентраций их осмотическое давление ничтожно мало. Кроме того, часть измеряемого осмотического давления в коллоидных растворах, главным образом, гидрофобных, обусловлена примесью электролитов.

Частицы веществ, находящиеся во взвешенном состоянии в газообразной или жидкой среде, испытывают воздействие двух противоположно направленных сил. Это - силы тяжести, которые стремятся сконцентрировать частицы в нижних слоях, и силы диффузии, перемещающие дисперсную фазу аэрозолей, коллоидных растворов из больших концентраций в меньшие. Процесс оседания коллоидных частиц в растворе называется седиментацией. Способность дисперсной системы сохранять равномерное

распределение частиц по всему объему называется седиментационной, или кинетической устойчивостью. Высокомолекулярные системы (газы, истинные растворы) обладают большой кинетической устойчивостью и, наоборот, грубодисперсные кинетически неустойчивы, т.к. частицы практически не могут осуществлять тепловое движение. Коллоидные системы занимают между ними промежуточное положение.

Глава 42. Оптические свойства коллоидных систем

Коллоидные растворы обладают оптическими свойствами, по которым устанавливают природу растворов, определяют их концентрацию, размеры коллоидных частиц и т.п. В темной комнате при боковом рассматривании прохождения пучка света через стаканчик с коллоидным раствором Фарадей и Тиндаль обнаружили светящийся конус, возникающий в результате рассеивания света коллоидными частицами. Это получило название конуса Фарадея-Тиндаля.

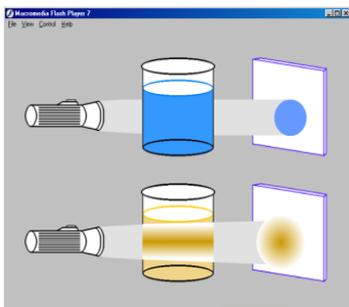


Рис.42.1. Эффект Фарадея-Тиндаля

По эффекту Фарадея-Тиндаля легко отличать коллоидные растворы от растворов низкомолекулярных веществ.

Глава 43. Электрические свойства дисперсных систем

Образование коллоидных систем, как правило, происходит в средах, содержащих электролит. При взаимодействии коллоидных частиц с электролитами обычно на поверхности частиц адсорбируется один из ионов в соответствии с правилами избирательной адсорбции, Пескова-Фаянса. В результате избирательной адсорбции дисперсная фаза приобретает определенный электрический заряд, а дисперсионная среда - противоположный заряд. Поэтому при наложении внешнего электрического поля происходит движение фазы и среды к противоположно заряженным электродам.

Движение коллоидных частиц в электрическом поле получило название электрофореза. Одновременно был открыт электроосмос, заключающийся в передвижении жидкости коллоидных систем под влиянием внешнего электрического поля. Явления электрофореза и электроосмоса открыты в 1808 г. проф. Московского университета Ф.Ф. Рейсом.

Для понимания электрических свойств коллоидных систем большое значение имеют электрофорез и электроосмос. Заряд коллоидных частиц определяемый, при электрофорезе обусловлен, образованием двойного электрического слоя.

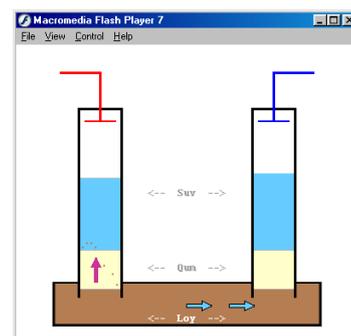


Рис.43.1. Электрофорез и электроосмос

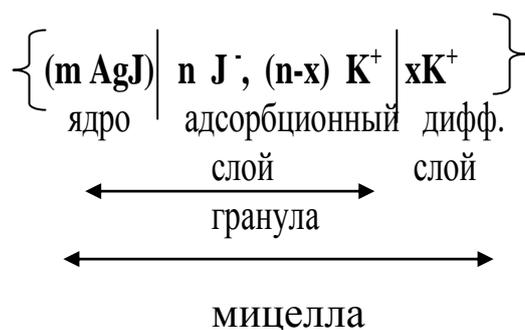
С современной точки зрения, например, при внесении кристалла йодистого серебра в раствор йодистого калия на кристаллах йодистого серебра будет происходить адсорбция ионов иода в

соответствии с правилами избирательной адсорбции. Ионы, адсорбирующиеся непосредственно на твердой фазе (которая является ядром коллоидной частицы), называются потенциалопределяющими, а потенциал, возникающий при этом на границе раздела фаз, называется термодинамическим и обозначается буквой φ . Ионы противоположного знака (катионы калия), т.е. противоионы, образуют внешнюю обкладку двойного слоя. Согласно теории Штерна, первый или даже несколько первых слоев противоионов ориентируются под влиянием как электрического поля, так и адсорбционных сил, образуя адсорбционный слой противоионов. Адсорбционный слой противоионов прочно связан с поверхностью частиц, другая часть противоионов под влиянием теплового движения приобретает рассеянную структуру диффузного слоя.

Структурно построенный агрегат из ядра и двойного электрического слоя называется мицеллой, в ее состав входят:

- 1) ядро кристаллической структуры или аморфного строения;
- 2) двойной электрический слой, разделяющийся на адсорбционный и диффузный слои.

Ядро вместе с адсорбционным слоем ионов и называется коллоидной частицей или гранулой. В отличие от электронейтральной мицеллы коллоидная частица имеет заряд. Мицелла золя йодистого серебра, стабилизированного йодистым калием, может быть представлена формулой



Лабораторная работа 20.

Получение золей и пептизация

Цель работы: 1. Научится получить гидрозоль . 2. Написать строения мицеллы

Приборы и реактивы: 4 конические плоскодонные колбы емкостью 50 мл, пробирки, спиртовой раствор канифоля, раствор хлорида железа, азотнокислого серебра, щелочной раствор танина, раствор аммиака, 0,1 н раствор соляной кислоты, очищенная вода, электрическая плитка или газовая горелка. Опыт 1. Получение гидрозоль канифоля. *Выполнение работы:* В колбу наливают, приблизительно 10 мл спиртового раствора канифоля. Смесь энергично перемешивают. Нагревают для удаления избытка спирта до кипения.

На основании сделанного опыта сделать вывод: Описать свойства золя, написать строения мицеллы, метод получения золя, посмотреть на золь в проходящем и отраженном свете .Опыт 2. Получение гидрозоль гидроксида железа. *Выполнение работы:* В колбу наливают, приблизительно 10 мл очищенной воды. Нагревают до кипения. В кипящую воду добавляют 5 капель 2% раствора хлорида железа (III). Продолжают нагревать до появления красно-бурой окраски

На основании проделанного опыта сделать вывод: Описать метод получения золи, определить электролит который является стабилизатором, написать реакцию получения и строения мицеллы.

Опыт 3. Получение гидрозоль серебра.

Выполнение работы: В колбу наливают, приблизительно 10 мл очищенной воды. Добавляют 4-5 капель 0,1% раствора нитрата серебра. Смесь нагревают до кипения. В кипящую жидкость по каплям с интервалом в 1 мин, добавляют 1% -ный щелочной раствор танина до появления устойчивой желтой окраски.

На основании проделанного опыта сделать вывод: Описать метод получения золи, написать реакцию получения и строения мицеллы имея в виду, что аргентат калия $KAgO$ является стабилизатором, можно ли очистить этот золь от примесей и истинно растворимых низкомолекулярных веществ?

Опыт 4. Получение гидрозоль берлинской лазури.

Выполнение работы: В колбу наливают, приблизительно 1 мл 0,05 н раствора хлорида железа (III). Добавляют 1 мл насыщенного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Полученный осадок берлинской лазури отфильтровывают и промывают его на фильтре очищенной водой до удаления избытка $K_4[Fe(CN)_6]$. К оставшемуся на фильтре осадку добавляют 2-3 мл раствора щавелевой кислоты. Фильтрат собирают в пробирку. На основании проделанного опыта сделать вывод: Каков цвет полученного золя, каким методом он получен.

Лабораторная работа 21

Пептизация

Цель работы: Пептизация осадка гидроксида железа (III).

Приборы и реактивы: три пробирки, 0,5 М раствор хлорида железа (III), раствор аммиака, 0,1 н раствор соляной кислоты, насыщенный раствор хлорида железа (III), очищенная вода.

Выполнение работы: В пробирку наливают, приблизительно 5 мл 0,5 М раствора хлорида железа (III). Прибавляют по каплям раствор аммиака до полного осаждения гидроксида железа. Полученный осадок промывают очищенной водой методом декантации для удаления избытка аммиака. К промытому осадку прибавляют приблизительно 10 мл очищенной воды и перемешивают до получения взвеси. Полученную взвесь поровну разливают в три пробирки. В первую пробирку добавляют 10 капель раствора 0,1 н раствора соляной кислоты. Во вторую пробирку добавляют 10 капель раствора насыщенного раствора хлорида железа (III). Третью пробирку оставляют для контроля. Содержимое каждой из трех пробирок тщательно перемешивают и сравнивают через 10 минут.

На основании проделанного опыта сделать вывод: По каким признакам можно судить о пептизации осадка? Какие вещества являются пептизаторами? Напишите строение мицеллы полученных коллоидных растворов.

Для оформления работы рекомендуется таблица

№ пробирки	Взвесь осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Добавленный электролит	Наблюдения	Вид пептизации	Формула мицеллы полученного золя
1	Поровну	FeCl_3 , насыщ. 10 кап.			
2	Приблизительно	HCl , 0,1 н раствор 10 кап.			
3	3-4 мл	-		Контроль	

Лабораторная работа 22

Определение знака заряда коллоидной частицы

Цель работы: 1. Объяснить строение двойного электрического слоя и механизм образования. 2. Научится определять знак заряда коллоидных частиц. 3. Написать строения мицеллы.

Опыт I. Определение знака заряда коллоидных частиц золь берлинской лазури методом капиллярного анализа.

Выполнение работы: В одной пробирке готовят раствор берлинской лазури из растворов 3 части 0,005н раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ с одной частью 0,005 н раствора $FeCl_3$. В другой пробирке 3 части $FeCl_3$ с одной частью $K_4[Fe(CN)_6]$. На фильтровальную бумагу с помощью глазной пипетки наносят каплю из раствора первой пробирки. Рядом на расстоянии приблизительно 2–х диаметров пятна каплю раствора из другой пробирки. Сравнивая характер образующихся пятен определите знак заряда коллоидных частиц в полученных растворах. При этом имейте в виду, что поверхность фильтровальной бумаги при смачивании водой и водными растворами заряжается отрицательно. Подумайте, зависит ли знак заряда коллоидной частицы от избытка той или иной соли?

Опыт 2. Определение знака заряда коллоидных частиц золь берлинской лазури методом электрофореза

Выполнение работы: В пробирке готовят коллоидный раствор берлинской лазури смешиванием 3 части 0,005л раствора $K_4Fe(CN)_6$ с одной частью 0,005 н раствора $FeCl_3$. Полученный коллоидный раствор наливают в U образную трубку. Закрывают каждое отверстие пробками, в которые вделаны электроды. Через раствор пропускают

постоянный электрический ток напряжением не менее 40 вольт. Через 15 минут наблюдают движение частиц коллоидного раствора. По смещению уровня золя судят о направлении движения частиц коллоидного раствора к одному из плюсов.

На основании наблюдения частиц определяют знак заряда коллоидных частиц. Укажите, каким методом получен золь берлинской лазури? Напишите уравнение реакции, формулу полученной золи и назовите составные части мицелл.

Вопросы для контроля

1. Дайте определение понятиям - коллоидный раствор, лиозоль, гидрозоль, органоколь. Каковы размеры коллоидных частиц?
2. Перечислите методы получения лиозолей и дайте их краткую характеристику.
3. Какие основные условия необходимо соблюдать для получения лиозолей?
4. Можно ли получить гидрозоль хлорида натрия?
5. Можно ли реакцией двойного обмена получить устойчивый золь, если реагенты взяты в эквивалентных количествах?
6. В чем сущность получения золей методом пептизации?
7. Объясните необходимость наличия стабилизатора при получении коллоидных растворов.
8. Какие дисперсные системы можно получить при смешивании: а) 0,005н растворов FeCl_3 и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$? б) 0,1н растворов FeCl_3 и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$?
9. Как можно отличить золь от:
а) суспензии

б) истинного раствора.

10. Как можно очистить коллоидный раствор?

а) от примесей истинно растворимых низкомолекулярных веществ

б) от примесей грубодисперсных частиц.

11. Можно ли полностью очистить золь от избытка низкомолекулярного электролита?

12. Метод диализа и для каких целей он применяется?

13. Схема простого диализа.

14. На какие требования должны отвечать мембраны, применяемые для диализа?

15. Как можно ускорить диализ?

16. Что такое ультрафильтрация, для каких целей ее применяют?

17. Каково устройство простейшего ультрафильтра?

18. Какие оптические явления обуславливают окраску зольей?

От чего зависит окраска зольей?

19. Объясните возникновение конуса Фарадея-Тиндала?

20. От каких факторов и как зависит интенсивность рассеянного света?

21. Какое явление называется пептизацией?

22. Какие виды пептизации известны?

23. Чем отличается диссолюционная пептизация от адсорбционной?

24. Что такое электрофорез и электроосмос?

25. Какими методами можно обнаружить электрический заряд у коллоидных частиц и определить знак заряда?

26. Что такое дзета-потенциал? Как его определяют?

Какая связь между величиной дзета-потенциала и устойчивостью коллоидной системы?

27. Нарисуйте схему строения мицеллы золя трехсернистого мышьяка полученного при взаимодействии раствора As_2O_3 с избытком H_2S .

Какие связи из присутствующих в растворе будут потенциал-определяющими?

28. Напишите формулу мицеллы золя сульфата бария, полученного при взаимодействии H_2SO_4 с избытком $BaCl_2$. Напишите формулу мицеллы и укажите составные части мицеллы.

29. Золь AgI получен добавлением к 20 мл 0,01н раствора KI 28 мл 0,005 н раствора $AgNO_3$. Напишите формулу мицеллы золя и определите направление движения коллоидных частиц при электрофорезе.

30. Правило избирательной адсорбции Пескова-Фаянса.

РАЗДЕЛ XIV. Строение коллоидных частиц. Электрокинетические свойства. Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов. Правило Шульце-Гарди

Глава 44. Устойчивость и коагуляция зелей

Способность дисперсной фазы сохранять свою исходную степень дисперсности частиц и их равномерное распределение в дисперсионной среде называется устойчивостью. Н.П. Песков ввел понятие о кинетической (седиментационной) и агрегативной устойчивостях коллоидных систем.

Кинетическая или седиментационная устойчивость коллоидных систем, объясняется броуновским движением, которое противодействует оседанию частиц под влиянием силы тяжести и диффузией.

Агрегативная устойчивость характеризует способность коллоидных частиц сохранять степень дисперсности. Это объясняется наличием у частиц электрического заряда. Этот заряд препятствует слипанию коллоидных частиц и способствует образованию сольватной оболочки в растворах вокруг частиц.

При потери агрегативной устойчивости происходит укрупнение частиц путем коагуляции, т.е. слипание их между собой с образованием более крупных агрегатов. Коагуляция зелей может быть вызвана различными факторами: изменением температуры, облучением элементарными частицами и т.д. Однако, наиболее важный фактор, вызывающий коагуляцию - это действие электролитов.

В 1682 г. Шульце установил, что коагулирующая сила иона тем больше, чем выше его валентность. Гарди в 1900 г. подтвердил, эти результаты и обобщил их следующим образом: из двух ионов электролита коагулирующим действием обладает тот ион, знак которого противоположен знаку заряда коллоидных частиц, причем это действие тем сильнее, чем выше валентность коагулирующего иона. Эта закономерность получила название правила Шульце-Гарди.

Было установлено, что для начала коагуляции необходимо превысить некоторую минимальную концентрацию электролита в

золе. Эта величина называется порогом коагуляции и количественно выражается в миллимолях на литр коллоидного раствора.

При подготовке к работе необходимо изучить по учебнику и конспектам следующие вопросы:-

1. Кинетическая и агрегативная устойчивость коллоидных растворов, факторы устойчивости.

2. Коагуляция: медленная и быстрая, скрытая и явная. Признаки коагуляции. Факторы, вызывающие коагуляцию.

3. Коагуляция зольей электролитами. Коагулирующая способность.

4. Правила Шульце-Гарда. Порог коагуляции и его определение.

