

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
ЗАПОРОЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ И ЛАБОРАТОРНЫМ
РАБОТАМ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

для студентов фармацевтического факультета
специальностей «Фармация» и
«Технология парфюмерно-косметических средств»

Запорожье, 2015

Рецензенты:

зав кафедрой органической химии д. фарм. н., *Коваленко С.И.*
проф. кафедры биологической химии д. фарм. н., *Романенко Н.И.*

Методическое пособие подготовили сотрудники кафедры физической и коллоидной химии Запорожского государственного медицинского университета:

- д. фарм. н., *Каплаушенко А.Г.*;
- доц. *Похмёлкина С.А.*;
- доц. *Пряхин О.Р.*;
- доц. *Чернега Г.В.*;
- ст. пр. *Авраменко А.И.*;
- асс. *Юрченко И.А.*;

Методические указания к практическим занятиям и выполнению лабораторных работ по физической и коллоидной химии для студентов фармацевтического факультета специальностей "Фармация" и "Технология парфюмерно-косметических средств" / А. Г. Каплаушенко [и др.]. – Запорожье : [ЗГМУ], 2015. – 120 с.

Рассмотрено и утверждено на заседании цикловой методической комиссии химических дисциплин Запорожского государственного медицинского университета (протокол №__ от _____ 2015года)

Введение

Методические указания составлены преподавателями кафедры физической и коллоидной химии Запорожского медицинского университета в помощь студентам второго и третьего курсов фармацевтического факультета для оптимизации подготовки к занятиям по предмету, более глубокого усвоения материала, рекомендованного учебной программой.

Физическая химия объясняет химические явления и устанавливает их закономерности на основе общих принципов физики. Включает химическую термодинамику, химическую кинетику, учение о катализе и другие разделы. Термин "физическая химия" ввел М.В. Ломоносов в 1753 г. В самостоятельную область химии данная наука выделилась в конце 19 в. Существенный вклад в развитие физической химии внесли В. Оствальд, Я. Вант-Гофф, В. Нернст, С. Аррениус, И. Пригожин и др.

Коллоидная химия – самостоятельная область физико-химической науки, изучающая процессы образования и разрушения дисперсных систем, а также их характерные свойства, связанные с поверхностными явлениями, происходящие на границах раздела фаз этих систем.

Фундаментальная дисциплина «Физическая и коллоидная химия» является базисной для освоения студентами аналитической, органической, фармацевтической химии, токсикологической химии, технологии лекарственных форм, входящих в учебный план подготовки студентов по специальностям «Фармация» и «Технология парфюмерно-косметических средств».

Каждый студент обязан на основании приобретенных теоретических знаний, умело провести необходимые расчеты и выполнить лабораторные работы.

В методические указания включены тематические планы лекций и лабораторных занятий, правила техники безопасности при работе в химической лаборатории, а также краткие тексты методических разработок лабораторно-семинарских занятий.

Каждая методическая разработка включает тему, цель занятия, краткий теоретический материал, форму проведения занятия, а также значимость темы. Приводится структура занятий, его продолжительность.

Каждая тема в разделе «Лабораторная работа» включает методику выполнения практической работы в лаборатории кафедры, приводится краткое описание и указания по технике его выполнения.

В разделе «Самостоятельная подготовка к занятию» приводятся учебные задания с конкретизацией вопросов, которые студенты должны

усвоить при подготовке указанной темы, используя лекционный материал и рекомендуемую литературу.

Теоретическая и практическая часть занятия, включающая решение ситуационных и обучающих задач и упражнений, выполнение лабораторных опытов, построены таким образом, что элементы учебно-исследовательской работы студентов органически связаны с изучаемой темой и практическое занятие носит характер и элементы проблемного обучения.

Каждое практическое занятие оформляется студентом в виде протокола по определенной форме. Студент в конце занятия защищает протокол, который подписывается преподавателем.

Четвертый семестр
Тематический план
лекций по физической химии
Часов - 20, недель – 20

№ лекции	Тема лекции	Кол-во Часов
1	Основные понятия термодинамики. Первый закон термодинамики. Термохимия. Предмет физической химии. Теоретические и экспериментальные методы физической химии. М.В. Ломоносов и М.М. Бекетов - основоположники физической химии. Физическая химия и фармация. Предмет химической термодинамики. Основные понятия и законы термодинамики: система, процесс, термодинамические изменения. Интенсивные и экстенсивные свойства системы. Внутренняя энергия, работа, теплота. Функции процесса и функции состояния системы. Первый закон термодинамики и его математическое выражение. Термохимия. Закон Гесса. Энтальпии образования, сгорания, растворения, нейтрализации. Стандартное состояние вещества. Вычисление тепловых эффектов реакций с помощью таблиц стандартных энтальпий образования и сгорания. Обратные и необратимые процессы.	2
2	Второй закон термодинамики. Второй закон термодинамики и его математическое выражение. Энтропия, ее физический смысл. Изменение энтропии как критерий направленности спонтанных процессов в изолированных	2

	системах. Вычисление энтропии. Термодинамические потенциалы (внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца). Критерии равновесия и направленности процессов в химических и биохимических системах. Уравнение Гиббса-Гельмгольца.	
3	Коллигативные свойства разбавленных растворов. Идеальные и реальные растворы. Закон Рауля. Отклонения от закона Рауля в реальных растворах. Изменение температур замерзания и кипения жидкостей при образовании растворов. Криометрия и ебулиометрия. Осмос. Осмотическое давление. Биологическое значение осмоса. Изотонический коэффициент.	2
4	Термодинамика фазового равновесия. Понятие о фазе, компоненте, термодинамические степени свободы и химический потенциал. Правило фаз Гиббса. Диаграмма состояния для однокомпонентной системы. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы. Понятие о физико-химическом анализе. Термический анализ. Анализ диаграмм плавкости с простой эвтектикой. Диаграммы плавкости, состоящих из компонентов, безгранично растворимых в жидком состоянии и образующих химические соединения в твердом. Диаграммы плавкости бинарных систем, компоненты которых образуют твердые растворы. Применение диаграмм плавкости.	2
5	Термический анализ и фазовые диаграммы двухкомпонентных систем. Реальные растворы. Фазовые равновесия в системе пар-жидкость и анализ диаграмм взаимной растворимости жидкостей. Законы Коновалова. Перегонка и ректификация. Коэффициент распределения третьего компонента между двумя фазами. Экстракция. Трехкомпонентные системы. Распределение третьего компонента между двумя фазами. Экстракция. Применение экстракции в фармации.	2
6	Электрическая проводимость растворов электролитов. Кондуктометрия. Удельная электрическая проводимость, зависимость ее от концентрации раствора для сильных и слабых электролитов. Молярная электрическая проводимость, зависимость, ее от разведения. Молярная электрическая проводимость при безграничном разведении. Закон Кольрауша. Кондуктометрия.	2

7	Электродные потенциалы. Классификация электродов. Возникновения электродного потенциала. Уравнение Нернста. Классификация электродов. Электроды первого и второго рода. Окислительно-восстановительные электроды.	2
8	Классификация гальванических элементов. Определение термодинамических характеристик реакций. Классификация гальванических элементов. Обратимые и необратимые гальванические элементы. Круги без переноса и с переносом. Концентрационные цепи. Определение термодинамических характеристик реакций. Потенциометрическое определение рН растворов. Потенциометрическое титрование.	2
9	Химическая кинетика и классификация реакций по кинетическому признаку. Скорость химической реакции и методы ее определения. Классификация химических реакций по кинетическому признаку. Уравнения констант скорости для реакций нулевого, первого, второго и третьего порядков.	2
10	Влияние факторов на скорость химических процессов. Константа скорости химической реакции. Катализ, ферментативный катализ, катализаторы. Зависимость скорости от различных факторов. Теория активных столкновений. Энергия активации. Промоторы и ингибиторы химических реакций. Катализ и катализаторы. Биогенные катализаторы.	2

**ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ, СЕМИНАРОВ И
КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ.**

IV СЕМЕСТР, часов-40, недель-20.

№	Тема занятия	К-во часов
1	Правила техники безопасности при работе в лаборатории физической и коллоидной химии. Решение задач на уравнение Менделеева-Клапейрона. Определение теплоты реакции нейтрализации.	2
2	Лабораторная работа 1. Определение теплоты гидратообразования соли. Основные понятия термодинамики. 1-й закон термодинамики. Термохимия.	2
3	Второй закон термодинамики. Характеристические функции и термодинамические потенциалы. Решение задач.	2
4	Термодинамика химического равновесия. Компьютерное	2

	тестирование.	
5	Свойства растворов неэлектролитов. <i>Лабораторная работа 2. Определение изотонического коэффициента и молекулярной массы методом криометрии.</i>	2
6	Законы Рауля, отклонения от них. Компьютерное тестирование «Свойства растворов».	
7	Законы Коновалова. <i>Лабораторная работа 3. Перегонка взаиморастворимых жидкостей.</i>	
8	Построение и анализ диаграмм состояния двухкомпонентных систем с простой эвтектикой. Правило фаз. <i>Лабораторная работа 4. Термический анализ. Определение состава лекарственной смеси</i>	2
9	<i>Лабораторная работа 5. Определение коэффициента распределения лекарственного вещества между двумя жидкими фазами методом экстракции.</i>	2
10	Компьютерное тестирование «Фазовые равновесия».	2
11	Свойства растворов электролитов. Электропроводность. <i>Лабораторная работа 6. Определение константы диссоциации слабого электролита кондуктометрическим методом.</i>	2
12	<i>Лабораторная работа 7. Измерение ЭДС и электродных потенциалов.</i>	2
13	Потенциометрическое определение рН. <i>Лабораторная работа 8. Потенциометрическое титрование.</i>	2
14	Окислительно-восстановительные электроды. Определение потенциала. <i>Лабораторная работа 9. Потенциометрическое титрование ред \ ок систем.</i>	2
15	Электрохимия Компьютерное тестирование.	2
16	Влияние концентрации на скорость химической реакции. <i>Лабораторная работа 10. Определение порядка и константы скорости реакции.</i> Формальная кинетика	2
17	Влияние температуры на скорость химической реакции. <i>Лабораторная работа 11. Определение энергии активации по методу Аррениуса.</i>	2
18	Ускоренный метод изучения срока годности лекарств и парфюмерно-косметической продукции. Компьютерное тестирование.	2
19	Контроль практических навыков	2
20	Итоговый модуль	2

Четвертый семестр
Тематический план
лекций по коллоидной химии
Часов - 20, недель – 20

№ лекции	Тема лекции	Кол-во Часов
1	<p>Физико-химия поверхностных явлений. Адсорбция на границе раздела жидкость-газ. Поверхностные явления и их значение в фармации. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение. Сорбционные процессы и их классификация. Адсорбция: основные понятия и определения. Адсорбция на подвижной границе раздела (жидкость-газ). Поверхностное натяжение растворов. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Изотерма поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ). Уравнение Гиббса и их анализ.</p>	2
2	<p>Адсорбция на границе раздела твердое тело-газ и твердое тело-раствор. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра, его вывод и анализ. Строение мономолекулярного слоя. Адсорбция на неподвижной границе раздела (твердое тело-газ и твердое тело-раствор). Экспериментальное определение адсорбции на этих границах раздела. Эмпирическое уравнение адсорбции Фрейндлиха, его практическое применение в фармации. Адсорбция электролитов. Адсорбция ионов на твердой поверхности. Правило Панета-Фаянса.</p>	2
3	<p>Классификация хроматографических методов. Применение хроматографии в фармации. Классификация хроматографических методов анализа. Применение хроматографических методов анализа для количественного и качественного определения лекарственных препаратов.</p>	2
4	<p>Природа, классификация, получение и очистка коллоидных систем. Предмет коллоидной химии и ее значение в фармации. Дисперсные системы. Дисперсная фаза и дисперсионная среда. Степень дисперсности. Классификация дисперсных систем по степени дисперсности, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, за отсутствием или наличием взаимодействия дисперсной фазы с</p>	2

	дисперсионной средой. Методы получения коллоидных систем.	
5	Молекулярно-кинетические и оптические свойства коллоидных систем. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем. Броуновское движение (уравнения Эйнштейна), диффузия (уравнение Фика), осмотическое давление. Вязкость лиофобных зольей. Ультрацентрифугирование, его применение для исследования коллоидных систем. Рассеяние и поглощение света (уравнение Рэлея). Ультрамикроскоп и электронная микроскопия коллоидных систем. Определение формы, размеров и мицеллярной массы коллоидных частиц.	2
6	Электрический заряд коллоидных частиц и электрокинетические явления. Возникновения электрического заряда коллоидных частиц. Строение двойного электрического слоя. Строение мицеллы. Электротермодинамический и электрокинетический потенциалы. Влияние различных факторов на толщину диффузионного слоя противоионов и на величину электрокинетического потенциала. Электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос, потенциал протекания, потенциал седиментации.	2
7	Устойчивость и коагуляция коллоидных систем. Устойчивость коллоидных растворов. Факторы устойчивости. Коагуляция и факторы, ее обуславливающие. Коагуляция медленная и быстрая. Порог коагуляции и его определение. Правило Шульце-Гарди Коагуляция зольей смесью электролитов. Взаимная коагуляция. Явление привыкания. Коллоидная защита.	2
8	Микрогетерогенные системы. Аэрозоли, эмульсии, суспензии, порошки и пасты. Их свойства, методы получения и применения в фармации.	2
9	Физико-химия высокомолекулярных соединений (ВМС). Понятие о ВМС, их получение и классификация. Набухание и растворение ВМС. Влияние различных факторов на величину набухания. Лиотропные ряды.	
10	Реологические свойства растворов ВМС. Вязкость растворов ВМС. Отклонение растворов ВМС от законов Ньютона и Пуазейля. Аномальная и структурная вязкость.	

Методы определения вязкости. Уравнения Эйнштейна, Бингама, Штаудингера. Осмотическое давление растворов ВМС. Уравнение Галлера	
--	--

ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ, СЕМИНАРОВ И
КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ.

IV СЕМЕСТР, часов-40, недель-20.

№	Тема занятия	К-во часов
1	Поверхностные явления. Поверхностное натяжение, поверхностная активность. Адсорбция на поверхности газ-жидкость.	2
2	<i>Лабораторная работа 1. Определение адсорбции спиртов на поверхности раздела жидкость - газ.</i>	2
3	Адсорбция на твердой плоскости. Определение констант уравнения Фрейндлиха, молекулярной адсорбции на твердом адсорбенте. <i>Лабораторная работа 2. Определение адсорбции уксусной кислоты на активированном угле.</i>	2
4	<i>Лабораторная работа 3. Хроматографические методы анализа.</i>	2
5	Решение ситуационных задач и компьютерное тестирование «Физико-химия поверхностных явлений»	2
6	Получение коллоидных растворов.	2
7	<i>Лабораторная работа 4. Получение и свойства коллоидных систем.</i>	2
8	Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов. Факторы устойчивости. Взаимная коагуляция. Коллоидная защита.	2
9	<i>Лабораторная работа 5. Определения порогов коагуляции положительно и отрицательно заряженных зольей. Проверка правильности правила Шульце-Гарди.</i>	2
10	Электрический заряд коллоидных частиц и электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос, потенциалы протекания и осадки.	2
11	<i>Лабораторная работа 6. Определение электрокинетического потенциала зольей методом электрофореза.</i>	2
12	Компьютерное тестирование «Получение и свойства лиофильных зольей».	2

13	Физико-химия ВМС.	2
14	<i>Лабораторная работа 7. Изучение кинетики набухания ВМС. Определение степени набухания. Определение ИЭТ белка, зависимость степени набухания от pH раствора.</i>	2
15	<i>Лабораторная работа 8. Определение вязкости растворов ВМС.</i>	2
16	Компьютерное тестирование «Физико-химические свойства растворов ВМС»	2
17	Физико-химические свойства микрогетерогенных систем и их применение в фармации.	2
18	Подготовка к лицензионному экзамену КРОК-1	2
19	Контроль практических навыков по темам модуля 2.	2
20	Итоговый модуль 2.	2

ПРАВИЛА ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

1. Студент обязан приходить в лабораторию для практических занятий по расписанию. **Лица, которые опоздали, на занятия не допускаются!!!!**

2. Разрешение на выполнение лабораторной работы даётся студенту только после предварительной проработки соответствующей литературы по теме работы и изучения правил по технике безопасности. Студент перед началом выполнения лабораторной работы обязан иметь при себе все материалы предварительной подготовки (план работы, конспекты, расчеты и схемы).

3. В процессе работы каждый студент обязан поддерживать чистоту на столе, в вытяжных шкафах. После работы студент обязан убрать свое рабочее место.

4. Студенты, которые не усвоили в достаточной мере правила пользования соответствующими приборами и техники безопасности, к работе не допускаются.

5. Все опыты проводить только с такими количествами и концентрациями веществ, которые не превышают указанных в практикуме, инструкции или разрешены руководителем настоящей работы. Условия проведения опыта можно изменить лишь с разрешения преподавателя.

6. Каждый студент обязан экономно использовать воду, газ, электроэнергию, реактивы и материалы.

7. Студент не имеет права выносить из данной лаборатории предметы оборудования, лабораторные приборы, аппараты, посуду, реактивы и т.д.

8. Запрещается проводить опыты в грязной посуде.
9. Запрещено пробовать на вкус какие-либо вещества, а также пить воду из химической посуды.

10. При выполнении задания работайте стоя; сидя можно выполнять работу, которая не вызывает угрозу пожара, взрыва или разбрызгивания агрессивных жидкостей (растворы кислот, щелочей и др.).

11. Работая в лаборатории выполняйте только ту работу, которая вам поручена. КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ ВЫПОЛНЯТЬ ДРУГИЕ РАБОТЫ! Не нарушайте сами и останавливайте нарушающих правила безопасности работ и внутреннего распорядка.

12. Не включайте и не выключайте без разрешения руководителя или старшего лаборанта рубильники или другие электрические выключатели.

13. Необходимо нюхать вещества не наклоняясь над сосудом и не вдыхая полной грудью, а только направляя на себя пары или газ легким движением руки.

14. Запрещается набирать ртом при помощи пипетки ядовитые или вызывающие ожог жидкости. В этом случае следует пользоваться сифоном.

15. Остатки опасных веществ (щелочных металлов, ртути, фосфора и др.), а также остатки меди, цинка и др. металлов после опытов не выбрасывать в раковину или мусорные ящики, а сдавать лаборанту, который собирает все это в специально предназначенную посуду.

16. При приготовлении раствора серной и других кислот помните, что необходимо кислоту вливать в воду при перемешивании и пользоваться при этом толстостенной стеклянной или фарфоровой посудой.

После окончания работы наведите порядок на своем рабочем месте и доложите ответственному (дежурному) по лаборатории, после чего можете оставить лабораторию.

С правилами техники безопасности ознакомлен

Студент _____ подпись _____

Дата _____

Дата _____

Практическое занятие №1
ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Тема: *Уравнение Менделеева-Клапейрона.
Определение теплоты реакции нейтрализации.*

Цель: *Повторить материал, касающийся газовых законов, а также основные вопросы термохимии.*

Задание для самоподготовки:

Повторить:

- газовые законы;
- основные вопросы термохимии;

$$PV = \nu \cdot RT \quad \text{или} \quad PV = m/M \cdot RT$$

P – давление газа, Па; V – объем газа, л; m – масса газа, г; M – молярная масса газа, г/моль; T – температура, К; ν – количество вещества, моль.

$R=8,31$ Дж/(моль·К) - *универсальная газовая постоянная.*

Данное соотношение называют уравнением состояния идеального газа или уравнением Менделеева-Клапейрона.

Из уравнения Менделеева-Клапейрона вытекает несколько частных случаев, когда один из параметров системы остается постоянным.

Процесс, протекающий в идеальном газе при постоянной температуре и неизменной массе газа, называется изотермическим.

Из формулы $PV = \nu RT$ при $T = const$ и $\nu = const$ получаем

$$PV = const$$

Процесс, протекающий в идеальном газе при постоянном давлении и неизменном количестве вещества, называется изобарическим.

Из уравнения Менделеева-Клапейрона для $P = const$ и $\nu = const$ получаем

$$V / T = const .$$

Процесс, происходящий в идеальном газе при постоянном объеме и неизменном количестве вещества, называется изохорическим.

Запишем уравнение Менделеева-Клапейрона с учетом того, что $V = const$ и $\nu = const$. Переносим в правую часть константы, получаем следующее соотношение, характеризующее изохорический процесс:

$$P/T = const$$

Задачи для решения

1. Для приведения в движение гребных винтов торпеды применяют воздух, сжатый до $190 \cdot 10^5$ Па, в баллонах вместимостью $6 \cdot 10^{-1}$ м³. При

какой температуре находится воздух, если масса его 130 кг, а молярная масса $29 \cdot 10^{-3}$ кг/моль?

2. Имеется 12 л углекислого газа под давлением $9 \cdot 10^5$ Па и при температуре 288 К. Определите массу газа.

3. Какой объем занимает газ в количестве 10^3 моль при давлении 10^6 Па и температуре 100 °С?

4. В сосуде вместимостью 500 см³ содержится 0,89 г водорода при температуре 17 °С. Определите давление газа.

5. Баллон вместимостью 40 л содержит углекислый газ массой 1,98 кг. Баллон выдерживает давление не выше $3 \cdot 10^6$ Па. При какой температуре возникает опасность взрыва?

6. Определите массу водорода, находящегося в баллоне вместимостью 20 л под давлением 830 кПа при температуре 17 °С.

7. При нормальных условиях масса газа 738,6 мг, а объем 8,205 л. Какой это газ?

8. Какова плотность гелия при температуре 127 °С и давлении $8,3 \cdot 10^5$ Па?

9. Определите массу воздуха в классном помещении при данной температуре и атмосферном давлении (определите значение температуры и атмосферного давления по соответствующим приборам).

10. В сосуде вместимостью $4 \cdot 10^{-3}$ м³ находится газ массой 0,012 кг, температура которого 177 °С. При какой температуре плотность этого газа будет равна $6 \cdot 10^{-6}$ кг/см³, если давление останется неизменным?

11. В баллоне вместимостью 0,05 м³ находится газ, взятый в количестве $0,12 \cdot 10^3$ моль при давлении $6 \cdot 10^6$ Па. Определите среднюю кинетическую энергию теплового движения молекулы газа.

12. В дизеле в начале такта сжатия температура воздуха 40 °С, а давление 0,8 атм. Во время сжатия объем воздуха уменьшился в 15 раз, а давление увеличилось до $3,5 \cdot 10^6$ Па. Определите температуру сжатого воздуха.

13. При автогенной сварке используют сжатый кислород, который хранится в баллонах вместимостью 20 л. При 17 °С давление в баллоне 100 атм. Какой объем займет этот кислород при нормальных условиях?

14. Воздух под поршнем насоса имел объем 200 см³ при давлении 760 мм рт. ст. При каком давлении этот воздух займет объем 130 см³, если его температура не изменится?

15. До какой температуры можно нагреть воздух, взятый при 20 °С, чтобы его объем удвоился, если давление останется постоянным?

16. На некоторой высоте давление воздуха 230 мм рт. ст., а температура $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$. Какова плотность воздуха на этой высоте?

17. Какая часть газа осталась в баллоне, давление в котором было равно 120 атм, а температура $27\text{ }^{\circ}\text{C}$, если давление упало до 1 атм? Баллон при этом охладился до температуры $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$.

18. Газ нагрет от $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $39\text{ }^{\circ}\text{C}$. На сколько процентов увеличился объем газа, если давление осталось неизменным?

19. Сколько молекул воздуха выходит из комнаты объемом 120 м^3 при повышении температуры от $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$? Атмосферное давление 750 мм рт. ст.

Задача № _____

Решение.

Задача № _____

Решение.

Вывод:

Дата _____

Лабораторная работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

Тема: *Элементы химической термодинамики и термохимии.*

Цель: *Изучить калориметрический метод определения тепловых эффектов. Определить теплоту растворения соли. Определить теплоту образования кристаллогидрата из безводной соли.*

Задание для самоподготовки студентов:

- эндотермические и экзотермические реакции;
- первое начало термодинамики;
- внутренняя энергия, теплота, работа;
- изохорный и изобарный тепловые эффекты;
- закон Гесса, термохимические уравнения;
- стандартные теплоты образования и сгорания;
- термохимические расчеты.

Тепловым эффектом химической реакции называется теплота, выделенная или поглощенная термодинамической системой при протекании в ней химической реакции при условии, что данная система не совершает никакой работы, кроме работы расширения, а температура продуктов реакции равна температуре исходных веществ,

Термохимия, один из разделов химической термодинамики, изучает тепловые эффекты физико-химических процессов: химических реакций, фазовых переходов, процессов кристаллизации, растворения, разбавления растворов и др.

1-й закон термодинамики гласит, что:

энергия не возникает и не исчезает, а переходит из одной формы в другую, количественно не изменяясь; или

теплота, подведенная к системе (или выделенная ею) расходуется на изменения внутренней энергии системы и совершение работы.

Математическое выражение первого начала термодинамики для конечного изменения состояния системы имеет вид:

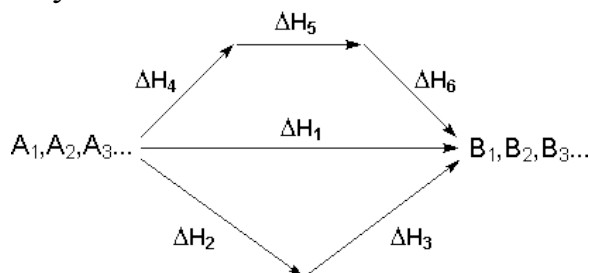
$$Q = \Delta U + W,$$

где Q - теплота, подведенная к системе или отведенная от системы ; ΔU - изменение внутренней энергии; W - работа, совершенная системой против внешних сил или совершенная над системой.

Так как внутренняя энергия и энтальпия являются функциями состояния, то **тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы, при условии, что единственной работой, совершаемой системой, является**

механическая работа. Это следствие первого закона термодинамики применительно к химическим процессам называется **законом Гесса**.

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



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

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

Энтальпию реакции между веществами, находящимися в стандартных состояниях при температуре T , называют стандартной энтальпией реакции и обозначают $\Delta_r H^\circ_T$.

Стандартная энтальпия образования, $\Delta_f H^\circ$ – изобарный тепловой эффект реакции образования одного моля данного химического соединения из простых веществ в стандартных состояниях. *Энтальпия образования простого вещества в стандартном состоянии равна 0 при любой температуре.*

Стандартная энтальпия сгорания $\Delta_c H^\circ$ – изобарный тепловой эффект реакции окисления одного моля вещества газообразным кислородом при $p(O_2) = 1 \text{ бар}$.

Следствия, вытекающие из закона Гесса, позволяют рассчитывать энтальпии химических реакций.

Следствие 1. Стандартная энтальпия химической реакции равна разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H^\circ_T = \sum_j \nu_j \Delta_f H^\circ_T(B_j) - \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_T(A_i)$$

Следствие 2. Стандартная энтальпия химической реакции равна разности стандартных энтальпий сгорания реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H^\circ_T = \sum_i \nu_i \Delta_c H^\circ_T(A_i) - \sum_j \nu_j \Delta_c H^\circ_T(B_j)$$

Ход работы:

Работа выполняется в калориметре.

Выполнение эксперимента идет в два этапа.

Опыт № 1.

1. Взвесить 5 г соли KNO_3 с точностью до 0,01 г.

2. В сосуд Дьюара залить 300 мл дистиллированной воды, опустить термометр, мешалку и определить температуру в течение 5 мин. с интервалом 30 сек.

3. В воду, находящуюся в сосуде Дьюара, внести соль KNO_3 , быстро закрыть сосуд и снова произвести замер температуры в течение 5 мин. через каждые 30 сек. (наблюдать скачок температуры).

4. Построить график изменения температуры от времени.

5. Определить изменение температуры графическим путем.

6. Рассчитать постоянную калориметра, считая, что тепловой эффект растворения $\Delta H_{\text{KNO}_3} = 35,62$ кДж/моль ($-8,4$ ккал/моль) по уравнению:

$$C_k = \frac{\Delta H \cdot g}{M \cdot \Delta t} - 0,3$$

где C_k - постоянная калориметра,

ΔH - теплота растворения ($8,4$ ккал/моль или $35,62$ кДж/моль);

g - навеска соли, г;

M - молекулярная масса KNO_3 ;

Δt - найденное изменение температуры по графику;

$0,3$ - навеска воды, залитой в калориметр, кг.

Опыт № 2. Определение теплоты гидратообразования.

1. Взвесить соль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в количестве 8 г с точностью до 0,01 г.

2. В сосуд Дьюара залить 300 мл дистиллированной воды, определить температуру в течение 5 мин. с интервалом 30 сек.

3. Внести в сосуд навеску соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и определить изменение температуры в течение 5 мин. с интервалом 30 сек.

4. Построить график в координатах время-температура и найти Δt .

5. Определить тепловой эффект растворения соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по формуле:

$$\Delta H_2 = \frac{(0,3 + C_k)M\Delta t}{g}$$

Обозначения: соответствуют приведенным выше.