Задание I. Определить - какие ионы являются коагулирующими, влияние валентности ионов на коагуляцию и соответствуют ли полученные данные правилам Шульце-Гарди

Задание 2. Определить порог коагуляции гидрозоля Sb_2S_3

Задание 3. Провести сравнение коагуляции лиофильных и лиофобных коллоидных растворов.

Лабораторная работа 23

Изучение коагуляцию зольей

Цель работы: 1. Объяснить строение двойного электрического слоя и механизм образования. 2. Научиться определять знак заряда коллоидных частиц. 3. Написать строение мицеллы

Приборы и реактивы: Пробирки, золь Sb_2S_3 , растворы 0,1Н Na_2SO_4 , 0,1Н $Mg SO_4$, 0,1Н $Al_2 (SO_4)_3$, растворы $BaCl_2$ концентрации 0,1; 0,01; 0,001; 0,0001; 0,00001 н, раствор желатина, раствор

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и сухая соль.

Опыт 1. Влияние валентности ионов на коагуляцию

Выполнение работы: В три пробирки наливают по 2 мл золя Sb_2S_3 . В каждую пробирку по каплям осторожно взбалтывая, пипеткой добавляют растворы различных электролитов до появления первых признаков коагуляции. Считают число капель растворов ушедших на коагуляцию. Результаты опыта заносят в таблицу и делают выводы.

Таблица 4.

№ пп	Растворы электролитов	Число капель электролитов, ушедших на коагуляцию.
1	0,1Н Na_2SO_4	
2	0,1Н Mg SO_4	
3	0,1Н $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$	

Опыт 2. Определение коагуляцию гидрозоля Sb_2S_3 электролитом BaCl_2

Выполнение работы: Отмеряют цилиндром в 5 пробирок по 2мл золя $\text{Sb}_2 \text{S}_3$. Прибавляют в каждую пробирку по 0,5мл раствора BaCl_2 различной концентрации. Содержимое пробирок перемешивают и замечают концентрацию BaCl_2 в пределах, между которыми наступает коагуляция. Результаты опыта заносят в таблицу:

Таблица 5.

№ Пробирок	Число мл раствора BaCl_2	Концентрация растворов BaCl_2	Порог коагуляции
	0,5	0,00001 н.	
	0,5	0,0001 н.	
	0,5	0,001 н.	
	0,5	0,01 н.	
	0,5	0,1 н.	

Рассчитывают порог коагуляции золя Sb_2S_3 электролитом $BaCl_2$.

Опыт 3. Сравнение коагуляций лиофильных и лиофобных коллоидных растворов

Выполнение работы: В пробирку наливают 2 мл гидрофобного золя Sb_2S_3 . К золю взбалтывая, добавляют по каплям насыщенный раствор $(NH_4)_2SO_4$ до наступления коагуляции. В другую пробирку наливают 2 мл гидрофильного раствора желатины. Добавляют по каплям насыщенный раствор $(NH_4)_2SO_4$, если коагуляция не наступает, добавляют сухую соль $(NH_4)_2SO_4$ до коагуляции. Результаты опыта заносят в таблицу:

Таблица 6.

№ пп	Золи	Число капель, ушедших на коагуляцию
1	Sb_2S_3	
2	Желатина	

На основании проделанного опыта сделать вывод об устойчивости лиофильных и лиофобных золь и воздействию электролитов.

Глава 45. Коллоидная защита

Гидрофобные золи крайне чувствительны к действию электролитов. При добавлении незначительного количества гидрофильного золя к гидрофобному золю устойчивость гидрофобного коллоида увеличивается по отношению к электролитам. Повышение устойчивости гидрофобного золя при добавлении к нему гидрофильного коллоида получило название защиты или защитного действия. Защитное действие лиофильных

коллоидов объясняется их способностью адсорбироваться на поверхности частиц лиофобного коллоида.

Для защиты необходимо очень незначительное и строго определенное количество лиофильного коллоида, достаточного для покрытия поверхности лиофобных частиц. Коллоид, адсорбирующий на себе частицы лиофильного коллоида, принимает все его свойства, чем ярче выраженные, тем лучше покрыта или защищена гидрофобная поверхность. Рис.45.5. Защитное действие лиофильных коллоидов зависит от их индивидуальных свойств и неодинаково у различных представителей этого класса; также зависит от степени дисперсности коллоида, присутствия примесей, рН среды, знака заряда того или другого коллоида.

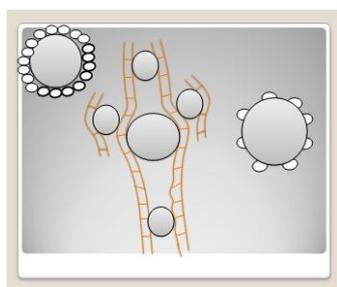


Рис.45.1. Коллоидная защита

Для количественной характеристики защитного действия различных гидрофильных коллоидов Зигмонди предложил пользоваться “золотым числом”, Добавление 1 мл 10% ного раствора NaCl к 10 мл красного золя вызывает изменение окраски из красной в фиолетовую. Сохранение первоначальной окраски золя при добавлении NaCl служит признаком наличия защитного действия.

Золотым числом называется количество защитного коллоида в мг сухого лиофильного коллоида, достаточного для защиты 10 мл

золя золота от перемены окраски при добавлении к нему 1 мл 10%-ного раствора NaCl.

Если вместо золя золота взять другие золи, например, золь серебра, железа и другие, то подобный же образом можно получить серебрянные и другие защитные числа. Любое из этих чисел характеризует защитное действие лиофильного коллоида по отношению к данному золю.

По аналогии с золотым числом можно определить защитное действие желатина для золя Sb_2S_3 подразумевая под этим термином количество желатина, предотвращающего коагуляцию 10 мл приготовленного золя Sb_2S_3 при добавлении 1 мл 10%-ного раствора NaCl.

Защита коллоидных частиц применяется при изготовлении лекарственных препаратов. В организм часто необходимо вводить лекарственные вещества в мелкораздробленном, коллоидном состоянии с тем, чтобы они равномерно распределяясь в нем и, постепенно растворяясь, оказывали нужное воздействие

Для этого как раз и пригодны защищенные золи или суспензии лекарственных веществ. Защитное действие имеет большое значение в ряде физиологических процессов, протекающих в организме человека и животных.

Лабораторная работа 24

Защитное действие высокомолекулярных соединений.

Цель работы: Исследование влияния защитного действия желатина на устойчивость золя Sb_2S_3 .

Выполнение работы: В 6 пробирок наливают 0,5%-ного раствора желатина в объемах указанных в таблице. Объем растворов доводят до двух миллилитров. В каждую пробирку прибавляют мерным цилиндром по 2 мл золя Sb_2S_3 . Содержимое пробирок перемешивают. В каждую пробирку добавляют по 1мл 10%-ного раствора NaCl и взбалтывают. Наблюдают изменение окраски растворов. Вычисляют “сурьмяное число” желатина.

Таблица

№	Состав смеси	Ед. Изм	1	2	3	4	5	6
1	Золь, Sb_2S_3 мл	ml	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
2	0,5% раствор Желатины	ml	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
3	вода	ml	0,45	0,40	0,30	0,20	0,10	0,00
4	10% раствор NaCl	ml	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Если изменение цвета наблюдается в первых трех пробирках, защитное действие должно выражаться цифрами, лежащими между 0,2 и 0,3 мл раствора желатина. На основании данных вычисляют защитное действие желатина для золя Sb_2S_3 т.е. “сурьмяное число” желатины.

Вопросы для контроля

1. Какое явление называется коагуляцией?
2. Каковы признаки коагуляции?
3. Факторы вызывающие коагуляцию.
4. Механизм коагуляции.
5. Порог коагуляции.
6. Правило Шульце-Гарди.

7. Механизм защитного действия высокомолекулярного соединения.
8. Факторы влияющие на защитное действие высокомолекулярных соединений.
9. Мера защитного действия.
10. Вычисление сурьмяного числа.

Тесты

1. Основатель коллоидной химии:

- а) Песков
- б) Ломоносов
- в) Грем
- г) Сельми

2. Что такое пептизация?

- а) Процесс выпадения осадка из коллоидного раствора при добавлении электролита в количестве равном пороговой концентрации
- б) Процесс превращения рыхлых осадков в коллоидные растворы при действии на них электролитов, способных адсорбироваться на поверхности коллоидных частиц;
- в) Процесс превращения рыхлых осадков в коллоидные растворы при действии на них высокомолекулярных веществ;
- г) Процесс выпадения осадка из коллоидного раствора при добавлении ВМС.

3. Причина кинетической устойчивости золей:

- а) Заряд
- б) Природа

в) Сольватная оболочка

г) Броуновское движение и диффузия

4. Каким способом получают бензол натрия?

а) Механическим

б) С помощью ультразвука

в) физической конденсацией

г) химической конденсацией

5. Какая из следующих систем считается коллоидной?

а) Водный раствор хлористого натрия

б) Водный раствор желатина

в) Глина

г) Молоко

6. Что такое электроосмос?

а) Движение молекул коллоидного раствора в электрическом поле;

б) Движение жидкости коллоидного раствора через пористое твердое тело под в) Действием внешнего электрического поля;

г) Движение коллоидного раствора в электрическом поле;

д) Движение коллоидных частиц в электрическом поле.

7. Порог коагуляции:

а) Наибольшая концентрация электролита, вызывающая коагуляцию;

б) Наибольшая концентрация ПАВ, вызывающая коагуляцию;

в) Наименьшая концентрация электролита, вызывающая открытую коагуляцию и выраженная в ммоль/л;

г) Наименьшая концентрация вызывающая коагуляцию и выраженная в г.ЭКВ/л;

8. При получении золя хлористого серебра, в избытке взяли хлорида калия.

Какой ион адсорбируется на поверхности ядра?

- а) K^+
- б) Cl^-
- в) Ag^+
- г) NO_3^-

9. При добавлении чего можно защитить лиофобную золь от коагуляции?

- а) Раствора электролита
- б) Другого лиофобного золя
- в) Лиофильного золя
- г) Органического растворителя

10. В каких пределах находятся размеры коллоидных частицы?

- а) Меньше 1 мкм
- б) Больше 100 мкм
- в) 1-100 мкм;
- г) 0,1-1 мкм

11. Что такое лиозоль?

- а) Дисперсная система, в которой дисперсная среда твердая;
- б) Дисперсная система, в которой дисперсная среда жидкость;
- в) Дисперсная система, с твердой фазой и газообразной средой;
- г) Дисперсная система, состоящая из твердой среды и жидкой фазы.

12. Каким способом очищают золь от электролитов?

- а) Простой фильтрацией
- б) Декантацией

в) Возгонкой

г) Диализом

13. К каким дисперсным системам относятся суспензии и эмульсии?

а) Истинным растворам

б) Смесям

в) Коллоидным растворам

г) Грубо-дисперсным системам

14. Правило избирательной адсорбции Пескова-Фаянса:

а) Коллоидный раствор хорошо адсорбирует те ионы, которые входят в его кристаллическую решетку;

б) Коллоидная частица хорошо адсорбирует те ионы, которые входят в ее кристаллическую решетку;

в) Коллоидная частица адсорбирует противоположные ионы;

г) Коллоидная частица адсорбирует одноименные заряды.

15. Что называется электрофорезом?

а) Движение незаряженных частиц в постоянном электрическом поле;

б) Движение коллоидного раствора в электрическом поле;

в) Движение коллоидной частицы в электрическом поле к противоположному заряду;

г) Движение дисперсной среды в электрическом поле

РАЗДЕЛ XV. Грубодисперсные системы. Суспензии, эмульсии, аэрозоли и порошки. Поверхностно-активные вещества.

Классификация. Число ГЛБ. Значение поверхностно-активных веществ в народном хозяйстве и фармации

Глава 46. Поверхностная активность

Поверхностное натяжение у различных жидкостей колеблется в значительных пределах и зависит от природы жидкости, ее температуры, давления и концентрации растворенных веществ.

Растворенные вещества могут повышать, понижать и практически не влиять на поверхностное натяжение жидкостей.

Способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя называется поверхностной активностью.

Мерой поверхностной активности является производная поверхностного натяжения по концентрации со знаком минус

$G = -\frac{d\sigma}{dC}$. Единица измерения Дж·м/моль или Н·м²/моль, а также в эрг·см/моль.

1876 году В. Гиббс предложил для количественной зависимости адсорбции от поверхностного натяжения уравнение:

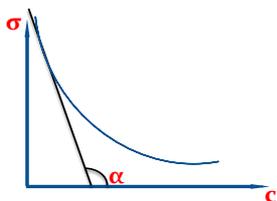
$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}$$

Γ – количество растворенного вещества на поверхности жидкости;

σ – поверхностное натяжение;

$\frac{d\sigma}{dC}$ - Ребиндер назвал поверхностной активностью

Его определяют по графику зависимости $\sigma = f(C)$



$$g = \left(-\frac{d\sigma}{dC} \right) = \operatorname{tg} \alpha$$

Рис.46.1. Определение поверхностной активности

При растворении в данной жидкости какого-либо вещества наблюдают следующие случаи:

1. Растворенное вещество понижает поверхностное натяжение растворителя. Такие вещества называются поверхностно-активными (ПАВ). По отношению к воде поверхностно-активными веществами являются многие органические соединения, например, спирты и кислоты алифатического ряда, сложные эфиры, белки и др.

2. Растворенное вещество повышает поверхностное натяжение растворителя. Такие вещества называются поверхностно-инактивными (ПИВ). По отношению к воде поверхностно-инактивными веществами являются неорганические кислоты, основания, соли и такие органические соединения, как глицерин, α-аминокислоты и др.

3. Растворенное вещество практически не изменяет поверхностное натяжения растворителя. Поверхностно-неактивными (ПНВ) по отношению к воде веществами являются моно-, ди- и полисахариды.

Поверхностно-активные вещества способны накапливаться на поверхности жидкости. При этом происходит положительная адсорбция. $\Gamma > 0$. ПАВ должны обладать, меньшим поверхностным натяжением, чем растворитель и сравнительно малой

растворимостью. При хорошей растворимости они стремились бы уйти вглубь жидкости. Говоря иначе, взаимодействие между молекулами ПАВ и молекулами растворителя всегда меньше взаимодействия между молекулами растворителя. Поэтому ПАВ будут преимущественно выталкиваться из объема раствора на поверхность, т.е. $\Gamma > 0$. В результате накопления на поверхности раствора молекул этих веществ, слабо взаимодействующих друг с другом, межмолекулярное взаимодействие в поверхностном слое уменьшается и поверхностное натяжение падает.

Относительно воды многие органические соединения являются поверхностно-активными, а именно жирные кислоты с достаточно большим углеводородным радикалом, соли жирных кислот (мыла), сульфокислоты и их соли, спирты, амины.

Именно дифильностью молекул ПАВ обусловлена их тенденция собираться, на границе раздела фаз, погружая гидрофильную часть в воду и изолируя от воды гидрофобную.

Наиболее заметно это проявляется для таких длинноцепочных ПАВ с числом CH_2 - групп в углеводородной группе 10-20. ПАВ условно обозначают в виде: 

Глава 47. Классификация ПАВ

Гидрофобный углеводородный радикал является причиной понижения растворимости этих соединений. ПАВ классифицируется по разным признакам.

По растворимости ПАВ делятся на водорастворимые и жирорастворимые.

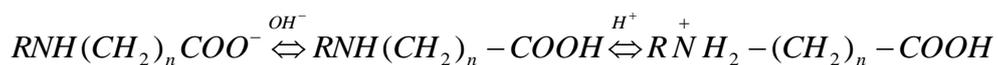
По способности диссоциировать на ионы ПАВ разделяются на ионогенные и неионогенные. Ионогенные ПАВ подразделяют на анионактивные, катионактивные и амфотерные.

Анионактивные ПАВ - При диссоциации образуют поверхностно-активный анион. Адсорбируясь они накапливаются на поверхности, и поверхность заряжается отрицательно(-). Это кислоты и их соли $-RCOOMe$, сульфозэфиры и их соли $-R-O-SO_3-Me$, алкил и арилсульфонаты $-R-SO_3-Me$. В медицине применяется натрий лаурилсульфат $[H_3C-(CH_2)_{11}-SO_2]-Na^+$

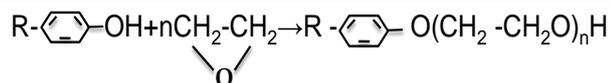
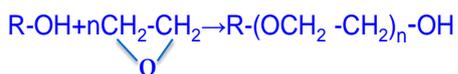
Катионактивные ПАВ - К ним относятся соли аминов, четвертичных аммониевых оснований, алкилпиридиновых соединений. При диссоции они образуют поверхностно-активные катионы. На поверхностном слое накапливаются катионы, заряжают поверхностный слой положительно.