6. Взять навеску безводной соли CuSO_4 5 г с точностью до 0,01 г и повторить операции, описанные в пунктах 2,3,4 и 5 этого раздела (ΔH_1).

7. Определить теплоту гидратообразования кристаллогидрата по найденным тепловым эффектам в п. 5 и п. 6 согласно закона Гесса.

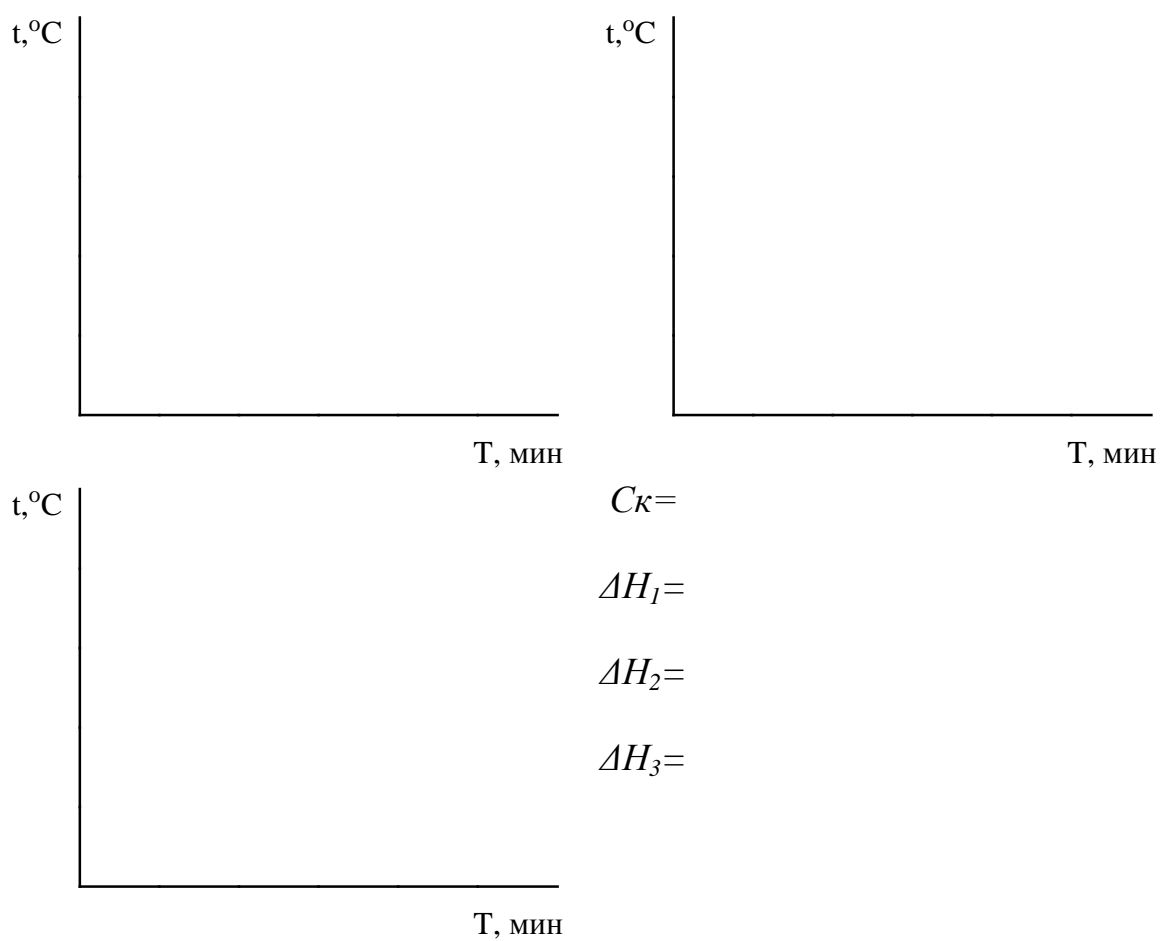
$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

где ΔH_1 - теплота растворения безводной соли,

ΔH_2 - теплота растворения кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

ΔH_3 - теплота гидратообразования которую необходимо найти (ΔH можно выражать в ккал/моль или кДж/моль).

Графическое определение изменения температуры



Вывод:

Дата _____

Практическое занятие №2

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Тема: *Второй закон термодинамики. Характеристические функции и термодинамические потенциалы. Решение задач.*

Цель: *изучить 2-е начало термодинамики, условия протекания самопроизвольных процессов, термодинамические потенциалы – энергию Гиббса и Гельмгольца*

Задание для самоподготовки студентов:

- классификация процессов;
- второе начало термодинамики;
- понятие об энтропии;
- статистический характер второго начала термодинамики;
- изменение энтропии в различных процессах;
- энергия Гиббса и Гельмгольца;
- применение законов термодинамики в медицине и фармации.

Классификация процессов

С точки зрения направленности протекания различают самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Процессы, которые протекают в системе сами собой, без вмешательства со стороны окружающей среды называются *самопроизвольными, естественными или положительными*. Процессы, которые не могут совершаться сами собой без затраты энергии извне, называются *несамопроизвольными, неестественными или отрицательными*.

Различают обратимые и необратимые процессы. *Обратимыми* называются такие процессы, после протекания которых, систему и окружающую среду можно вернуть в первоначальное состояние. *Необратимыми* процессами называются процессы, после протекания которых систему и окружающую среду нельзя одновременно вернуть в прежнее состояние. При протекании необратимых процессов в окружающей среде остаются «следы», т.е. некоторые изменения в окружающей среде.

Второй закон термодинамики. Понятие об энтропии

Так одна из формулировок 2-го начала термодинамики гласит: *никакая совокупность не может сводиться к передаче теплоты от холодного тела к горячему, тогда как передача теплоты от горячего тела к холодному может быть единственным результатом процесса* (Клаузиус).

Томсон: *никакая совокупность процессов не может быть сведена к тому, чтобы единственным результатом процесса было превращение*

тепла в работу, в то время как превращение работы в тепло может быть единственным результатом процесса.

Из второго закона термодинамики вытекает, что любая термодинамическая система характеризуется некоторой новой функцией состояния, которую назвали энтропией.

$$S = f(Q),$$

где S – энтропия системы.

Второй закон термодинамики для обратимых процессов

$$\Delta S = \frac{\delta Q_{(\text{обр})}}{T} \text{ или } T\Delta S = Q_{(\text{обр})}$$

Второй закон термодинамики для необратимых процессов

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \text{ или } TdS \geq \delta Q$$

Где знак $>$ относится к необратимым (самопроизвольным) процессам, а знак $=$ относится к обратимым (равновесным) процессам, к условиям равновесия в системе.

$$TdS \geq dU + \delta A \text{ или } TdS \geq C_v dT + PdV$$

Эти два уравнения часто называют основными уравнениями химической термодинамики.

Статистический характер второго закона термодинамики

Основные параметры системы P , T и V характеризуют средние свойства большого числа молекул (атомов). Поэтому их называют *статистическими величинами*. Эти параметры характеризуют макросостояние системы. Одно и тоже макросостояние может быть представлено несколькими микросостояниями. Число микросостояний, посредством которых может осуществиться данное макросостояние, называют *термодинамической вероятностью*.

Между термодинамической вероятностью и энтропией существует зависимость, которая установлена Больцманом:

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

где W - термодинамическая вероятность; k – постоянная Больцмана.

Изменение энтропии в различных процессах Объединённое уравнение первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов при условии, что идеальный газ совершает только работу расширения, для одного моля газа имеет вид:

$$TdS = C_v dT + PdV \text{ или } dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV$$

$$\int_1^2 dS = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} R dV \text{ или } \Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} R dV$$

Считая, что теплоёмкость идеального газа не зависит от температуры, проинтегрируем последнее уравнение при $V = \text{Const}$. Тогда для изохорного процесса получим:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Если $T_2 > T_1$, то $\Delta S > 0$. Это означает, что нагревание газа при постоянном давлении сопровождается увеличением энтропии.

Интегрирование уравнения при $T = \text{Const}$ даёт:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Если $V_2 > V_1$, то $\Delta S > 0$. Это означает, что изотермическое расширение газа сопровождается увеличением энтропии.

Дифференцирование уравнения идеального газа, находящегося при $P = \text{Const}$, следует, что

$$PdV = RdT$$

После подстановки последнего уравнения в уравнение $TdS = C_V dT + PdV$ получим:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dT}{T} = (C_V + R) \frac{dT}{T} = C_P \frac{dT}{T}$$

Считая, что C_P не зависит от температуры, после интегрирования получим:

$$\Delta S = R \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Если $T_2 > T_1$, то $\Delta S > 0$. Это значит, что нагревание газа при постоянном давлении сопровождается увеличением энтропии.

Для процессов плавления, испарения и других, протекающих при $T = \text{Const}$ и $P = \text{Const}$, изменение энтропии определяется уравнением:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}, \text{ где } \Delta H \text{ – тепловой эффект процесса.}$$

Энергия Гельмгольца, как критерий направления процесса и условий равновесия в системе при $V = \text{Const}$ и $T = \text{Const}$

Из объединённого уравнения первого и второго законов термодинамики следует, что

$$\delta A \leq TdS - dU$$

Интегрирование уравнения при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 при постоянных температуре и объёме даёт:

$$A \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) \text{ или } A \leq (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2)$$

Выражение в скобках назвали *энергией Гельмгольца*

$$U - TS = F$$

Из данного уравнения вытекает, что если процесс протекает обратимо при постоянных V и T , то его работа максимальна и равна убыли энергии Гельмгольца ($A_{\text{max}} = -\Delta F$). Для необратимых (самопроизвольных, неравновесных) процессов работа всегда меньше максимальной работы ($A < -\Delta F$).

Энергия Гельмгольца может служить критерием направления протекания процесса и условия равновесия в системе при $V = \text{Const}$ и $T = \text{Const}$. Продифференцируем предыдущее уравнение

$$dF = dU - TdS - PdV$$

Из объединённого уравнения первого и второго законов термодинамики следует, что

$$TdS \geq dU + PdV$$

Объединив последние 2 уравнения, получим:

$$dF \leq dU - PdV - TdS \text{ или } dF \leq -PdV - TdS$$

Данное уравнение выражает зависимость изменения энергии Гельмгольца от V и T . При $V = \text{Const}$ и $T = \text{Const}$ уравнение принимает вид: $dF \leq 0$

Энергия Гиббса, как критерий направления протекания процесса и условий равновесия в системе при $P = \text{Const}$ и $T = \text{Const}$

Если при протекании процесса кроме работы расширения совершается какая-то элементарная полезная работа $\delta A'$, то объединённое уравнение первого и второго законов термодинамики можно записать в виде:

$$TdS \geq dU + PdV + \delta A'$$

или

$$\delta A' \leq TdS - dU - PdV$$

Интегрирование уравнения при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 при постоянных P и T даёт:

$$A' \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - P(V_2 - V_1)$$

или

$$A' \leq (U_1 + PV_1 - TS_1) - (U_2 + PV_2 - TS_2)$$

Выражение в скобках называют *энергией Гиббса* и обозначают буквой G :

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

Все величины, входящие в уравнение являются функциями состояния системы. Это значит, что G также будет функцией состояния. Тогда уравнение можно записать в виде:

$$A' \leq G_1 - G_2 = -\Delta G$$

Из уравнения вытекает, что если процесс протекает обратимо при постоянных P и T , то его полезная работа максимальна и равна убыли энергии Гиббса ($A'_{\text{max}} = -\Delta G$). Для необратимых (самопроизвольных, неравновесных) процессов полезная работа всегда меньше максимальной работы ($A' < -\Delta G$).

Энергия Гиббса может служить критерием направления протекания процесса и условием состояния равновесия в системах, для которых $P = \text{Const}$ и $T = \text{Const}$.

Продифференцируем уравнение:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Из объединённого уравнения первого и второго законов термодинамики вытекает:

$$TdS \geq dU + PdV$$

Объединив 2 уравнения уравнение, получим:

$$dG \leq dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

или $dG \leq VdP - SdT$

Данное уравнение выражает зависимость энергии Гиббса от давления и температуры. При $P = \text{Const}$ и $T = \text{Const}$ уравнение принимает вид: $dG \leq 0$

Из уравнения вытекает: в системе, находящейся при $P = \text{Const}$ и $T = \text{Const}$, необратимые (самопроизвольные, неравновесные) процессы протекают с уменьшением энергии Гиббса ($dG < 0$). По достижении минимального значения энергии ($dG = 0$) в системе наступает состояние равновесия.

Решение задач из пособия для самостоятельной работы.

Вывод:

Следующее занятие: компьютерное тестирование по теме «Термодинамика».

Дата _____

Лабораторная работа №2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА КРИОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Тема: *Учение о растворах. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов.*

Цель: *Научиться определять молекулярную массу растворенного вещества по понижению температуры замерзания раствора.*

Задание для самоподготовки:

Повторить:

- определение растворов, классификация растворов;
- способы выражения концентрации;

Изучить программный материал по теме: «Растворы»;

- коллигативные (осмотические) свойства растворов неэлектролитов;
- законы Рауля;
- идеальные растворы,
- осмос и осмотическое давление;
- взаимная связь между коллигативными свойствами растворов;
- криометрия, эбулиометрия, осмометрия и их применение в медико-биологических исследованиях.

• **Растворы** – это гомогенные термодинамически устойчивые системы, состоящие из 2-х и более веществ, соотношение которых определяется их взаимной растворимостью.

• **Раствор** – это однородная система, состоящая из двух и более компонентов: растворителя, растворенных веществ и продуктов их взаимодействия.

Растворимость – это способность вещества растворяться в том или ином растворителе.

Растворимость зависит от:

1. Природы вещества и растворителя.
2. От температуры. При этом:
 - а) растворимость твердых веществ и жидких с повышением температуры, как правило, увеличивается;

Растворимость газов при повышении температуры уменьшается. От давления зависит только растворимость газов в жидкостях и не зависит

растворимость твердых веществ. Взаимная растворимость жидкостей мало зависит от давления, и возрастает лишь при очень высоких давлениях (порядка тысяч атмосфер или 100 тыс. кПа).

Влияние давления на растворимость газов в жидкостях выражает закон Генри: Масса газа, растворяющаяся при постоянной температуре в данном объеме жидкости прямопропорциональна парциальному давлению газа:

$$C = \kappa \cdot p, \text{ где}$$

C – массовая концентрация газа в насыщенном растворе;

κ – коэффициент пропорциональности, называемый константой Генри;

p – парциальное давление.

Способы выражения концентрации растворов

Молярная концентрация показывает количество молей растворенного вещества в 1 литре раствора

$$C_M(B) = \frac{n(B)}{V(p - p_a)}$$

где $n(B)$ (иногда обозначают $\nu(B)$) – количество растворенного вещества молей;

Молярная концентрация эквивалента показывает количество молей растворенного вещества в 1 кг (или в 1000 г) растворителя

$$C_m(B) = \frac{1000 \cdot n(B)}{m(p - \text{ля})} \text{ или } C_m = \frac{m(B) \cdot 1000}{M(B) \cdot m(p - \text{ля})}$$

где $m(p - \text{ля})$ – общая масса растворителя, кг

Молярная концентрация эквивалента показывает количество молей эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора.

$$C_{\text{эк}} = \frac{n_{\text{эк}}(B)}{V(p - p_a)} \quad n_{\text{эк}}(B) = \frac{m(B)}{M_{\text{эк}}(B)},$$

Титр показывает, сколько граммов вещества содержится в 1 мл (см^3) раствору

$$T_B = \frac{m(B)}{V(p - p_a)}$$

$m(B)$ - масса вещества, мг или г

Массовая доля ω показывает, сколько граммов вещества в 1г або в 100 г (тогда результат в %) раствора.

$$\omega\%(B) = \frac{m(B)}{m(p - p_a)} \cdot 100\% \quad \omega\%(B) = \frac{m(B)}{m(B) + m(p - \text{ля})} \cdot 100\%,$$

Объемная доля – показывает число мл вещества в 1 мл или в 100 мл раствора.

$$\varphi\%(B) = \frac{V(B)}{V(p - p_a)} \cdot 100\%$$

Молярная доля отношение количества (молей) растворенного вещества к общему количеству (молей) всех компонентов раствора.

В 1887 г. Рауль опытным путем установил, что, **парциальное давление паров растворителя, находящегося в равновесии с разбавленным**

раствором, пропорционально мольной доле растворителя в данном растворе:

$$p_A = x_A p_A^0 \quad \text{или} \quad p = x_A \cdot p_A^0 + x_B \cdot p_B^0$$

Если для разбавленных растворов понижение давления пара пропорционально концентрации, то и повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания разбавленных растворов пропорционально их концентрации. В данном случае (в отличие от закона Рауля) концентрацию принято выражать моляльностью. Таким образом

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m \quad \text{и} \quad \Delta T_{\text{крист}} = K \cdot m$$

Коэффициенты пропорциональности называются соответственно эбулиоскопической E и криоскопической K константами.

Осмотическое давление растворов

Явление селективной диффузии определённого вида частиц в растворе через полупроницаемую перегородку называется осмосом.

Вант-Гофф показал, что осмотическое давление в растворе неэлектролита пропорционально молярной концентрации растворенного вещества:

$$p = cRT,$$

где $c = n/V$ — молярная концентрация, моль/л.

Формальная аналогия позволила Вант-Гоффу (1887) сформулировать закон осмотического давления: *осмотическое давление равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа занимало тот же объем, который занимает раствор, при той же температуре.*

Ход лабораторной работы:

Работа выполняется в криоскопе.

1. Температуру измеряют электронным термометром.
2. Заполнить стакан криоскопа охлаждающей смесью льда с NaCl.
3. Отмерить 25 мл растворителя по указанию преподавателя и залить в рабочую пробирку.
4. Погрузить термометр в пробирку и вместе с пробиркой опустить в охлаждающую смесь.
5. Следить за показаниями термометра, одновременно перемешивая жидкость мешалкой во избежание переохлаждения.
6. Отметить температуру выпадения первых кристаллов чистого растворителя. Эту операцию повторить три раза и взять среднее значение температуры кристаллизации. Точность измерения температуры 0,1 °С.
7. Взять навеску исследуемого вещества (0,5 г).
8. Вынуть пробирку с закристаллизованным растворителем из охлаждающей смеси.
9. Расплавить кристаллы растворителя, нагревая пробирку рукой.

10. Взвесить навеску исследуемого вещества в растворитель, тщательно перемешать до полного растворения.

11. Определить температуру замерзания раствора, зафиксировав три раза температуру выпадения кристаллов из раствора.

12. Найти температуру понижения раствора по сравнению с чистым растворителем.

$$\Delta t = t_1 - t_0$$

Вычислить молекулярную массу исследуемого вещества по уравнению:

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{g_0 \cdot \Delta t}, \quad M =$$

где K - криоскопическая постоянная, для воды-1,86;

g - навеска исследуемого вещества;

g_0 -навеска воды;

Δt - понижение температуры замерзания раствора.

13. Полученные данные занести в таблицу:

№ замера	Температура кристаллизации		Δt	M
	растворителя	раствора		

Вывод:

Отклонения от закона Рауля

В реальных растворах закон Рауля применим для растворителя лишь в бесконечно разбавленных растворах. В более концентрированных растворах за счет сил межмолекулярного взаимодействия наблюдаются отклонения от закона Рауля.

а) Положительные отклонения

Если $\varepsilon_{A-A} > \varepsilon_{A-B}$; $\varepsilon_{B-B} > \varepsilon_{A-B}$, то есть силы взаимодействия между однородными молекулами больше, чем между разнородными, то $\Delta V^{смеш} > 0$ (объем увеличивается), а $\Delta H^{смеш} > 0$ (тепло поглощается). При этом за счет ослабления сил взаимодействия выход молекул в паровую фазу облегчается и давление пара над реальным раствором становится больше, чем над идеальным:

$$P_A^{реал} > P_A^o X_A, \quad P_B^{реал} > P_B^o X_B.$$

Положительные отклонения наблюдаются в системах: этанол - диэтиловый эфир; бензол - ацетон; кислород - азот и других.

б) Отрицательные отклонения от идеального поведения характерны для растворов, компоненты которых взаимодействуют друг с другом сильнее, чем однородные молекулы, то есть $\varepsilon_{A-B} > \varepsilon_{A-A}$; $\varepsilon_{A-B} > \varepsilon_{B-B}$.

При этом возникают водородные связи, происходит сольватация, а иногда образуются химические соединения. Теплота при смешении выделяется, $\Delta H^{смеш} < 0$; объем при смешении уменьшается, $\Delta V^{смеш} < 0$; выход молекул в пар затрудняется и $P_A^{реал} < P_A^o X_A$, $P_B^{реал} < P_B^o X_B$.

Такие отклонения наблюдаются в системах хлороформ - бензол; вода - серная кислота и других.

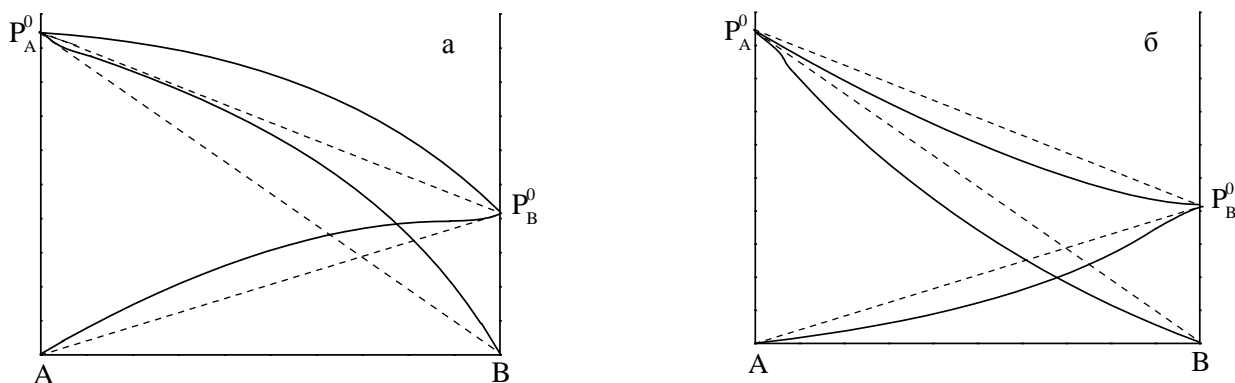


Рисунок - Зависимость давления пара от состава раствора в реальных системах: а) положительные отклонения; б) отрицательные отклонения от закона Рауля

Компьютерное тестирование по теме «Растворы».

ПЕРЕГОНКА БИНАРНОЙ СМЕСИ

Тема: Термодинамика фазовых равновесий. Двухкомпонентные системы.

Равновесия ж \Leftrightarrow ж; ж \Leftrightarrow п.

Цель: Изучить равновесие между жидкостью и паром и построить диаграмму состав — температура кипения бинарной смеси.

Задание для самоподготовки:

Студент должен знать:

- закон Рауля. Отклонения от закона Рауля;
- примеры неограниченно растворимых и не растворимых друг в друге жидкостей. Закон Дальтона;
- 1 и 2 законы Коновалова, диаграммы перегонки;
- уметь находить причинно-следственную связь между изменением состава жидкой и паровой фазы перегоняемого вещества (смеси).

Равновесие жидкий раствор – насыщенный пар в различных жидких смесях. Неограниченно смешивающиеся жидкости

Равновесие жидкость – пар изображается в виде зависимости общего давления от состава жидкости и состава пара или температуры кипения от состава жидкости и пара.

Состав пара и жидкости. Законы Коновалова

Общее давление над идеальным раствором изменяется линейно с изменением состава жидкости. Состав пара отличается от состава равновесной с ним жидкости. Из закона Дальтона следует, что парциальные давления компонентов газовой смеси равны

$$P_i = P_{\text{общ}} \cdot X_i^{\text{пар}}, \text{ следовательно: } X_i^{\text{пар}} = \frac{P_i}{P_{\text{общ}}}, \text{ в то время как } X_i^{\text{жс}} = \frac{P_i}{P_i^0}.$$

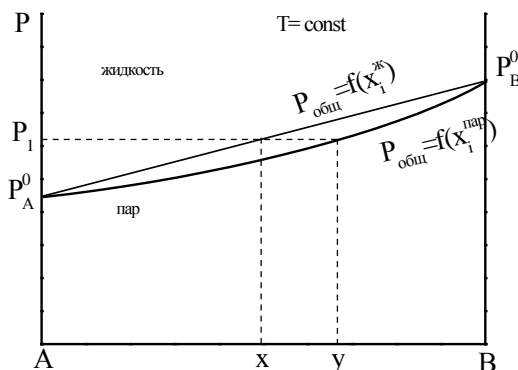


Рисунок - Зависимость общего давления от состава жидкости и пара

Линия жидкости и линия пара делят плоскость диаграммы на три фазовых поля. Верхнее поле - жидкая фаза, нижнее - пар, между этими полями - гетерогенная область находящихся в равновесии жидкости и пара. Например, при общем давлении P_1 находятся в равновесии две фазы: жидкость состава X и пар состава Y.

В идеальных системах пар, по сравнению с равновесной жидкостью, всегда обогащен более летучим компонентом, в данном случае компонентом В.

Более общая зависимость состава пара от состава жидкости дается первым законом Д.П. Коновалова:

«В равновесной системе пар по сравнению с жидкостью обогащен тем компонентом, добавление которого повышает общее давление пара (или понижает температуру кипения раствора при постоянном давлении)».

Для систем с экстремумами на кривых $P = f(X_1^{жс})$ установлен второй закон Д. П. Коновалова:

«Экстремумы на кривых общего давления пара или температуры отвечают такому равновесию раствора и насыщенного пара, при котором составы обеих фаз одинаковы».

По второму закону Коновалова кривая пара и кривая жидкости, имеющие экстремумы, должны касаться в точке экстремума.

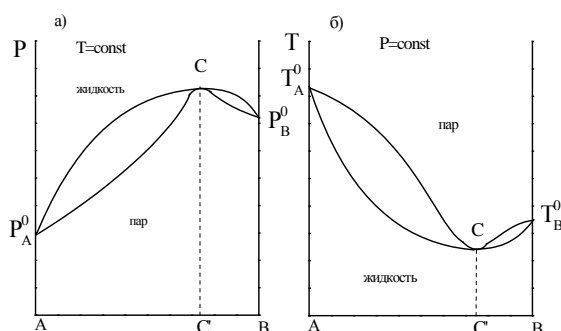


Рисунок - Диаграммы общего давления - состав и температура кипения - состав для систем с экстремумом

На рисунке изображены диаграммы в координатах: а) давление от состава и б) температура от состава для одной и той же системы. Следует обратить внимание на то, что давление насыщенного пара и температура кипения находятся в обратной зависимости, то есть, чем более летуч компонент (чем выше его давление насыщенного пара), тем ниже его температура кипения и наоборот.

Смеси, у которых составы жидкости и равновесного с ней пара совпадают, называются **азеотропными**. Они кипят при постоянной температуре.

Разделение бинарных смесей путем перегонки

Различие в составе жидкой смеси и ее насыщенного пара позволяет разделить эти смеси перегонкой. Рассмотрим принципиальную схему разделения смеси состава «а».

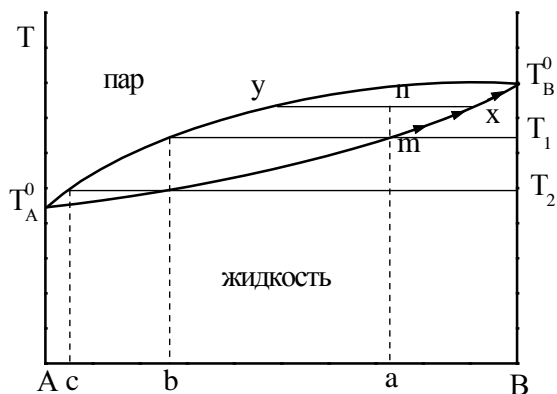


Рисунок – Зависимость состава жидкости и пара от температуры

Смесь закипает при температуре T_1 , и дает насыщенный пар состава b , обогащенный по сравнению с исходной жидкостью компонентом А. Если сконденсировать полученный насыщенный пар, то получим жидкость состава b . Эта жидкость кипит при температуре T_2 и дает насыщенный пар состава c , еще более обогащенный компонентом А. Повторяя эти операции, можно получить компоненты смеси в индивидуальном состоянии, из паровой фазы компонент А, а компонент В из исходной смеси, состав которой при кипении обогащается менее летучим компонентом, достигая в конце концов состава В (линия mT_B^0).

В технике различают несколько типов перегонки: перегонка в равновесии, простая перегонка, фракционная перегонка и ректификационная. **Перегонка в равновесии** характеризуется тем, что весь пар находится в равновесии с жидкостью. При **простой перегонке** образующийся пар непрерывно удаляется и конденсируется. Состав исходной жидкости в перегонном кубе при этом непрерывно меняется. Если получаемый пар конденсировать в определенных интервалах температур, то получатся **простая фракционная перегонка**.