Амфотерные ПАВ – алкиламиноокислоты, сульфобетаины и др. В зависимости от pH раствора эти вещества могут проявлять анионактивные свойства (щелочной среде) или катионактивные (в кислой среде).



Неионогенные ПАВ – вещества молекулы, которых не диссоциирует на ионы.



Катионактивные и анионактивные ПАВ применяют в хирургии как антисептическое средство. Четвертичные аммонийные соли 300 раз эффективнее удаляют микроорганизмы, чем фенол.

П.А. Ребиндер все ПАВ дифильного строения разделил на 2 группы:

- Истинные растворимые ПАВ;
- Коллоидно поверхностно-активные вещества.

ПАВ первой группы относятся растворимые органические соединения с меньшим радикалом. Они образуют молекулярно-дисперсную систему и редко используются в качестве ПАВ

Коллоидными ПАВ называют вещества, которые с одним и тем же растворителем в зависимости от условий образуют истинный и коллоидный раствор. К ним относятся мыла, моющие средства и др. Для таких систем характерно следующее равновесие:



Как было выше сказано, молекулы ПАВ имеют дифильное строение. Они состоят из полярных и неполярных частей. У неполярных групп отсутствует сродство к полярному растворителю – воде, у полярных групп оно велико. Между неполярными группами существует гидрофобное взаимодействие. За счет этого и сильного взаимодействия полярных групп с водой происходит ассоциация молекул ПАВ и образуются мицеллы. Схема образования мицеллы в растворах коллоидных ПАВ представлена на рис.47.1

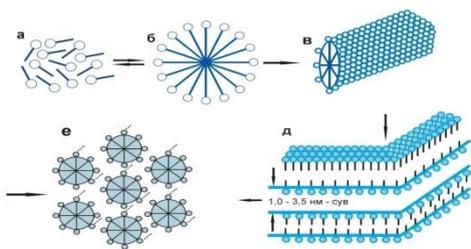


Рис.47.1. Структура мицелл ПАВ

Ядро образовавшихся мицелл составляют неполярные радикалы, а внешнюю обкладку – полярные группы. Гидрофильная оболочка мицелл резко снижает межфазовое поверхностное натяжение на границе мицелла-жидкость (вода). При этом мицеллы образуются самопроизвольно, и соблюдается условие лиофильности мицеллярного (коллоидного) раствора и его термодинамическая устойчивость.

Минимальная концентрация коллоидного ПАВ, начиная с которой в его растворе происходит образование мицелл называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

Форма образовавшихся мицелл зависит от концентрации раствора. При малых концентрациях образуются сферические мицеллы. Повышение концентрации приводит к изменению формы. При более высоких концентрациях образуются сначала цилиндрические, а затем пластинчатые мицеллы. В неводных растворах взаимодействуют полярные группы и образуются обратные мицеллы (Рис.47.2) :

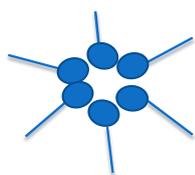


Рис.47.2. Обратная мицелла

В системе вода – фосфолипид при встряхивании, перемешивании образуются сферические мицеллы – *липосомы*. Молекулы фосфолипидов образуют в липосомах бислойную мембрану, в которой полярные группы обращены к воде, а неполярные – друг к другу. Липосомы можно рассмотреть, как модель биологических мембран. Их широко используют для направленной доставки лекарственных веществ к тем или иным органам или зонам поражения. Например, противоопухолевых препаратов для лечения опухолей, инсулина для лечения диабета. С помощью липосом можно транспортировать лекарственные вещества внутрь клеток. Значение ККМ зависит от различных факторов: природы коллоидного ПАВ, температуры и присутствия примесей, особенно электролитов. Установлено, что с ростом длины углеводородного радикала и понижением температуры ККМ уменьшается. Для растворов неионогенных коллоидных ПАВ присутствие электролитов приводит к уменьшению ККМ.

Одним из важнейших свойств растворов коллоидных ПАВ является солюбилизация. *Солюбилизацией называется растворение в растворах ПАВ тех веществ, которые в данной жидкости нерастворимы*. Например, в результате солюбилизации в растворах ПАВ растворяются углеводородные жидкости. В частности бензин и керосин, а также жиры, которые в воде не растворяются. Механизм солюбилизации заключается в растворении неполярных веществ в гидрофобном ядре мицеллы. При солюбилизации происходит внедрение неполярных веществ в мицеллы веществ, которые называют солюбилизатами. Если солюбилизат содержит полярную и

неполярную группы, то он располагается в мицелле углеводородным концом внутрь, а полярная группа обращена наружу. Солюбилизация начинается тогда, когда концентрация ПАВ достигает ККМ. При концентрации ПАВ выше ККМ число мицелл увеличивается, и солюбилизация идет более интенсивно. Солюбилизирующая способность коллоидных ПАВ растет в пределах данного гомологического ряда по мере увеличения числа углеводородных радикалов. Ионогенные ПАВ обладают большей солюбилизирующей способностью по сравнению с неионгенными. Явление солюбилизации широко используется в различных отраслях народного хозяйства: в пищевой промышленности, в фармацевтической для получения жидких лекарственных веществ. Солюбилизация и эмульгирование являются первичными процессами усвоения жиров. В результате солюбилизации жиры растворяются в воде, а затем усваиваются организмом.

Таким образом, объемные свойства растворов коллоидных ПАВ связаны с образованием мицелл. Определение критической концентрации мицеллаобразования ККМ основано на том, что при той концентрации происходит резкое изменение свойств растворов ПАВ. Например, поверхностное натяжение растворов ПАВ снижается с возрастанием их концентрации до ККМ, затем при дальнейшем увеличении концентрации перестаёт существенно меняться. Это обусловлено тем, что при возрастании концентрации выше ККМ все вновь добавляемое ПАВ переходит в мицеллы. Концентрация же молекулярно-растворенного ПАВ остается постоянной и равной ККМ. На кривой зависимости поверхностного натяжения от

логарифма концентрации обнаруживается резкий излом, абсцисса которого соответствует критической концентрации мицеллаобразования.

Лабораторная работа 25

Определение критической концентрации мицеллаобразования

Цель работы: Определение критической концентрации мицеллаобразования.

Приборы и реактивы: прибор Ребиндера, колбы с емкостью 200 мл – 9 шт, пипетка емкостью 10 мл -1 шт, термометр с делениями 0,1-0,2^oC и интервалом температуры – 15-40^oC, 0,1М раствор коллоидного ПАВ, 0,001М раствор щелочи, очищенная вода. В качестве коллоидного раствора ПАВ можно использовать олеат натрия, стеарат натрия, пальмитат натрия, каприлат натрия и др.

Выполнение работы: Готовят 10 растворов по 200 мл различной концентрации с таким расчетом, чтобы ожидаемая критическая мицеллаобразования приходилась на середину охватываемого интервала концентрации. Исходный 0,1М раствор ПАВ последовательно разбавляют 10 раз 0,001М раствором щелочи. Аспиратор С наполняют водой, под кран ставят стакан для истекающей воды. В сосудик А наливают воду, закрывают резиновой пробкой с капилляром. При этом кончик капилляра чуть-чуть должен входит в жидкость. Все три части прибора соединяют с помощью резиновых шлангов. Сосудик А устанавливают в термостат и ждут до ожидаемой температуры. Записывают высоту жидкости h_1 в

манометре. Открывают нижний кран аспиратора и предоставляют находящейся в ней жидкости возможность медленно вытекать из аспиратора в стакан.

В аспираторе и соединенном с ним сосудике происходит разрежение воздуха. Атмосферное давление проталкивает пузырьки воздуха через капилляр и поверхностный слой жидкости в сосудике А. При появлении пузырька по манометру отмечают высоту h_2 , которая соответствует давлению над жидкостью в сосудике А после создания разрежения воздуха. Разность между h_2 и h_1 дает давление P , которое необходимо для проталкивания пузырьков воздуха через капиллярное отверстие в данную жидкость. $h_0 = h_2 - h_1$

h_0 – высота поднятая жидкости в манометре;

h_1 и h_2 – показания манометра до и после разрежения воздуха над жидкостью.

После измерения h_0 выливают воду из сосудика А промывают его спиртом или эфиром и высушивают. Затем в сосудик наливают по очереди растворы ПАВ начиная, с самой низкой концентрации и определяют для них показания манометра. Вычисляют разницу высот для растворов всех концентраций $h = h_2 - h_1$

Все измерения проводят по три раза, берут среднее значение. Вычисляют поверхностное натяжение для всех растворов по формуле:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{h}{h_0}$$

Здесь σ и σ_0 поверхностное натяжение воды и раствора ПАВ, h_0 и h и высота на манометре для воды и раствора ПАВ.

Используя полученные результаты, строят график зависимости поверхностного натяжения от концентрации логарифма $\sigma = f(C)$. На графике находят точка резкого излома, соответствующей ККМ.

После работы сосудик тщательно промывают. Результаты вносят в таблицу:

	Концентрация ПАВ моль/л	Значения h				lgC _{ПАВ}
		1	2	3	Среднее	
	Вода					
1						
2						
3						
4						
5						

Вопросы для самопроверки:

1. Что такое ПАВ?
2. Какие коллоидные ПАВ называют катионактивными, анионактивными? В чем их отличие? Приведите примеры.
3. Что такое полукolloиды?
4. Какие вещества при растворении образуют мицеллы?
5. Какое строение имеют мицеллы ПАВ в разбавленных и концентрированных растворах?
6. Какое отличие имеют мицеллы ПАВ от мицеллы гидрофобного золя?
7. Что такое ККМ?
8. Какими способами определяют ККМ?
9. В чем состоит механизм солюбилизации?
10. Где используют это явление?

Солюбилизация в растворах ПАВ

Для определения солюбилизирующей способности ПАВ используют различные методы: рефрактометрический, фотоколориметрический, турбидиметрический, кондуктометрический и др. Эти методы основаны на измерении некоторых величин, изменения которых в ходе солюбилизации показывают состояние насыщенности и рассчитать количество поглощенного в этом состоянии вещества.

Рефрактометрическое определение солюбилизации

Метод основан на том, что коэффициент рефракции раствора возрастает по мере увеличения количества коллоидно-растворенного в нем углеводорода, достигая наибольшего и постоянного значения при образовании насыщенного солюбилизатом раствора. Определение обычно проводят на рефрактометре типа Аббе и ИР 454 Б2М. Принцип работы такого прибора основан на явлениях, происходящих на границе раздела сред с разными показателями преломления через границу светового пучка а точнее на явлении полного внутреннего отражения. Оптическая схема представлена на рис.

Исследуемая среда помещается на поверхность измерительной призмы 4 и прижимается сверху поверхностью осветительной призмы 2. Свет от источника проходит через осветительную призму 2, попадает на исследуемую среду, где преломляется. Угол преломления света обусловлен физическими характеристиками среды. Выходит свет через измерительную призму 4 в виде радужного спектра, отражается от зеркала и попадает в компенсатор

5. Компенсатор состоит из нескольких призм, сделанных из специального стекла.

Измеряют показатель преломления раствора ПАВ. Готовят несколько растворов с разными объёмами бензола и для каждого определяют значение показателя преломления.

На кривой зависимости показателя преломления от объёма добавленного углеводорода введенного в определенное количество раствора ПАВ наблюдается перегиб, свидетельствующий о достижении состояния насыщения. Наряду с солюбилизацией происходит также частичное эмульгирование углеводорода. Поэтому по перегибу кривой $n=f(V)$ можно лишь ориентировочно судить о количестве углеводорода, солюбилизированного раствором ПАВ при насыщении. Истинное количество коллоидно-растворенного углеводорода рассчитывают на основании известного правила аддитивности удельной рефракции, согласно которому удельная рефракция i компонентной смеси определяется выражением:

$$P \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{p} = \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \cdot \frac{1}{p_i} P_i$$

где: P – количество смеси или компонента, г; n – коэффициент рефракции; p – плотность, г/дм³.

Лабораторная работа 26

Определение солюбилизующей способности ПАВ

Цель работы: Определение солюбилизующую способность стеарата натрия.

Приборы и реактивы: рефрактометр типа Аббе и ИР454 Б2М пипетка на 10 мл -1 шт, конические колбы с притертой пробкой объемом 50 см³, микробюретка, центрифуга 0,1М раствора коллоидного ПАВ, бензол. В качестве коллоидного раствора ПАВ можно использовать олеат натрия, стеарат натрия, пальмитат натрия, каприлат натрия и др.

Выполнение работы: В конические колбы с притертой пробкой объемом 50 см³ вносят пипеткой по 10 см³ раствора ПАВ одинаковой концентрации. Из микробюретки по каплям вводят углеводород в порядке возрастания от колбы к колбе с таким расчетом, чтобы в последней колбе присутствовал 1,5-2-кратный избыток его сверх ожидаемой растворимости.

Плотно закрыв колбы пробками, тщательно перемешивают содержимое колбы вращательными движениями и оставляют при комнатной температуре на сутки для достижения равновесной солюбилизации. После полного расслоения эмульсий и центрифугирования, 1-2 капли над осадочной жидкости пипеткой наносят на призму рефрактометра и измеряют показатели преломления для каждого раствора с точностью до $1-2 \cdot 10^{-3}$.

Порядок работы на рефрактометре ИР454 Б2М. Перед началом работы проверить юстировку рефрактометра. Контроль юстировки можно осуществить по дистиллированной воде или по контрольной пластине желательнее при температуре 20°C на чистую полированную измерительной призмы стеклянной палочкой или пипеткой осторожно, не касаясь призмы, нанести две-три капли жидкости. Опустить осветительную призму и прижать ее застежкой.

Измерения прозрачных жидкостей проводить в проходящем свете, когда он проходит через открытое окно осветительной призмы, при этом окно измерительной призмы закрыто зеркалом. Измерение окрашенных и мутных проб проводить в отраженном свете. Для этого закрыть заслонку и откинуть зеркало, с помощью которого направить свет в измерительную призму, при этом темное и светлое поля меняются местами.

После установки исследуемого образца на измерительный призме навести окуляр на отсчетную видимость перекрестия. Поворотом зеркала 16 добиться наилучшей освещенности шкалы. Вращением маховика границу светотени ввести в поле зрения окуляра. Наблюдая в окуляр, навести границу светотени точно на перекрестке и по шкале показателей преломления снять отсчет. Индексом для отсчета служит неподвижный вертикальный штрих призмы 9. Цена деления шкалы – $5 \cdot 10^{-4}$. Целые, сотые и тысячные доли отсчитывать по шкале, десятичные доли оценивать на глаз.

Таким образом получают величины n_p углеводорода, n_s (показатель преломления раствора без добавки углеводорода) и определяют величину n_y . Строят график зависимости n_p от количества добавленного солюбилизатора. Вследствие ошибок опыта значения n_y , соответствующие избыточным количеством, добавленного углеводорода могут быть одинаковыми. Находят среднее арифметическое n_p для точек, лежащих за перегибом кривой. Используя полученную усредненную величину n_p по формуле, рассчитывают объем солюбилизованного в состоянии насыщения углеводорода.

РАЗДЕЛ XVI. Высокомолекулярные вещества (ВМВ). Строение, классификация, устойчивость. Набухание и растворение. Ограниченное и неограниченное набухание

К высокомолекулярным соединениям относятся вещества, состоящие из больших молекул (макромолекул) с молекулярным весом не менее 10000. Молекулярный вес природных высокомолекулярных соединений достигает нескольких миллионов.

ВМС вследствие их большого молекулярного веса нелетучие и не способны перегоняться, легко распадаются под действием самых незначительных количеств кислорода и других деструктурирующих агентов. Большинство ВМС при повышении температуры размягчаются постепенно и не имеют определенной температуры плавления.

Свойства высокомолекулярных веществ зависят не только от размера, но и от формы молекул. ВМС с изодиаметрическими молекулами (например, гемоглобин, гликоген) порошкообразные вещества. При растворении они почти не набухают. Растворы даже при сравнительно больших концентрациях не обладают высокой вязкостью и подчиняются закону вязкости Пуазейля, закону диффузии Эйнштейна и закону осмотического давления Вант-Гоффа.

ВМС с сильно ассиметрическими макромолекулами (например, желатин, целлюлоза, каучук) при растворении очень сильно набухают и образуют высоковязкие растворы, и эти растворы не подчиняются закономерностям, которым подчиняются растворы низкомолекулярных веществ. Их молекулы имеют нитеобразную структуру и обладают механической прочностью. Из них можно

получить различные волокна и пленки. Некоторые полимеры обладают высокой эластичностью. Различают природные и синтетические высокомолекулярные соединения.