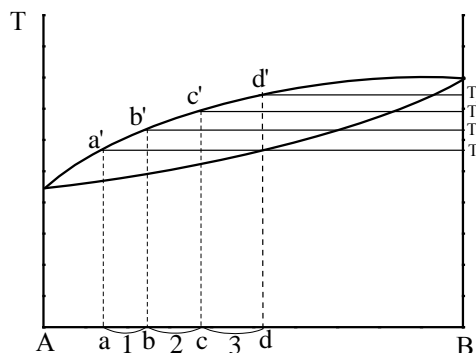


Рисунок – Схема фракционной перегонки

Наиболее совершенным процессом разделения является ректификация, объединяющая последовательный ряд перегонок в равновесии в один автоматизированный процесс. Аппарат состоит из куба с исходной смесью и колонки с рядом "тарелок".

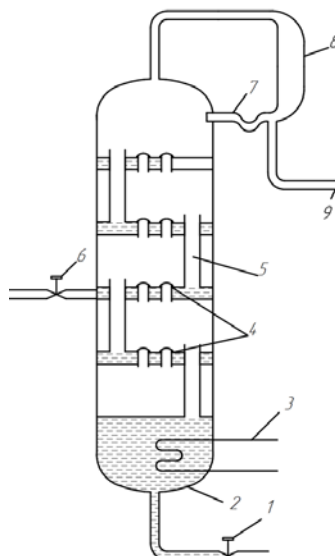


Рисунок – Схема ректификационной установки

1 – спускной кран; 2 – котел; 3 – нагреватель; 4 – трубки для поднимающегося пара; 5 – переливы для стекающей жидкости; 6 – кран питания колонны; 7 – подача флегмы; 8 – конденсатор; 9 – спуск конденсата.

Жидкость состава «а» закипает при T_1 и образующийся пар 1 с бóльшим содержанием компонента А по сравнению с исходной жидкостью, поднимается на нижнюю тарелку, где находится конденсат, содержащий несколько больше летучего компонента, чем исходная смесь (так называемая флегма).

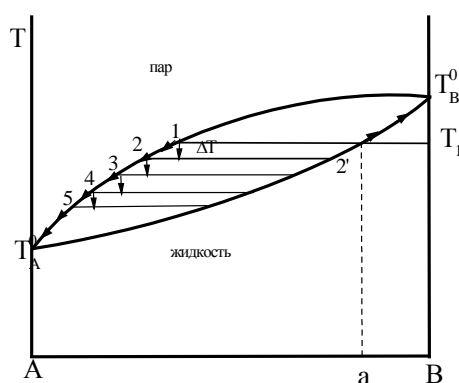


Рисунок 1.15 - Изменение состава пара и кубовой жидкости при ректификации

Пар, барботируя через флегму, заставляет ее кипеть, а сам частично охлаждается на ΔT . При этом он частично конденсируется в жидкость 2^1 , а новый пар 2 поднимается на следующую тарелку, где процесс повторяется.

По мере поднятия пара в колонке он все более и более обогащается летучим компонентом А (пар 3, 4, 5 ...), и на выходе из колонки получается чистый компонент А, если число тарелок достаточно велико. Жидкость на тарелках при их переполнении стекает вниз, и кубовая жидкость обогащается компонентом В (менее летучим), ее температура кипения постепенно повышается от T_1 до T_B^0 , а состав изменяется от а до В.

Студент должен уметь:

- собрать установку для перегонки бинарной смеси;
- выбрать термометр для определения интервала температур перегоняемой смеси;
- определить концентрацию исследуемой смеси объемным титрованием;
- пересчитывать концентрацию, выраженную в г-экв. в весовую, процентную;
- построить диаграмму перегонки изучаемой бинарной смеси.

Техника безопасности при работе:

1. Проверить герметичность сборки перегонной установки.
2. Подогрев под колбу Вюрца подводить после включения холодильника.
3. Следить за равномерностью кипения растворов в перегонной колбе.
4. Все работы проводить в вытяжном шкафу.

Методика эксперимента:

- а) Собрать установку для перегонки бинарной смеси.
- б) Сняв пробку с термометром с колбы для перегонки, залить 1/3 её объема кислотой (раствор № 1). Вставить пробку и подвести под колбу газовую горелку, зажечь газ и проводить опыт (перегонку).
- в) Собрать около 5 мл дистиллята, слив первые 0,5— 1 мл.
- г) Определить:
 - 1) состав исходного раствора;
 - 2) состав дистиллята методом объемного титрования.

Для этого берут 1 мл исследуемого раствора, вносят в колбу для титрования и добавляют 2—3 капли фенолфталеина. Затем добавляют из бюретки 0,5н раствор NaOH до перехода окраски раствора в бледно-розовую. Расчет ведут по уравнению $N_1 V_1 = N_2 V_2$, где индексы 1 и 2 относятся к кислоте и щелочи соответственно.

N_1, N_2 — нормальность;

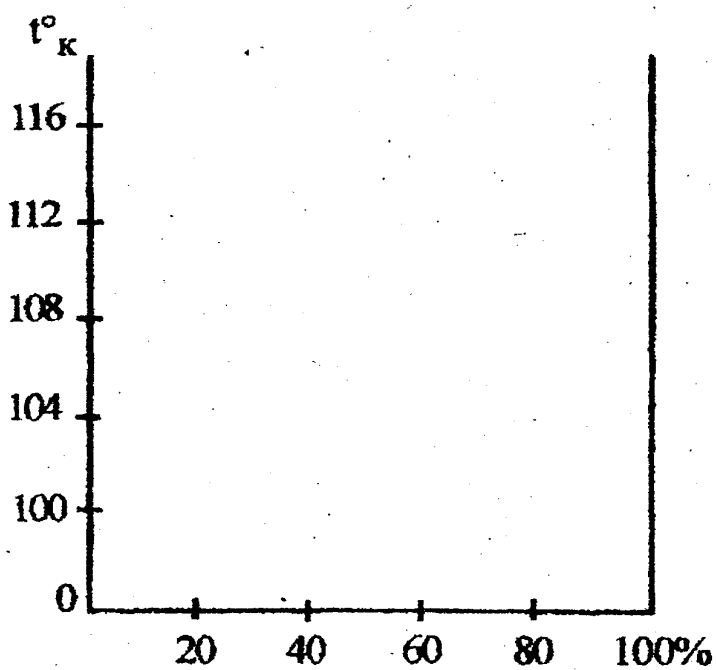
V_1, V_2 — объемы, взятые для титрования и ушедшие на титрование до точки эквивалентности.

д) Операции б, г, в провести с каждым из растворов (№ 2, № 3, №4).

е) Данные о температуре кипения, составе исходных растворов и дистиллята занести в таблицу:

№ п/п	Наименование жидкостей	Температура кипения	Состав	
			до перегонки, %	после перегонки, %
1.	H ₂ O	100°C		
2.	раствор № 1			
3.	раствор № 2			
4.	раствор № 3			
5.	CH ₃ COOH	118°C		

ж) по данным таблицы построить диаграмму температура кипения — состав для системы уксусная кислота — вода.



Вывод:

Дата _____

Лабораторная работа №4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ЛЕКАРСТВЕННЫХ СМЕСЕЙ ПО ДИАГРАММЕ ПЛАВКОСТИ.

Тема: *Термодинамика фазовых равновесий. Двухкомпонентные системы.*

Цель: *Изучить метод термического анализа на примере смеси нафталин - дифениламин.*

Задание для самоподготовки:

Студент должен знать:

- сущность термического метода анализа;
- зависимость между числом степеней свободы, фазой и компонентом;
- что собой представляет кривая охлаждения для различных составов;
- в чем отличие кривых охлаждения чистых компонентов от кривых охлаждения двухкомпонентных смесей;
- свойства эвтектических смесей.

Термический анализ как часть физико-химического анализа

В основе теории современного физико-химического анализа лежат два принципа, введенных Н. Курнаковым, - принцип непрерывности и принцип соответствия, с помощью которых проводится геометрический анализ получаемых химических диаграмм.

Принцип **непрерывности:** при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных ее фаз изменяются непрерывно; при этом свойства системы, взятой в целом, изменяются тоже непрерывно, но при условии, что не возникают новые фазы и не исчезают имеющиеся.

Принцип **соответствия:** каждому комплексу фаз, находящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ.

На основании изучения физических свойств, строятся диаграммы в координатах: свойство - состав. По геометрическим особенностям диаграмм можно судить не только о химической природе образующихся веществ, но и о числе, границах, условиях совместного существования разных фаз в системе. Изучаемые свойства могут быть самыми разнообразными - плотность, вязкость, электропроводность, температура начала кристаллизации и т.д. Раздел физико-химического анализа, где в качестве свойства берется температура начала кристаллизации (достижения состояния насыщения раствора каким-либо компонентом), называется **термическим**

анализом. Свойство системы обычно откладывается по оси ординат, а состав по оси абсцисс. Вся ось абсцисс диаграммы принимается за 100 %. Крайние точки оси - чистые компоненты А и В. Любая точка на оси абсцисс изображает состав двухкомпонентной системы. Так, точка "а" на оси отвечает двухкомпонентной системе, в которой отрезок аА дает содержание компонента В, а аВ - содержание компонента А.

При перемещении точки "а" к точке "В" увеличивается в системе содержание компонента В, а компонента А - уменьшается.

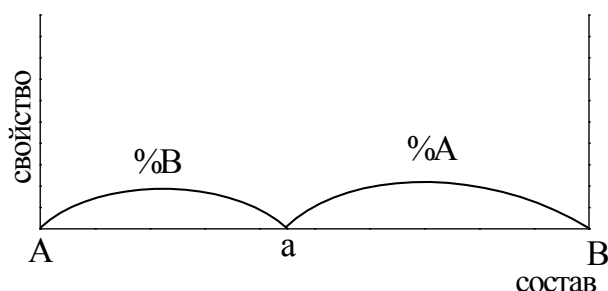


Рисунок – Изображение состава двухкомпонентной системы на диаграмме «свойство – состав»

Равновесие раствор – кристаллический компонент

Если два компонента А и В смешать, расплавить до получения однородного раствора, а затем начать охлаждать, то при некоторой температуре из раствора начнут образовываться кристаллы, так как растворимость веществ с понижением температуры, как правило, уменьшается. В зависимости от состава исходного раствора при понижении температуры он становится насыщенным по отношению либо к компоненту А, либо В, что приводит к кристаллизации соответственно А или В. В зависимости от состава раствора температура начала кристаллизации будет также различной. Иначе говоря, состав раствора, насыщенного каким-либо компонентом, т.е. растворимость этого компонента, зависит от температуры.

Уравнением, описывающим зависимость растворимости кристаллических веществ в жидкостях от температуры, является уравнение Шредера:

$$\frac{d \ln X_i^S}{dT} = \frac{\Delta H_i^{nl.}}{RT^2}$$

где X_i^S - молярная доля i -го компонента в растворе, насыщенном по отношению к этому компоненту; $\Delta H_i^{nl.}$ - теплота плавления этого компонента.

Уравнение Шредера справедливо только для идеальных растворов. Из анализа уравнения следует, что растворимость твердых веществ в жидкостях растет с ростом температуры.

Интегрируя уравнение для бинарной системы в пределах от $X_1=1$ (чистый компонент) до $X_2 = X^s$ (насыщенный раствор при любой температуре), получим уравнение Шредера в интегральной форме:

$$\ln X_i^S \Big|_{X_i^S=X_i^S}^{X_i^S=X_i^S} = - \frac{\Delta H_i^{nl}}{RT} \Big|_{T_1=T_i^{0,nl.}}^{T_2=T}$$

$$\ln X_i^S = - \frac{\Delta H_i^{nl}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^{0,nl.}} \right)$$

Пользуясь этим уравнением, можно найти растворимость i -го компонента, выраженную в молярных долях X_i , при любой температуре.

Кривые изменения растворимости компонентов А и В с температурой можно изобразить на одной диаграмме (рисунок 2.4).

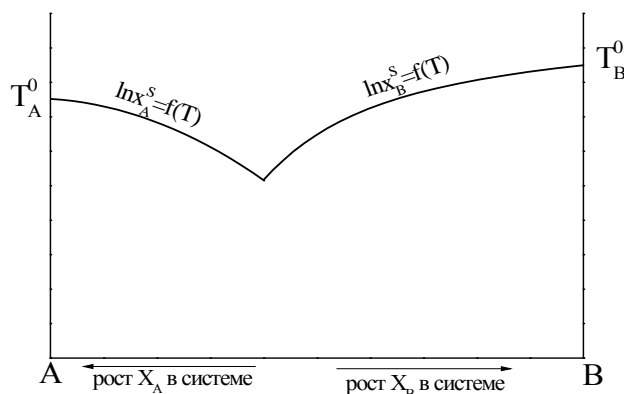


Рисунок - Кривые зависимости растворимости компонентов А и В от температуры

Кривые охлаждения

Расчёт диаграмм растворимости (с равным правом их можно назвать диаграммами плавкости) возможен лишь для идеальных систем. Для реальных систем приходится экспериментально определять температуру, при которой раствор данной концентрации становится насыщенным. Это производится путем снятия так называемых кривых охлаждения для систем нескольких составов (метод называется термическим анализом), в координатах (температура; время).

При охлаждении однокомпонентной жидкости сначала происходит равномерное понижение температуры во времени. Появление кристаллов сопровождается выделением тепла, которое компенсирует теплоотвод, и дальнейшего понижения температуры в системе не происходит до полной кристаллизации жидкости, после чего температура снова понижается (рис. а).

Для двухкомпонентной системы наблюдается иной тип кривой охлаждения (рис. б). Сначала жидкая система охлаждается равномерно с определенной скоростью. Затем при какой-то температуре T раствор становится насыщенным по отношению к какому-либо одному из компонентов, и этот компонент образует первые кристаллы. При данной температуре устанавливается равновесие между раствором и кристаллами. Дальнейшая кристаллизация этого компонента возможна лишь при понижении температуры. Таким образом, кристаллизация одного компонента из раствора происходит не при одной температуре, как в случае чистого вещества, а в некотором интервале температур. Поскольку кристаллизация

вещества происходит небольшими порциями, то выделяющейся теплоты кристаллизации недостаточно для температурной остановки: происходит лишь уменьшение скорости охлаждения, кривая охлаждения становится более полой.

По мере выделения одного из компонентов в твердую фазу, происходит накопление второго компонента в растворе. Наконец, при некоторой температуре раствор становится насыщенным по отношению и ко второму компоненту, т.е. начинается кристаллизация обоих компонентов одновременно.

Смесь кристаллов, образующихся при совместной кристаллизации двух компонентов, называется **эвтектикой**.

Эвтектика имеет определенный состав, наименьшую и всегда постоянную (эвтектическую) температуру кристаллизации (плавления) при данном давлении. Если взять расплав, соответствующий составу эвтектики, то кривая охлаждения будет иметь вид (рис. в). В сплавах, отличающихся по составу от эвтектического, всегда первым будет кристаллизоваться компонент, находящийся в избытке по сравнению с **составом эвтектики**, а затем, когда избыток выкристаллизуется, а состав станет равным эвтектическому, будет кристаллизоваться эвтектика. Таким образом, у сплавов с различным составом начинается кристаллизация при различных температурах, а заканчивается при одной и той же, эвтектической температуре. Анализируя кривые охлаждения, находят температуры начала кристаллизации расплавов и, нанеся эти точки на диаграмму T – состав, получают **линию ликвидуса**, а соединяя точки, отвечающие температуре конца затвердевания, вычерчивают **линию солидуса**. Так получают **диаграмму плавкости**.

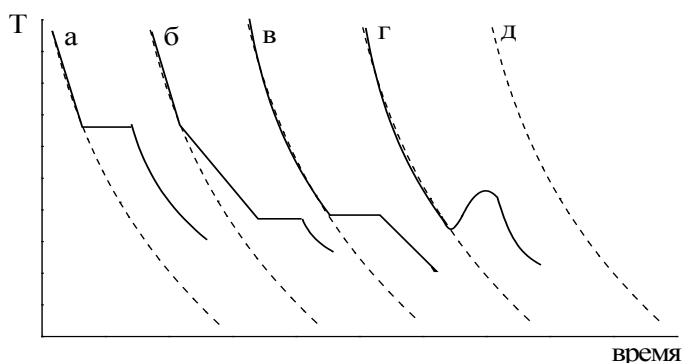


Рисунок – Типы кривых охлаждения:

- а – для чистого вещества А;
- б – для смеси веществ А + В;
- в – для эвтектической смеси;
- г – кривая охлаждения в случае образования метастабильного состояния (переохлажденного состояния);
- д – для системы, где нет фазовых превращений

Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с простой эвтектикой

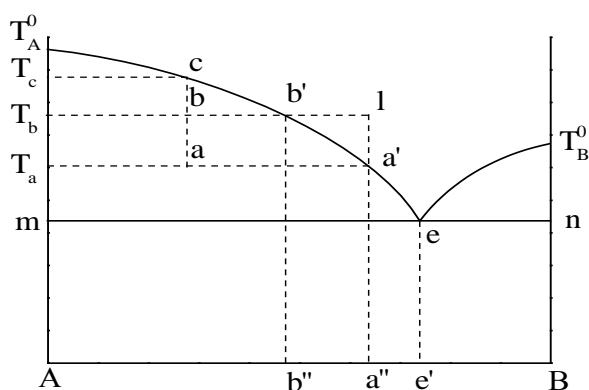


Рисунок – Диаграмма плавкости системы с простой эвтектикой

Линии $T_A^0 e T_B^0$ (ликвидус) и mn (солидус) делят диаграмму на 4 поля, каждому из которых соответствует свой набор фаз. Поле выше линии ликвидуса – однофазная система, расплав, имеет 2 степени свободы:

$$C = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$$

Две степени свободы говорят о том, что в пределах этой области можно взять произвольную температуру и любой состав, а количество фаз (одна) и природа (расплав) не изменятся.

Области $T_A^0 e m$ и $T_B^0 e m$ – гетерогенные, двухфазные. На них правило Гиббса не распространяется.

Точки, лежащие на эвтектической линии, описывают системы, состоящие из трех фаз: $A_{тв}$, $B_{тв}$ и расплав, насыщенный компонентами А и В, состава «е». Это инвариантная система ($c = 0$), и для существования всех трех фаз в равновесии нельзя менять ни один из параметров. Координаты точки «е» (эвтектической) для каждой системы строго определены при данном давлении. При эвтектической температуре происходит полное отвердевание системы, и при более низких температурах в системе нет расплава, а остаются две твердые фазы: $A_{кр} + B_{кр}$.

Для доэвтектических составов (от А к e^1) область $m e e^1 A$ представляет собой двухфазную систему, состоящую из крупных кристаллов А, сцементированных эвтектической смесью кристаллов А и В. Для систем с составом от e^1 к В область $m e e^1 B$ – крупные кристаллы В, сцементированные твердой эвтектикой: $A_{кр} + \Xi (A_{кр} + B_{кр})$ и $B_{кр} + \Xi (A_{кр} + B_{кр})$.

Эвтектика не является одной фазой, а состоит из двух фаз, ($A_{кр} + B_{кр}$). Область $A m n B$ – двухфазная, состоящая из $A_{кр} + B_{кр}$, независимо от того, кристаллизовались ли кристаллы самостоятельно или в составе эвтектики.

Методика эксперимента:

- 1) Включить водяную баню в сеть.
- 2) Опустить в баню 2—3 пробирки, содержащие исследуемую смесь и снабженные термометром.
- 3) Отметить температуру плавления смеси в пробирках.

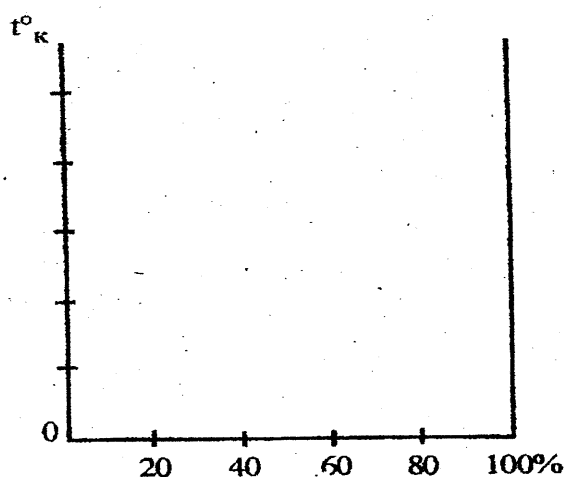
4) Вынуть пробирки из водяной бани и фиксировать температуру исследуемой смеси через каждые 30 сек.

5) Отметить температуру появления первых кристаллов, сняв дополнительно после этого 5—6 значений температуры после начала кристаллизации.

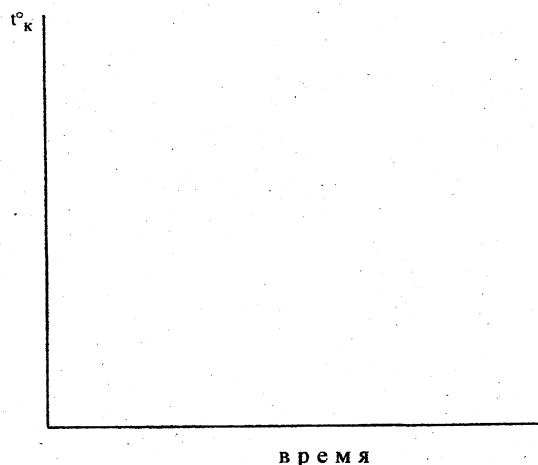
6) По результатам измерения построить кривые охлаждения, воспользовавшись следующим соотношением компонентов в бинарной смеси:

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7
нафталин	5	4	3	2	1	0	X
дифениламин	0	1	2	3	4	5	X

7) Построить диаграмму плавкости:



Кривые охлаждения:



Вывод:

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Тема: *Экстракция. Закон распределения.*

Цель: *Изучить распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями.*

Задание для самоподготовки:

Студент должен знать:

- сущность закона распределения Нернста между двумя несмешивающимися фазами;
- способы выражения коэффициента распределения в зависимости от состояния вещества в каждой из сред;
- рассчитывать количество извлеченного вещества при многократном экстрагировании;
- применимость процессов экстрагирования в фармации.

Закон распределения Нернста. Экстракция

Если взять две несмешивающиеся жидкости и добавить третий компонент, то он будет растворяться в разной степени в том и другом растворителе.

«При установлении равновесия отношение концентраций полученных растворов постоянно при данной температуре» - закон распределения Нернста.

$$\frac{C_3^I}{C_3^{II}} = K,$$

где C_3^I, C_3^{II} - концентрации третьего компонента в I и II фазах; K - коэффициент распределения.

Если растворенное вещество диссоциирует или ассоциирует в одном из растворителей, то уравнение Нернста имеет вид:

$$\frac{(C_3^I)^n}{C_3^{II}} = K,$$

Для нахождения K и n логарифмируем уравнение и получаем уравнение прямой:

$$n \ln C_3^I - \ln C_3^{II} = \ln K,$$

$$\ln C_3^{II} = n \ln C_3^I - \ln K.$$

Построив прямую в координатах $\ln C_3^{II} = f(\ln C_3^I)$, найдем « n » как тангенс угла наклона прямой (по любым двум точкам, лежащим на прямой).

InK можно найти из уравнения, подставив в него значения любой точки, находящейся на прямой.

Закон распределения Нернста лежит в основе процесса экстракции. Экстракция это извлечение компонента из одной фазы в другую. Экстракция бывает твердофазная - извлечение веществ из твердой фазы в жидкую (например, заваривание чая, кофе, приготовление настоек, экстрактов трав и так далее) и жидкофазная - извлечение растворенного вещества из жидкого раствора **экстрагентом**. Раствор извлеченного вещества в экстрагенте называется **экстрактом**, а исходный раствор после извлечения из него вещества называется **рафинатом**.

Для расчета эффективности жидкофазной экстракции используют уравнение:

$$x = \left(\frac{V}{Kv + V} \right)^n,$$

где x - доля неизвлеченного вещества в рафинате;

V - объем исходного раствора;

v - объем экстрагента;

K - коэффициент распределения

$$K = \frac{C_3^{\text{экстр}}}{C_3^{\text{раф}}};$$

n - число экстракций.

Как видно из уравнения, чем больше экстракций, тем меньше остается вещества в рафинате. Эффективность экстракции в большой степени определяется величиной коэффициента распределения: чем больше коэффициент в пользу экстрагента, тем эффективнее экстракция.

Часто в справочнике дается коэффициент распределения как отношение концентраций в рафинате к экстракту, то есть величина, обратная той, что должна быть в уравнении. В этом случае следует взять величину обратную справочной и использовать в уравнении, или использовать другое уравнение, где

$$K = \frac{C_3^{\text{раф}}}{C_3^{\text{экстр}}},$$

$$x = \left(\frac{KV}{v + KV} \right)^n.$$

Методика эксперимента:

1) Проверить герметичность делительных воронок. Протереть краны и смазать их вазелином.

2) В делительные воронки (их должно быть не менее трех) налить по 50 мл дистиллированной воды (мерным цилиндром) и по 5 мл йода в бензоле различных концентраций (пипеткой).

3) Делительные воронки плотно закрыть пробками и встряхивать в течение 15 мин.

4) Через 30 мин. после окончания встряхивания во время полного расслоения системы слить нижний (водный) слой, открыв сначала пробку, а затем кран делительной воронки.

5) Методом объемного титрования определить концентрацию йода в водном и бензольном слое. Для титрования водного слоя использовать 15 мл раствора, бензольного—1 мл раствора. Титрование осуществлять 0,01н раствором тиосульфата натрия, индикатор 2-3 капли крахмала.

6) Результаты эксперимента занести в таблицу:

Количество израсходованного на титрование $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл						Коэффициент распределения, К
водный слой			бензольный слой			
1	2	3	4	5	6	

Вывод:

Следующее занятие – компьютерное тестирование по теме: «Фазовые равновесия»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Тема: *Электропроводность растворов электролитов.*

Цель: *Определить константу диссоциации слабого электролита.*

Задание для самоподготовки:

Студент должен знать:

- особенности переноса электричества в проводниках II рода;
- физический смысл и аналитическое выражение удельной и эквивалентной электропроводности, зависимость от концентрации и связь между собой;
- суть закона Кольрауша;
- суть закона разведения Оствальда;
- формулы для расчета постоянной сосуда χ , λ_v , λ_∞ , α , $K_{\text{дисс}}$;
- значение электролитического обмена для жизнедеятельности организма;
- роль кондуктометрического титрования в фармации;
- какие философские категории проявляются при электролитической диссоциации.

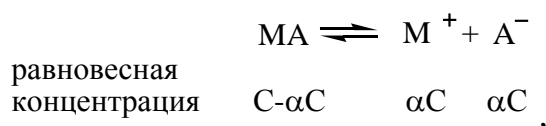
Электрическая проводимость растворов электролитов

Сильные и слабые электролиты

Различают проводники первого и второго рода. В проводниках первого рода перенос заряда осуществляется либо при помощи электронов, либо при помощи электронов и дырок. К таким проводникам относятся металлы и полупроводники. В проводниках второго рода электрическая проводимость обуславливается положительными и отрицательными ионами. Это – растворы солей, кислот, щелочей, солевые расплавы, некоторые кристаллы солей.

Вещества, в которых перенос электричества в электрическом поле осуществляется с помощью заряженных частиц – ионов, называются **электролитами**

Электролиты подразделяются на сильные и слабые. К **сильным** относят вещества, полностью распадающиеся на ионы при растворении. **Слабые** электролиты распадаются на ионы лишь частично. Доля распавшихся молекул на ионы называется **степенью диссоциации** (α). Если в результате диссоциации молекул бинарного электролита получается один катион и один анион, то константа диссоциации может быть выражена уравнением:



где C – начальная концентрация МА; α – степень диссоциации МА.

$$K_{\text{дисс}} = \frac{C_{\text{M}^+} \cdot C_{\text{A}^-}}{C_{\text{МА}}} = \frac{\alpha^2 \cdot C^2}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot V},$$

где $V = 1/C$ – разведение, объем, в котором содержится 1 моль электролита.

Удельная электрическая проводимость

Электрическая проводимость – это способность веществ проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Электрическая проводимость – величина, обратная электрическому сопротивлению $L = 1/R$.

$$L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \chi \cdot \frac{S}{l} \quad [\text{См}],$$

где ρ – удельное сопротивление, Ом·м; χ – удельная электрическая проводимость, См/м (сименс/метр); S – поперечное сечение, м²; l – длина проводника, м) (в электрохимии удельная электрическая проводимость (χ) читается - капта).

Единица измерения L – сименс (См), $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$.

Удельная электрическая проводимость раствора характеризует проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по 1 м² и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Единица измерения в системе СИ - См·м⁻¹.

Удельная проводимость раствора электролита определяется количеством ионов, переносящих электричество и скоростью их миграции:

$$\chi = \alpha C F (U_+ + U_-),$$

где α – степень диссоциации электролита; C – молярная концентрация эквивалента, моль/м³; F – число Фарадея, 96485 Кл/моль; U_-, U_+ – абсолютные скорости движения катиона и аниона (скорости при градиенте потенциала поля, равном 1 В/м); единица измерения скорости - м²В⁻¹с⁻¹.

Из уравнения следует, что χ зависит от концентрации как для сильных так и для слабых электролитов (рис.):

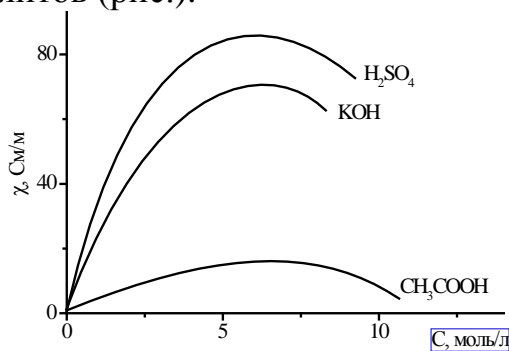


Рисунок – Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации электролитов в водных растворах

В разбавленных растворах при $C \rightarrow 0$ χ стремится к удельной электропроводности воды, которая составляет около 10^{-6} См/м и обусловлена присутствием ионов H_3O^+ и OH^- . С ростом концентрации электролита, χ вначале увеличивается, что отвечает увеличению числа ионов в растворе. Однако, чем больше ионов в растворе сильных электролитов, тем сильнее проявляется ионное взаимодействие, приводящее к уменьшению скорости движения ионов. У слабых электролитов в концентрированных растворах заметно снижается степень диссоциации и, следовательно, количество ионов, переносящих электричество. Поэтому, почти всегда, зависимость удельной электрической проводимости от концентрации электролита проходит через максимум.

Молярная и эквивалентная электрические проводимости

Чтобы выделить эффекты ионного взаимодействия, удельную электрическую проводимость χ делят на молярную концентрацию (C , моль/м³), и получают **молярную электрическую проводимость** Λ ; или делят на молярную концентрацию эквивалента и получают **эквивалентную проводимость**.

$$\lambda = \chi / C$$

Единицей измерения λ является м²См/моль. *Физический смысл эквивалентной проводимости*: эквивалентная проводимость численно равна электрической проводимости раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м и имеющими такую площадь, что объем раствора между электродами содержит один моль эквивалента растворенного вещества (в случае молярной электрической проводимости – один моль растворенного вещества). Таким образом, в случае эквивалентной электрической проводимости в этом объеме будет N_A положительных и N_A отрицательных зарядов для раствора любого электролита при условии его полной диссоциации (N_A – число Авогадро). Поэтому, если бы ионы не взаимодействовали друг с другом, то λ сохранялась бы постоянной при всех концентрациях. В реальных системах λ зависит от концентрации (рис.). При $C \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow 1$, величина λ стремится к λ^∞ , отвечающей отсутствию ионного взаимодействия.

$$\lambda = \frac{\chi}{C} = \frac{\alpha C F (U_+ + U_-)}{C} = \alpha F (U_+ + U_-),$$

$$C \rightarrow 0, \alpha \rightarrow 1, \lambda \rightarrow \lambda^\infty,$$

$$\lambda^\infty = F (U_+^\infty + U_-^\infty) = F U_+^\infty + F U_-^\infty.$$

Произведение $F U_i^\infty = \lambda_i^\infty$ называют **предельной эквивалентной электрической проводимостью ионов**, или **предельной подвижностью ионов**:

$$\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty$$

Данное соотношение установлено Кольраушем и называется **законом независимого движения ионов**. Предельная подвижность является специфической величиной для данного вида ионов и зависит только от

природы растворителя и температуры. Уравнение для молярной электрической проводимости принимает вид:

$$\Lambda^{\infty} = \nu_+ \lambda_+^{\infty} + \nu_- \lambda_-^{\infty},$$

где ν_+, ν_- - число эквивалентов катионов и анионов, необходимых для образования 1 моль соли.

Пример: $\Lambda_{BaCl_2} = 2 \cdot \lambda_{1/2Ba^{2+}}^{\infty} + 2 \cdot \lambda_{Cl^-}^{\infty}$

В случае одновалентного электролита, например, HCl, $\lambda_{HCl}^{\infty} = \Lambda_{HCl}$, то есть молярная и эквивалентная электрические проводимости совпадают.

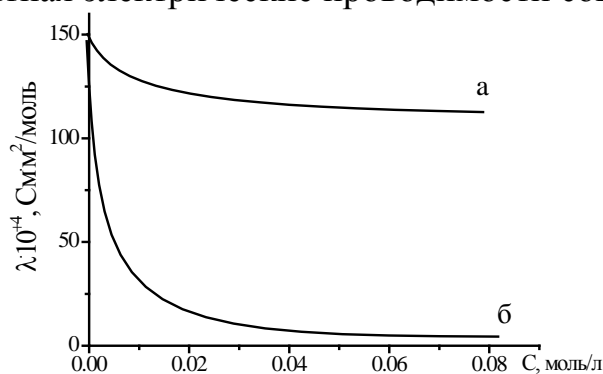


Рисунок – Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации для сильных (а) и слабых (б) электролитов

Степень диссоциации через эквивалентную электропроводность и предельную эквивалентную электропроводность можно выразить:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^{\infty}}.$$

С увеличением концентрации λ растворов сильных электролитов уменьшается, но незначительно. Кольрауш показал, что λ таких растворов при невысоких концентрациях подчиняется уравнению:

$$\lambda = \lambda^{\infty} - A\sqrt{C},$$

где A – постоянная, зависящая от природы растворителя, температуры и валентного типа электролита.

Кондуктометрия

Измерение электрической проводимости – кондуктометрия широко применяется в лабораторной практике для определения физико-химических характеристик электролитов и растворов.

Кондуктометрическое титрование

Это один из физико-химических методов анализа, основанный на измерении электропроводности системы. Он с успехом применяется в случаях, когда между анализируемым раствором и титрантом могут протекать обменные ионные или окислительно – восстановительные реакции, в результате которых изменяется электропроводящая способность раствора. Зависимость электрической проводимости раствора от объема добавляемого титранта изображают графически. Полученный график

называется **кривой кондуктометрического титрования**. Кривые имеют излом, соответствующий точке эквивалентности.

На рисунке даны примеры кривых титрования кислот щелочью.

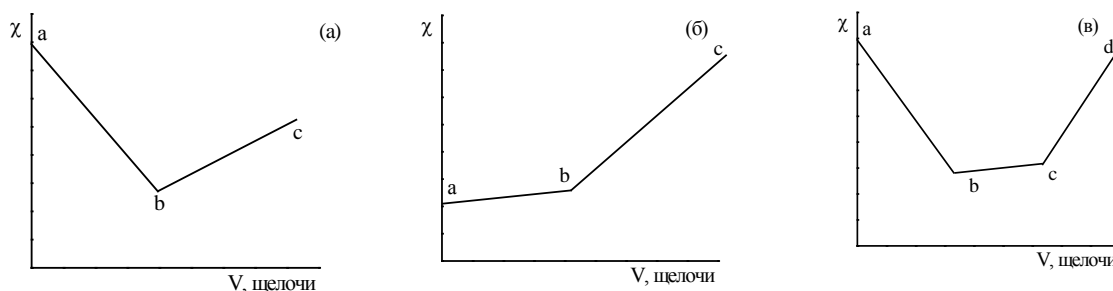


Рисунок – Кривые кондуктометрического титрования сильной кислоты (а), слабой (б) и смеси сильной и слабой кислот (в) сильным основанием

Следует отметить, что подвижность ионов H^+ и OH^- является аномально высокой по сравнению с другими ионами:

$$\lambda_{H^+}^\infty (25^\circ C) = 349,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль};$$

$$\lambda_{Na^+}^\infty (25^\circ C) = 50,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль};$$

$$\lambda_{OH^-}^\infty (25^\circ C) = 198,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль};$$

$$\lambda_{Cl^-}^\infty (25^\circ C) = 76,35 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}.$$

При титровании сильной кислоты щелочью (рис. а) сначала происходит снижение электрической проводимости раствора за счет замены подвижного иона водорода менее подвижным катионом металла (участок ab). При добавлении к системе, после точки эквивалентности, избытка щелочи электрическая проводимость растет за счет появления ионов OH^- (свободной щелочи).

При титровании слабой кислоты (например, CH_3COOH) щелочью ($NaOH$) (рис. б) малая электропроводность кислоты растет за счет появления свободных ионов соли (сильного электролита). После точки эквивалентности в системе появляются избыточные ионы OH^- , имеющие бóльшую подвижность, что приводит к резкому возрастанию электропроводности.

При титровании смеси кислот (рис. в) сначала оттитровывается сильная кислота (участок ab), а затем начинается нейтрализация слабой, малодиссоциированной кислоты. При этом образуется хорошо диссоциированная соль, что приводит к повышению χ (участок bc) до точки эквивалентности (с).

Дальнейшее приливание избытка щелочи приводит к более резкому возрастанию χ за счет ионов OH^- щелочи (cd).

Студент должен уметь:

- готовить растворы заданной концентрации методом разбавления;
- измерять сопротивление исследуемого раствора, используя принципиальную схему моста Кольрауша;
- рассчитать постоянную сосуда;
- рассчитывать χ , λ_v , λ_∞ , α , $K_{\text{дисс}}$;
- строить графические зависимости $\chi=f(c)$, $\lambda_v=f(c)$.

Ход работы:

Внимание!

В схеме применяется звуковой генератор и осциллограф, работающие от сети с напряжением 220 В. Приборы включать только после проверки схемы преподавателем и в его присутствии.

Опыт 1. Определение постоянной сосуда.

В стакан для измерения налить 50 мл 0,01н раствора КСl и определить сопротивление раствора.

Вычислить постоянную сосуда по формуле: $K_{\text{сосуда}} = R \cdot \chi$.

Значение χ раствора КСl 0,01н при 20° С равно 0,00127 ом⁻¹ см⁻¹.

Опыт 2. Определение константы диссоциации уксусной кислоты.

Определив постоянную сосуда, выливают раствор КСl, тщательно промывают сосуд дистиллированной водой, ополаскивают раствором уксусной кислоты и проводят замер сопротивления по указанной ранее методике.

Отобрать 25 мл исследуемого раствора уксусной кислоты и столько же добавить дистиллированной воды. Определить сопротивление раствора. Аналогичные измерения провести с тремя последовательными разбавлениями. Полученные данные записать в таблицу и рассчитать χ , λ_v , λ_∞ , α , $K_{\text{дисс}}$ для всех разведений.

Таблица

Раствор	R, Ом	K сосуд	χ ом ⁻¹ М ⁻¹	λ_v $\frac{\text{омсм}^2}{\text{кмоль}}$	λ_∞ $\frac{\text{омсм}^2}{\text{кмоль}}$	α	Kдисс
1	2	3	4	5	6	7	8
КСl							
СН ₃ СООН С=0,50							
СН ₃ СООН С=0,25							
СН ₃ СООН С=0,125							
СН ₃ СООН С=0,0625							

Расчеты: $K_{\text{сосуда}} = R_{\text{КС1}} \cdot \chi_{\text{КС1}}$

$$\chi_{\text{к-ты}} = \frac{K_{\text{сосуда}}}{R}$$

$\chi_1 =$

$\chi_2 =$

$\chi_3 =$

$\chi_4 =$

$\lambda_{\infty} = l_k + l_a;$

$\lambda_{\infty} =$

$\lambda_v = \frac{\chi}{c}; \lambda_{v1} =$

$\lambda_{v2} =$

$\lambda_{v3} =$

$\lambda_{v4} =$

$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}} \quad \alpha_1 =$

$\alpha_2 =$

$\alpha_3 =$

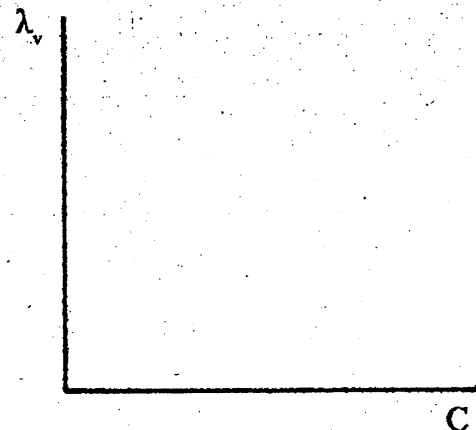
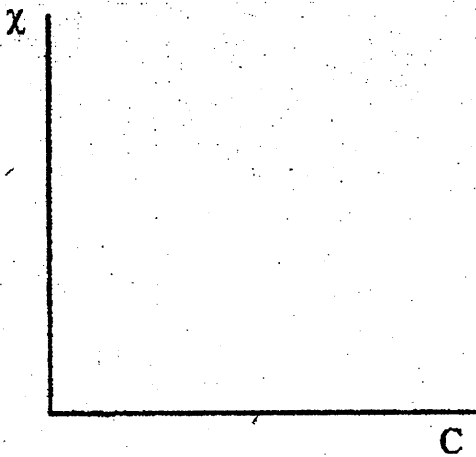
$\alpha_4 =$

$K_{\text{дисс}} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad K_1 =$

$K_2 =$

$K_3 =$

$K_4 =$



Вывод:

Дата _____

Лабораторная работа № 7

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ И ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Тема: *Равновесные электродные процессы и электродвижущие силы*

Цель: *Изучить механизм возникновения электродного потенциала, факторы, влияющие на его величину. Научиться измерять электродные потенциалы, ЭДС гальванического элемента.*

Задание для самоподготовки:

Студент должен знать:

- механизм возникновения электродного потенциала;
- типы электродов. Уравнение Нернста для электродов I и II рода;
- виды гальванических элементов. Схематическое изображение гальванических цепей;
- потенциометрическое определение рН раствора и red-ox потенциалов;
- потенциометрическое определение концентрации раствора и red-ox потенциалов;
- биологическое значение red-ox потенциалов, значение потенциометрического метода исследования в фармации;

Электрод — это система, состоящая из проводника I рода, контактирующего с проводником II рода, например, металлическая пластинка, опущенная в раствор соли этого металла. В такой системе на границе металл-раствор (твёрдая фаза – жидкость) возникает двойной электрический слой, которому соответствует скачок потенциала, называемый **электродным потенциалом**.

Механизм возникновения электродного потенциала

Теоретической основой объяснения возникновения электродных потенциалов является сольватационная теория, согласно которой при погружении металлической пластинки в раствор собственной соли имеют место два основных процесса. Первый процесс – это ионизация металла пластинки, где в узлах кристаллической решетки находятся ионы – атомы:



Ионизация происходит под действием полярных молекул растворителя (воды). Образующиеся при этом электроны концентрируются на пластинке,

заряжая ее отрицательно, а образующиеся катионы металла переходят с пластинки в раствор и концентрируются возле пластинки (рис.).

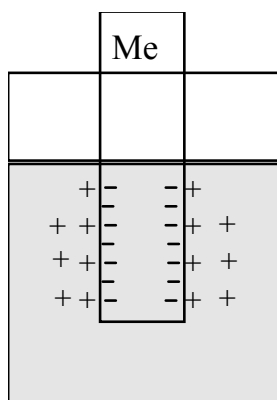


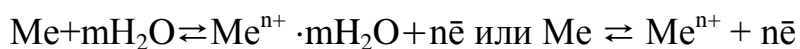
Рис.

Второй процесс – это взаимодействие молекул растворителя с ионами металла, т.е. сольватация образующихся ионов: $Me^{n+} + mH_2O \rightleftharpoons Me^{n+} \cdot mH_2O$

При погружении пластинки металла в раствор вначале преобладает процесс ионизации металла:

$Me \rightarrow Me^{n+} + n\bar{e}$ но со временем скорость прямой реакции уменьшается, а растет скорость обратной реакции:

$Me^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me$ пока между этими процессами не установится динамическое равновесие:



При этом на границе металл – раствор устанавливается равновесный двойной электрический слой (ДЭС), т.е. упорядоченное распределение противоположно заряженных частиц на границе раздела фаз (рис.). ДЭС будет соответствовать скачок потенциала называемый электродным потенциалом.

Электродные потенциалы и ЭДС.

Потенциометрией называют совокупность методов исследования и определения различного рода величин, основанных на измерении электродвижущих сил гальванических элементов.

Величина ЭДС ($E_{Г.Э.}$) гальванического элемента может быть определена как разность электродных потенциалов. Гальванический элемент всегда записывают таким образом, чтобы на левом электроде шел процесс окисления, а на правом восстановления и $E_{Г.Э.} = e^+_2 - e^-_1$.

Измерив $E_{Г.Э.}$ и зная потенциал одного из электродов (электрода сравнения) можно определить потенциал электрода определения.

В медицинской практике большое значение имеет потенциометрический метод измерения кислотности биологических средств (рН), определение ox/red потенциалов, потенциометрическое кислотно-основное и ox/red титрование

Измерение биопотенциалов лежит в основе таких ценных диагностических методов, как электрокардиография, электроэнцефалография и др.

С другой стороны, потенциометрия - незаменимый во многих случаях метод определения концентрации физиологически активных ионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , и др.), определение кислотности в биологических жидкостях (крови, спинномозговой жидкости и др.) и тканях организма. Миниатюрные

ионселективные электроды позволяют проводить исследования на клеточном уровне.

Косвенные потенциометрические методы (потенциометрическое титрование) используются для определения концентрации биологически активных и лекарственных веществ в биологических объектах.

Потенциал, возникающий на границе раздела металл-раствор соли этого металла, называют электродным. Его величина определяется уравнением Нернста:

$$e = e^0 + \frac{RT}{nF} 2,31 \lg a_i$$

где: e^0 – стандартный потенциал электродной реакции (при температуре $T=298\text{K}$ и активности иона металла $a = 1$),

n – число электронов, принимающих участие в реакции, R – универсальная газовая постоянная, F – постоянная Фарадея; a_i - активность иона.

В том случае, если инертный металл (например, платина) опущен в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму одного или нескольких веществ, на границе раздела фаз возникает потенциал, который называют окислительно-восстановительным или редокс-потенциалом. Его величина определяется соотношением активностей окисленной $a(\text{ox})$ и восстановленной $a(\text{red})$ форм (уравнение Петерса):

$$e_{\text{ox/red}} = e_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{nF} 2,31 \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

$e_{\text{ox/red}}^0$ - стандартный редокс-потенциал,

В том случае, если границей раздела фаз служит мембрана, способная избирательно обменивать входящие в ее состав ионы с электролитом, возникающий потенциал принято называть мембранным, например, стеклянный электрод. Потенциалы измеряют в Вольтах, В.

Классификация электродов.

Электродом первого рода называют металл или неметалл, опущенный в раствор, содержащий его ионы. Электрод первого рода можно представить в виде схемы: $\text{Me}^{n+} | \text{Me}$. Уравнение реакции: $\text{Me}^{n+} + n e^- = \text{Me}$

$$e_{\text{Me/Me}^{n+}} = e_{\text{Me/Me}^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} 2,31 \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

Разновидностью электродов первого рода являются газовые электроды. Это инертный металл (платина или палладий), насыщенный газом и опущенный в раствор, который содержит ионы этого газа. Одним из представителей этих электродов является водородный электрод.

Водородный электрод: $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+$ р-р.

Потенциал возникает в результате реакции: $2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}_2$.

Уравнение Нернста для него:

$$e_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = e_{\text{H}_2/2\text{H}^+}^0 + \frac{RT}{nF} 2,31 \lg a_{2\text{H}^+}$$

Водородный электрод, который работает в условиях $a_{2\text{H}^+} = 1$ моль/л, $P_{\text{H}_2} = 101,25$ кПа. $T = 298$ К называется стандартным. Потенциал стандартного водородного электрода e_0 принято считать равным «0».

Стандартный водородный электрод используется как электрод сравнения. В случае, если водородный электрод работает не в стандартных условиях, его потенциал зависит от концентрации ионов водорода, а следовательно рН среды. Уравнение Нернста будет таким:

$$e_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = -0,059 \text{pH}$$

Такой электрод используется как электрод определения (индикаторный электрод).

К электродам второго рода относятся электроды, состоящие из металла, покрытого труднорастворимой солью этого металла, погруженного в раствор соли с одинаковым анионом. К ним относятся:

1. Хлорсеребряный электрод $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$

При работе электрода происходит реакция: $\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$

Активность металлического серебра и AgCl можно считать постоянной, поэтому потенциал хлорсеребряного электрода будет зависеть только от активности ионов хлора. Благодаря этому электродный потенциал является постоянным, а электрод используется в качестве электрода сравнения.

Величина потенциала описывается уравнением Нернста:

$$e_{\text{xc}} = e_{\text{xc}}^0 - \frac{RT}{nF} 2,31 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Для насыщенного раствора калий хлорида при $T=298\text{K}$ $e=0,222\text{В}$

2. Каломельный электрод $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl}$ работает аналогично хлорсеребряному: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$.

Величина потенциала описывается уравнением Нернста:

$$e_{\text{кал}} = e_{\text{кал}}^0 - \frac{RT}{nF} 2,31 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

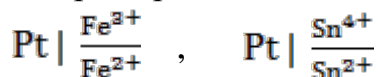
Механизм возникновения потенциала данного электрода является аналогичным хлорсеребряному и также используется как электрод сравнения. Потенциал данного электрода в насыщенном растворе калий хлорида и $T=298\text{K}$ постоянно равен $0,248\text{В}$ и используется как электрод сравнения.

Окислительно-восстановительные (окс-ред) электроды представляют собой инертные металлы, опущенные в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму одного и того же вещества.

В растворе между окисленной и восстановленной формой ионов идет ОВР и возникает потенциал $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$, $Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$

Инертный металл участия в реакции не принимает, а является переносчиком электронов.

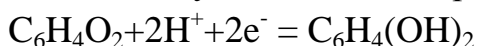
Например:



Потенциал такого электрода описывается уравнением Петерса

$$e_{ox/red} = e_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} 2,3lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

К окислительно-восстановительным электродам относится хингидронный электрод, в котором окислительно-восстановительная реакция протекает между хиноном и гидрохиноном в кислой среде:



хинон

гидрохинон



Для него потенциал описывается уравнением Петерса:

$$e_{x/xг} = e_{x/xг}^0 + \frac{RT}{2F} 2,3lg \frac{[\text{хинон}][H]^2}{[\text{гидрохинон}]}$$

Для растворов с $pH < 8$ можно принять $a_{хин.} = a_{хг.}$ Тогда уравнение для его потенциала будет следующее:

$$e_{x/xг} = e_{x/xг}^0 + \frac{RT}{F} 2,3lg a_{H_3O^+}$$

Т.к. $\frac{RT}{2F} 2,3 = 0,059$, $alg[H_3O^+] = -pH$, уравнение принимает вид:

$$\text{при } T=298K \quad e_{x/xг} = e_{x/xг}^0 - 0.059pH$$

Поскольку потенциал хингидронного электрода зависит от pH раствора, электрод используется как индикаторный.

Представления об окислительно-восстановительных потенциалах необходимы при изучении окислительно-восстановительных процессов в организме.

Большинство биохимических окислительно-восстановительных реакций протекают с участием ионов водорода. Например, окисление молочной кислоты до пировиноградной можно описать следующим уравнением: $CH_3CH(OH)-COOH = CH_3CO-COOH + 2H^+ + 2e^-$.

Молочная кислота Пировиноградная кислота

Окислительно-восстановительный потенциал этой системы будет зависеть от соотношения концентраций кислот и от pH раствора

$$e_{ox/red} = e_{ox/red}^0 + \frac{RT}{2F} 2,3lg \frac{a_{пир}}{a_{мол}} + \frac{RT}{F} 2,3lg a_{H^+}$$

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы обозначаются $e^{0'}$ и связаны со стандартным электрохимическим потенциалом следующим уравнением:

$$e^{0'} = e^0 - 0,059\text{pH} = e^0 - 0,059 \cdot 7 = e^0 - 0,41\text{В}$$

Из шкалы стандартных биохимических потенциалов следует, что биологическое окисление характеризуется изменением потенциала от - 0,42 до +0,81В.

Методика эксперимента:

1. Включить ионметр в сеть для прогревания в течение 5-10 мин.
2. Налить в сосуд растворы 0,1н солей CuSO_4 и ZnSO_4 , соединить их электролитическим мостиком и погрузить в растворы электроды из соответствующих металлов.
3. Определить по таблице стандартных электродных потенциалов знаки полярности металлов и подключить их к соответствующим клеммам иономера.
4. Измерить ЭДС собранного гальванического элемента по шкале прибора.
5. Измерить электродный потенциал цинка. Для этого собрать гальванический элемент из измеряемого электрода цинка в растворе 0,1н ZnSO_4 и стандартного хлорсеребряного электрода, погруженного в KCl . Сосуды соединить электролитическим мостиком. Какова полярность электродов?
6. Аналогичным способом определить электродный потенциал меди.
7. Измерить pH исследуемого раствора. Для этого собрать гальванический элемент из хлорсеребряного электрода сравнения и хингидронного электрода определения, который легко приготовить самостоятельно (взять указанный преподавателем раствор HCl , CH_3COOH либо др., содержащий ионы водорода, насыпать в него щепотку хингидрона, размешать и погрузить платиновый электрод). Измерить ЭДС такого гальванического элемента. Найти значение потенциала хингидронного электрода. Используя уравнение Нернста, рассчитать pH раствора.

Расчеты:

$$E_{\text{Zn/Cu}}^{\text{теоретич.}} =$$

$$E_{\text{Zn/Cu}}^{\text{практич.}} =$$

$$\% \text{ ошибки} =$$

$$E_{Zn/xi} =$$

$$\text{практ.}e_{Zn^- / Zn^0} =$$

$$\text{теоретич.}e_{Zn^- / Zn^0} =$$

$$\% \text{ ошибки} =$$

$$E_{Cu/xi} =$$

$$\text{практ.}e_{Cu^- / Cu^0} =$$

$$\text{теоретич.}e_{Cu^- / Cu^0} =$$

$$\% \text{ ошибки} =$$

Расчет pH исследуемого раствора:

$$E_{x2/xi} =$$

$$e_{x_2} =$$

$$\text{pH} =$$

Вывод:

Дата _____

Лабораторная работа № 8

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Тема: *Потенциометрическое титрование кислот.*

Цель: *Изучить потенциометрический метод определения концентрации ионов в растворах. Изучить основные теоретические закономерности, на которых базируется метод. Научиться определять концентрацию ионов потенциометрическим методом и производить соответствующие расчеты.*

Задание для самоподготовки:

Повторить темы:

- а) логарифмы;
- б) реакций окисления-восстановления;
- в) ряд напряжений химических элементов;
- г) электролиз водных растворов;
- д) рН растворов;
- е) метод кислотно-основного титрования.

Повторить изученный программный материал по теме в соответствии с приведенными ниже вопросами:

1. Понятие гальванического элемента, гальванической цепи.
2. Механизм возникновения электродных потенциалов. Двойной электрический слой. Стандартные электродные потенциалы.
3. Уравнение Нернста для электродных потенциалов и ЭДС гальванического элемента.
4. Классификация электродов: электроды I рода, электроды II рода, газовые электроды, ок/ред электроды, мембранные и ионоселективные электроды.
5. Электроды и цепи для измерения рН.
6. Потенциометрическое титрование.
7. Электроды, используемые в потенциометрическом титровании окислительно-восстановительных систем.

Электроды и цепи для определения рН.

Для измерения рН могут применяться следующие гальванические цепи:

1. Цепь, состоящая из водородного электрода и электрода сравнения:



Электродвижущая сила этой цепи будет равна:

$$E = e_{\text{Ag,AgCl}} - e_{\text{H}^+ | 1/2 \text{H}_2} = e_{\text{Ag,AgCl}} + 0.59\text{pH}$$

$$pH = \frac{E - e_{Ag,AgCl}}{0.059}$$

2. Цепь из хингидронного электрода и любого электрода сравнения:



Хингидронный электрод имеет более положительный потенциал, чем каломельный, поэтому его следует писать справа. Э.д.с. этой цепи соответственно будет равна:

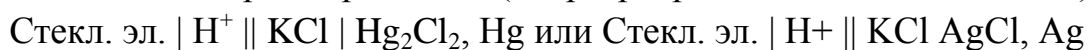
$$E = e_{хг} - e_{кал}$$

$$E = e_{хг}^0 - 0.059pH - e_{кал}$$

Тогда

$$pH = \frac{e_{хг}^0 - e_{кал} - E}{0.059}$$

3. Наиболее применяемые электрохимические цепи, состоящие из стеклянного и электрода сравнения (хлорсеребряного или каломельного):



Эти цепи также калибруют по буферным растворам, строят калибровочный график и по графику определяют pH исследуемого раствора.

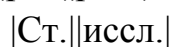
4. концентрационные цепи, состоящие из двух индикаторных электродов, опущенных в растворы с различными концентрациями ионов водорода, например:



Для подобных цепей

$$E = 0,059 \lg \frac{a_1}{a_2}, \text{ или } E = 0,059 (pH_2 - pH_1).$$

Для измерения pH можно использовать концентрационную цепь из двух стеклянных электродов, один из которых опущен в стандартный раствор с известным значением pH:

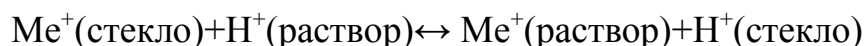


$$E = 0,059(pH_{ст} - pH_x), pH_x = pH_{ст} - \frac{E}{0,059}$$

Подобные цепи применяют для определения pH различных жидких сред, в том числе и организма.