Глава 49. Классификация ВМС

Различают природные и синтетические высокомолекулярные соединения.

Природные ВМВ – белки, крахмал, целлюлоза – не только формируют животный и растительный мир, но и входят в состав пищевого сырья и продуктов питания. Важнейшие отрасли фармацевтической промышленности основаны на использовании природных ВМС.

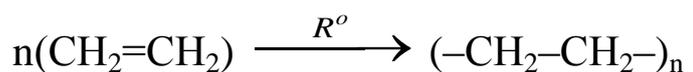
Синтетические ВМС широко используются в промышленности и в быту. На их основе получают в больших количествах материалы, которых нет в природе и с теми качествами, которые недоступны природным материалам.

ВМВ и растворы обладают рядом свойств, характерных для дисперсных систем; кроме того, им присущи свои специфические свойства, к которым, в частности, относятся набухание и студнеобразование. Это привело к формированию раздела коллоидной химии, именуемого «коллоидной химией ВМС». Коллоидные и специфические свойства растворов ВМС играют особую роль в фармацевтической технологии.

Большинство синтетические ВМС нерастворимы в воде и являются твердыми веществами. Значительная часть природных ВМС способна растворяться в воде. Многочисленные полимерные

материалы – полиэтилен, фторопласты, полиамид, полистирол, фенолформальдегидные смолы и др. – это синтетические ВМС.

ВМС состоят из макромолекул, что означает «гигантские молекулы»; их молекулярная масса составляет 10^4 - 10^6 (сравним – молекулярная масса воды равна 18). Макромолекулы формируются из большого числа повторяющихся группировок атомов, именуемых звеньями. Для полимеров характерны мономерные звенья. Полимеры образуются из низкомолекулярных молекул. Молекулы способны вступать в реакцию друг с другом или с молекулами других веществ с образованием полимеров. Так, в результате полимеризации этилена образуется полиэтилен по следующей схеме:



этилен

полиэтилен

Звенья $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ являются мономерами.

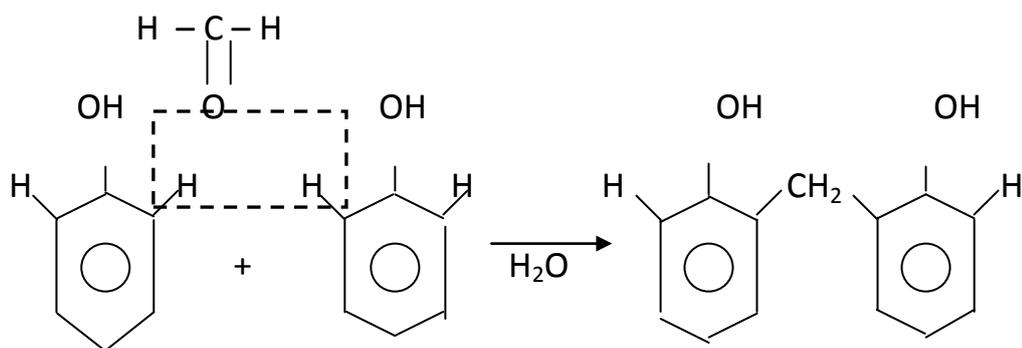
Среднее число структурных звеньев в молекуле полимера (**n**) называется *степенью полимеризации*.

Если в реакцию вступают молекулы одного мономера, то происходит реакция гомополимеризации, если разные мономеры – реакция сополи-меризации.



При образовании фенолформальдегидной смолы, кроме молекулы ВМВ, образуется низкомолекулярное соединение – вода.

Это реакция поликонденсации



димер

К природным, или биополимерам относятся важнейшие ВМВ растительного и животного происхождения: белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды (крахмал, целлюлоза), натуральный каучук и др. Белки составляют основу всех живых организмов и участвуют практически во всех процессах жизнедеятельности.

Белки - это биополимеры, состоящие из остатков аминокислот.

Активным веществом известного препарата церебролизина является комплекс биологически активных нейропептидов, полученных из головного мозга свиньи, молекулярная масса которых не превышает 10 000 дальтон. Церебролизин обладает органоспецифическим мультимодельным действием на головной мозг, т.е. обеспечивает метаболическую регуляцию, нейропротекцию, функциональную нейромодуляцию и нейротрофическую активность.

Следует отметить, что своим названием коллоидная химия обязана растворам ВМВ, обладающим клеящим действием. «Коллоид» означает клееподобный (от греческого «колла» - клей). Таким образом, в начале зарождения коллоидной химии, т.е. в 60-х годах XIX-го столетия, никто не сомневался в том, что растворы ВМС являются объектами коллоидной химии. Позже, в 30-х годах XX-го столетия, растворы ВМС исключили из объектов коллоидной

химии. Основанием послужила термодинамическая равновесность некоторых растворов ВМС. Действительно, растворы ВМС обладают дисперсностью (определенным размером макромолекул) при отсутствии гетерогенности, т.е. границы раздела фаз – одного из существенных признаков дисперсных систем. В связи с этим растворы ВМС стали рассматриваться в качестве истинных, а не коллоидных.

В последние 30 лет определилось новое научное направление – коллоидная химия ВМС (полимеров) как составная часть коллоидной химии.

ВМС принадлежат и к истинным, и к коллоидным растворам. Они обладают свойствами как истинных, так и коллоидных растворов, а также специфическими свойствами, присущими только им, а именно:

как коллоидных растворов – способность переходить в золь при замене растворителя; студнеобразование, аналогичное гелеобразованию; броуновское движение, диффузия, рассеяния света; образование ассоциатов молекул, размеры которых соизмеримы с частицами высокодисперсных системам (элементы гетерогенности), эмульсий, суспензий и пен;

как истинных растворов – лиофильность, самопроизвольное образование растворов, гомогенность в определенных условиях, термодинамическая устойчивость;

специфические – анизотропия вязкости в зависимости от структуры и свойств растворителя, набухание и студнеобразование.

Природные ВМВ – белки, крахмал, целлюлоза – не только формируют животный и растительный мир, но и входят в состав пищевого сырья и продуктов питания.

ВМС и растворы обладают рядом свойств, характерных для дисперсных систем; кроме того, им присущи свои специфические свойства, к которым, в частности, относятся набухание и студнеобразование. Это привело к формированию раздела коллоидной химии, именуемого «коллоидной химией ВМС». Коллоидные и специфические свойства растворов ВМС играют особую роль в фармацевтической технологии.

Большинство синтетические ВМС нерастворимы в воде и являются твердыми веществами. Значительная часть природных ВМС способна растворяться в воде.

Многочисленные полимерные материалы – полиэтилен, фторопласты, полиамид, полистирол, фенолформальдегидные смолы и др. – это синтетические ВМС.

Растворы ВМС являются типичными лиофильными обратимыми системами. Они образуются самопроизвольно и термодинамически устойчивы. Сухой остаток ВМС в состоянии самопроизвольно переходить в раствор. Перечисленные признаки характерны для истинных растворов.

В то же время растворы ВМС обладают некоторыми свойствами коллоидных растворов. Размеры макромолекул ВМС соответствуют размерам частиц высокодисперсных систем: 1-100 нм, чаще 40-80 нм. В определенной ситуации макромолекулы ВМС можно рассматривать в качестве самостоятельной фазы. Напомним, что фаза

– это однородная по агрегатному состоянию, составу и свойствам часть системы. Своеобразная граница раздела возникает между структурами (макромолекулами) и бесструктурным веществом (растворителем). Кроме того, макромолекулы могут взаимодействовать и образовывать ассоциаты. С увеличением концентрации ВМС или с понижением температуры размеры и время существования ассоциатов увеличиваются; при этом их размеры соответствуют размерам частиц высокодисперсных систем.

Растворы ВМС зависимости от природы растворителя могут быть истинными или коллоидными. Желатин, например, представляет собой белок, в состав которого входят полярные группы, имеющие большое сродство к воде. Поэтому неудивительно, что в воде при нагревании желатин образует истинный раствор. Но стоит только заменить воду спиртом, как истинный раствор желатина переходит в коллоидный, и образуется золь.

Обратный переход из коллоидного раствора в истинный раствор наблюдается для натуральных и синтетических каучуков. Они растворимы в бензоле, бензине и других углеводородных растворителях, но нерастворимы в воде и образуют в водной среде коллоидные растворы, называемые латексами.

Макромолекулы ВМС не проходят через мембраны. Для растворов ВМС, как и для истинных и коллоидных растворов, характерны осмос, обратный осмос и ультрафильтрация. Макромолекулы ВМС в жидкой среде способствуют образованию суспензий, эмульсий и пен. Макромолекулы растворов ВМС подобно

частицам коллоидных растворов способны к броуновскому движению и диффузии, а также к рассеянию света.

Природные ВМС - белки, полисахариды, натуральный каучук характеризуются постоянным значением молекулярной массы. Синтетические ВМС получают в процессах полимеризации и поликонденсации (пластмассы, синтетические волокна). Они являются полидисперсными системами, так как состоят из смеси макромолекул, различных по длине и массе. Молекулярная масса таких полимеров представляет собой среднее значение - M . Количественное изменение молекулярной массы приводит к качественному скачку – появлению высокой пластичности и эластичности.

Синтетические ВМС из-за возможности легкой переработки, применяются в технике и в быту. Их используют для получения разнообразных пластмасс, в виде органического стекла, в качестве ионитов для очистки воды и выделения индивидуальных веществ из смесей, для изготовления деталей самолетов и автомобилей и др. Достоинство синтетических ВМС заключается в том, что их можно получать с заданными свойствами – прочностью, эластичностью, химической стойкостью, диэлектрической проницаемостью. При этом исходные материалы подбирают и регулируют технологический процесс. Кроме этого изделия получаются без потери, методом непосредственного формования. Для синтеза ВМС используют продукты переработки нефти и угля, ацетилен, также отходы ряда производств.

Важные свойства ВМС связаны с их строением. Существуют разные принципы классификации. ВМС по типу мономерных звеньев можно делить на два класса. Полимеры - молекулы, которых состоят из одинаковых групп атомов-мономерных звеньев. Мономерное звено повторяется:



Полимеры получают реакцией полимеризации. К ним относятся полибутадионы (каучук), полиэтилен, поливинилхлорид.

Прочие ВМВ – их получают реакцией поликонденсации. К ним относятся белки, полиамиды, полисахариды.

По пространственной структуре полимеры разделяют на:

Линейные полимеры – молекулы которых представляют собой химически несвязанные одиночные цепи мономерных звеньев: -M-M-M-M-. Например, натуральный каучук, желатин, целлюлоза.

Структура макромолекул ВМС

В зависимости от расположения звеньев различают линейные, разветвленные и сетчатые макромолекулы (рис.47.1)

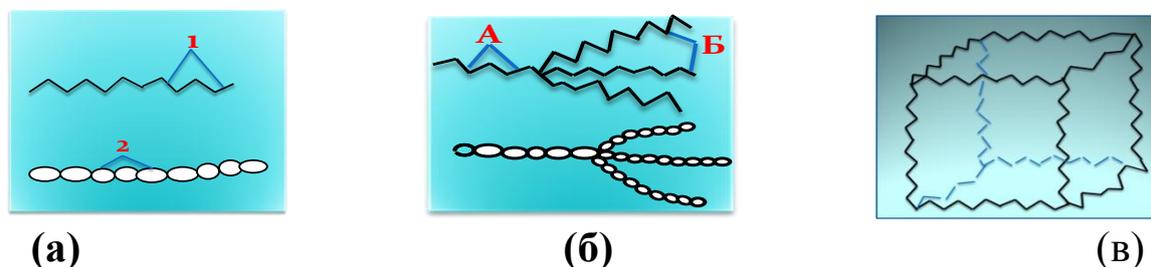


Рис.47.1 Линейная (а), разветвленная (б) и сетчатая (в) структуры макромолекул ВМС.

Линейные макромолекулы характерны для натуральных каучуков, регулярного полиэтилена, целлюлозы, некоторых белков, нуклеиновых кислот и др.

Макромолекулы крахмала, полиэтилена высокого давления и других природных и синтетических ВМС могут быть разветвленными. Ветви разветвленных макромолекул Б (рис.1 б) могут иметь длину того же порядка, что и основная цепь А.

Макромолекулы сетчатых ВМС образуют трехмерную пространственную сетку (Рис.1 в). Образование таких структур происходит, например, в процессе вулканизации, когда каучук превращается в резину.

Химическое строение и пространственная форма макромолекул

Свойства полимерных материалов определяются химическими и молекулярными связями.

Химические связи между мономерными звеньями можно представить в виде – М – М – М –. Это прочные связи с энергией $E_c \cong 400 \text{ кДж/ моль}$. Молекулярные связи возникают между полимерными цепями или разными участками одной Рис47.3 цепи:

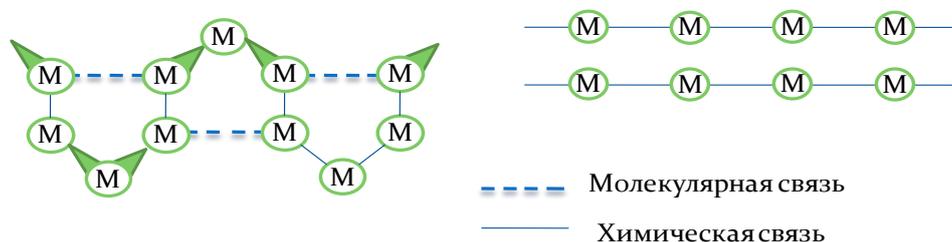


Рис.47.2. Химические связи в полимерах

Энергия одной молекулярной связи $E_c \cong 10 \text{ кДж/моль}$. Это значение невелико: в 40 раз меньше энергии химической связи. Но таких связей много, и их влияние на свойства полимерных веществ не менее существенно, чем влияние химических связей. Например, при нагревании полимерного вещества осуществить его испарение невозможно. Действительно, при 400К (127°С) средняя кинетическая энергия теплового движения звена, равная $3/2 RT$, составляет около 5 кДж/моль. Сообщение такой энергии одной мономерной единице не изменит состояния других таких же единиц.

Для молекул полимеров (макромолекул) важной характеристикой является гибкость цепи – способность макромолекул изменить пространственную форму путем перехода от одной конформации к другой.

Конформация макромолекул ВМС – энергетически равноценные пространственные формы, возникающие при повороте мономерных звеньев полимерных цепей без разрыва химической связи.

Например, молекула ВМС может переходить из сложенной в вытянутую конформацию:

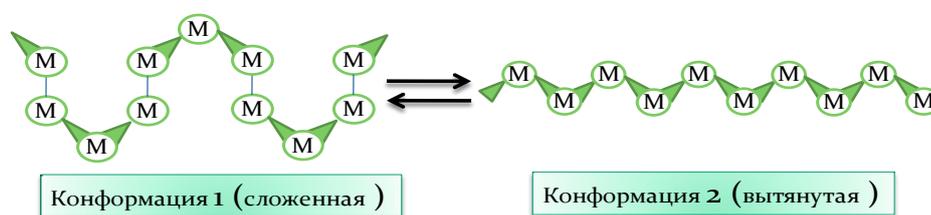


Рис.47.3. Конформации макромолекул

Вследствие теплового движения звеньев наиболее вероятной конформацией молекулы ВМВ является клубок, или глобула. На рис.47.2 представлена глобула ВМС.

Глава 50. Набухание и растворение ВМС

При контакте полимера (ВМВ) и растворителя (НМВ) происходит набухание и затем растворение полимера.

Набуханием называется процесс проникновения растворителя в полимерное вещество, сопровождаемый увеличением объема и массы образца.

Количественно набухание измеряется степенью набухания:

$$\alpha_m = \frac{m - m_o}{m_o} \quad \text{или} \quad \alpha_v = \frac{v - v_o}{v_o}$$

где: m_o - начальная масса; v_o - начальный объем образца полимера; m - масса;

v - объем набухшего образца.