Мембранные электроды представляют собой стеклянную мембрану, по разные стороны которой находятся кислые растворы различной концентрации. Представителем данного вида электродов является стеклянный электрод. Он состоит из стеклянной трубки с шариком на конце, который заполнен буферным раствором или 0,1 М HCl. В этот раствор помещают внутренний электрод сравнения – Ag | AgCl. Стеклянный электрод погружают в исследуемый раствор, содержащий ионы H₃O⁺. Ag | AgCl | HCl |

H_3O^+ -р. Стеклообразная мембрана готовится из алюмосиликатного стекла с натриевой или водородной функцией. На границе стеклообразная мембрана – раствор идет обмен ионами:



Потенциал, который возникает, зависит от концентрации H_3O^+ в растворе, то есть от рН среды.

$$e_{\text{ст}} = e_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{nF} 2,31 \lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad \text{при } T=298 \text{ К} \quad e_{\text{ст}} = e_{\text{ст}}^0 - 0.059 \text{ рН}$$

Потенциал стеклообразного электрода зависит от рН раствора, и электрод используется как индикаторный.

Потенциометрическое титрование.

В объемном титриметрическом анализе для определения точки эквивалентности часто пользуются методом потенциометрического титрования. Для этого измеряют изменение потенциала индикаторного электрода, обратимого по отношению к ионам титруемого вещества, или титранта. Этот потенциал вблизи точки эквивалентности резко изменяется от добавления небольшого количества реагента. Для наглядного изображения хода титрования и более точного нахождения точки эквивалентности строят кривую титрования, наносят на ось ординат значения э.д.с. гальванической цепи, используемой для титрования, на ось абсцисс – объем титранта в миллилитрах.

Потенциометрическое титрование применяется в методах осаждения с комплексообразованием, оксидиметрии и, особенно широко, - при кислотно-основном титровании. В этом случае в качестве индикаторного электрода используют хингидронный, сурьмяный или стеклянный, электроды сравнения-каломельный или хлорсеребряный.

Практически потенциометрическое титрование осуществляется следующим образом: в известный объем анализируемого вещества помещают электроды, которые подключают к рН-метру; к этому объему раствора небольшими порциями при постоянном перемешивании прибавляют раствор титранта и каждый раз измеряют э.д.с. элемента.

В начале титрования, когда концентрация исследуемого вещества велика, добавление титранта вызывает незначительное изменение потенциала индикаторного электрода и э.д.с. В момент эквивалентности скачок потенциала резко возрастает, а затем, при избытке титранта, снова плавно изменяется. Преимущество потенциометрического титрования по сравнению с индикаторным состоит в том, что метод можно применять для анализа окрашенных и мутных растворов, многокомпонентных систем, многоосновных кислот и многокислотных оснований.

Ход работы:

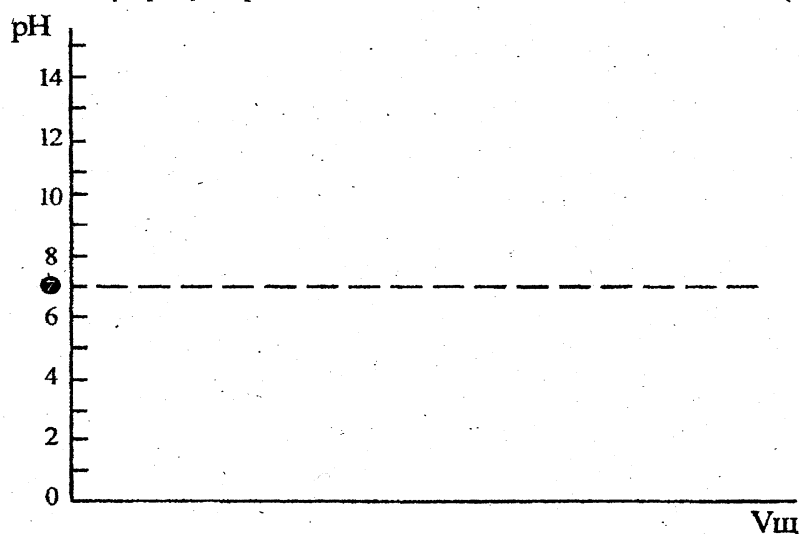
Опыт № 1. Потенциометрическое титрование кислот.

В стаканчик с помощью пипетки помещают 10,0 мл кислоты неизвестной концентрации. В раствор погружают электрод и из бюретки порциями по 0,5 мл добавляют 0,1 м раствор NaOH. После добавления каждой порции раствор перемешивают и по шкале прибора фиксируется значение pH: В начале титрования изменение pH будет незначительным, затем при добавлении определенного количества титранта будет наблюдаться резкий скачок и опять незначительное изменение pH. Титрование прекращают и данные записывают в таблицу по форме:

Таблица

№ п/п	Vщелочи, мл	pH	№ п/п	Vщелочи, мл	pH
1			11		
2			12		
3			13		
4			14		
5			15		
6			16		
7			17		
8			18		
9			19		
10			20		

По графику определяем эквивалентный объем щелочи (V_{экв.})



Рассчитывают исходную концентрацию кислоты:

$$N_{\text{к-ты}} = \frac{N_{\text{щ}} \cdot V_{\text{ЭКВ}}}{V_{\text{к-ты}}}$$

Вывод:

Дата _____

Лабораторная работа № 9

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ RED/OX СИСТЕМ.

Тема: *Потенциалометрическое титрование окислительно-восстановительных систем.*

Цель: *Научиться определять окислительно-восстановительный потенциал исследуемого раствора, а также его эквивалентную концентрацию.*

Методика эксперимента.

1. Включить прибор ЭВ-74 (рН-метр милливольтметр) в сеть для прогрева и подготовки к работе в течение 20 минут.
2. В бюретку залить 0,1н раствор KMnO_4 .
3. В стаканчик для титрования налить 5,0 мл раствора калия йодида неизвестной концентрации, 7,5 мл 2н серной кислоты. Стаканчик с исследуемым раствором поместить на столик магнитной мешалки, ввести в него электроды (платиновый и хлорсеребряный) и при непрерывном перемешивании титровать раствором окислителя. Количество добавленного реагента должно в два раза превышать количество исследуемого раствора.

К исследуемому раствору добавляют порциями по 0,5 мл титрант (0,1н раствор KMnO_4) до скачка потенциала и после, в пределах скачка потенциала порциями по 0,25 мл. Полученные данные заносят в таблицу.

Количество исслед. р-ра	Титрант, концентрац.	E, МВ	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	Концентрация исслед. р-ра

По данным потенциометрического титрования построить график следующей зависимости:

$E=f(V_{\text{титр.}})$ -интегральная кривая



По данной графической зависимости определить координаты точки эквивалентности, а следовательно объем титранта, пошедший на титрование и окислительно-восстановительный потенциал в точке эквивалентности, рассчитать нормальность раствора.

Объяснить наличие скачка потенциала на кривой потенциометрического титрования, исходя из значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

Вывод:

Следующее занятие – компьютерное тестирование по теме «Электрохимия»

Дата _____

Лабораторная работа № 10

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Тема: *Кинетика химических реакций.*

Цель: *Научиться определять порядок реакции и рассчитать константу скорости химической реакции.*

Задание для самоподготовки:

Повторить:

- чем определяется скорость химической реакции;
- факторы, влияющие на скорость химической реакции;
- закон действующих масс.

Изучить программный материал по теме в соответствии с учебными вопросами:

- движение как форма существования материи в химической кинетике;
- скорость гомогенных химических реакций и методы ее измерения;
- закон действующих масс для скорости реакции;
- молекулярность и порядок реакции;
- период полупревращения;
- кинетические уравнения реакций 1-го и 2-го порядка;
- константа скорости реакции (1-го и 2-го порядков);
- зависимость скорости реакции от температуры;
- температурный коэффициент скорости реакции и его особенности для биохимических процессов;
- энергия активации;
- уравнение Аррениуса.

Химическая кинетика – наука о скоростях и механизмах химических реакций.

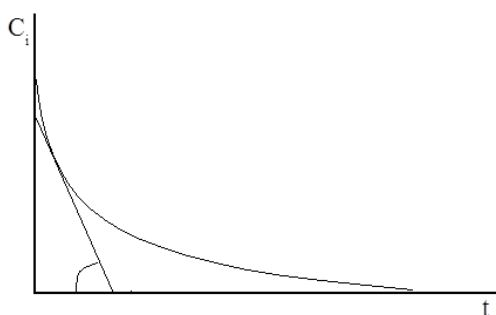
Скорость химической реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени (в единице объема):

$$v_i = \frac{dC_i}{dt}$$

Величина v_i может быть положительной (для продуктов) и отрицательной (для исходных веществ); для разных веществ она различна.

Графическое изображение C от времени называется кинетической кривой (рис). Проводя графическое дифференцирование можно найти

величину производной dC/dt в любой момент времени, которая и будет характеризовать скорость реакции, v_i .



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dC_i}{dt} = v_i$$

Рисунок – Пример кинетической кривой

Если химическая реакция протекает в одну стадию, то есть является элементарной, то непосредственно по ее стехиометрическому уравнению можно записать математическое выражение для скорости реакции в виде:

$$v = K C_A^a C_B^b$$

Для реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ данное уравнение называется **кинетическим уравнением** химической реакции. Оно отражает основной постулат кинетики:

Скорость реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ.

Множитель « K », показывающий, с какой скоростью идет химический процесс при концентрациях реагирующих веществ равных единице, называется **константой скорости** химического процесса, физический смысл которой заключается в том, что она численно равна скорости реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ.

Кинетическая классификация химических реакций

В кинетике химические реакции разделяются по признаку **молекулярности** и по признаку **порядка реакции**.

Молекулярность реакции. Наименьшее число частиц в элементарном акте химического превращения определяет **молекулярность** реакции.

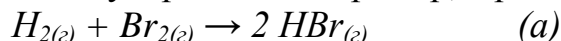
Если реакция $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ протекает в одну стадию, то есть является элементарной, то молекулярность ее равна величине $a+b$, то есть сумме стехиометрических коэффициентов исходных веществ. Молекулярность - всегда целое число. Существуют моно-, би- и, редко, тримолекулярные реакции. Вероятность столкновений четырех и более частиц невелика.

К **мономолекулярным** реакциям относятся некоторые реакции разложения молекул, реакции внутримолекулярных перегруппировок, реакции радиоактивного распада: $J_2 \rightarrow 2J$

К **бимолекулярным** реакциям относятся те, в которых взаимодействие происходит при столкновении двух молекул различного или одинакового вида: $2HJ \rightarrow H_2 + J_2$

К **тримолекулярным** относятся реакции, в которых необходимо столкновение трех молекул: $2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$.

Если же реакция происходит через несколько элементарных актов, то каждый акт имеет свою молекулярность. Например, в реакции



Происходят следующие стадии:

1. $Br_{2(g)} \rightarrow 2Br$ (мономолекулярная стадия);
2. $Br + H_2 \rightarrow HBr_{(g)} + H$ (бимолекулярная стадия);
3. $H + Br_{2(g)} \rightleftharpoons HBr_{(g)} + Br$ (бимолекулярная стадия).

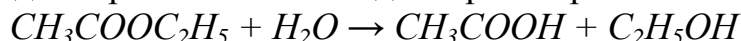
Порядок реакции по данному веществу – число, равное степени, в которой концентрация этого вещества входит в кинетическое уравнение реакции:

$$v_A = aK C_A^m C_B^n,$$

где m – частный порядок по веществу A ; n – частный порядок по веществу B .

Сумма показателей степеней, в которых концентрации всех исходных веществ входят в кинетическое уравнение, определяет **порядок реакции**.

Реакциями **нулевого порядка** называют реакции, в которых скорость процесса сохраняется постоянной во времени. Так, если в реакции омыления сложного эфира водой в разбавленном водном растворе



применять эфир, малорастворимый в воде, и взять его в избытке, чтобы в системе присутствовал эфирный слой, то расход эфира будет постоянно восполняться из эфирного слоя. Таким образом, концентрация его в водном растворе будет постоянной. Но так как реакция идет в разбавленном водном растворе, то есть в присутствии избытка воды, то концентрация воды изменяется весьма незначительно, ее можно считать тоже постоянной, следовательно, постоянной будет скорость процесса. И реакция в целом имеет нулевой порядок.

Реакции у которых общий порядок и молекулярность не совпадают называют псевдомолекулярными.

Реакции первого порядка

Пусть реакция $A \rightarrow B$ является кинетически необратимой реакцией первого порядка. Уравнение которым описывается изменение концентрации исходного вещества A :

$$\frac{dC_A}{dt} = v_A \cdot \nu = -1 \cdot kC_A.$$

Константа скорости может быть найдена как тангенс угла наклона прямой.

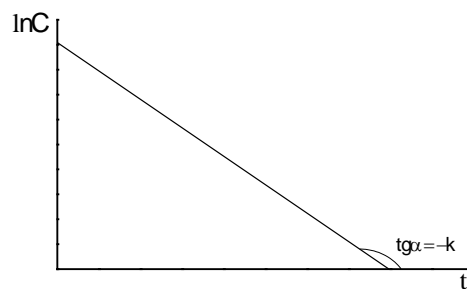


Рисунок – Зависимость $\ln C$ от времени для реакций первого порядка
 Определенное интегрирование дает:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C},$$

то есть константа не зависит от способа выражения концентрации. Размерность константы $[t^{-1}]$. Если известна константа скорости k , то можно определить текущую концентрацию:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt.$$

Отсюда $C = C_0 e^{-k \cdot t}$ - уравнение текущей концентрации.

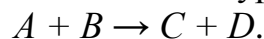
Существенное значение имеет время, за которое концентрация исходного вещества упадет в два раза, так называемое время полураспада ($t_{1/2}$) или полупериод реакции.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{0,5C_0} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,69}{k}.$$

Таким образом, из уравнения (3.4) видно, что полупериод реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации.

Реакции второго порядка

Кинетическое уравнение для реакции второго порядка имеет вид:



Приведем выводы (аналогичные реакции первого порядка), для простоты, полагая, что концентрации веществ A и B одинаковы: $C_A^0 = C_B^0 = C$.

$$v_A = -kC_A C_B = -kC^2,$$

Определить константу скорости можно графически как тангенс угла наклона прямой, $tg \alpha = k$.

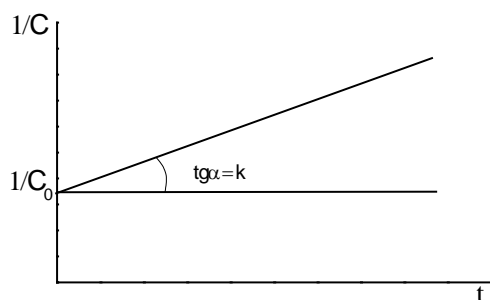


Рисунок – Зависимость $\frac{1}{C}$ от времени для реакций второго порядка

Значение константы скорости реакции второго порядка:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right), \quad [t^{-1} \cdot C^{-1}].$$

Время полупериода вычисляется так:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{0,5C_0} - \frac{1}{C_0} \right),$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}.$$

Влияние температуры на скорость реакции. Энергия активации

В общем случае скорость химической реакции с повышением температуры увеличивается. Поскольку $v_A = akC_A^m C_B^n$, то влияние температуры на скорость выражается через влияние температуры на k , поскольку концентрация от температуры практически не меняется. Опыт показывает, что при повышении температуры на 10 К скорость реакции возрастает в 2...4 раза (правило Вант-Гоффа). Для характеристики зависимости скорости химической реакции от температуры был выведен **температурный коэффициент** скорости реакции:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \cong 2 \div 4.$$

Если известны константы скорости при температурах, отличающихся не на 10 К, то коэффициент Вант-Гоффа может быть определен из уравнения:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

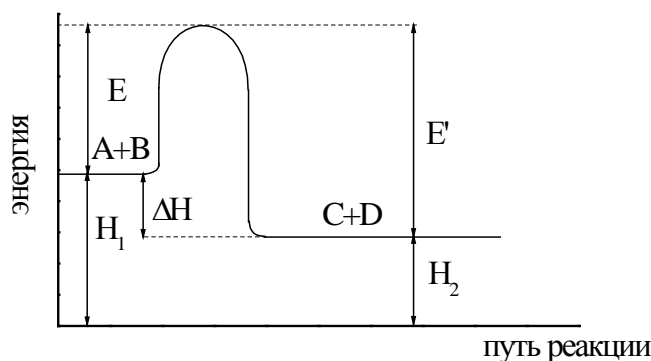
где k_2 и k_1 – константы скорости при температурах T_2 и T_1 .

Более строгую зависимость константы скорости от температуры дает уравнение Аррениуса. Величина E имеет размерность энергии и носит название **энергии активации**:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad \text{или} \quad \ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A \quad \text{или} \quad k = Ae^{\frac{E}{RT}}$$

Энергию активации можно определить как тот избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которым должны обладать молекулы, чтобы они могли легко вступить в химическую реакцию. Поскольку $E > 0$, то производная $(\ln k)' > 0$ следовательно, $\ln k$ и k будут всегда возрастать с ростом T .

Величинами, характеризующими реакцию, являются предэкспоненциальный множитель A и энергия активации E .



Рисунок– Диаграмма, иллюстрирующая связь E и ΔH

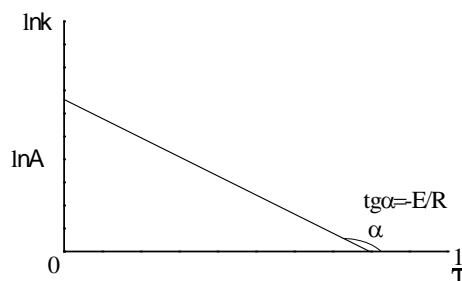
Поскольку для вступления в химическую реакцию молекулы должны обладать некоторой избыточной энергией (E) по сравнению со средней величиной, то влияние повышения температуры на рост скорости реакции можно объяснить увеличением числа частиц, обладающих этим избытком энергии.

Величину энергии активации можно определить двумя методами. Первый метод – графический, с использованием уравнения Аррениуса:

$$\ln k = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A.$$

Если построить график зависимости экспериментальных величин $\ln k$ от $1/T$, то получим прямую. По оси ординат отсекается отрезок, равный $\ln A$.

Тангенс угла наклона на кривой равен $-\frac{E}{R} \Rightarrow E = -R \operatorname{tg} \alpha$



Рисунок– Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры

Второй метод основан на измерении скорости химической реакции при двух температурах:

$$E = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Методы определения порядка реакции

Для определения порядка реакции в целом необходимо определить частные порядки по каждому веществу, вступающему в реакцию, а затем суммировать их. Для определения порядка по данному веществу необходимо создать условия, при которых будет изменяться концентрация только этого вещества.

Укажем некоторые из таких условий:

1. В реакции принимает участие одно исходное вещество.
2. Скорость реакции зависит от концентрации одного реагента и катализатора, а концентрация катализатора постоянна по ходу реакции.
3. Все реагенты, кроме одного, берутся в большом избытке, в результате чего их концентрации мало меняются по ходу реакции и могут рассматриваться как постоянные.
4. Концентрация всех реагентов, кроме одного, поддерживается постоянной каким-либо искусственным путем. Например, проводя реакции с участием иона OH^- как реагента, можно обеспечить присутствие буфера для поддержания концентрации OH^- .

При определении порядка реакции используется основное свойство кинетического уравнения $v = kC_A^m C_B^n$, согласно которому константа скорости и порядок реакции по ее компонентам остаются постоянными в течение всей реакции, а так же при изменении начальных концентраций реагентов.

Метод подстановки. По ходу реакции определяют текущие концентрации исходного вещества в различные моменты времени от начала реакции.

Предполагают, что реакция первого порядка. По уравнению для константы скорости первого порядка рассчитывают все возможные значения K . Если значения K постоянны (в пределах ошибки опыта), то реакция имеет первый порядок. Если же не постоянны значения K , или закономерно убывают или возрастают, то реакция не первого порядка. Аналогично проверяют на второй порядок. Если реакция не первого и не второго порядка, то для определения порядка используют другие методы.

Графический метод основан на том, что кинетическая кривая может иметь линейный вид $(x) = f(t)$, где вид (x) соответствует конкретному порядку реакции:

- для первого порядка $\ln C = f(t)$,
- для второго порядка $1/C = f(t)$,
- для третьего порядка $1/C^2 = f(t)$,
- для нулевого порядка $C_{\text{продукта}} = f(t)$.

Поочередно строя такие зависимости, смотрят, в каких координатах получается прямая линия.

Этот метод и метод подстановки взаимосвязаны, и нет смысла его использовать, если метод подстановки не выявил порядок реакции.

Существует еще несколько методов: метод начальных скоростей, метод избытка (метод Вант-Гоффа), метод по доле непревращенного вещества к моменту времени t .

Ход работы:

Определение константы скорости и порядка реакции.

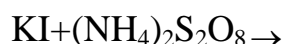
В бюретку залить 0,05н раствор тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Отмерить 25 мл раствора йодистого калия (KI) 0,4н и 25 мл раствора персульфата аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$). Растворы слить и записать время начала опыта. В чистую колбу отмерить цилиндром 50 мл дистиллированной воды. На третьей минуте от начала опыта отобрать пипеткой 5 мл смеси и влить в колбу с дистиллированной водой. Добавить 3 капли 1% раствора крахмала (индикатор). Титровать 0,05н раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до обесцвечивания. Количество тиосульфата натрия (мл), ушедшего на титрование, записать в таблицу. Провести титрование на пятой, десятой и т.д. минуте (см. время, указанное в таблице).

Внимание! Последнее титрование дает значение начальной концентрации «а». Вместо «х» подставлять в формулу количество мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ушедшее на титрование 5 мл смеси в соответствии с моментом времени.

Таблица с результатами:

Время от начала опыта, мин.	Количество мл 0,05 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\frac{a}{a-x}$	$\lg \frac{a}{a-x}$	$K = \frac{2.3}{t} \cdot \lg \frac{a}{a-x}$
3				
5				
10				
15				
20				
30				
45				
60				
90				

Записать химизм реакции и установить порядок реакции при наличии избытка KI.



Рассчитать константу скорости. для каждого значения времени.

$$K = \frac{2.3}{t} \cdot \lg \frac{a}{a-x}$$

$$K_5 =$$

$$K_1 =$$

$$K_6 =$$

K₂=

K₇=

K₃=

K₈=

K₄=

K₉=

Объяснить, почему в данном случае порядок и молекулярность реакции не совпадают.

Вывод:

Дата _____

Лабораторная работа №11

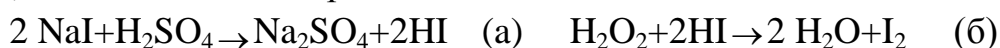
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЙОДИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Тема: *Влияние температуры на скорость химического процесса. Правило Вант-Гоффа, температурный коэффициент реакции, теория активных соударений, уравнения Аррениуса, смысл энергии активации, методы ее определения.*

Цель: *Научиться определять энергию активации и температурный коэффициент химической реакции.*

Методика эксперимента.

Реакции, лежащие в основе работы:



Реакции (а) и (в) протекают практически мгновенно, поэтому скорость всего процесса определяется скоростью реакции (б). Так как NaI регенерируется в реакции (в), то концентрация HI остается постоянной и скорость реакции (б) зависит только от концентрации H₂O₂. Для вычисления константы скорости этой реакции (псевдомолекулярной) можно применить уравнение первого порядка.

В колбу емкостью 200 мл влить 100 мл 0,4% раствора NaI и 5 мл 2н H₂SO₄. Поставить колбу в термостат при 25°C. Туда же поместить пробирку с 15 мл 0,05н H₂O₂. Над колбой установить бюретку с 0,05н Na₂S₂O₃. Через 10 - 15 минут, когда растворы примут постоянную температуру, в колбу влить из бюретки 1 мл раствора Na₂S₂O₃, 5 капель 0,5% раствора крахмала и 15 мл 0,05н H₂O₂ из пробирки. Перемешать содержимое колбы. По секундомеру отметить и записать момент первого появления голубого окрашивания (t₀). Быстро добавить еще 1 мл раствора Na₂S₂O₃, перемешать до исчезновения окрашивания и вновь отметить момент окрашивания (t₁). Эти операции повторить 6 раз при включенном секундомере. Промежутки времени t₁, t₂ и т. д. Отсчитывать с момента первого появления окрашивания (t₀). Аналогичный опыт проводят при 35°C. Расчет константы скорости ведут по уравнению:

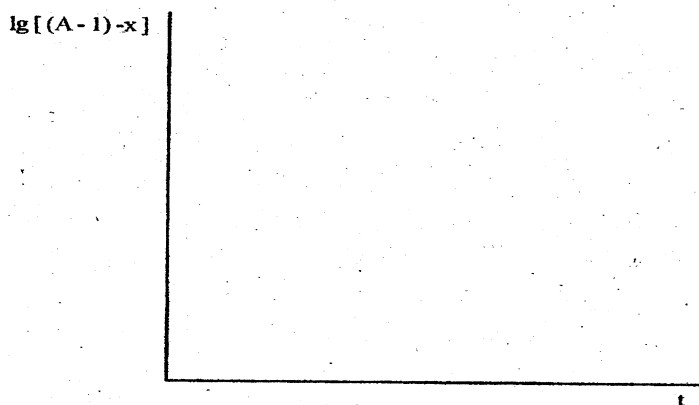
$$K = \frac{2.3}{t} \lg \frac{a-1}{(a-1)-x},$$

где а - исходное количество H₂O₂, равное 15 мл; х - количество мл прореагировавшей H₂O₂ к моменту времени (t₁ соответствует х = 1; t₂ соответствует х = 2 и т. д.).

Данные занести в таблицу по форме:

Опыт	№ п/п	Время от начала опыта, сек.	Добавл. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл (x)	$\frac{a-1}{(a-1)-x}$	$\lg \frac{a-1}{(a-1)-x}$	K	E	γ
25°C	1							
	2							
	3							
35°C	1							
	2							
	3							

Построить график в координатах $\lg [(a-1)-x]^{-1}$ и рассчитать K, при 25°C и 35°C по тангенсу угла наклона прямой.



Пользуясь значениями K при 25°C и 35°C по уравнению

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{19,14} \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}, \quad \text{вычислить энергию активации } \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right)$$

По уравнению $\gamma = \frac{K_{t+10}}{K_t}$ вычислить температурный коэффициент реакции.

$$\gamma =$$

Вывод:

Дата _____

Практическое занятие № 4

УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ СРОКА ГОДНОСТИ ЛЕКАРСТВ И ПАРФЮМЕРНО-КОСМЕТИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

Тема: *Методы ускоренного определения стабильности лекарственных средств.*

Цель: *Изучить методы определения срока годности лекарственных субстанций и лекарственных форм.*

Вопросы, рассматриваемые на занятии:

1. Факторы, влияющие на скорость химической реакции.
2. Классический метод определения срока годности ЛС.
3. Метод определения срока годности, основанный на использовании правила Вант-Гоффа.
4. Методы ускоренного старения, основанные на использовании уравнения Аррениуса.

Методы ускоренного определения стабильности лекарственных средств

Методы ускоренного старения основаны на изучении кинетики реакций разложения лекарственных веществ. Используя факторы, ускоряющие химические реакции (температуру, свет, влагу, рН среды, кислород), можно в течение короткого промежутка времени количественно установить те изменения, которые происходят с лекарством при длительном хранении. Из перечисленных факторов чаще всего используют температуру. На основе полученных результатов устанавливают оптимальные параметры хранения лекарств: температурный режим, влажность, освещенность, рН среды, характер упаковки и т. д.

Наиболее простая методика определения сроков годности лекарственных веществ и лекарственных форм изометрическим методом основана на использовании правила Вант-Гоффа: *при повышении температуры на 10° С скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза.* Это правило справедливо только для реакций, протекающих в сравнительно небольшом температурном интервале. Так как для установления сроков хранения обычно используют температурный интервал 10° С и ведут исследования при температуре от 40 до 70° С, то правило Вант-Гоффа есть

вполне приемлемым. На основании этого правила была разработана «Временная инструкция» по проведению работ для определения сроков годности лекарственных средств на основе метода ускоренного старения при повышенной температуре.

Методы ускоренного старения, основанные на использовании уравнения Аррениуса, в зависимости от способа термостатирования делятся на изотермические и неизотермические.

Суть изотермического метода, как и при использовании правила Вант-Гоффа, сводится к экспериментальному определению констант скорости химической реакции для нескольких фиксированных температур. Выбор последних осуществляют с таким расчетом, чтобы скорость протекающей реакции была приемлемой для выполнения эксперимента. С учетом порядка реакции рассчитывают время, в течение которого концентрация активного вещества уменьшается на 10%, при условии, что продукты разложения не токсичнее исходного соединения. Этот период времени принимают за срок годности данного лекарства. Для выполнения испытаний изотермическим методом необходимо предварительно доказать идентичность процесса разложения при различных температурах.

Компьютерное тестирование по теме «Химическая кинетика».