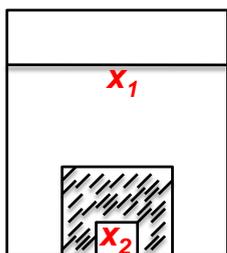


Рис.48.1. Увеличение объема и массы

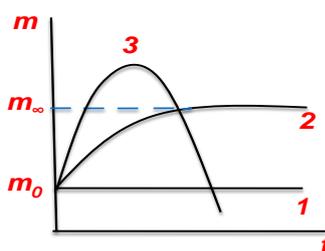


Рис.48.2 Кинетика набухания ВМВ с различной жесткостью

образца при набухании: жесткостью полимерных цепей

X_1 — растворитель; X_2 — полимер 1 – эбонит в бензоле;

2 - резина в бензине и образца при набухании:желатин в холодной воде;

3 – желатин в горячей воде и натуральный каучук – в бензоле

На рис. 48.1 схематически изображено набухание полимера. Степень набухания зависит от жесткости полимерных цепей. У жестких полимеров с большим числом поперечных связей (сшивок)

между цепями степень набухания невелика. Так, например, эбониты – сильно вулканизированные резины – практически не набухают в бензоле (рис.48.2 кривая 1). Каучуки (резины) ограничено набухают в бензине (кривая 2). Желатин в холодной воде также характеризуется ограниченным набуханием. Добавление горячей воды к желатину или бензола к натуральному каучуку приводит к неограниченному набуханию этих полимеров (кривая 3).

При ограниченном набухании (кривая 2) α достигает предельного значения, после чего набухание не зависит от времени (так набухает желатин в холодной воде).

Для неограниченного набухания характерна зависимость (кривая 3), проходящая через максимум, после чего α падает до нуля в результате постепенного растворения полимера (желатин в горячей воде).

Ограниченность или неограниченность набухания определяются соотношением энергией связей в полимере с энергией сольватации и энтропийным фактором. В линейных и разветвленных полимерах макромолекулы связаны Ван-дер-ваальсовыми силами, энергия этих связей невелика, поэтому энергия сольватации и энтропийный фактор уже при комнатной температуре превышают их. При таких условиях набухание идет неограниченно. Если между цепями полимера имеются химические связи, то для их разрыва бывает недостаточно энергии сольватации и энтропийного фактора. Набухание протекает ограниченно, и полимер превращается в студень. Набухание нельзя считать чисто физическим явлением, при котором молекулы растворителя механически проникают в пространства между цепями

полимера. В основе процесса набухания лежит сольватация макромолекулярных цепей. О сольватационном механизме набухания свидетельствуют выделение теплоты набухания и контракция (уменьшение общего объема системы). Причиной контракции является ориентация молекул растворителя в сольватных слоях. Набухание, как и сольватация, специфично, так как полимер набухает в растворителе, соответствующем его природе.

Влияние различных факторов на степень набухания

Степень набухания полимера зависит от его природы и природы растворителя. Полимер набухает лучше в растворителе, молекулярные взаимодействия которого с макромолекулами велики. Полярные полимеры набухают в полярных жидкостях (белок в воде), неполярные – в неполярных (каучук в бензоле). Ограниченное набухание аналогично ограниченной растворимости. В результате образуются студни.

Кроме природы растворителя на набухание ВМС влияют присутствие электролитов, рН среды, температура, давление, степень измельчения, «возраст» вещества.

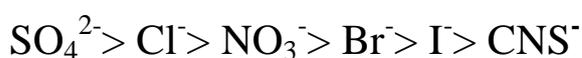
При набухании полимеров их объем увеличивается в 10-15 раз и возникает давление набухания, достигающее иногда сотен мегапаскалей. Это давление легко обнаруживается, когда какое-либо препятствие мешает увеличению объема образца и может стать причиной разрыва емкостей, заполненных набухающими материалами.

Растворы полимеров в хорошо растворяющих их жидкостях агрегативно устойчивы. Нарушить устойчивость растворов

полимеров можно путем ухудшения растворимости ВМС – введением электролитов или не растворителей.

Под влиянием электролитов и не растворителей происходит процесс выделения ВМВ из раствора, называемый высаливанием. Концентрацию электролита, при которой наступает быстрое осаждение полимера, называют порогом высаливания ВМВ.

Обычно более сильный высаливающий эффект вызывают анионы, которые располагаются в лиотропный ряд:



Ряд для катионов имеет вид: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$

Высаливание ВМС имеет большое практическое значение. Его применяют для фракционирования белков, полисахаридов и других веществ.

В концентрированных растворах ВМС могут возникать ассоциаты, которые затем становятся зародышами новой фазы. Выделение новообразовавшейся фазы в виде мельчайших капель называют коацервацией, а образующуюся двухфазную систему – коацерватом. Коацерват – термодинамически неравновесная система, по свойствам сходная с эмульсиями. Процессу коацервации способствует не только высокая концентрация, но и низкая температура, изменение рН среды, введение низкомолекулярных электролитов.

Практическая важность коацервации возросла в связи с развитием технологии микрокапсулирования.

Микрокапсулирование в фармацевтической промышленности применяют с целью защиты лекарственного вещества от

соприкосновения с окружающей средой. Микрокапсулы представляют собой заключенные в оболочку из полимера твердые, жидкие или газообразные лекарственные вещества. Оболочка их образуется из адсорбированных капелек коацервата полимера, которые сливаются в сплошную пленку и специальной обработкой переводятся в твердое состояние.

Лабораторная работа 27

Определение степени набухания резины в бензоле

При подготовке к работе необходимо изучить следующие вопросы:

1. Понятие ВМС, получение и классификация;
2. Структура, форма макромолекул и типы связи между ними;
3. Внутреннее вращение макромолекул;
4. Понятие молекулярной массы ВМС;
5. Набухание и растворение ВМС;
6. Ограниченное и неограниченное набухание;
7. Степень набухания и факторы влияющие на степень набухания.

Цель работы: Определить степень набухания резины в бензоле

Приборы и реактивы: набухومتر, бензол или толуол, пластинки резины, аналитические весы, разновески, тонкая проволока.

Выполнение работы: Прибор, изображенный на рис.48.3 представляет собой два резервуара, соединенных двумя градуированными трубками. Один из резервуаров имеет широкое горлышко с пробкой для закрепления образца.



Рис.48.3. *Прибор для исследования кинетики набухания*

Перед началом работы отмечают температуру, при которой будет производиться опыт (комнатная температура). Отвешивают на весах пластинку резины (m_0). Пластинку укрепляют при помощи тонкой проволоочки на крючок прибора. В резервуар 1 наливают растворитель, затем переливают его в резервуар 2. Отсчитывают уровень на градуированной трубке. Растворитель надо взять столько, чтобы уровень его находился не ниже второго малого деления, считая сверху вниз. Затем растворитель снова переливают в первый резервуар и закрывают его пробкой с образцом (*проследить, чтобы образец был полностью погружен в растворитель*). Замечают время начала набухания. Затем через определенные промежутки времени (*в начале наблюдения через 5 минут, в конце – через 10 минут*) производят отсчет уровня растворителя. Отсчеты производят до сотых долей мл. Эти операции производят в течение 3-4 часов до тех пор, пока набухание не прекратиться. По окончании набухания пластинку резины вынимают из прибора, снимают проволочку, при помощи которой она была подвешена, осторожно обсушивают фильтровальной бумагой и тотчас же взвешивают (m). Оставшийся растворитель выливают в предназначенную для него посуду, а использованную резину кладут в склянку для обработанных образцов.

В таблице указаны величины, которые необходимо рассчитать. При пересчете количества миллилитров, поглощенного образцом растворителя, в граммы следует учитывать плотность растворителя (для бензола $d=0,88$; для толуола $d=0,87$; для ксилола $d=0,86$).

Зная массу полимера до набухания (m_0) и после набухания (m) вычисляют степень набухания:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%$$

Строят график зависимости высоты жидкости поглощенной образцом резины от времени набухания.

Экспериментальные и расчетные данные записывают в таблицу.

Таблица № 1

Время отсчета	Время, прошедшее от начала опыта, мин	Уровень растворителя в градуированной трубке	Суммарное количество поглощенного растворителя		
			Мл	гр	% от массы исходного образца, %

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. В чем состоит особенность процесса растворения ВМС?
2. Каковы причины набухания ВМС?
3. Из каких стадий состоит процесс набухания?
4. Какие факторы влияют на процесс набухания?
5. Ограниченное и неограниченное набухание. Степень набухания.
6. Что такое степень набухания?
7. Как проводят измерение степени набухания?

РАЗДЕЛ XVII. Вязкость дисперсных систем. Уравнение Штаудингера. Осмотическое давление растворов ВМВ. Студни и гели. Их значение в фармации.

Глава 51. Вязкость растворов ВМС

Характерной особенностью растворов ВМС является их высокая вязкость по сравнению с чистым растворителем даже при малых концентрациях. Особенно сильно это свойства проявляется у полимеров с длинными линейными макромолекулами. Растворы полимеров с той же молекулярной массой, но сферической формой молекул имеют меньшую вязкость. Отсюда следует, что вязкость растворов полимеров возрастает пропорционально асимметрии их молекул. При одинаковой химической структуре молекул вязкость растворов возрастает с увеличением молекулярной массы. Вязкость также зависит от концентрации полимера.

Сильно разбавленные растворы ВМС подчиняются законам Ньютона и Пуазейля. Повышение температуры и разбавление уменьшают отклонения от законов Ньютона и Пуазейля. Растворы средних концентраций ведут себя как аномально-неньютоновские жидкости.

Аномалию вязкости растворов ВМС можно объяснить тем, что крупные макромолекулы полимеров взаимодействуют друг с другом, образуя ассоциаты и легкоразрушимые структуры.

Вязкость (внутреннее трение) – мера сопротивления среды движению.

Эту величину характеризуют коэффициентом вязкости η

И. Ньютон для ламинарного (последовательного) течения жидкости

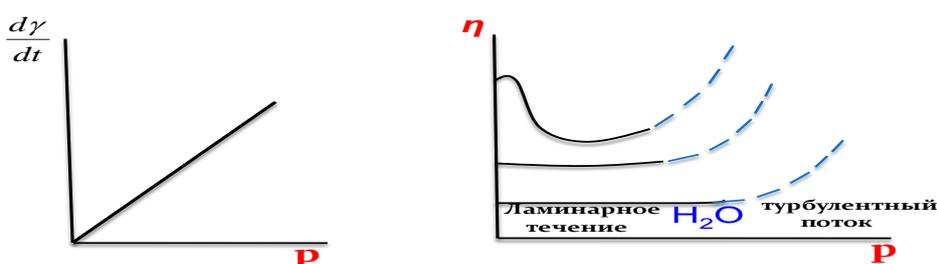
установил зависимость $P = \eta \frac{d\gamma}{dt}$

где: P – напряжение, Па; η – коэффициент динамической вязкости, Па*с;

$\frac{d\gamma}{dt}$ – скорость относительной деформации, с⁻¹.

Для растворов полимеров как сказано выше, что они не подчиняются закону Ньютона. Зависимость коэффициента вязкости η от напряжения P носит сложный характер (рис.49.1) и описывается теоретически приближенно, так как теория вязкости разработана только для разбавленных растворов.

Если обозначить коэффициент вязкости растворителя через η_0 , а коэффициент вязкости раствора ВМВ через η_{p-p} , то отношение этих величин η_{p-p}/η_0 будет равно отношению времен истечения t/t_0 через капилляр (рис.49.2) и называется относительной вязкостью:



а)

б)

Рис.49.1. Зависимость скорости относительной деформации для ламинарного течения ньютоновских жидкостей (а) и коэффициента динамической вязкости воды и растворов ВМВ (c_1, c_2) от прикладываемого движения (б)

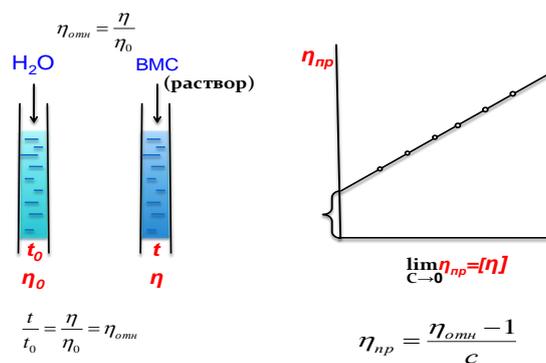


Рис.49.2. Относительная $\eta_{отн.}$, приведенная $\eta_{пр.}$ и характеристическая $[\eta]$ вязкости и взаимосвязь между ними

Используются также удельная вязкость, определяемая формулой

$$\eta_{уд.} = \frac{\eta_{р-р} - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{отн.} - 1$$

и приведенная вязкость: $\eta_{пр.} = \frac{\eta_{уд.}}{C}$

где C – концентрация ВМС в растворе.

Для небольших интервалов концентраций существует простая зависимость $\eta_{пр.} = a + bC$ где a, b – постоянные коэффициенты.

График этой зависимости прямая из рис.7 следует, что отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат,

$$a = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{пр.} = [\eta]$$

Величина a определяется экспериментально и называется характеристической вязкостью полимера. Характеристическая вязкость связана с молярной массой полимера формулой Штаудингера:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha$$

где, K – коэффициент пропорциональности, определяемый экспериментально; α – показатель степени, который изменяется в пределах $1/2 \leq \alpha \leq 1$.

Величина α принимает крайние значения $1/2$ для гибких (глобулы) и 1 для жестких (палочки) полимеров.

Формула, установленная Штаудингером эмпирическим путем, используется при экспериментальном измерении молекулярной массы ВМВ.

Из формулы Штаудингера следует, что вязкое течение полимеров связано с конформацией молекулярных цепей и, следовательно, с их жесткостью. При усилении потока клубки (сферы) молекул ВМВ растягиваются в струях жидкости, сопротивление течению уменьшается. Молекулы могут вытянуться вдоль этих струй или поперек, изменяя вязкость раствора ВМВ.

Находя характеристическую вязкость раствора можно вычислить молярную массу полимера. Для этого логарифмируют уравнение Штаудингера $\lg[\eta] = \lg K - \alpha \lg M$

И вычисляют молекулярную массу по формуле:

$$\lg M = \frac{1}{\alpha} (\lg K - \lg[\eta])$$

Осмотическое давление растворов ВМС

Осмотическое давление растворов ВМС можно измерить с достаточной точностью. Измеряя осмотическое давление можно определить молекулярную массу ВМС. Этот метод называется осмометрией.

С повышением концентрации ВМС их осмотическое давление перестает подчиняться закону Вант-Гоффа и растет быстрее. Причина этого отклонения является гибкость цепей ВМС, в связи которого они ведут себя как несколько коротких молекул. Галлер предложил более общее уравнение для осмотического давления растворов ВМС:

$$\Pi = \frac{cRT}{M} + bc^2$$

где b – константа, характеризующая отклонения от закона Вант-Гоффа. Она зависит от природы растворителя и растворенного вещества, но не зависит от молярной массы растворенного вещества. Это уравнение можно представить в виде уравнения прямой. Константу b можно определить из графика зависимости Π/c от c , как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс.

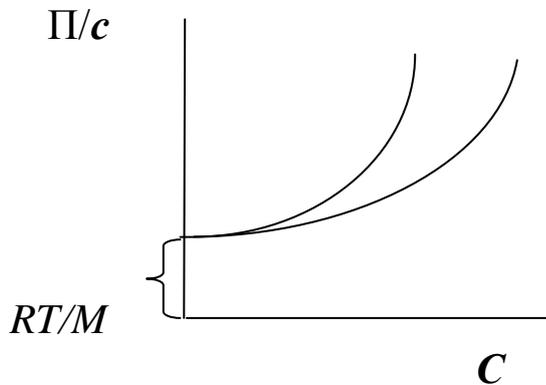


Рис.49.3. График осмотического давления ВМС.

Отсекаемый отрезок на оси ординат равен RT/M . Подставляя эту величину в уравнение Вант-Гоффа, находят молекулярную массу M .

Студентам раздаются раздаточные материалы (бланки) со знаком: «SWOT» игра – метод анализа и им объясняется условия задач. Для выполнения задания дается 5-7 минут.«SWOT» игра – метод анализа.

Сопоставление специфических и коллоидных свойств растворов ВМС

Отличительные особенности растворов ВМС	Свойства растворов ВМС, характерные для коллоидных систем

Свойства растворов ВМС

Свойства полимеров существенно изменяются при добавлении низкомолекулярных соединений. Например, если целлофановую пленку, состоящую из целлюлозы, смочить глицерином, небольшие молекулы глицерина проникают в пространство между молекулами целлюлозы и образуют на подобие смазки. При этом ослабляются межмолекулярные связи и пленка становится более пластичной.

Повышение пластичности полимера при небольшом количестве НМС называется пластификацией полимера.