Следующие два занятия:

- контроль практических навыков;**
- модуль «Физическая химия».**

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. ПОВЕРХНОСТНОЕ
НАТЯЖЕНИЕ, ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ. АДСОРБЦИЯ НА
ПОВЕРХНОСТИ ГАЗ-ЖИДКОСТЬ**

Тема: *Поверхностные явления. Адсорбция.*

Цель: *Изучить поверхностное натяжение растворов, адсорбцию на границе жидкость-газ.*

Вопросы, рассматриваемые на занятии:

1. Поверхностные явления и их значение в фармации и медицине.
2. Свободная поверхностная энергия и поверхностное натяжение.
3. Поверхностно-активные и поверхностно-неактивные вещества.
4. Изотерма поверхностного натяжения, поверхностная активность и ее измерение.
5. Правило Дюкло-Траубе.
6. Адсорбция на границе жидкость-газ.
7. Уравнение Гиббса, Шишковского, Фрумкина.
8. Ориентация молекул в поверхностном слое.
9. Определение длины и площади молекулы.
10. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра.

Особенности строения поверхности раздела фаз. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение

Все поверхности раздела в зависимости от агрегатного состояния граничащих фаз делят на два типа:

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).

Поверхностными явлениями называют процессы, происходящие на границе раздела фаз. Их причиной служит особое состояние частиц (молекул, атомов, ионов) в слоях жидкостей и твердых тел, непосредственно прилегающих к поверхностям раздела. Эти слои резко отличаются по многим физико-химическим свойствам от слоев в глубине объема фаз. Отличия обусловлены определенной ориентацией частиц в поверхностных слоях и особым энергетическим состоянием их по сравнению с частицами в объеме. В частности, общая энергия Гиббса G двухфазной гетерогенной системы

равна сумме энергий Гиббса объемных фаз Gv_1 и Gv_2 и энергии Гиббса поверхности раздела фаз (поверхностная энергия G_s):

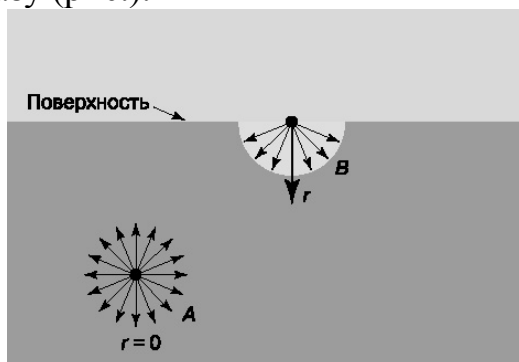
$$G_{\text{системы}} = Gv_1 + Gv_2 + G_s \quad .$$

Поверхностная энергия Гиббса системы пропорциональна площади межфазной поверхности:

$$G_s = \sigma \cdot S,$$

где G_s – поверхностная энергия Гиббса системы, Дж; σ – коэффициент пропорциональности, называемый поверхностным натяжением, Дж/м², S – площадь поверхности раздела фаз, м².

Рассмотрим механизм возникновения поверхностной энергии Гиббса на примере двухфазной системы вода – водяной пар (ж-г). Межмолекулярные силы, действующие на молекулу воды (А), располагающуюся в глубине жидкости и окруженную со всех сторон подобными молекулами, проявляются равномерно со стороны соседних молекул. Равнодействующая этих сил равна нулю. На молекулу Б, находящуюся на поверхности раздела, со стороны граничащих фаз действуют силы разной величины, так как суммарные силы притяжения единицы объема жидкости много больше, чем единицы объема газа из-за его разреженности. Поэтому для поверхностных молекул равнодействующая молекулярных сил не равна нулю, а направлена внутрь жидкости, в связи с чем поверхностные молекулы стремятся втягиваться в жидкую фазу (рис.).



Поверхностная энергия, приходящаяся на единицу площади поверхности (удельная поверхностная энергия), называется *поверхностным натяжением* (σ).

$$\sigma = G_s / S$$

Единицы измерения поверхностного натяжения в СИ: Дж/м² или Н/м, так как Дж = Н·м.

Растворенные вещества в зависимости от природы могут по-разному влиять на поверхностное натяжение жидкостей. Способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя называется *поверхностной активностью*. Все вещества по способности изменять поверхностное натяжение растворителя делятся на три группы:

1. Поверхностно–активные вещества (ПАВ) – понижают поверхностное натяжение растворителя. По отношению к воде ПАВ – это многие органические соединения: спирты, кислоты алифатического ряда и их соли (мыла), сложные эфиры, амины, белки и др.

2. Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ) – незначительно повышают поверхностное натяжение растворителя. По отношению к воде ПИВ – это неорганические кислоты, основания, соли, а также такие органические соединения, как глицин (аминоуксусная кислота).

3. Поверхностно-неактивные вещества (ПНВ) – практически не изменяют поверхностное натяжение растворителя. По отношению к воде ПНВ – это сахара и ряд других веществ.

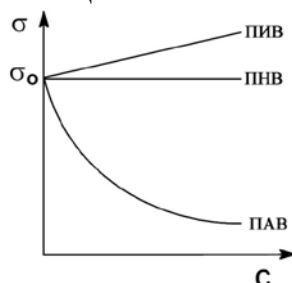


Рис. Зависимости изменения поверхностного натяжения водных растворов ПАВ, ПНВ и ПИВ от их концентрации

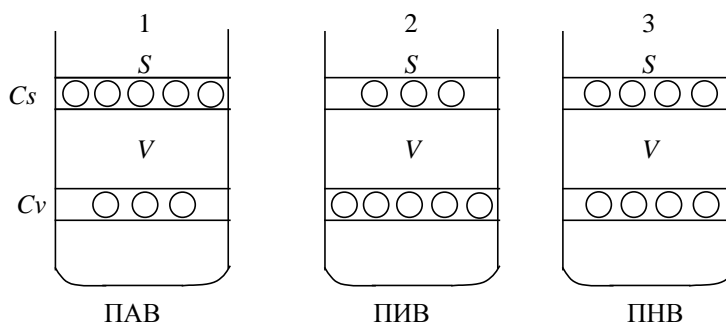


Рис. Возможные случаи распределения растворенного вещества между поверхностным слоем и объемом жидкой фазы. C_s – концентрация растворенного вещества в поверхностном слое; C_v – концентрация растворенного вещества в объеме фазы

Длина углеводородного радикала молекулы ПАВ сильно сказывается на его поверхностной активности. Согласно правилу Дюкло-Траубе: *поверхностная активность веществ одного и того же гомологического ряда возрастает приблизительно в 3 раза при увеличении углеводородной цепи на группу $-CH_2-$* (для разбавленных водных растворов). При этом поверхностное натяжение их растворов уменьшается.

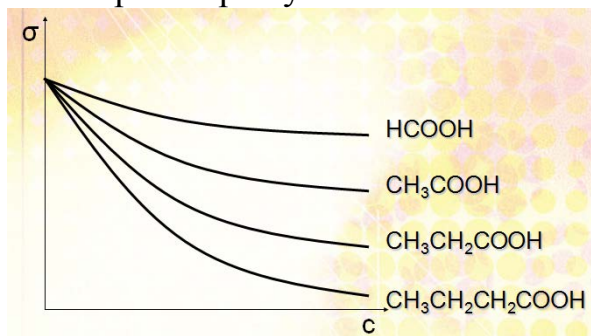


Рис. Зависимость поверхностного натяжения различных ПАВ одного гомологического ряда

Адсорбция на подвижной границе раздела фаз (на поверхности жидкости)

Процесс самопроизвольного перераспределения растворенного вещества на границе раздела фаз относительно объема раствора называется адсорбцией (Γ), и количественно её измеряют в моль/м² или ммоль/см². Величину адсорбции обычно вычисляют с помощью уравнения Гиббса, которое выведено на основании второго начала термодинамики:

$$\Gamma = - \frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT},$$

где Γ – количество вещества, адсорбированного единицей поверхности раздела фаз, моль/м²; C – равновесная молярная концентрация растворенного вещества, моль/л; R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К; $-\frac{d\sigma}{dC}$ – первая производная поверхностного натяжения по концентрации, взятая со знаком минус.

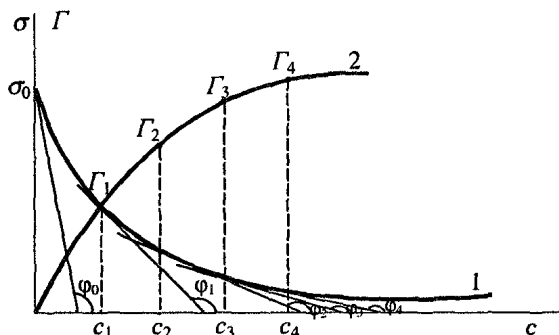


Рис. Изотерма поверхностного натяжения водного раствора ПАВ, $\sigma = f(C)$; изотерма адсорбции Гиббса, $\Gamma = f(C)$

Уравнение Гиббса отражает следующую зависимость: чем сильнее уменьшается поверхностное натяжение с увеличением концентрации адсорбируемого вещества, тем больше его поверхностная активность. Это свидетельствует о том, что знак минус указывает на обратную зависимость между величиной адсорбции Γ и поверхностным натяжением σ .

Если $\Delta\sigma / \Delta C < 0$, то $\Gamma > 0$, т.е. адсорбция положительна (вещество накапливается на поверхности раздела фаз), и это характерно для поверхностно-активных веществ. Если же $\Delta\sigma / \Delta C > 0$, то $\Gamma < 0$, т.е. адсорбция отрицательна (вещество накапливается в объеме) и это характерно для поверхностно-инактивных веществ.

Дата _____

Лабораторная работа № 12

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДСОРБЦИИ СПИРТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

Тема: *Поверхностные явления. Адсорбция.*

Цель: *Изучить поверхностное натяжение растворов, адсорбцию на границе жидкость-газ. Научиться определять поверхностное натяжение растворов, рассчитывать адсорбционные параметры.*

При подготовке к занятию необходимо повторить:

1. Поверхностные явления и их значение в фармации и медицине.
2. Свободная поверхностная энергия и поверхностное натяжение.
3. Поверхностно-активные и поверхностно-неактивные вещества.
4. Изотерма поверхностного натяжения, поверхностная активность и ее измерение.
5. Правило Дюкло-Траубе.
6. Адсорбция на границе жидкость-газ.
7. Уравнение Гиббса, Шишковского, Фрумкина.
8. Ориентация молекул в поверхностном слое.
9. Определение длины и площади молекулы.
10. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра.

Ход работы:

Аспиратор заполнить водой и под него подставить стакан. С помощью мерной пипетки в пробирку наливают дистиллированную воду в таком количестве, чтобы при плотно закрытой пробке кончик капилляра лишь касался поверхности жидкости. Перед началом измерений проверить герметичность установки. Для этого при закрытом верхнем кране аспиратора открывают нижний кран и из него по каплям выливают воду до тех пор, пока в пробирке не начнут выделяться пузырьки воздуха. Затем нижний кран закрывают. После прекращения выделения пузырьков необходимо убедиться, что созданное в колбе разрежение сохраняется постоянным 1-2 минуты.

При измерении максимального давления, необходимого для отрыва пузырька, для получения правильных результатов необходимо отрегулировать небольшую скорость образования пузырьков (не менее 30 сек). Произвести по манометру не менее 3 отсчетов максимального давления (P_0). Вывести среднюю величину и занести в таблицу.

Пробку с капилляром вынимают из пробирки и вместо воды наливают исследуемый раствор спирта наименьшей концентрации. Промывают капилляр новым раствором и производят; как описано выше, измерение максимального давления пузырька воздуха (P_x). Измерение производят для всех заданных концентраций спирта в последовательности от менее к более концентрированному раствору. Данные заносят в таблицу.

Константу капилляра (K) рассчитывают по величине поверхностного натяжения дистиллированной воды при температуре опыта: $K = \frac{\sigma_0}{P_0}$

Значения (σ) при различных температурах для воды приведены в справочнике и составляют, например, для 20°C - $72,75 \times 10^{-3}$ н/м; 25°C - $71,97 \times 10^{-3}$ н/м.

Поверхностное натяжение растворов, вычисленное по формуле $\sigma_0 = K \cdot P_{x^2}$, заносят в таблицу:

Концентрация раствора, $\frac{\text{моль}}{\text{л}^3}$					
Максимальное давление, мм P	1				
	2				
	3				
среднее значение макс. давления P ср., мм					
поверхностное натяжение р- ров, н/м					
поверхностная активность, $\frac{d\sigma}{dC} \frac{\text{нм}^2}{\text{моль}}$					
адсорбция, $\Gamma \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}$					

$$K_{\text{капилляра}} =$$

$$\sigma_{x1} =$$

$$\sigma_{x3} =$$

$$\sigma_{x5} =$$

$$\sigma_{x2} =$$

$$\sigma_{x4} =$$

Строим графики зависимости σ от C .



По графику определяем $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$

$$1) \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1} =$$

$$2) \frac{\sigma_3 - \sigma_2}{C_3 - C_2} =$$

$$3) \frac{\sigma_4 - \sigma_3}{C_4 - C_3} =$$

$$5) \frac{\sigma_5 - \sigma_4}{C_5 - C_4} =$$

Для расчета адсорбции используют уравнение Гиббса: $\Gamma = -\frac{C'}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$

$$C_1 = \frac{C_1 + C_2}{2} =$$

$$C_2' = \frac{C_3 + C_2}{2} =$$

$$C_3' = \frac{C_4 + C_3}{2} =$$

$$C_4' = \frac{C_5 + C_4}{2} =$$

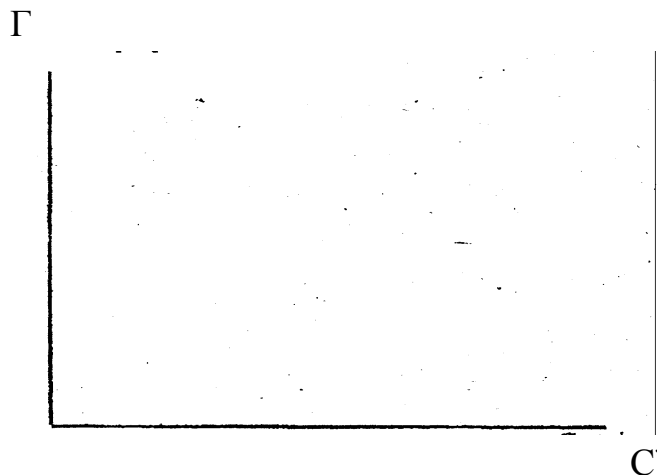
$$\Gamma_1 =$$

$$\Gamma_3 =$$

$$\Gamma_2 =$$

$$\Gamma_4 =$$

Строим график $\Gamma = f(C')$



Вывод:

Дата _____

Лабораторная работа № 12

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ

Тема: *Адсорбция уксусной кислоты на активированном угле.*

Цель: *Изучить адсорбцию из раствора на твердой поверхности, изучить основные теории, объясняющие это явление. Научиться определять адсорбцию кислоты на поверхности твердого адсорбента.*

Вопросы, рассматриваемые на занятии:

- объяснение явления адсорбции; виды адсорбции; особенности адсорбции на границе раздела твердое тело-жидкость; факторы, влияющие на величину адсорбции растворенных веществ; области практического применения явления адсорбции;
- теория и уравнения изотермы адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра, соотношение между ними, области применения, способы определения адсорбционных констант;
- адсорбция из растворов;
- теория полимолекулярной адсорбции.

Уравнение Гиббса универсально для расчета величины адсорбции, т.е. применимо как для подвижных границ раздела, так и для неподвижных. Но на практике невозможно измерить величину поверхностного натяжения на поверхности твердого вещества. Для описания экспериментально полученных данных по адсорбции на поверхности как твердого вещества, так и жидкости, предложено большое число уравнений, но чаще используются уравнения Лэнгмюра и Фрейндлиха.

Мономолекулярная теория адсорбции. Уравнение Лэнгмюра

Мономолекулярная теория адсорбции была предложена в 1915 году американским физико-химиком И. Лэнгмюром и включает следующие положения:

1. Частицы адсорбируемого вещества располагаются только на активных центрах, представляющих собой отдельные атомы или группы атомов, выступающие над поверхностью адсорбента, и характеризующиеся наибольшей ненасыщенностью химических связей.

2. Каждая частица адсорбируемого вещества (адсорбата) занимает один активный центр адсорбента.

3. Адсорбция заканчивается как только образуется мономолекулярный слой. В этот момент все активные центры заняты и поверхность адсорбента покрыта слоем адсорбата толщиной в одну молекулу.

4. Адсорбированные молекулы удерживаются активными центрами только в течение определенного промежутка времени, после чего покидают поверхность (десорбируются) и их место занимают другие молекулы, т.е. адсорбция носит динамический характер. При равновесии скорости адсорбции и десорбции равны.

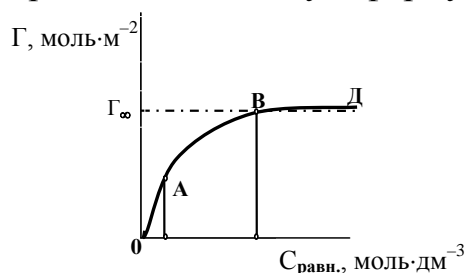
5. Взаимодействие между адсорбированными молекулами отсутствует. Это означает, что пребывание молекул на активных центрах не влияет на процесс адсорбции на соседних активных центрах, что, строго говоря, неверно.

Исходя из приведенных выше положений, Лэнгмюр смог дать общее уравнение изотермы адсорбции:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K + C} \quad \text{или для газов} \quad \Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{P}{K + P}.$$

где Γ_{∞} – предельная адсорбция, наблюдаемая при степени заполнения поверхности адсорбтивом равном 1, моль/м²; K – константа адсорбции; C – равновесная концентрация раствора, моль/дм³; P – парциальное давление газа или пара.

Анализ уравнения Лэнгмюра показывает, что в зависимости от равновесной концентрации (давления) адсорбата оно может принимать различные формы. При очень малых концентрациях ($C \ll K$) величиной C в знаменателе уравнения (7.8) можно пренебречь, и тогда это уравнение принимает линейную форму: $\Gamma = (\Gamma_{\infty} / K) \cdot C$, т.е. зависимость между



концентрацией и адсорбцией изображается прямой, проходящей через начало осей координат (рис.7.10, участок ОА). Если концентрация велика ($C \gg K$), то величиной K в знаменателе можно пренебречь, и тогда $\Gamma = \Gamma_{\infty}$, т.е. количество адсорбированного вещества достигает максимальной величины и от концентрации

больше не зависит (участок ВД). При средних концентрациях уравнению Лэнгмюра можно придать вид, который отвечает параболическому участку изотермы адсорбции (участок АВ).

Когда $K = C$, то $\Gamma = 1/2 \Gamma_{\infty}$. Из этого следует, что константа K в уравнении Лэнгмюра численно равна такой равновесной концентрации, при которой одна половина активных центров на поверхности адсорбента занята молекулами адсорбтива, а другая остается свободной.

Зная Γ_{∞} , можно рассчитать площадь, занимаемую одной молекулой адсорбированного вещества на поверхности и длину молекулы, предполагая, что длина ее равна толщине мономолекулярной пленки:

$$S_o = 1 / (\Gamma_{\infty} \cdot N_A)$$

Масса вещества, приходящаяся на единицу поверхности насыщенного адсорбционного слоя, равна произведению предельной адсорбции Γ_{∞} на молярную массу (M) вещества:

$$m = \Gamma_{\infty} \cdot M$$

В таком случае длину молекулы в насыщенном адсорбционном слое, равную толщине этого слоя (ℓ), можно вычислить с помощью уравнения:

$$\ell = m / \rho = (\Gamma_{\infty} \cdot M) / \rho,$$

где ρ – плотность вещества, $\text{кг} / \text{м}^3$; Γ_{∞} – предельная адсорбция, $\text{моль} / \text{м}^2$; M – молярная масса, $\text{кг} / \text{моль}$.

Уравнение Фрейндлиха Г.Фрейндлих предположил, что масса адсорбированного газа или растворенного вещества, приходящаяся на единицу массы адсорбента, должна быть пропорциональна равновесному давлению (для газа) или равновесной концентрации (для твердого вещества, адсорбируемого из раствора), возведенной в дробную степень. Однако эта зависимость носит не прямопропорциональный, а параболический характер:

$$\Gamma = K_{\phi} P^{1/n} \quad \text{или} \quad \Gamma = K_{\phi} C^{1/n}$$

где P – равновесное давление газа в системе; C – равновесная концентрация; K_{ϕ} и $1/n$ – константы.

Константы уравнения Фрейндлиха легко найти графически по изотерме, построенной в логарифмических координатах. Так, для адсорбции из раствора имеем:

$$\lg \Gamma = \lg K_{\phi} + 1/n \lg C$$

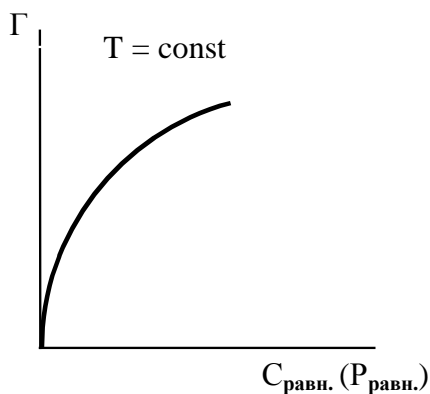


Рис. Изотерма адсорбции Фрейндлиха

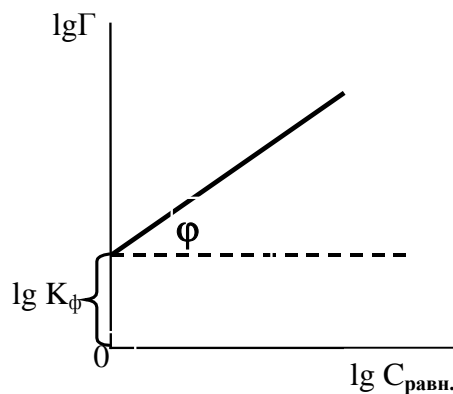


Рис. Графическое нахождение констант в уравнении Фрейндлиха

Адсорбция на границе раздела твердое тело–раствор

Адсорбция растворенных веществ твердыми адсорбентами – более сложный процесс, чем адсорбция газов твердыми телами, поскольку она осложняется рядом факторов:

- 1) присутствием третьего компонента – растворителя, молекулы которого могут конкурировать с молекулами адсорбата за места на поверхности адсорбента;
- 2) взаимодействием между молекулами адсорбата и растворителя;
- 3) электростатическим взаимодействием между поверхностью адсорбента и ионами адсорбата, если он является электролитом.

Адсорбция неэлектролитов и слабых электролитов. Явление адсорбции из растворов твердыми телами было открыто и изучено в 1785 г. русским химиком и фармацевтом Т.Е.Ловицем (1757-1804).

Неэлектролиты и слабые электролиты на поверхности адсорбента адсорбируются из растворов в виде молекул. Такой процесс называется *молекулярной адсорбцией*. Величину адсорбции из раствора можно определить по разности исходной и равновесной концентраций адсорбата в растворе:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C)V}{m}$$

где C_0 – исходная концентрация адсорбата, моль·л⁻¹; C – равновесная концентрация адсорбата, моль·л⁻¹; V – объем раствора адсорбата, из которого происходила адсорбция, л; m – масса адсорбента, кг; Γ – адсорбция, моль·кг⁻¹.

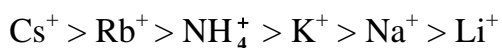
Физико-химик П. А. Ребиндер (1898-1972) сформулировал правило выравнивания полярностей: *на полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные адсорбаты из неполярных растворителей; на неполярных адсорбентах – неполярные адсорбаты из полярных растворителей.*

Для системы адсорбат–адсорбент влияние природы растворителя на адсорбцию можно также сформулировать в виде правила: *чем лучше в данном растворителе растворяется данный адсорбат, тем он хуже адсорбируется; чем хуже растворяется – тем лучше из него адсорбируется.*

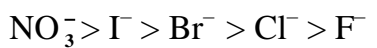
Адсорбция сильных электролитов. В растворах сильных электролитов растворенное вещество находится в полностью ионизированном состоянии. Поэтому для их адсорбции характерен ряд особенностей, например, ионы адсорбируются в основном на полярных адсорбентах и плохо адсорбируются на неполярных.

Основными факторами, обуславливающими специфичность адсорбции сильных электролитов, являются знак заряда поверхности адсорбента, величина и знак заряда иона электролита, а также его радиус и степень сольватации (гидратации). На положительно заряженных участках поверхности адсорбента из раствора адсорбируются анионы, на отрицательно заряженных – катионы.

Установлено, что адсорбционная способность ионов (особенно катионов) на поверхности адсорбента возрастает с увеличением их заряда.



увеличение радиуса гидратированного катиона;
уменьшение адсорбции.



увеличение радиуса гидратированного аниона;
уменьшение адсорбции

Экспериментально также установлено следующее правило: при одинаковых зарядах адсорбционная способность больше у тех ионов, радиус которых в сольватированном (гидратированном) состоянии меньше.

Процессы ионного обмена на твердой поверхности характеризуются уравнением Б.П.Никольского:

$$\frac{\Gamma_1^{\frac{1}{Z_1}}}{\Gamma_2^{\frac{1}{Z_2}}} = K \frac{c_1^{\frac{1}{Z_1}}}{c_2^{\frac{1}{Z_2}}}$$

где Γ_1 и Γ_2 - количество ионов, поглощенных поверхностью сорбента (кмоль/кг), c_1 и c_2 - равновесные концентрации ионов в растворе (кмоль/ M^3), K - константа обмена, зависящая от способности ионов к адсорбции на данном сорбенте.

Графически уравнение Б.П.Никольского изображается прямой, тангенс угла наклона которой и представляют величину константы K

Избирательная адсорбция подчиняется правилу, установленному американским физико-химиком К.Фаянсом (1887-1975): на поверхности данного адсорбента адсорбируются преимущественно ионы, родственные природе адсорбента и способные достраивать его кристаллическую решетку.

Иллюстрацией правила Фаянса может служить зарядка поверхности кристаллического осадка серебра иодида, полученного в результате следующей реакции: $KI(p) + AgNO_3(p) = AgI(t) + KNO_3(p)$

Поверхность осадка при эквивалентных количествах KI и $AgNO_3$ не заряжена; при избытке $AgNO_3$ заряжается положительно в следствии адсорбции ионов Ag^+ (рис.8.15б), а при избытке KI - отрицательно из-за адсорбции I^- -ионов (рис.8.15в).

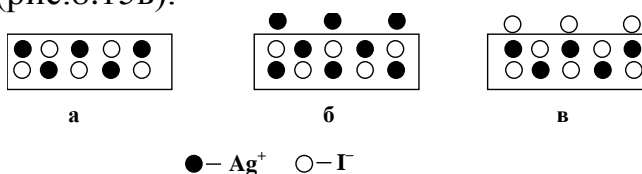


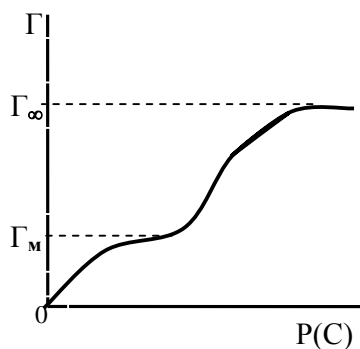
Рис. Возникновение заряда на поверхности адсорбента (кристаллов AgI) вследствие избирательной адсорбции ионов из раствора:

а) $C(AgNO_3) = C(KI)$; б) $C(AgNO_3) > C(KI)$; в) $C(AgNO_3) < C(KI)$

Ионообменная адсорбция представляет собой процесс, при котором адсорбент и раствор обмениваются между собой одноименно заряженными ионами в эквивалентных количествах. Адсорбенты, способные к обмену ионами, называются ионитами.

Полимолекулярная адсорбция. Теория Поляни и БЭТ

Часто процесс адсорбции заканчивается образованием на поверхности адсорбента не одного слоя молекул адсорбтива, а полимолекулярного адсорбционного слоя. В этом случае изотерма адсорбции отличается от Лэнгмюровской и имеет более сложный вид.



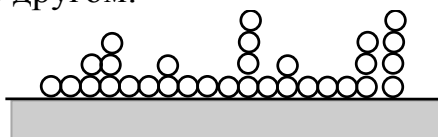
Возможность образования полимолекулярных слоев рассматривается в теории М. Поляни (1915). Основное положение которой заключается в том, что адсорбция допускает существование на поверхности твердых адсорбентов адсорбционных сил, действующих на расстоянии, значительно превышающем диаметр молекул адсорбтива.

С. Брунаэр, П. Эммет и Е. Теллер (1935-1940 г) создали наиболее общую теорию полимолекулярной адсорбции, так называемую – теорию БЭТ.

Основными положениями ее являются:

1. На поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров.
2. Каждая молекула предыдущего слоя представляет собой возможный активный центр для адсорбции следующего адсорбционного слоя.
3. Взаимодействия соседних адсорбированных молекул в первом и последнем слоях отсутствуют.
4. Предполагается, что все молекулы во втором и более далеких слоях ведут себя подобно молекулам жидкости.