Таблица № 1

Время отсчета	Время, прошедшее от начала опыта, мин	Уровень растворителя в градуированной трубке	Суммарное количество поглощенного растворителя		
			мл	Гр	% от массы исходного образца, %

Молекулярная масса – важная характеристика всякого высокомолекулярного соединения, обуславливающая все основные его свойства. Поскольку в процессе получения ВМС образуются смеси полимеров с различными длинами цепей, а следовательно, и с

различной молекулярной массы (смеси полимергомологов), приходится говорить лишь об их *средней молекулярной массе*. Это среднее значение зависит от того, какой экспериментальный метод был применен для его нахождения. Обычно молекулярную массу полимеров выражают через так называемые среднечисловые (\bar{M}_n) и среднемассовые значения (\bar{M}_w).

Среднечисловую молекулярную массу (\bar{M}_n) находят с помощью тех методов, которые позволяют определять число молекул в исследуемом растворе ВМВ. Сюда относят осмотический, криоскопический и эбулиоскопический методы.

Среднемассовую молекулярную массу (\bar{M}_w) определяют с помощью тех методов, позволяющих устанавливать средний размер молекулы в растворе. К таким методам относится, например, определение молекулярной массы по скорости диффузии, седиментации в ультрацентрифуге, а также по светорассеянию.

Для высокомолекулярных соединений с одинаковой молекулярной массой $\bar{M}_n = \bar{M}_w$, т.е. полимеры, являются монодисперсными. При большом содержании низкомолекулярных фракций расхождения, между \bar{M}_n и \bar{M}_w резко возрастают, и отношение \bar{M}_n / \bar{M}_w становится большим.

Средняя молекулярная масса, найденная методами осмометрии, криометрии или эбулиометрии, не позволяет судить о средней массе отдельных фракций полимера. Такую информацию дает

среднемассовая молекулярная масса, найденная методом вискозиметрии, в основе которого лежит уравнение Штаудингера.

При измерении молекулярной массы вискозиметрическим методом получают, как указано выше, среднюю молекулярную массу, которая является средней величиной, между \bar{M}_n и \bar{M}_w , в то же время близка \bar{M}_w .

Вискозиметрический метод является самым простым и наиболее применимым на практике методом определения средней молекулярной массы ВМС. В этом случае с помощью капиллярного вискозиметра определяют вязкость исследуемого раствора и используя уравнения Штаудингера вычисляют молекулярную массу.

Для разбавленных растворов ВМС с длинными молекулами Штаудингер нашел следующую зависимость между вязкостью и концентрацией вещества в растворе:

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = K \cdot M$$

где: K - константа для данного полимергомологического ряда в данном растворителе; $\eta_{уд}$ - удельная вязкость раствора полимера с определенной концентрацией; C – концентрация растворов; M – молекулярная масса полимера;

Отношение $\eta_{уд}/C$ – называется приведенной вязкостью, т.е. отношение удельной вязкости к концентрации раствора не зависит от концентрации раствора полимера и пропорциональна его молекулярной массе.

В настоящее время для определения молекулярной массы предложено уравнение Марка – Хаувинга, учитывающее

взаимодействие макромолекул даже в разбавленных растворах и изменение константы (K) с длиной молекулы

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha, \text{ где} \quad (I)$$

$[\eta]$ - характеристическая вязкость раствора полимера;

α - величина, характеризующая форму макромолекул (степень изгиба, скрученности макромолекул ВМС в растворе)

Для использования уравнения (I) для вычисления молекулярной массы необходимо знать относительную вязкость раствора ВМС

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{t_{p-p}}{t_{p-\text{ритель}}} \quad (2);$$

$t_{p-\text{ритель}}$ - время течения растворителя через капилляр вискозиметра;

t_{p-p} - время течения раствора через капилляр вискозиметра.

Удельная вязкость раствора вычисляется по следующей формуле :

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{t_{p-p} - t_{p-\text{ритель}}}{t_{p-\text{ритель}}} = \eta_{\text{отн}} - 1, \quad (3)$$

Отношение удельной вязкости концентрации раствора называется приведенной вязкостью и определяется уравнением:

$$\eta_{\text{прив.}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$$

Приведенная вязкость обычно возрастает с увеличением концентрации высокополимера, причем это возрастание в интервале небольших концентраций происходит по прямой (рис.49.4). Возрастание значения $\eta_{\text{уд}} / C$ объясняется взаимодействием макромолекул между собой. Зависимость является линейной только в

области небольших концентраций. Обычно определяют приведенную вязкость для нескольких концентраций и полученную кривую экстраполируют к нулевой концентрации. Отсекаемый на оси ординат отрезок дает величину так называемой *характеристической вязкости* $[\eta]$ и представляет собой вязкость при бесконечно большом

разбавлении раствора: $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{C} \right)$

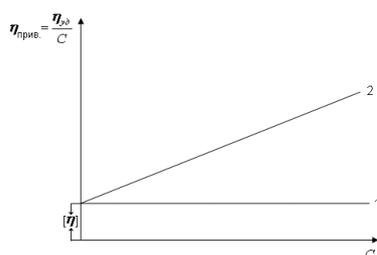


Рис.49.4. Зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера: **1** – раствор с приведенной вязкостью, не зависящей от C ;

2 – раствор, приведенная вязкость которого увеличивается с ростом C .

Характеристическую вязкость находят графически и по ее величине определяют молекулярные массы ВМС.

Определив эти величины и произведя вискозиметрические измерения, можно по уравнению (1) вычислить молекулярную массу любого другого полимергомолога гомологического ряда и оценивать форму макромолекул высокомолекулярного соединения.

Эксперименты и теория показывают, что величина характеристической вязкости и наклон прямой зависят не только от молекулярной массы, но и от природы растворителя, от его термодинамического сродства к полимеру.

В очень разбавленных растворах изолированные макромолекулы полимера с гибкими цепями вследствие своей способности изгибаться приобретают клубкообразную форму. При вращении клубкообразных молекул и их поступательном передвижении происходит трение сегментов макромолекул и молекул растворителя, что проявляется в увеличении вязкости растворов по сравнению с вязкостью чистого растворителя и оценивается величиной $[\eta]$. Чем больше размер клубка, тем больше сила трения и $[\eta]$.

Размер клубка зависит от природы растворителя. Чем больше средство полимера к растворителю, тем больше клубок набухает в растворителе, тем больше его размер (при той же молекулярной массе), тем больше $[\eta]$.

Лабораторная работа 28

Вискозиметрическое определение молекулярной массы высокомолекулярных соединений

При подготовке к работе необходимо изучить по учебнику следующие вопросы:

1. Вязкость растворов ВМС;
2. В чем сущность законов Ньютона и Пуазейля?
3. Какие жидкости относят к ньютоновским, неньютоновским?
4. Удельная, приведенная и характеристическая вязкость;
5. Методы определения вязкости;
6. Методы определения молекулярной массы полимеров

Цель работы: Определить молекулярную массу высокомолекулярного вещества вискозиметрическим методом на вискозиметре Оствальда.

Приборы и реактивы: Растворы высокомолекулярного соединения - поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полистирол или натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, вискозиметр Оствальда, термостат, секундомер.

Устройство вискозиметра Оствальда

Вязкость жидкостей легко определяется экспериментально по времени истечения τ под давлением ρ объема жидкости v через капилляр радиуса r и длины l . Связь между этими величинами дается

формулой Пуазейля:
$$\eta = \frac{\pi r^4 \rho \tau}{8 \vartheta l}$$

Время истечения находят при помощи вискозиметра, простейший тип которого представлен на рис. 49.5 и 49.6. Вискозиметр представляет собой две сообщающиеся стеклянные трубки 1 и 2. Трубка 1 имеет расширение 3, переходящее в капилляр 4. Исследуемая жидкость протекает под влиянием собственной тяжести в трубку 7. Выше и ниже расширения 3 на трубке 1 имеются метки 5 и 6. Объем расширенной части трубки обычно равен 3-4мл.

Вязкость резко изменяется с температурой, поэтому ее измерения следует проводить в термостате при постоянной температуре. Повышение температуры ведет к уменьшению вязкости.

Выполнение работы:

Перед работой вискозиметр необходимо промыть хромовой смесью и дистиллированной водой и высушить в сушильном шкафу.

Вискозиметр укрепляют строго вертикально в термостате, в котором воду нагревают до определенной температуры. В широкое колено **7** U-образной трубки наливают пипеткой столько (*а в дальнейшем столько же*) миллилитров растворителя, которой затем заполняют узкую часть **4** выше метки **5** и чтобы капилляр **4** и расширение **3** были полностью погружены в термостатирующую жидкость. Выдерживают вискозиметр в термостате 10 минут, после чего приступают к измерениям.

С помощью груши засасывают растворитель в расширение **3** выше верхней метки **5**, убирают грушу и определяют время истечения жидкости (t -растворитель) по секундомеру от метки **5** до метки **6** (*для данного вискозиметра объем вытекающей жидкости постоянен, так как равен ее*

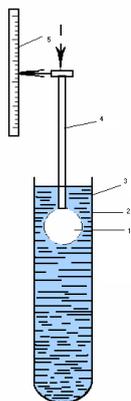


Рис.49.5. Схема шарикового вискозиметра:

*1 и 2 стеклянные трубки,
1-шарик; 2-сосуд; 3-суспензия;
капилляр; 5 и 6 метки*

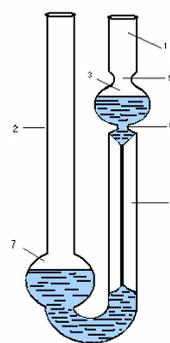


Рис.49.6. Капиллярный вискозиметр_Оствальда

*3 и 7-резервуары; 4-
4-шток; 5-шкала между мениска
объему между метками 5 и 6).*

Определение времени истечения проводят до получения не менее трех воспроизводимых результатов и берут среднее из полученных значений. Вынимают вискозиметр из термостата, выливают растворитель и заполняют вискозиметр раствором ВМС. После 10 минут термостатирования определяют время истечения данного раствора (время истечения раствора измеряют, начиная с самой малой концентрации).

В конце прибор тщательно промывают и повторно определяют время истечения растворителя. Результаты наблюдений заносят в таблицу.

Таблица №2

С, г/100 мл	Время истечения t , в сек.				$\eta_{отн.}$	$\eta_{уд}$	$\frac{\eta_{уд}}{C}$	$[\eta]$
	1	2	3	сред.				

Определив время истечения для воды и исследуемой жидкости, находят относительную вязкость $\eta_{отн}$ и удельную вязкость $\eta_{уд}$ для каждого раствора. Строят график зависимости $\eta_{уд}/C$ от C . Данная зависимость должна быть прямолинейной. Для нахождения характеристической вязкости экстраполируют прямую к нулевой концентрации. Отсекаемый на оси ординат отрезок является предельным значением вязкости $[\eta]$. Для расчета молекулярной массы найденную величину $[\eta]$, а так же K и α берут из таблицы для исследуемой системы, подставляют в уравнение

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha$$

и рассчитывают молекулярную массу ВМС.

Значение K и α для некоторых полимеров

Полимер	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	K	α
Полистирол	Толуол	30	$5,4 \cdot 10^{-4}$	0,66
полиметилметакрилат	бензол	25	$0,94 \cdot 10^{-4}$	0,76
поливиниловый спирт	вода	50	$5,9 \cdot 10^{-4}$	0,67

Для расчета молекулярной массы полимера вышеприведенную формулу логарифмируют:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M$$

$$\lg M = \frac{1}{\alpha} (\lg[\eta] - \lg K)$$

Пример: если в результате опытов найдено, что $[\eta]=0,25$ для раствора полистирола в бензоле при 30°C , то $K=0,94 \cdot 10^{-4}$, $\alpha=0,76$,

$$\lg M = \frac{1}{0,76} \cdot (\lg 0,25 - 0,94 \cdot 10^{-4}) = \frac{1}{0,76} - (1,3979 - 1,973) + 4 = \frac{1}{0,76} (-0,6021 - 0,0269 + 4) = \frac{3,3720}{0,76} = 4,436$$

$$M=27290$$

Вопросы для самопроверки

1. Понятия о молекулярной массе полимеров.
2. На чем основан метод измерения вязкости с помощью капиллярных вискозиметров?
3. Почему в вискозиметр Оствальда нужно наливать один и тот же измеряемый раствор?
4. Что такое относительная, удельная, приведенная и характеристическая вязкость?
5. Чем отличаются разбавленные растворы ВМС от концентрированных?
6. Каков состав и структура белков?

7. Какие факторы влияют на форму макромолекулы белка в растворе?
8. Как зависит удельная и относительная вязкость растворов белков от рН?
9. Как рассчитывают молекулярную массу полимера в результате вискозиметрических измерений?

Лабораторная работа 29

Изучение влияния электролита на вязкость раствора ВМС

Цель работы: Изучить влияние электролита на вязкость раствора ВМС.

Приборы и реактивы: вискозиметр, пробирки, 1% раствор желатина, растворы 1н K_2SO_4 и 1н KI .

Выполнение работы: В три пробирки наливают по 5 мл 0,5% раствора желатина. В первую пробирку наливают 5 мл воды, во вторую пробирку 5 мл KI , в третью пробирку 5 мл K_2SO_4 . Содержимое колб перемешивают и оставляют на 1 час (отстаивают). Затем измеряют вязкость каждого раствора на вискозиметре Оствальда при комнатной температуре. Полученные данные вносят в таблицу и делают вывод о влиянии анионов.

Номер колбы	Раствор	Температура, °С	$\eta_{отн}$

Глава 49. Грубодисперсные системы

Дисперсные системы более грубой дисперсности, чем золи относят к микрогетерогенным системам. Размер частиц в таких системах от 10^{-7} - 10^{-4} м. Они часто называются грубодисперсными системами. Грубодисперсные системы бывают:

1. С жидкой дисперсионной средой (суспензии, эмульсии, пены);
2. С газообразной дисперсионной средой (аэрозоли, порошки).

Свойства таких систем во многом определяется поверхностными явлениями - адсорбцией, смачиванием, адгезией. Вместе с тем для них характерны свои особенности, обусловленные природой границы раздела и дисперсностью.

Суспензии

Микрогетерогенные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой называют суспензиями (от лат. suspensio – подвешивание). Размеры частиц дисперсной фазы находится в пределах 10^{-7} - 10^{-4} м. Как и лиофобные золи, суспензии получают диспергационным и конденсационными методами. В зависимости от концентрации суспензии делятся на: разбавленные и концентрированные. Концентрированные суспензии называются пастами. Разбавленные суспензии мутны как в проходящем, так и рассеянном свете. Они резко отличаются от лиофобных зольей молекулярно-кинетическими свойствами. Из-за больших размеров дисперсной фазы броуновское движение, диффузия и осмотическое давление у суспензий практически отсутствует. При прохождении

света через суспензию не наблюдается опалесценция, а проявляется мутность, так как световые лучи преломляются и отражаются частицами суспензии, а не рассеиваются. Но на границе раздела фаз возможно образование двойного электрического слоя.

Суспензии кинетически неустойчивые системы. Седиментационная устойчивость очень мала вследствие крупных размеров. Частицы дисперсной фазы оседают под действием собственной силы тяжести. В фармацевтической практике повышение седиментационной устойчивости суспензии проводят за счет подбора среды, близкой по плотности к дисперсной фазе и добавлением веществ, повышающих вязкость системы (сиропы, глицерин). Скорость оседания частиц зависит от размеров частиц, разности плотностей фазы и среды, вязкости среды и температуры. Скорость

седиментации:
$$V = \frac{2}{9} \frac{r^2(\rho - \rho_0)g}{\eta}$$

Агрегативная неустойчивость связана с большим запасом поверхностной энергии Гиббса. Для повышения устойчивости суспензий используют стабилизаторы. В качестве стабилизатора применяют ПАВ. При этом молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы, образуют тонкую структурированную пленку. Эта пленка обладает механической прочностью, повышает смачивания дисперсионной средой и предотвращает агрегацию. При этом не только повышается агрегативная устойчивость, но и замедляется седиментация, так как повышается вязкость среды. В качестве стабилизаторов сильно гидрофобизированных (тальк, стрептоцид, сульфодиметоксин) и

гидрофобных суспензий (ментол, тимол, камфора) в фармацевтической практике применяют желатозу, крахмал, МЦ, синтетические полисахариды (аубазидан, ксантан), твины, спены, яичный порошок и т.д.

Суспензии широко используют в народном хозяйстве и в медицине. Многие лекарственные вещества используют в виде суспензии. Например, Алмагель (Болгария) применяется при гастрите и язвенных болезнях, Амоксиклав (Словения) применяется в качестве сильного антибиотика, Смекта (Франция) и Навбахтит (Ташфарми) антидиарейный препарат, Инсулин (Дания) применяется при сахарном диабете.

Эмульсии

Эмульсиями (от лат. *emulgio* – выдаивание) называют микрогетерогенные системы, у которых дисперсная фаза и дисперсионная среда представляют собой несмешивающиеся жидкости. Размеры частиц дисперсной фазы – капелек жидкости находится в пределах 10^{-4} - 10^{-6} м. Одну из жидкостей (полярную) условно называют водой, другую (неполярную) маслом. В зависимости от природы фаз разделяют:

- 1) прямые эмульсии или эмульсии первого рода М/В;
- 2) обратные эмульсии или эмульсии второго рода В/М.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы эмульсии делятся на:

- 1) разбавленные (меньше 1%);
- 2) концентрированные (1-74%);
- 3) высококонцентрированные (больше 74%).

Основные свойства эмульсий, в первую очередь это устойчивость, она зависит от концентрации дисперсной фазы. В разбавленных и концентрированных эмульсиях капли имеют шарообразную форму. В высококонцентрированных эмульсиях капли имеют форму многогранников. Дисперсионная среда располагается в виде тонких прослоек. При концентрации свыше 90% эмульсии приобретают свойства гелей, теряют текучесть, не седиментируются. Поэтому их называют желатинированными.

Эмульсии, как и другие дисперсные системы, получают методами конденсации и диспергации, обычно механическим диспергированием. Эмульсии кинетически и агрегативно неустойчивые системы. При столкновении капель дисперсной фазы происходит их слияние, которая называется коалесценцией. В результате коалесценции эмульсии расслаиваются на два слоя.

Для повышения устойчивости эмульсий используют эмульгаторы. В результате их адсорбции на поверхности частицы, образуется механически прочная адсорбционная пленка. В качестве эмульгатора используют соли высших жирных кислот, сложные эфиры высших жирных кислот и многоатомных спиртов, длинноцепочечные амины. Также используют тонкоизмельченные нерастворимые порошки глины, гипса, сажи, оксидов и сульфидов некоторых металлов. По степени дисперсности эмульгаторы разделяются на: 1) грубодисперсные эмульгаторы (глина, сажа, гипс, графит, уголь и др.); 2) коллоидно-дисперсные эмульгаторы (альбумин, казеин, желатин, декстрин и др.); 3) молекулярно-дисперсные эмульгаторы (мыла). Механизм стабилизирующего

действия стабилизатора объясняется правилом Банкрофта: гидрофильные эмульгаторы стабилизируют эмульсии первого рода, гидрофобные эмульсии второго рода. Тип, образующийся эмульсии, зависит от свойств эмульгатора. Дисперсионной средой всегда оказывается та жидкость, которая лучше растворяет эмульгатор. Выбор эмульгатора производится на основании его гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). ПАВ с числом ГЛБ 10-18 имеют сильно гидрофильные свойства (мыла щелочных металлов, алкилсульфаты, алкилсульфонаты) и используются при получении прямых эмульсий М/В. У ПАВ с числом ГЛБ 3-8, преобладают гидрофобные свойства (мыла щелочноземельных и поливалентных металлов). Их используют для получения эмульсий обратного типа В/М.

Об устойчивости эмульсий судят по времени расслаивания на два слоя.

Тип эмульсии можно определить:

- 1) измерением электропроводности;
- 2) смешиванием с одним из жидкостей (полярной или неполярной);
- 3) окрашиванием водорастворимыми или маслорастворимыми красителями;
- 4) по смачиванию гидрофобной или гидрофильной поверхности;
- 5) флюоросценцией;
- 6) смачиванием фильтровальной бумаги.

При определенных условиях в эмульсиях протекает явление обращение фаз. Сущность этого явления заключается в изменении природы эмульгатора. Например, если к эмульсии М/В,

стабилизированный олеатом натрия, при интенсивном перемешивании добавить раствор хлорида кальция образуется обратная эмульсия В/М. Это происходит за счет реакции:



Образуется новое ПАВ олеат кальция, лучше растворимое в неполярной жидкости.

Иногда возникает необходимость разрушить образовавшуюся эмульсию. Разрушение эмульсии называют деэмульгированием. Деэмульгирование проводят повышением или понижением температуры, воздействием электрического поля, центрифугированием, добавлением электролита, минеральных кислот, высших спиртов, эфиров, ПАВ которые не являются эмульгаторами.

Эмульсии широко используют в различных областях народного хозяйства: пищевой промышленности (маргарин, майонез), парфюмерной промышленности (кремы, лосьоны), сельском хозяйстве для борьбы с вредителями и сорняками.

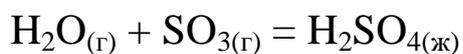
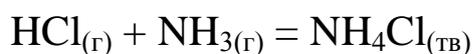
Эмульсии являются одной из форм лекарственных препаратов. Эмульсии первого типа для внутреннего применения, эмульсии второго типа для наружного. Например, Бензилбензоат (Россия) антимикробное средство.

Аэрозоли

Аэрозолями (от греч. aer – воздух и лат. solutio – раствор) называют дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой и дисперсной фазой состоящей из твердых или жидких частиц. По агрегатному состоянию дисперсной фазы аэрозоли классифицируют на: 1) туманы (ж/г)- дисперсная фаза состоит из капелек жидкости; 2)

дымы, пыли (г/г) – дисперсная фаза состоит из твердых частиц; 3) смоги (от англ. smoke – дым, fog – туман) со смешанной дисперсной фазой. Самая высокая дисперсность у дым размер частиц 10^{-9} - 10^{-5} м, самая низкая дисперсность у пыл, размер частиц больше 10^{-5} м, у туман размер частиц 10^{-7} - 10^{-5} м.

Аэрозоли получают, как и из других дисперсных систем, диспергационными и конденсационными методами. Некоторые аэрозоли получают химической реакцией:



Аэрозоли обладают способностью рассеивать свет. В них наблюдается конус Фарадея-Тиндаля. Интенсивность светорассеяния у аэрозолей больше, чем у лиозолей из-за большой разницы в показателях преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Молекулярно-кинетические свойства аэрозолей подчиняется тем же закономерностям, что у лиозолей. Однако, из-за низкой вязкости плотности газовой дисперсионной среды интенсивность броуновского движения, скорость диффузии седиментации значительно больше, чем у лиозолей. Кроме того, дымы и туманы легко переносятся ветром.

У аэрозолей на поверхности частиц дисперсной фазы не возникает двойной электрический слой. Но частицы имеют электрические заряды, которые возникают за счет столкновения другой частицей или поверхностью. Возможна также адсорбция ионов, образующихся при ионизации. Часто частицы аэрозолей заряжены противоположно. В аэрозолях большого объема разделение

по размеру частиц приводит к возникновению сильного электрического поля. В облаках это приводит к грозе.

Аэрозоли – кинетически и агрегативно неустойчивые системы, так как на границе раздела фаз отсутствует двойной электрический слой. Поэтому аэрозоли коагулируют с большей скоростью, чем лиозоли.

Аэрозоли широко применяются в народном хозяйстве и в медицине. Аэрозоли AgJ и PbJ_2 используют для искусственного вызывания дождей и для борьбы с градообразованием. В медицине аэрозоли применяют в ингаляционной терапии, для защиты поврежденных кожных покровов, дезинфекции. Иногда образование аэрозолей крайне нежелательно и вредно для здоровья живых организмов. Опасные для здоровья аэрозоли образуются при добыче и переработке различных полезных ископаемых. Аэрозоли угля вызывает заболевание легких – антракоз, силикагеля – силикоз, асбеста – асбестоз. Аллергические заболевания вызываются аэрозолями, образованными цветочной пылью растений, пылью образующаяся при переработке хлопка, льна, конопли и т.д. Микробиологические или бактериальные аэрозоли – взвеси бактерий, плесеней и вирусов являются одним из путей передачи инфекционных заболеваний: туберкулеза легких, гриппа, острых респираторных заболеваний. Особенно опасны для здоровья смоги. В 1952 г. образовавшийся в Лондоне смог, содержащий несколько тонн дыма и SO_2 , привел к гибели 4 тысяч человек. Борьба с дымами и промышленной пылью ведется с помощью фильтрации газов через

тканевые фильтры, осаждения частиц в установках типа циклонов и т.д.

Порошки

Порошки, это свободно-дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой. Размер частиц у порошков от 10^{-8} до 10^{-4} м.

Порошки получают двумя способами:

1) физико-механическим. Измельчением твердых материалов дроблением, а жидких материалов распылением;

2) физико-химическим. При помощи химических способов – окисления, восстановления, сгорания, электролиза и др. Например, порошки сажи и силикагеля получают сжиганием углеводородов до углерода и тетрахлорида кремния соответственно.

Газообразная среда и высокая концентрация твердых частиц дисперсной фазы придают порошкам свойства текучести.

В зависимости от размера частиц порошки называются:

$20 \cdot 10^{-3} - 10^{-5}$ м – песок; $2 \cdot 10^{-5} - 10^{-6}$ м – пыль; менее $2 \cdot 10^{-6}$ м – пудра.

Фармацевтические порошки наиболее тонкого помола имеют размер $(10-20) \cdot 10^{-6}$ м (ксероформ, гризеофульвин). Порошки характеризуются следующими свойствами: насыпная плотность, слипаемость, сыпучесть (текучесть), удельное электрическое сопротивление, горючесть, взрываемость.

Под насыпной плотностью понимают массу единицы объёма порошка, свободно насыпанного в какую-либо ёмкость.

Под слипаемостью имеют в виду склонность частиц порошка к образованию агрегатов. Это свойство обусловлено когезионным взаимодействием частиц порошка друг с другом и адгезионным взаимодействием в многокомпонентной системе.

Сыпучестью называют подвижность частиц порошка относительно друг-друга и способность перемещаться под действием внешней силы. Сыпучесть зависит от размера частиц, влажности и степени уплотнения.

Текучесть порошка, как и сыпучесть, зависит от характера контакта между частицами порошка. На текучесть влияют плотность, размер, и форма частиц, состояние их поверхности, влажность.

Гигроскопичность и смачиваемость порошков – это способность порошка поглощать влагу из окружающей среды. Поглощение влаги приводит к изменению многих свойств порошков. Содержание влаги выражают величинами влажности и влагосодержания.

Влажностью называют отношение массы влаги в материале к массе вещества (сухому веществу вместе с влагой). Влагосодержание – отношение массы влаги к массе абсолютно сухого материала.

Гигроскопичность порошка можно увеличить или уменьшить путем обработки поверхностно-активными веществами. Например, добавление к гидрофильному порошку олеиновой кислоты способствует образованию монослоя, делающий поверхность частиц порошка гидрофобной и превращающий порошок в менее гигроскопичное вещество.

Очень важным свойством порошков является способность к гранулированию. При гранулировании образуются конгломераты

(гранулы) шарообразной или цилиндрической формы, более или менее однородные по величине. Этот процесс может идти самопроизвольно, так как он приводит к уменьшению поверхностной энергии Гиббса. Гранулированные продукты обладают меньшей распыляемостью, большей стойкостью при хранении, удобством расфасовки и дозировки. Гранулирование можно вызвать добавлением к порошку определенное количество жидкости. Смачивая поверхность частиц, жидкость образует на них слой с повышенной вязкостью, благодаря чему частицы слипаются. В фармацевтической промышленности, во-первых гранулы являются одной из лекарственных форм, во-вторых они являются промежуточным продуктом при получении таблеток.

По составу фармацевтические порошки могут быть однокомпонентными и многокомпонентными. Для их производства химико-фармацевтические заводы должны быть оснащены разными измельчительными механизмами. Измельченное сырье разделяют по дисперсности путем ситового анализа или седиментационного анализов.

Лабораторная работа 30

Получение эмульсии М/В и определение типа

Цель работы: Получить эмульсию М/В и научиться определить типа эмульсии.

Приборы и реактивы: магнитная мешалка, бюретка, 3 стакана, делительная воронка, вазелиновое масло, 0,1М раствор ПАВ, очищенная вода.

Выполнение работы:

1-опыт. Получение эмульсию первого рода.

В три стакана готовят по 10 мл растворы ПАВ разных концентраций из 0,1М раствора как указано на таблице 1.

Номера колб	1	2	3
Объем раствора ПАВ, мл	2,5	5	10
Объем воды, мл	7,5	5	0
Объем вазелинового масла	10	10	10

Затем готовят эмульсии: Стаканы по очереди ставят на магнитную мешалку. Бюретку устанавливают над стаканом и наливают туда 10 мл вазелинового масла. Мешалку подключают в розетку постоянного тока и включают тумблер «Сеть». Начнут перемешивание раствора ПАВ. Из бюретки в течение 5 минут при постоянном перемешивании по каплям добавляют вазелиновое масло в стакан. После добавления вазелинового масла смесь продолжают перемешивать еще 10 минут. Из полученной эмульсии в пробирку отливают 1 мл, засекают время и оставляют для определения время расслоения, т.е. время жизни. Таким же методом получают эмульсии в двух остальных стаканах. Точно так определяют и время расслоения эмульсий из 2 и 3 стаканов. Остальную часть эмульсий используют для определения типа эмульсий.

2-опыт. **Определение типа эмульсий.**

По методу окрашивания:

Из первого стакана отбирают 1 мл эмульсии в пробирку. Добавляют 1-2 капли метиленового синего, хорошо перемешивают. Помещают каплю эмульсии на предметное стекло и смотрят под микроскопом. Выводы оформляют в виде рисунка.

2) *По методу разбавления.*

На предметное стекло капают одну каплю эмульсии. Рядом на расстоянии 2см наносят 1 каплю воды. Стекло наклоняют, чтобы вода потекла в сторону эмульсии. Наблюдают смешение капель и делают вывод.

3) *Смачиванием гидрофобной поверхности.*

На парафинированную поверхность стеклянной пластинки капают одну каплю эмульсии. Исходя, как происходит, смачивание делают вывод о типе эмульсии.

Вопросы для самостоятельной подготовки:

1. Какие системы называются эмульсиями?
2. Как классифицируют эмульсии?
3. Какими методами получают эмульсии?
4. Эмульгаторы. Какие вещества используют в качестве эмульгатора?
5. Правило Банкрофта.
6. Классификация эмульгаторов.
7. Как выбирают эмульгатор для получения эмульсий того или другого типа? Число ГЛБ.
8. Какими методами определяют тип эмульсии?
9. Что такое коалесценция?
10. Как можно нарушить устойчивость эмульсий?
11. Что такое деэмульгирование?
12. Приведите примеры практического применения эмульсий.

Лабораторная работа 31

Определение размера частиц турбидиметрическим методом

Обоснование темы: Взвесь мельчайших частиц твердого вещества в жидкости, часть света рассеивает твердыми частицами и в результате становится менее интенсивным (ослабляется). На этом явлении основаны нефелометрический и турбидиметрический методы анализа. При нефелометрическом методе анализе измеряется интенсивность потока рассеянного света (I_p). Измерение ведут под углом 90° по отношению к падающему световому потоку (рис. 50. 1).

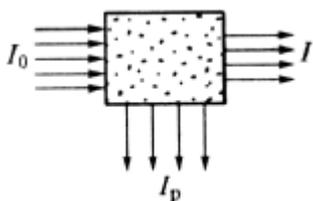


Рис.50.1. Схема прохождения светового потока через суспензию

Турбидиметрическим называют метод оптического анализа, основанный на измерении ослабления интенсивности светового потока, прошедшего через суспензию, вследствие поглощения и рассеивания светового потока суспензией. Если какой-либо ион можно выделить в виде устойчивой суспензии труднорастворимого вещества, то для его количественного определения можно использовать турбидиметрический метод. Интенсивность светового потока, прошедшего через суспензию, определяется уравнением

$$\lg \frac{I_0}{I} = K' \frac{cld^3}{d^4 + \alpha\lambda^4} \quad \text{где,}$$

I_0 — интенсивность исходного светового потока;

I — интенсивность светового потока, прошедшего через суспензию;

c — концентрация суспензии;

l — толщина поглощающего слоя (кюветы);

d — средний диаметр частиц;

λ — длина волны светового потока;

K', α — константы.