Таким образом, адсорбированную фазу можно представить как совокупность адсорбционных комплексов – цепей молекул, первая из которых связана с поверхностью адсорбента. Все эти цепи энергетически не взаимодействуют друг с другом:



Методика исследования

1. В шесть пронумерованных колб отмерить соответственно по 100, 80, 60, 40, 20, 10мл 0,5 моль/л уксусной кислоты и по 0, 20, 40, 60, 80, 90 мл дистиллированной воды;
2. Разделить содержимое каждой колбы на две равные части по 50 мл;
3. В шесть других сухих пронумерованных колб внести по 0,5 г активированного угля и залить в них по 50 мл раствора из первых колб в соответствии с их нумерацией. Колбы встряхнуть и оставить на 20 мин. Встряхивание время от времени повторять;
4. Вторые порции полученных растворов (50 мл) использовать для определения исходной концентрации (до адсорбции). Для этого отобрать

- из первых трех колб по 5 мл раствора и по 10 мл из трех последних. Титровать 0,1н раствором щелочи NaOH в присутствии фенолфталеина. Каждый раствор титруют 2-3 раза. В таблицу вносят среднее значение;
5. Растворы после адсорбции отфильтровать через бумажные фильтры в колбочки, отбрасывая первые 3-5 мл фильтрата (во избежание ошибок за счет адсорбции кислоты на фильтре);
 6. Оттитровать полученные после адсорбции растворы, как указано выше;
 7. Произвести расчет требуемых величин согласно таблице и приведенных формул.
 8. Расчет концентраций кислоты производим по формуле:

$$C = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{CH_3COOH}}$$

Таблица:

№ колбы	V_{NaOH} I, мл	V_{NaOH} II, мл	C_1 , ммоль/л	C_2 , ммоль/л	$\frac{x}{m}$, ммоль/л	$\lg \frac{x}{m}$	$\lg C_2$	$K \frac{l}{g}$	$\frac{1}{n}$
1									
2									
3									
4									
5									
6									

Расчет концентрации до адсорбции:

$$C_1 = \quad C_4 =$$

$$C_2 = \quad C_5 =$$

$$C_3 = \quad C_6 =$$

Расчет концентрации после адсорбции:

$$C_1 = \quad C_4 =$$

$$C_2 = \quad C_5 =$$

$$C_3 = \quad C_6 =$$

Расчет величины адсорбции кислоты на угле:

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{m}$$

где, $V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 50$ мл, $m = 0,5$

1) $\frac{x}{m} =$

3) $\frac{x}{m} =$

5) $\frac{x}{m} =$

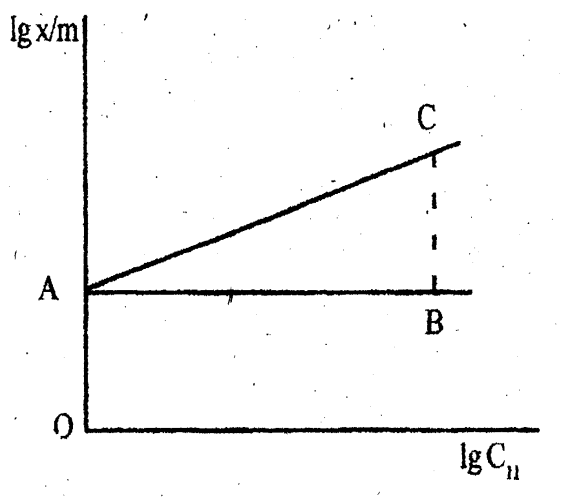
2) $\frac{x}{m} =$

4) $\frac{x}{m} =$

6) $\frac{x}{m} =$

Пользуясь данными таблицы, строят изотерму адсорбции уксусной кислоты, при этом на оси абсцисс откладывают равновесную концентрацию C_{II} , на оси ординат значения x/m .

Для определения значений постоянных K и $1/n$ находят логарифмы значений C_{II} и x/m и строят график, отложив на оси абсцисс $\lg C_{II}$, а на оси ординат $\lg x/m$:



Отрезок $AO = \lg K$ по величине логарифма находят число K . Значение $1/n$ равно $\text{tg } \alpha$ или $\frac{CB}{AB}$

Вывод:

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И АНАЛИЗА

Тема: *Применение адсорбционных явлений в фармации.*

Цель: *научиться разделять и идентифицировать галогенид-ионы методом одномерной восходящей тонкослойной хроматографии.*

Вопросы, рассматриваемые на занятии:

- на чем основаны хроматографические методы анализа?
- классификация хроматографических методов;
- применение хроматографии в фармации;
- качественный и количественный методы хроматографического анализа.

Хроматография – это физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – *подвижной* и *неподвижной*. Неподвижной фазой обычно служит твердое вещество (сорбент) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу.

Компоненты анализируемой смеси вместе с подвижной фазой перемещаются вдоль стационарной фазы, которую обычно помещают в колонку. Если молекулы разных компонентов разделяемой смеси обладают различной адсорбируемостью или растворимостью, то время их пребывания в неподвижной фазе, а следовательно, и средняя скорость передвижения по колонке различны. Одни компоненты остаются в верхнем слое сорбента, другие, с меньшей адсорбируемостью, оказываются в нижней части колонки, некоторые покидают колонку вместе с подвижной фазой. Так достигается разделение компонентов. **Хроматография** – динамический метод, связанный с многократным повторением сорбционных и десорбционных процессов, так как разделение происходит в потоке подвижной фазы. Это обеспечивает эффективность хроматографического метода по сравнению с методами сорбции в статических условиях.

Хроматографические методы применяют для:

- количественной оценки основного вещества в субстанции;
- проведения определения примесей в субстанциях и лекарственных формах;
- проведения предварительного и подтверждающего этапов при фармацевтическом и химико-токсикологическом анализе;
- определения чистоты пищевых продуктов и воды;
- изучения кинетики химических реакций;

- проведения анализа нефтепродуктов и т.д.

Классификация хроматографических методов

В основу классификации многочисленных хроматографических методов положены следующие признаки:

- 1) агрегатное состояние фаз;
- 2) механизм взаимодействия сорбент – сорбат;
- 3) способы проведения хроматографического анализа;
- 4) аппаратное оформление (техника выполнения) процесса хроматографирования;
- 5) цель хроматографирования.

По агрегатному состоянию фаз хроматографию разделяют на газовую и жидкостную. Газовая хроматография включает газожидкостную и газотвердофазную, жидкостная – жидкостно-жидкостную и жидкостно-твердофазную. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной.

По механизму взаимодействия сорбента и сорбата можно выделить несколько видов хроматографии: *адсорбционная* основана на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом; *распределительная* основана на различной растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе или на различной растворимости веществ в подвижной и неподвижной фазах; *ионообменная хроматография* – на разной способности веществ к ионному обмену; *эксклюзионная хроматография* – на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ; *аффинная хроматография* – на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических процессов. Существует *осадочная хроматография*, основанная на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом, *адсорбционно-комплексобразовательная*, основанная на образовании координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента, и др.

По технике выполнения выделяют *колоночную* хроматографию, когда разделение проводится в специальных колонках, и *плоскостную* хроматографию, когда разделение проводится на специальной бумаге или в тонком слое сорбента. В колоночной хроматографии используют насадочные или капиллярные колонки. Насадочную колонку заполняют сорбентом (насадкой), а внутреннюю стенку капиллярной колонки покрывают пленкой жидкости или пылью адсорбента.

В зависимости от **цели проведения** хроматографического процесса различают *аналитическую* хроматографию; *препаративную* хроматографию; *промышленную* хроматографию для автоматического управления процессом.

Классификация **по способам проведения анализа** подразделяет хроматографию на три вида: 1) фронтальный, 2) проявительный, 3) вытеснительный.

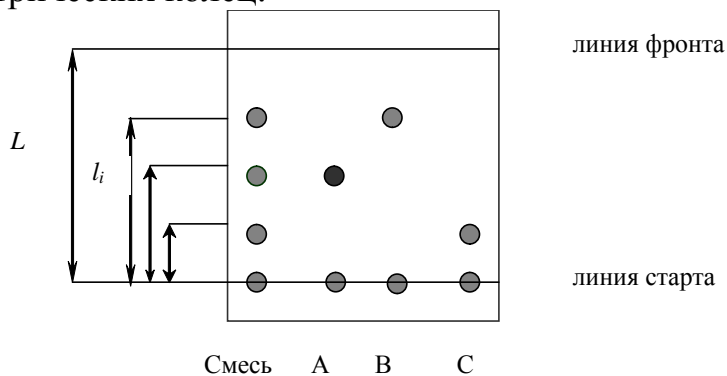
Плоскостная хроматография

К плоскостным видам хроматографии относят бумажную (БХ) и тонкослойную (ТСХ). Эти два вида жидкостной хроматографии просты по

технике выполнения, экспрессны, не требуют дорогостоящего оборудования. Разделение этими методами может быть выполнено с использованием хроматографических систем жидкость–твердый сорбент и жидкость–жидкость–твердый сорбент, поэтому выделяют адсорбционную, распределительную, обращенно-фазовую и ионообменную плоскостную хроматографию. Тонкослойную хроматографию используют чаще, чем бумажную.

Тонкослойная хроматография. В методе ТСХ неподвижная твердая фаза тонким слоем наносится на пластинку. В качестве подвижной фазы используют различные растворители или их смеси, органические и неорганические кислоты. Выбор растворителя зависит от природы сорбента и свойств анализируемых соединений. В ТСХ чаще используют *восходящий* способ получения хроматограммы. Раствор образца наносят микропипеткой на небольшом расстоянии от края пластинки на стартовую линию, и край пластинки погружают в растворитель, который действует как подвижная фаза жидкостной адсорбционной хроматографии. Под действием капиллярных сил растворитель поднимается вверх по пластинке и с разной скоростью переносит за собой компоненты смеси, что приводит к их пространственному разделению. Чтобы растворитель не испарялся с поверхности сорбента, пластинка на время разделения должна быть помещена в герметически закрытую прозрачную камеру. Разделяемые компоненты на пластинке образуют отдельные зоны. Хроматографирование продолжают до тех пор, пока растворитель не пройдет от линии старта около 10 см до так называемой линии фронта. После этого пластинку вынимают из хроматографической камеры, подсушивают на воздухе и определяют положение пятен.

В *нисходящей* хроматографии растворитель передвигается по слою вниз под действием и капиллярных, и гравитационных сил. *Горизонтальная* хроматография выполняется в виде круговой и со свободным испарением растворителя. В *круговой* хроматографии в центр горизонтально установленной пластинки вносят каплю анализируемой смеси и непрерывно подают растворитель, который под действием капиллярных сил движется в радиальном направлении от центра. Компоненты смеси располагаются в слое в виде концентрических колец.



Сорбционные свойства системы в ТСХ характеризуются подвижностью R_f – относительной скоростью перемещения компонентов в тонком слое. Величины R_f рассчитываются из экспериментальных данных (рис.1.4.):

$$R_f = l_i / L$$

где l_i – расстояние от стартовой линии до центра пятна, L – расстояние, пройденное растворителем от стартовой линии до границы фронта растворителя.

R_f характеризует положение пятна на хроматограмме. Это константа для данного вещества на данном сорбенте в данной системе растворителей. На величину R_f влияют качество и активность сорбента, его влажность, толщина слоя, качество и природа растворителя, техника эксперимента (способ нанесения пробы, способ детектирования) и другие факторы. На практике часто пользуются относительной величиной

$$R_{f,отн} = R_{f,i} / R_{f,см}$$

Качественный анализ. Наиболее общий подход к качественному анализу основан на значениях R_f . При соблюдении стандартных условий получают воспроизводимые значения R_f , которые можно использовать в аналитических целях при сравнении с табличными, если они получены в тех же условиях опыта; более надежно использовать значения $R_{f,отн}$.

Самым надежным способом является метод свидетелей. Стандартное вещество в том же растворителе наносится на стартовую линию рядом с анализируемой пробой и хроматографируется в тех же условиях.

Количественные определения в ТСХ могут быть сделаны непосредственно на пластинке, в этом случае каким-либо способом измеряют площадь пятна и по заранее построенному градуировочному графику находят количество вещества. Применяется также прямое спектрофотометрирование пластинки по спектрам отражения и по спектрам поглощения, для количественных расчетов предварительно строят градуировочный график, используя оптическую плотность в центре пятна. Наиболее точным считается метод, когда анализируемое вещество удаляют с пластинки механическим путем или вымывают подходящим растворителем после вырезания зоны, а затем анализируют спектрофотометрическим, флуориметрическим, атомно-абсорбционным методами.

Бумажная хроматография. Вместо пластинок с нанесенным тонким слоем сорбента можно использовать специальную хроматографическую бумагу в виде листов или полосок. Основные операции в бумажной хроматографии проводятся примерно так же, как и в тонкослойной.

Растворы, реактивы, аппаратура.

1. Стандартный раствор NaCl, 1 М.
2. Стандартный раствор KBr, 1 М.
3. Стандартный раствор KJ, 1 М.
4. Бромкрезоловый пурпурный, 0,1%-ный раствор в этаноле с добавлением 1 капли аммиака.

5. Подвижная фаза – смесь ацетона (65 мл), н-бутанола (20 мл), конц. аммиака (10 мл), дистиллированной воды (5 мл).
6. Хроматографическая пластинка марки «Silufol» или др.
7. Капилляры стеклянные
8. Хроматографическая камера

Выполнение работы

1. На дно хроматографической камеры помещают подвижную фазу (высота слоя около 0,5 см), закрепляют на задней стенке камеры кусочек фильтровальной бумаги, смоченный в растворителе, затем закрывают крышкой и оставляют на 15–20 мин для насыщения камеры парами ПФ.

2. На хроматографической пластинке на расстоянии около 1 см от краев отмечают линию старта и линию фронта и с помощью капилляра наносят на стартовую линию каплю раствора разделяемой смеси, рядом наносят по капле растворов индивидуальных галогенидов, используемых в качестве стандартов.

3. Пластинку высушивают, помещают в хроматографическую камеру и плотно закрывают крышкой. Во время разделения не рекомендуется открывать крышку камеры, перемещать камеру. Анионы продвигаются по пластинке в виде аммонийных солей, катионы щелочных металлов остаются на старте.

4. Когда фронт ПФ пройдет заданное расстояние и произойдет разделение компонентов, пластинку вынимают, высушивают в токе теплого воздуха и приступают к идентификации пятен.

5. Для обнаружения пятен хроматограмму опрыскивают раствором бромкрезолового пурпурного и подсушивают. Аммонийные соли дают желтые пятна, а ионы щелочных металлов – ярко-синие (на старте). После хроматографирования сопоставляют положение пятен исследуемой смеси и индивидуальных веществ, затем делают вывод о присутствии или отсутствии их в анализируемом растворе.

6. Для идентификации компонентов сравнивают рассчитанные величины R_f для компонентов смеси и индивидуальных веществ. Рассчитывают коэффициент разделения α для пар ионов как отношение подвижностей R_f и оценивают степень разделения. Делают вывод о закономерности изменения величины R_f в ряду галогенид-ионов.

Вывод:

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Тема: *Получение и свойства коллоидных систем.*

Цель: *Получить лиофобные золи химическим методом.*

Вопросы, рассматриваемые на занятии:

- по каким признакам можно провести классификацию дисперсных систем?
- конденсационный метод получения зольей;
- диспергационный метод получения зольей;
- химические методы получения зольей;
- какие золи можно получить методом реакции двойного обмена?
- в чем сущность метода получения зольей методом гидролиза?
- какие реакции окисления и восстановления можно использовать для получения зольей, примеры;
- в чем состоит сущность пептизации?
- каковы методы очистки коллоидных растворов?

Коллоидная химия – это раздел физической химии, в котором рассматриваются процессы образования, разрушения и характерные свойства дисперсных систем. Такие системы относятся к гетерогенным. Высокодисперсная фаза называется **дисперсной фазой**, а среда, в которой она измельчена, называется **дисперсной средой**.

Для всех дисперсных систем характерны два основных признака:

1. Дисперсность, т.е. раздробленность.
2. Гетерогенность, система состоит из двух и более фаз.

По дисперсности системы делят на три типа:

- грубодисперсные (взвеси, эмульсии, порошки) с размером 10^{-4} – 10^{-7} м;
- коллоидно-дисперсные (золи) с размером частиц 10^{-7} - 10^{-9} м;
- молекулярные или ионные растворы с размером частиц - менее 10^{-9} м.

Степень раздробленности вещества дисперсной фазы выражается величиной дисперсности. Дисперсность отвечает размерам частичек дисперсной системы – радиусу (r), диаметру (d) или величине, обратной диаметру: **$D=1/d$**

Удельная поверхность – это площадь поверхности частичек дисперсной фазы, которая приходится на единицу массы или объема дисперсной фазы:

$$S_{уд}^m = \frac{S}{m}, \quad S_{уд}^V = \frac{S}{V}, \quad S_{уд}^V = \frac{S}{V} = 6D \text{ (для сферической частички).}$$

$S_{уд}$ используют для характеристики степени раздробленности вещества.

Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы классифицируют по различным признакам: по дисперсности, агрегатному состоянию, структуре (**свободнодисперсные** и

связнодисперсные), межфазному взаимодействию (лиофильные и лиофобные).

По дисперсности рассматривают высокодисперсные системы (ультрамикрогетерогенные и микрогетерогенные с размером частичек 1 – 100 нм и 100-10000 нм соответственно) и грубодисперсные системы, с размерами частичек дисперсной фазы больше чем 1-10 мкм. Ультрамикрогетерогенные системы (1-100 нм) называются **коллоидными растворами**.

Классификация по степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой

1. Лиофильные-системы, в которых сильно выражено взаимодействие частиц дисперсной фазы с растворителем. Системы термодинамически устойчивы. Дисперсная фаза в таких средах может подвергаться самопроизвольному диспергированию. К таким системам относят поверхностно- активные вещества (ПАВ), растворы высокомолекулярных веществ, некоторых глины и др.

2. Лиофобные или гидрофобные. Дисперсная фаза слабо взаимодействует с дисперсионной средой. Системы требуют специальных методов стабилизации, так как термодинамические неустойчивы. К таким системам относятся золи металлов, лиозоли, эмульсии, аэрозоли, пены.

Согласно классификации по агрегатному состоянию дисперсные системы условно обозначаются двумя буквами, первая из которых отвечает агрегатному состоянию дисперсной фазы, а вторая – агрегатному состоянию дисперсионной среды.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Обозначение системы	Примеры
Газ	Газ	Г/Г	Атмосфера земли
Жидкость	Газ	Ж/Г	Туман, тучи, аэрозоли жидких лекарств
Твердое тело	Газ	Т/Г	Дым, пыль, смог, порошки, аэрозоли твердых лекарств
Газ	Жидкость	Г/Ж	Пены, газовые эмульсии
Жидкость	Жидкость	Ж/Ж	Эмульсии (молоко, лекарственные эмульсии)
Твердое тело	Жидкость	Т/Ж	Суспензии, лиозоли
Газ	Твердое тело	Г/Т	Твердые пены, пемза, силикагель
Жидкость	Твердое тело	Ж/Т	Жемчуг, капиллярные системы, гели
Твердое тело	Твердое тело	Т/Т	Разноцветное стекло, минералы, сплавы

Методы получения дисперсных систем

По размеру частиц золи занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами.

Методы получения коллоидных систем можно разбить на две группы:

1. Диспергирование – дробление крупных частиц грубодисперсных систем до коллоидной дисперсности.

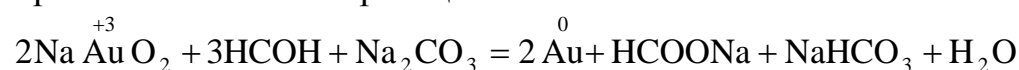
2. Конденсация – укрупнение молекул и ионов истинных растворов в более крупные агрегаты коллоидных размеров.

Методы химической конденсации.

Основаны на проведении в растворе химических реакций, сопровождающихся образованием малорастворимых веществ. Это могут быть реакции: восстановления, окисления, разложения, гидролиза и др.

Восстановление: получают золи металлов.

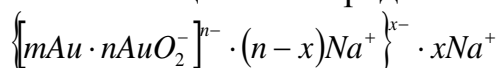
Красный золь золота – реакция восстановления соли золота НСНО:



аурат натрия формальдегид

на образующихся частичках (микрорекристаллах золота) адсорбируются ионы AuO_2^- – потенциалобразующие ионы. Противоионы – Na^+ .

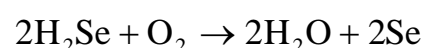
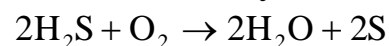
Строение частиц можно представить схемой:



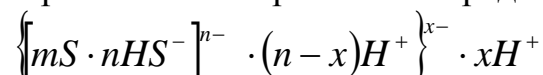
частицы золота имеют отрицательный заряд X^- .

Этим же способом можно получить из нитратов серебра (очень разбавленного раствора) желто-коричневый золь серебра.

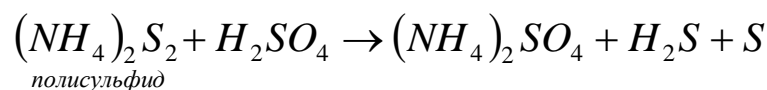
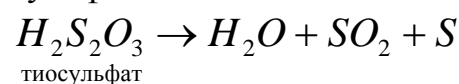
Окисление: получают золи серы и селена действием кислорода:



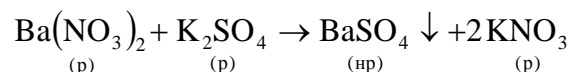
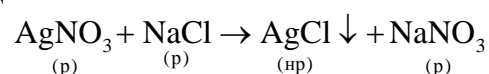
строение золя серы можно представить схемой:



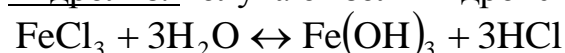
Разложение: получение золя серы разложением тиосульфатов и полисульфидов:



Двойной обмен: позволяет получать многие золи труднорастворимых соединений:

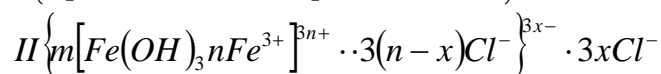
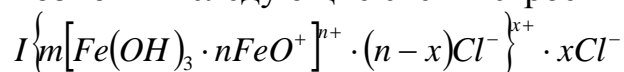


Гидролиз: получают золи гидроксидов тяжелых металлов:



Степень гидролиза возрастает с повышением температуры и с увеличением разведения.

Возможны следующие схемы строения мицелл золя:



С помощью гидролиза могут быть получены золи кремниевой, вольфрамовой, титановой и других кислот, нерастворимых в воде.

Методы диспергирования.

Диспергирование – тонкое измельчение твердых материалов или жидкостей и распределение их частиц в жидкой или газообразной среде.

В результате образуются порошки, суспензии, аэрозоли, эмульсии.

Механическое диспергирование. Для получения коллоидных растворов этим методом производится растирание и дробление твердых тел в специальных машинах – коллоидных мельницах.

Метод электрического распыления: через какую-либо дисперсионную среду (например, воду) пропускают электрический ток между электродами, изготовленными из материала, коллоидный раствор которого хотят получить – один электрод распыляется. Получают коллоидные растворы золота, серебра, платины и других металлов.

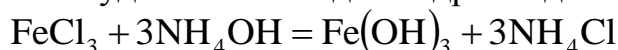
Ультразвуковое распыление: ультразвуковые волны с частотой от 20 тысяч до 1 млн. колебаний в секунду получают с помощью пьезоэлектрических осцилляторов. Взвесь грубодисперсного вещества, подлежащего раздроблению, под действием ультразвуковых волн размельчается до коллоидного состояния.

Электрогидравлический удар – новый способ получения дисперсных систем, обеспечивающий высокую степень дисперсности при минимальных затратах времени, основанный на физико-технических аспектах импульсных процессов и на импульсных технологиях.

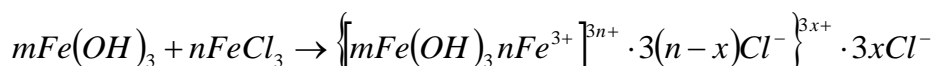
Метод пептизации. Перевод осадка в золь путем обработки пептизаторами – растворами электролитов, ПАВ или растворителем. При пептизации не происходит изменения степени дисперсности частиц.

Результатом пептизации является разобщение частиц и распределение их по всему объему дисперсионной среды.

На пример: получим студенистый осадок гидроксида железа:

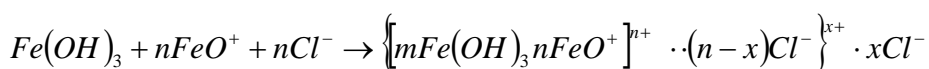
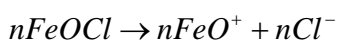
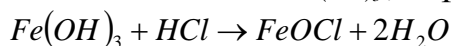


Непосредственная пептизация: действуем раствором $FeCl_3$. Ионы железа, адсорбируясь на поверхности частиц, сообщают им положительный заряд, одноименно заряженные частицы отталкиваются и переходят из осадка в раствор:



Посредственная пептизация: действуем разбавленной соляной кислотой. Часть молекул $Fe(OH)_3$ взаимодействует с HCl с образованием хлороксида

железа $FeOCl$. Ионы вновь полученного пептизатора FeO^+ , адсорбируясь на поверхности частиц осадка $Fe(OH)_3$, переводят его в коллоидное состояние:



Во многих случаях процесс пептизации имеет смешанный характер.

На пептизацию влияют: структура осадка, возраст осадка (коагеля), концентрация пептизатора, механическое воздействие, температура.

Свежеосажденные, сильно гидратированные осадки наиболее легко пептизируются. У старых осадков способность к пептизации часто исчезает вовсе. Перемешивание благоприятствует пептизации. С повышением температуры скорость пептизации возрастает.

Очистка коллоидных растворов.

Диализ: процесс очистки коллоидных растворов, который основан на свойстве полупроницаемой мембраны пропускать примеси ионов и молекул малых размеров и задерживать коллоидные частицы.

Электродиализ: процесс диализа, ускоренный путем применения электрического тока.

Ультрафильтрация: фильтрование коллоидных растворов через полупроницаемую мембрану под давлением или в вакууме. При этом коллоидные частицы остаются на фильтре. Электроультрафильтрация – это ультрафильтрация в электрическом поле.

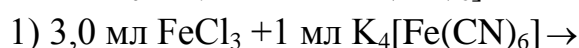
Ход работы:

Опыт 1. *Получение золя гидроокиси железа (III) методом гидролиза.*

Нагреть до кипения 50,0 мл дистиллированной воды. Добавить 10,0 мл 2%-ного раствора хлорида железа (III) и кипятить еще несколько минут. Записать уравнение реакции и строение мицеллы. Определить ион-стабилизатор.

Опыт 2. *Получение золя берлинской лазури методом двойного обмена.*

Приготовить в двух пробирках коллоидные растворы берлинской лазури из 0,005н $FeCl_3$ и 0,005н $K_4[Fe(CN)_6]$ в следующих соотношениях:



Написать формулы мицеллы для обоих зольей.

1)

2)

Опыт 3. *Получение золя металлического серебра.*

Нитрат серебра легко восстанавливается в щелочной среде. Ввести пипеткой 1,0 мл 0,1н раствора AgNO_3 в 100,0 мл дистиллированной воды. Добавить 2-3 капли 1% раствора танина и подогреть.

При нагревании интенсивность окраски увеличивается. Записать уравнение реакции и формулы мицеллы металлического серебра.

Опыт 4. *Получение золя двуокиси марганца.*

К 1 мл 1,5% раствора KMnO_4 в пробирке добавить 10 мл воды. По каплям из пипетки ввести 0,5 мл 1% раствора тиосульфата натрия.

Записать уравнение реакции и формулу мицеллы золя диоксида марганца.

Опыт 5. *Получение золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ методом пептизации.*

К 5 мл 1М раствора FeCl_3 в колбе на 250 мл добавить 100 мл воды. Осадить ионы Fe^{3+} небольшим избытком раствора аммиака. Колбу заполнить водой доверху. Дать осадку отстояться. Осадок многократно декантировать до исчезновения запаха аммиака. Объем раствора довести до 150 мл. Добавить пептизатор – 15-20 капель насыщенного раствора FeCl_3 . Нагреть раствор на водяной бане взбалтывая. Если осадок не растворится, добавить еще несколько капель пептизатора, продолжая нагревание. Записать уравнение реакции и строение мицеллы.

Вывод:

УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Тема: *Устойчивость и коагуляция дисперсных систем.*

Цель: *Изучить метод коагуляции зелей и факторы, влияющие на данный процесс.*

Вопросы, рассматриваемые на занятии:

- виды устойчивости дисперсных систем;
- коагуляция, порог коагуляции;
- факторы, влияющие на коагуляцию;
- действие электролитов при коагуляции;
- коллоидная защита.

Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

Под устойчивостью системы понимают постоянство во времени ее состояния и основных свойств: дисперсности, равномерного распределения частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды и характера взаимодействия между частицами.

Частицы дисперсной системы, с одной стороны, испытывают действие земного притяжения; с другой стороны, они подвержены диффузии, стремящейся выровнять концентрацию во всех точках системы.