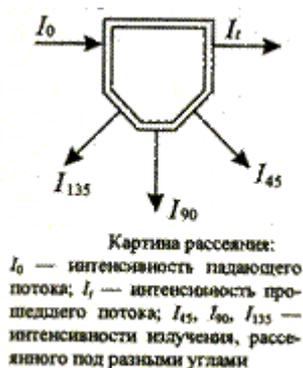
Для аналитических целей турбидиметрические измерения проводят при определенных и постоянных значениях K, α, d и λ . Обозначив их через k , получим

$$\lg \frac{I_0}{I} = klc \text{ или } A = klc.$$

Коэффициент k называют молярным коэффициентом мутности. Он равен оптической плотности 1 М суспензии нерастворимого вещества, измеренной в слое толщиной 1 см. Турбидиметрический анализ менее точен, чем фотоколориметрический. Это связано с тем, что рассеивание света обусловлено не столько концентрацией рассеивающих частиц в суспензии, сколько формой, размером и характером поверхности частиц твердой фазы. Поэтому турбидиметрический анализ используют только для определения тех ионов, для которых не существует удовлетворительных колориметрических методов. Это относится главным образом к сульфат- и хлорид-ионам. Из уравнения (1) видно, что оптическая плотность раствора пропорциональна среднему диаметру частицы суспензии. На существовании подобного рода зависимости основан широко применяемый в настоящее время метод определения дисперсности частиц в суспензии. При применении турбидиметрического анализа необходимо учитывать, что на результаты измерения оказывают влияние следующие факторы: концентрация ионов, образующих осадок; порядок смешивания

растворов; скорость смешивания растворов; температура растворов; стабильность суспензии.

В нефелометрическом и турбидиметрическом анализе используется явление рассеяния света твердыми частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии.



Пробу освещают потоком света с интенсивностью I_0 , а затем, так же как в молекулярной абсорбционной спектроскопии, измеряют интенсивность прошедшего излучения I_t или определяют интенсивность излучения, рассеянного под определенным углом

Рис.50.2

(например, I_{90} при 90°). С ростом числа частиц суспензии

Отношение I_t/I_0 уменьшается, а отношения вида I_{90}/I_0 увеличиваются, во всяком случае, до умеренных концентраций. Для очень разбавленных суспензий измерение под углом гораздо чувствительнее, чем измерения, когда источник и приемник излучения находятся на одной линии, поскольку при этом можно наблюдать слабый рассеянный свет на темном фоне.

Метод, в котором используют интенсивность прошедшего света I_t , называют *турбидиметрией*, а метод с измерением под углом 90° (или каким-либо другим) — *нефелометрией*. При турбидиметрических измерениях величина, называемая *мутностью*, соответствует оптической плотности и может быть определена из соотношения, аналогичного основному закону светопоглощения:

$S = \lg(I_0/I) = k b N$, где, S – мутность; k – коэффициент

пропорциональности, называемый *коэффициентом мутности*;

b – длина пути; N – число рассеивающих частиц в единице объема.

Для турбидиметрических измерений можно использовать любой фотометр или спектрофотометр. Если растворитель и рассеивающие частицы бесцветны, максимальная чувствительность достигается при использовании излучения голубой или ближней ультрафиолетовой области. Для окрашенных систем оптимальную длину волны необходимо подбирать экспериментально.

Используемое в нефелометрии расчетное соотношение следующее:

где, K_{\square} - эмпирическая константа системы (I_0 - угол, под которым проводят измерения); c – концентрация.

Применение методов, основанных на измерении рассеяния света, достаточно ограничено, потому, что на измеряемый сигнал сильно влияет размер частиц. Поэтому необходимо строгое соблюдение идентичности условий построения градуировочного графика и анализа исследуемого раствора.

Концентрацию коллоидных растворов можно определить на приборе *нефелометр*. Принцип работы нефелометра основана на сравнении интенсивности рассеянного света в исследуемом золе с интенсивностью рассеянного в стандартном золе. При этом измерение проводят под 90° углом относительно падающего света.

Нефелометр состоит из двух одинаковых стеклянных цилиндров. В один из них наливают стандартный золь, во вторую исследуемую золь. Оба цилиндра с боковой стороны освещают источником света. Рассеянный свет золями попадает в окуляр на

верхней части прибора. Концентрация обеих золей должно быть одинаковым. При этом обе полукруга окуляра одинаково освещаются. Затем меняют высоту цилиндров до одинакового освещения обоих полукругов. Объём частицы исследуемого золя вычисляют по формуле:

$$v_2 = v_1 \frac{h_1}{h_2}$$

v_1 - объём частицы стандартного золя.

Турбидиметрический метод основан на измерение уменьшения интенсивности падающего света. При турбидиметрических измерениях величина которая называется “мутность” совпадает с оптической плотностью и его можно определить согласно основному закону поглощения света: $S = \lg \frac{I_0}{I} = kbN$

здесь: S -мутность; b -длина пути падающего света; N - число частиц в единице объема.

k – молярный коэффициент мутности, он равен оптической плотности 1М суспензии с толщиной 1 см. В нефелометрии используют следующее соотношение: $I = K_{\alpha} C I_0$

Турбидиметрический метод менее точный чем фотоколориметрический. Причина этому рассеивание света зависит не только от концентрации частиц, но и от формы, размера, характера поверхности частиц. При турбидиметрическом методе нужно учитывать следующие факторы: концентрацию ионов образующих осадка, скорости смешения, температуры, устойчивости суспензии.

Лабораторная работа 32

Изучение реологических свойств мазей на ротационном вискозиметре

Цель работы: Измерение вязкости мазей на ротационном вискозиметре.

Приборы и реактивы: Ротационный вискозиметр, мерный цилиндр на 100 мл, секундомер, стакан на 200 мл, часовое стекло, стеклянная палочка, водорастворимые полимеры, очищенная вода, глицерин.

Выполнение работ: Взвешивают мазь на аналитических весах и помещают в стакан. Туда же наливают очищенную воду. Перемешивают с помощью стеклянной палочки до полного растворения мази. Сначала на вискозиметре измеряют вязкость стандартной жидкости Ньютона-глицерина. Для этого глицерин наливают в пространство между двумя цилиндрами прибора. Вынимают внешний цилиндр. Измеряют глубину жидкости по градуированным делением прибора. Затем собирают прибор, приводят показатель прибора до нуля и ставят минимальный груз. Освободив фиксатор шкифа, крутят внутренний цилиндр. Измеряют время трехкратного оборота с помощью секундомера. Если цилиндр с грузью крутится неравномерно, грузь поднимается. При работе с глицерином секундомер включают сразу, с раствором полимера после стационарного вращения. После измерения фиксатор опять закрепляют. Для каждого груза число измерений должно быть не меньше трех. Опыт повторяют до трехкратного точного измерения.

Жидкость	Время трехкратного оборота, τ , сек					Грузь q, г	Число оборотов, N Обор./сек
	<i>T</i>	T	T	T	T		

Использованная литература

1. Физическая и коллоидная химии. Учебник. Под ред. Проф. А.П.Беляева. - М.ГЕОТАР – Медиа, 2010.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Ю.А.Ершов, В.А. Попков, А.С.Берлянд и др. Учебник для мед.вузов. - М., Высшая школа, 2010.
3. Коллоидная химия. Учебник. Ю.А. Ершов. М.ГЕОТАР – Медиа, 2005.
4. Физическая и коллоидная химии. Учебник. Е.В.Михеева., Н.П.Пикула. Учебник. Издательство Томского политехнического университета, 2010.
5. Физическая и коллоидная химии. Учебник. А.П.Беляев, В.И.Кучук. Под ред. Проф. А.П. Беляева. 2-ое издание, переработаное и дополненное - М. ГЕОТАР – Медиа, 2018.
6. Физическая и коллоидная химии. Задачник. Учебное пособие. Под редакцией А.П.Беляева. М. ГЕОТАР – Медиа, 2018.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	3
Введение.....	5
РАЗДЕЛ I. Предмет физической и коллоидной химии и его роль в фармации. I закон термодинамики. Термохимия. Закон Гесса.....	13
Глава 1. Термодинамическая система и окружающая среда.....	13
Глава 2. Термодинамические процессы и параметры	16
Глава 3. Законы термодинамики. Нулевой закон термодинамики. Тепловое равновесие.....	21
РАЗДЕЛ II. II закон термодинамики. Энтропия. Термодинамические потенциалы.....	26
Глава 4. Энтропия. Закон возрастания энтропии. Термодинамические потенциалы.....	26
Лабораторная работа 1. Определение постоянной калориметра.....	33
Лабораторная работа 2. Определение теплоты растворения соли... ..	38
Лабораторная работа 3. Определение теплоты образования кристаллогидрата.....	40
РАЗДЕЛ III. Фазовые равновесия. Термодинамика фазового равновесия. Равновесие в двухкомпонентных системах. Правило фаз Гиббса. Термический анализ и его значение в фармации.....	47
Глава 5. Равновесие фаз.....	47
Глава 6. Однокомпонентные системы.....	51
Глава 7. Двухкомпонентные системы.....	53
Глава 8. Термический анализ.....	56

Лабораторная работа 4. Термический анализ системы монобромкамфораса.....	59
РАЗДЕЛ IV. Термодинамика разбавленных растворов.....	68
Глава 9. Общая характеристика растворов.....	68
Глава 10. Способы выражения концентрации.....	72
Глава 11. Идеальные растворы. Законы Рауля.....	77
РАЗДЕЛ V. Неограниченно растворимые жидкости. Законы М.Коновалова Влияние третьего компонента на свойства неограниченно растворимых жидкостей. Закон распределения. Экстракция.....	82
Лабораторная работа 5. Определение молярной массы растворенного вещества криометрическим методом.....	89
Глава 12. Неограниченно растворимые жидкости. Законы М.Коновалова.....	104
Глава 13. Буферные растворы.....	104
Лабораторная работа 6. Изучение буферных растворов.....	117
Лабораторная работа 7. Определение буферную емкость.....	122
Глава 14. Закон распределения. Экстракция.....	132
Лабораторная работа 8. Определение коэффициента распределения уксусной кислоты в системе вода-эфир.....	135
РАЗДЕЛ VI. Электропроводность растворов электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводности. Закон независимого движения ионов Значение электропроводности	142
Глава 15. Проводники электрического тока.....	142
Глава 16. Удельная электрическая проводимость.....	144

Глава 17. Молярная (эквивалентная) электрическая проводимость. Закон Кольрауша	148
Глава 18. Значение электропроводности.....	152
Глава 19. Кондуктометрическое титрование.....	154
Лабораторная работа 9. Определение степени и константу ионизации слабого электролита.....	156
Лабораторная работа 10. Определение неизвестную концентрацию кислоты с сильным основанием кондуктометрическим титрованием.....	162
РАЗДЕЛ VII. Электродные процессы. Уравнение Нернста. Гальванические элементы. Классификация электродов. Электроды сранения.....	166
Глава 20. Электродный потенциал. Уравнение Нернста.....	167
Глава 21. Гальванические элементы. Классификация гальванических элементов.....	172
Глава 22. Классификация обратимых электродов.....	179
Лабораторная работа 11. Измерение электродвижущую силу гальванического элемента.....	185
РАЗДЕЛ VIII. Потенциометрия. Потенциометрическое определение рН и титрование. Окислительно-восстановительные электроды.....	187
Глава 23. Потенциометрическое определение рН.....	187
Лабораторная работа 12. Потенциометрическое определение рН.....	191
Глава 24. Окислительно-восстановительные электроды.....	192
Лабораторная работа 13. Измерение редокс потенциала.....	197

Глава 25. Потенциометрическое титрование.....	198
Лабораторная работа 14. Определить неизвестную концентрацию HCl потенциометрическим титрованием с NaOH.....	202
РАЗДЕЛ IX. Скорость химических реакций. Молекулярность и порядок реакций. Методы определения порядка реакций	209
Глава 26. Скорость химических реакций.	209
Глава 27. Молекулярность и порядок реакций.....	212
Глава 28. Кинетические уравнения реакций. Методы определения порядка реакции.....	215
Глава 29. Простые и сложные реакции.....	219
Глава 30. Кинетика гетерогенных реакций.....	221
РАЗДЕЛ X. Зависимость скорости реакций от температуры. Энергия активации. Определение срока годности лекарственных препаратов. Катализ. Теории, объясняющие действия катализатора	223
Глава 31. Влияние температуры на скорость химических реакций.....	223
Глава 32. Гомогенный и гетерогенный катализ.....	232
Лабораторная работа 15. Определение константы скорости реакции окисления иодистоводородной кислоты пероксидом водорода.....	236
Лабораторная работа 16. Определение энергии активации реакции окисления иодистоводородной кислоты пероксидом водорода.....	238
РАЗДЕЛ XI. Поверхностные явления. Понятия – сорбция, адсорбция, абсорбция и хемосорбция. Адсорбция на твердой поверхности.	

Уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра. Адсорбция на поверхности жидкости. Адсорбционные уравнения.....	239
Глава 33. Процессы сорбции.....	241
Глава 34. Адсорбция на твердой поверхности.....	244
РАЗДЕЛ XII. Моно- полимолекулярная адсорбции. Теории Поляни и БЭТ. Молекулярная и ионообменная адсорбции. Иониты. Методы хроматографии и их применения в анализе лекарственных препаратов.....	248
Глава 35. Адсорбция на границе жидкость-газ.....	248
Глава 36. Полимолекулярная адсорбция.....	250
Глава 37. Адсорбция из растворов.....	251
Лабораторная работа 17. Изучение адсорбцию уксусной кислоты на активированном угле.....	254
Лабораторная работа 18. Изучение влияние удельной поверхности адсорбента на адсорбцию.....	257
Лабораторная работа 19. Измерение поверхностную активность водного раствора изоамилового спирта.....	258
РАЗДЕЛ XIII. Дисперсные системы. Природа и классификация. Получение и очистка коллоидных растворов. Молекулярные, оптические и реологические свойства	261
Глава 38. Дисперсные системы. Классификация.....	262
Глава 39. Получение и свойства зелей.....	264
Глава 40. Очистка зелей.....	267
Глава 41. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов.....	268
Глава 42. Оптические свойства коллоидных систем.....	269

Глава 43. Электрокинетические свойства дисперсных систем.....	270
Лабораторная работа 20. Получение золей.....	272
Лабораторная работа 21. Пептизация.....	275
Лабораторная работа 22. Определение знака заряда коллоидных частиц.....	278
РАЗДЕЛ XIV. Строение коллоидных частиц. Электрокинетические свойства. Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов.	
Правило Шульце-Гарди	278
Глава 44. Устойчивость и коагуляция золей.....	278
Лабораторная работа 23. Изучение коагуляцию золей.....	280
Глава 45. Коллоидная защита.....	282
Лабораторная работа 24. Защитное действие высокомолекулярных соединений.....	284
РАЗДЕЛ XV. Грубодисперсные системы. Суспензии, эмульсии, аэрозоли и порошки. Поверхностно-активные вещества.	
Классификация. Число ГЛБ. Значение поверхностно-активных веществ в народном хозяйстве и фармации	290
Глава 46. Поверхностная активность.....	290
Глава 47. Классификация ПАВ.....	292
Лабораторная работа 25. Определение критической концентрации мицеллообразования.....	298
Лабораторная работа 26. Определение солубилизирующей способности ПАВ.....	302
РАЗДЕЛ XVI. Высокомолекулярные вещества (ВМВ). Строение, классификация, устойчивость. Набухание и растворение.	
Ограниченное и неограниченное набухание.....	305

Глава 49. Классификация ВМС.....	306
Глава 50. Растворение и набухание ВМС.....	316
Лабораторная работа 27. Определение степени набухания резины в бензоле.....	320
РАЗДЕЛ XVII. Вязкость дисперсных систем. Уравнение Штаудингера. Осмотическое давление растворов ВМВ. Студни и гели. Их значение в фармации	323
Глава 51. Вязкость растворов ВМС.....	323
Лабораторная работа 28. Вискозиметрическое определение молекулярной массы ВМС.....	333
Лабораторная работа 29. Изучение влияния электролита на вязкость раствора ВМС.....	338
Глава 52. Грубодисперсные системы.....	338
Лабораторная работа 30. Получение эмульсий и определение типа эмульсии.....	349
Лабораторная работа 31. Определение размера частиц турбидиметрическим методом.....	351
Лабораторная работа 32. Изучение реологических свойств мазей на ротационном вискозиметре.....	356

С.Н.Аминов, М.М.Курбанова, М.М.Рахматуллаева.

**Учебное пособие к лабораторным занятиям по физической и
коллоидной химии**

Изд.лиц. № 8600. 21.04.2022.

Издательство «ИБН-СИНО» 100015, г.Ташкент, ул.Ойбек 45,
Формат 60x84 1/20.

Гарнитура «Times New Roman».

Напечатано методом цифровой печати.

Изд. печ.л.13,3, Тираж -25 экз

Редактор: М.Муминкулова

Тех. редактор: С.Аширова

Компьютерная вёрстка: М.Тохирджонова

Подготовлено к печати и отпечатано в издательство редакционно-
издательского отдела

Ташкентского фармацевтического институт
100015, г. Ташкент, ул.Айбек 45.