По предложению Н.П. Пескова (1920г) устойчивость дисперсных систем подразделяют на два вида:

- **кинетическая** (седиментационная) устойчивость – свойство дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии, не оседая (противостояние частиц силам тяжести). Условия устойчивости – высокая дисперсность частиц, участие частиц дисперсной фазы в броуновском движении);

- **агрегативная** устойчивость – способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление слипанию (агрегации) и тем самым сохранять определенную степень дисперсности этой фазы в целом.

Дисперсные системы по устойчивости делят на два класса:

- термодинамически устойчивые (лиофильные коллоиды);
- термодинамически неустойчивые (лиофобные системы).

Первые самопроизвольно диспергируются и существуют без стабилизатора. К ним относятся растворы ПАВ, растворы ВМС. Свободная энергия Гиббса термодинамически устойчивой системы уменьшается.

К термодинамически неустойчивым системам относятся золи, суспензии, эмульсии ($\Delta G > 0$).

В последнее время различают также **конденсационную устойчивость**: система образует непрочные агрегаты (флокулы) или рыхлые осадки – частицы теряют свою индивидуальную подвижность, но сохраняются как таковые в течение длительного времени.

Коагуляция - процесс слипания (слияния) коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов с последующей потерей кинетической устойчивости. В общем смысле под коагуляцией понимают потерю агрегативной устойчивости дисперсной системы.

Скрытая стадия коагуляции – очень быстрая – размер частиц увеличивается, но осадок не выпадает – изменение окраски, помутнение.

Явная стадия – выпадение осадка, выделение двух фаз в растворе. Осадок называется коагулят.

Конечным итогом коагуляции могут быть два результата: разделение фаз и образование объемной структуры, в которой равномерно распределена дисперсионная среда (концентрирование системы). В соответствии с двумя разными результатами коагуляции различают и методы их исследования (для первого результата – оптические, например, для второго – реологические).

Коагуляция может быть вызвана разными факторами:

- введением электролитов;
- нагреванием или замораживанием дисперсной системы;
- механическим воздействием;
- высокочастотными колебаниями;
- ультрацентрифугированием и др. факторами.

Наиболее важным и изученным является действие электролитов.

Действие электролитов на коагуляцию

Установлен ряд эмпирических закономерностей воздействия электролитов, которые известны под названием **правил коагуляции**:

1. Любые электролиты могут вызвать коагуляцию, однако заметное воздействие они оказывают при достижении определенной концентрации.

Порог коагуляции – минимальная концентрация электролита, вызывающая коагуляцию (γ , моль/л; иногда C_k).

Порог коагуляции определяют по помутнению, изменению окраски или по началу выделения дисперсной фазы в осадок.

2. Правило Шульце-Гарди: коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду потенциалопределяющих ионов мицеллы (гранулы), причем, коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд: $\gamma = \frac{K}{Z^6}$ где K – коагулирующая способность (примем ее за единицу).

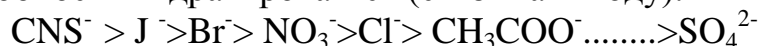
По правилу Шульце – Гарди значение порогов коагуляции для противоионов с зарядами 1, 2 и 3 соотносятся как 1:1/20:1/500, т.е. чем выше заряд, тем меньше требуется электролита, чтобы вызвать коагуляцию.

Правило Шульце – Гарди имеет приближенный характер и описывает действие ионов лишь неорганических соединений.

3. В ряду органических ионов коагулирующее действие возрастает с повышением адсорбционной способности.

4. В ряду неорганических ионов одинаковой зарядности их коагулирующая активность возрастает с уменьшением гидратации.

Лиотропные ряды или ряды Гофмейстера – это порядок расположения ионов по их способности гидратироваться (связывать воду).



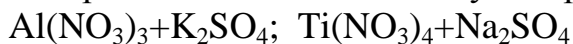
5. Очень часто началу коагуляции соответствует снижение дзета-потенциала до критического значения (около 0,03 В).

6. В осадках, получаемых при коагуляции электролитами, всегда присутствуют ионы, вызывающие ее.

Совместное действие электролитов при коагуляции. Смеси электролитов при коагуляции золей редко действует независимо. Наблюдаемые при этом явления можно свести к трем следующим: **аддитивность, антагонизм и синергизм** электролитов. Указанные явления при использовании смесей электролитов приведены на рис.

Зависимость 1 – характеризует аддитивное действие электролитов. Коагулирующее действие в смеси определяют по правилу простого сложения: $\text{KCl} + \text{KNO}_3$; $\text{NaCl} + \text{KCl}$

Кривая 2 – антагонизм электролитов – содержание каждого электролита в смеси превышает его собственную пороговую концентрацию



Синергизм действия электролитов демонстрирует кривая 3. Усиливается действие каждого из электролитов – для коагуляции их требуется меньше в смеси, чем каждого по отдельности: $\text{LiCl} + \text{CaCl}_2$ действуют на гидрозоль H_2S

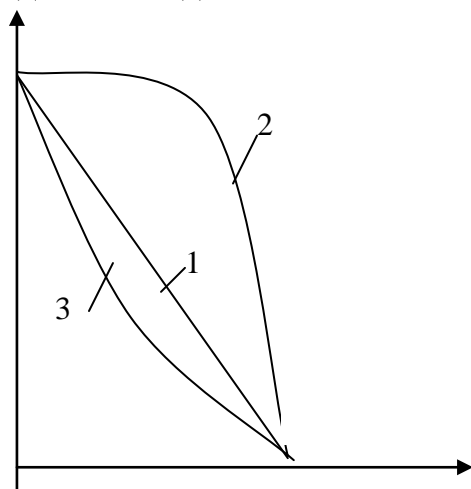


Рис. Совместное действие электролитов при коагуляции.

Старение золей

Лиофобные коллоиды обладают слабым взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды и характеризуются склонностью к уменьшению дисперсности со временем. Избыток свободной поверхностной энергии, полученной частицами при их образовании, является основной причиной перехода в более устойчивое состояние, которое определяется укрупнением частиц.

Самопроизвольный процесс укрупнения частиц (уменьшения степени дисперсности) в лиофобных золях, называется старением или автокоагуляцией. Скорость старения гораздо медленнее, чем коагуляция под воздействием электролитов.

Защитное действие молекулярных адсорбирующих слоев

Некоторые системы обладают очень высокой устойчивостью, они даже приобретают способность к самопроизвольному образованию – коллоидную растворимость.

В большинстве же зелей на границе раздела двух фаз существуют адсорбционные слои, образованные молекулами ПАВ. Адсорбционные слои предохраняют частицы от слипания, но они покрывают не всю поверхность, а приблизительно на 40-60%. Максимальная устойчивость достигается при образовании полного адсорбционного слоя.

Повышение устойчивости дисперсных систем под влиянием ПАВ называют **коллоидной защитой** или **стабилизацией коллоидов**.

В качестве стабилизаторов используют: высокомолекулярные ПАВ, желатин, альбумин, казеин, крахмал, пектин, каучуки, гемоглобин и др.

Ход работы

Опыт 1. *Определение порога коагуляции положительно заряженного золя гидроокиси железа, приготовленного методом гидролиза.*

Приготовить 50 мл золя гидроокиси железа (см. предыдущую работу). В 4 пробирки налить по 10 мл золя и поставить в штатив. Первую пробирку оставить для контроля, во вторую налить по каплям из бюретки до помутнения 4м раствор NaCl, в третью 0,01м раствор K₂SO₄, в четвертую 0,001м раствор ферроцианида K₃[Fe(CN)₆].

Отметить в каждом случае количество электролита, необходимого для слабого помутнения раствора. Проверить выполнение правила Шульце-Гарди. Рассчитать порог коагуляции, сравнить коагулирующее действие ионов различной валентности, расположить их в ряд по мере уменьшения коагулирующей способности. Результаты опыта занести в таблицу:

Электролит 4м NaCl 0,01 м K ₂ SO ₄ 0,01 м K ₃ [Fe(CN) ₆]	Коагулирующий ион	Объем золя в мл	Наименьший объем электролита, вызывающий коагуляцию	Порог коагуляции

Расчет порога коагуляции:

$$C_{\text{порог}} = \frac{C_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}}}{V_{\text{золя}}} =$$

$$C_1 =$$

$$C_3 =$$

$$C_2 =$$

$$C_4 =$$

Опыт 2. *Определение порога коагуляции отрицательно заряженного золя берлинской лазури.*

Приготовить 50 мл отрицательно заряженного золя берлинской лазури (см. предыдущую работу). В 4 пробирки налить по 10 мл золя и поставить в штатив. Первую пробирку оставить для контроля, во вторую налить по каплям из бюретки до помутнения 4м раствор KCl, в третью 0,01м раствор MgCl₂, в четвертую 0,001м раствор AlCl₃.

Электролит 4м KCl 0,01 м MgCl ₂ 0,01 м AlCl ₃	Коагулирующий ион	Объем золя в мл	Наименьший объем электролита, вызывающий коагуляцию	Порог коагуляции

Расчет порога коагуляции:

$$C_{\text{порог}} = \frac{C_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}}}{V_{\text{золя}}} =$$

C₁=

C₃=

C₂=

C₄=

Вывод:

Дата _____

Лабораторная работа №16

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЗЕТА ПОТЕНЦИАЛА ЗОЛЕЙ

Тема: *Электрический заряд коллоидных частиц и электрокинетические явления.*

Цель: *Изучить электрокинетические явления, научиться измерять величину дзета потенциала методом электрофореза.*

Вопросы, рассматриваемые на занятии:

- объяснить возникновение заряда коллоидных частиц;
- теории, описывающие возникновение ДЭС;
- привести строение мицеллы, объяснить ее строение;
- назвать электрокинетические явления;
- что такое электроосмос, потенциал протекания, потенциал оседания;
- записать зависимость между электрофоретической скоростью и величиной дзета потенциала;
- применение электрофореза, электроосмоса в медицине;
- объяснить изоэлектрическое состояние как качественную перестройку мицеллы.

Электрокинетические свойства дисперсных систем.

Теории образования и строения ДЭС.

Существование двойного электрического слоя (ДЭС) ионов и скачка потенциала на границе раздела двух фаз играет важную, а иногда – основную роль во многих явлениях важных для теории и практики. К ним относятся: электродные процессы, электрокапиллярные и электрокинетические явления, явления связанные с электростатическим взаимодействием коллоидных частиц, в значительной степени определяющие устойчивость дисперсной системы. Все эти явления, взаимосвязанные посредством ДЭС, называются **электроповерхностными**.

Рассмотрим явление, имеющее место на границе раздела фаз – возникновение двойного электрического слоя, обуславливающего различные электроповерхностные явления.

Различают три возможных механизма образования ДЭС:

- в результате перехода ионов или электронов из одной фазы в другую (поверхностная ионизация);
- в результате избирательной адсорбции в межфазном слое ионов электролитов;
- в результате ориентирования полярных молекул сопряженных фаз при их взаимодействии.

По первому механизму, заряд на поверхности может образовываться в результате электролитической диссоциации молекул поверхности твердой фазы, в результате чего ионы одного знака остаются в фиксированном

положении на этой поверхности, а противоионы (ионы противоположного знака) поступают в прилегающий раствор. По такому механизму ДЭС возникает в растворе целого ряда высокомолекулярных соединений.

По второму механизму, ионы одного знака необменно адсорбируются поверхностью, а ионы противоположного знака, в силу электростатического притяжения, располагаются около нее. Величина и знак заряда поверхности зависит от природы твердых частиц адсорбента и от природы жидкости, с которой он соприкасается.

Рассмотрим схемы строения ДЭС согласно различным теориям.

Впервые представление о ДЭС было высказано Квинке (1859) и развито в работах Гельмгольца (1879). Теория ДЭС получила развитие в трудах ученых СССР А.Н. Фрумкина и Б.В. Дерягина.

Первой теорией строения ДЭС была теория Гельмгольца: ДЭС состоит из двух плоских зарядов, расположенных на молекулярном расстоянии один от другого и взаимодействующих между собой только за счет электростатических сил притяжения. Структура подобна плоскому конденсатору, падение потенциала между слоями происходит линейно.

Модель Гуи-Чепмена предполагала диффузионное расположение противоионов, находящихся под воздействием сил, действующих в противоположных направлениях: электростатических сил притяжения к поверхности и сил теплового движения ионов, приводящих к диффузии и размыванию внешнего слоя. Теория вводит понятие диффузионного слоя, ионы рассматриваются как точечные заряды, не имеющие собственных размеров.

По современным представлениям (теория Штерна) строение ДЭС представляется следующим образом: ионы входящие в состав твердой фазы, образуют внутреннюю обкладку двойного слоя; ионы противоположного знака, т.е. противоионы образуют внешнюю обкладку, при этом часть противоионов находится в непосредственном соприкосновении с ионами твердой фазы, образуя плотный слой (слой Гельмгольца, адсорбционный слой), другая часть противоионов составляет диффузный слой (слой Гуи).

Система в целом всегда является электронейтральной, то есть число зарядов внутренней обкладки должно быть равно числу зарядов противоионов (плотный слой + избыток в диффузном слое).

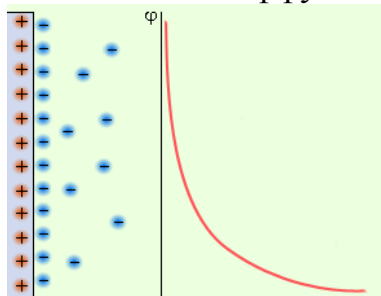


Рис. Схема строения двойного электрического слоя и изменение потенциала.

В пределах ДЭС действует электрическое поле, интенсивность которого характеризуется значением потенциала. Изменение потенциала в ДЭС в

зависимости от расстояния показано на рис. При этом падение потенциала в пределах плотного слоя происходит линейно, а в диффузном слое – по экспоненте.

Образование двойного слоя ионов приводит к появлению определенных электрических потенциалов на границе твердой и жидкой фаз.

На твердой поверхности возникает заряд, называемый φ -потенциал.

Знак φ -потенциала совпадает со знаком заряда потенциалобразующих ионов. φ -потенциал можно рассчитать по уравнению Нернста:

$$\varphi = \frac{RT}{Fz} \cdot \ln \frac{a_o}{a_p},$$

где φ - электрический потенциал на поверхности;

R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура;

z - заряд потенциалобразующих ионов; F - постоянная Фарадея ($N_A \cdot e$)

a_o и a_p - активность ионов на поверхности и в растворе.

φ -потенциал равен работе переноса единичного (элементарного) заряда из бесконечно удаленной точки объема раствора на поверхность твердой фазы.

Электрокинетический потенциал. Потенциал на поверхности - φ называется термодинамическим потенциалом и характеризует скачок потенциала на поверхности раздела между фазами.

Потенциал на поверхности раздела φ и потенциал так называемой плоскости максимального приближения (расположенной на расстоянии Δ порядка молекулярных размеров) φ_0 принадлежат к разряду практически неизмеримых величин.

Для характеристики электрических свойств поверхности используют ζ -потенциал – потенциал границы скольжения фаз, определяемый экспериментально различными методами (метод потенциала протекания, электрофоретический метод и др.).

ζ -потенциал можно представить как работу, необходимую для переноса единичного заряда из бесконечно удаленного элемента объема раствора на поверхность скольжения. ζ -потенциал по знаку совпадает с φ -потенциалом. Потенциал границы скольжения ниже чем потенциал на поверхности, тем не менее величина ζ -потенциала широко используется для характеристики свойств поверхности при рассмотрении адсорбции, адгезии, агрегативной устойчивости дисперсных систем и других важных процессов.

Электрокинетические явления.

Это явления, связанные с движением дисперсной фазы и дисперсионной среды. К электрокинетическим явлениям относятся явления электрофореза и электроосмоса, а также потенциал седиментации и потенциал течения.

Явление перемещения жидкости в пористых телах под действием электрического поля называется **электроосмосом**.

Перемещение частиц дисперсной фазы в электрическом поле называется **электрофорезом (катафорезом)**.

Дорн в 1878 году обнаружил, что при оседании каких-либо частиц в жидкости возникает электродвижущая сила между двумя электродами, введенными в разные места столба жидкости – явление получило название **эффект Дорна** или **потенциал седиментации (оседания)**.

Квинке в 1859 году обнаружил, что при течении жидкости через пористое тело под влиянием перепада давлений возникает разность потенциалов. Это явление, обратное электроосмосу, названо **потенциалом протекания** или **потенциалом течения**.

Ход работы:

Собрать прибор Чайковского и закрепить его в штативе. Подключить электроды к электронному блоку питания. Заполнить прибор Чайковского дистиллированной водой на 1/3 бокового колена, затем с помощью пипетки ввести исследуемый золь таким образом, чтобы между слоем золя и водой образовалась четкая граница раздела. Отметить положение границы на трубке прибора. Опустить электроды в водный слой и включить электронный блок питания в сеть переменного тока, установить напряжение между электродами 250 В и отметить время начала электрофореза.

ВНИМАНИЕ!

После подключения электронного блока питания к электродам руками не прикасаться.

Определить путь, пройденный границей раздела за 10 минут; расстояние между электродами.

Расчет дзета потенциала вести по следующей формуле:

$$\zeta = 4\pi\eta U_{\text{эф}} / \varepsilon = \eta U_{\text{эф}} / \varepsilon\varepsilon_0 \quad U_{\text{эф}} = Sl / tE$$

где: ζ - дзета потенциал; η - вязкость среды, (Па·с);

$U_{\text{эф}}$ электрофоретическая подвижность, (м²/В·с);

ε - диэлектрическая проницаемость;

ε_0 - электрическая постоянная (8,85x10⁻¹²Ф/м);

S - смешение границы раздела (м);

l - расстояние между электродами (м); t - время (с);

E - приложенное напряжение(В);

$$\zeta = 1,4 \cdot 10^6 \cdot U_{\text{эф}} (В)$$

Время t, сек	Напряжение E, В	Расстояние l, м	Электрофоретич. подвижность, U	Дзета потенциал ξ , мВ	S, м

Вывод:

ИЗУЧЕНИЕ НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Тема: *Растворы высокомолекулярных соединений и гели.*

Цель: *Ознакомиться с физическими и химическими свойствами высокомолекулярных соединений (ВМС), основными способами получения студней (гелей).*

Вопросы, рассматриваемые на занятии:

- понятие о ВМС, классификация ВМС по различным признакам;
- общие физические и химические свойства природных и синтетических полимеров;
- взаимосвязь между особенностями строения и механическими свойствами полимеров;
- явления набухания и растворения ВМС, факторы влияющие на данные процессы;
- что такое гель, методы получения гелей;
- каково влияние различных электролитов на степень набухания и застудневания, рН среды;
- по какому принципу расположены ионы в лиотропных рядах?
- избирательность процесса набухания и биологическое значение;
- синерезис; примеры синерезиса; биологическое значение.

Растворы ВМС - это гомогенные термодинамические устойчивые обратимые системы, образующиеся самопроизвольно и по природе являются истинными молекулярными растворами.

Гигантские размеры макромолекул вносят специфику в их свойства, которые обусловлены двумя особенностями: 1- наличием двух типов связей: химической и межмолекулярной; 2 - гибкостью цепей.

При растворении ВМС могут образовывать не только истинные, но и коллоидные растворы. Это зависит от концентрации и природы растворителя. Молекулярные или истинные растворы получают в растворителях, полярность которых соответствует полярности ВМС.

Коллоидные растворы ВМС образуются при несоответствии полярности растворителя, либо при концентрации большей, чем критическая концентрация мицеллообразования (ККМ).

Особенность растворения ВМС в том, что процесс протекает в несколько стадий. Истинному растворению предшествует процесс набухания.

Суть набухания в увеличении объема или массы полимера за счет поглощения им определенного количества растворителя. Молекулы растворителя проникают в свободные места между звеньями цепей

макромолекул. это односторонний процесс. Звенья цепей раздвигаются, объем полимера увеличивается.

Причиной набухания является резкое различие в подвижностях молекул растворителя и макромолекул ВМС.

Количественной мерой набухания является степень набухания V :

$$V = m - m_0 / m_0$$

$$V = V - V_0 / V_0,$$

где V_0 и V ; m_0 и m - объемы и массы соответственно исходного и набухающего полимера.

Существенное значение имеет форма макромолекул.

Полимеры глобулярной формы не набухают, например - гликоген. Только линейные молекулы ВМС набухают в две стадии: первая стадия - сольватация макромолекул растворителем; вторая стадия - собственно набухание, а затем растворение. Набухание может быть ограниченным или неограниченным. Это зависит от структуры полимера, температуры, соотношения энергий связи в полимере с энергией сольватации и энтропийным фактором.

Набухание - это не просто физическое, механическое проникновение растворителя в структуры полимера. Здесь выделяется теплота и наблюдается контракция - это уменьшение общего объема системы. Причины контракции: 1- молекулы растворителя как бы адсорбируются макромолекулами ВМС. При этом увеличивается плотность вещества. 2- действие стерического фактора. Контракция зависит от степени оводнения - это количество жидкости, поглощенное при набухании 1 грамма ВМС. Степень оводнения определяется строением и природой полимера. На первой стадии набухания происходит выделение теплоты набухания. Вторая стадия - растет степень набухания V и объем полимера. Нет контракции и выделения тепла.

Самопроизвольность набухания и растворения возможна либо при уменьшении энтальпии, либо при увеличении энтропии. При повышении температуры растет влияние энтропийного фактора.

Для каждого полимера и растворителя существует критическая температура - это температура, выше которой наблюдается смешение во всех отношениях. Это теоретически. Практически не любой полимер растворим в любом растворителе. При набухании в результате увеличения объема ВМС в пространственной сетке появляются напряжения, что ведет к прекращению набухания.

Степень набухания характеризует ограниченное набухание. При неограниченном набухании образец растворяется, масса уменьшается, степень набухания теряет смысл. Вторая количественная характеристика процесса набухания - скорость набухания - это изменение массы образца полимера во времени.

Если сохранять постоянный объем, то возникает давление набухания. Давление набухания эквивалентно внешнему давлению, действие которого могло бы остановить увеличение объема набухающего полимера.

Рассчитать давление набухания Р можно по уравнению Поздняка:

$$P = P_0 \cdot C^n$$

Где P_0 - давление при $C=1$; n – постоянная величина, которую определяют из графической зависимости давления от концентрации в логарифмических координатах, как тангенс угла наклона; C – количество сухого вещества, в единице объема набухающего полимера.

На набухание влияет рН среды, т.к. изменяется степень гидратации. Влияют анионы и катионы в соответствии с расположением в ряду Гофмейстера: $CNS^- > J^- > Br^- > NO_3^- > Cl^- > CH_3COO^- \dots \dots > SO_4^{2-}$

Ход работы:

Определение изоэлектрической точки желатина, зависимость степени набухания желатина от рН раствора.

Готовим в пробирках следующие растворы (см. таблицу):

Расчет рН буферных смесей студенты делают самостоятельно, исходя из величины $K_{CH_3COOH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$

В шесть узких пробирок вносят тщательно растертый порошок желатина, чтобы высота порошка желатина в пробирке составляла $a_1=0,5$ см и добавляют одинаковые объемы растворов, указанных в таблице 5,0 мл. Осторожно встряхивают и оставляют на 40 минут. Затем при помощи полоски миллиметровой бумаги определяют высоту геля a_2 и рассчитывают степень набухания:

$$B = \frac{a_2 - a_1}{a_1} \times 100,$$

где, В - степень набухания, %,

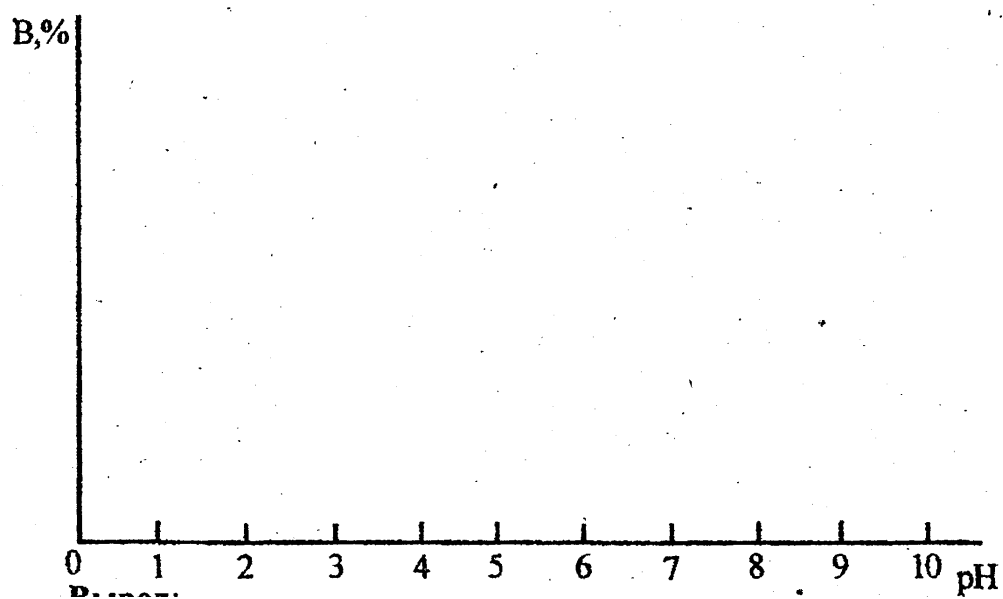
a_1 и a_2 - высота осадка до и после набухания, см.

Таблица:

№ пробирок	Состав буферной смеси, мл		рН смеси	Объем желатина, a_1	Объем желатина после набухания, a_2	Прирост объема, $\frac{a_2 - a_1}{a_1}$	Степень набухания 100%
	0,1 г экв/л CH_3COOH	0,1 г экв/л CH_3COONa					
	1	9					
2	7	3					
3	5	5					
4	3	7					
5	1	9					
6	H_2O дист. 10,0 мл						

Построить график $V = f(\text{pH})$.

Определить изоэлектрическую точку.



Вывод:

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРА ПОЛИМЕРА

Тема: Реологические свойства растворов ВМС

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: научиться определять удельную, относительную, приведенную и характеристическую вязкости растворов ВМС

Реологические свойства растворов ВМС

Вязкость растворов ВМС значительно выше, чем истинных растворов и золей той же концентрации.

Аномальная вязкость – это характерная особенность растворов ВМС, обусловленная силами сцепления структурированных систем. Вязкость возрастает пропорционально асимметрии молекул, росту молекулярного веса ВМС, если одинакова химическая структура (в гомологическом ряду), зависит от концентрации и текучести. В 1922 году Бингам ввел термин «пластическое течение», т.к. при течении структурные сетки разрушаются в результате разной скорости слоев в потоке. Чем больше структурирована система, тем больше вязкость.

Типы вязкости растворов ВМС

Для растворов ВМС различают:

1. Относительную вязкость: $\eta_{\text{отн}} = \eta / \eta_0 = 1 + \beta v$

где η – вязкость раствора; η_0 – вязкость растворителя; v – объемная доля полимера; β – коэффициент, зависящий от формы частиц.

2. Удельную вязкость $\eta_{\text{уд}} = \eta - \eta_0 / \eta_0$

Штаудингер вывел формулу для удельной вязкости разбавленных растворов жестких палочкообразных ВМС: $\eta_{\text{уд}} = KM^b C$

где: M – молекулярная масса полимера; C – массовая концентрация полимера; K – константа полимергомологического ряда

3. Приведенная вязкость $\eta_{\text{уд}} / C = KM^b$

Приведенная вязкость не зависит от формы молекул.

4. Характеристическая вязкость $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} [\eta_{\text{уд}} / C]$

Это приведенная вязкость при концентрации стремящейся к нулю. Определяют графически экстраполяцией к нулевой концентрации или можно рассчитать по уравнению Марка-Куна-Хаувинка: $[\eta] = KM^b$

где b – коэффициент, зависящий от формы молекулы. Этот коэффициент для гибких молекул имеет незначительную величину, а для жестких молекул – стремится к единице.

По вязкости можно находить молекулярную массу полимера вискозиметрическим методом.

Ход работы:

1. Вискозиметр Оствальда предварительно промыть хромовой смесью, затем дистиллированной водой и высушить в сушильном шкафу.

2. Укрепить вискозиметр вертикально.

3. Приготовить рабочие растворы метилметакрилата в хлороформе по 30 мл следующих концентраций: 0,02%, 0,05%, 0,10%, 0,15%, 0,2%.

Для работы можно использовать растворы каучука в толуоле или поливинилового спирта в воде.

4. В шарик широкого колена вискозиметра вводят пипеткой 15 мл рабочего раствора

5. По секундомеру отметить время истечения раствора в вискозиметре

6. Начинать измерения необходимо с истечения растворителя, а, затем переходить от меньшей концентрации к большей. Повторить измерение 2 – 3 раза.

7. Вычислить относительную вязкость $\eta_{\text{отн}} = t d / t_0 d_0$, где t , t_0 - время истечения раствора и растворителя; d и d_0 - плотность раствора и растворителя.

8. Приравнявая: $t d = \eta$; $t_0 d_0 = \eta_0$, рассчитать удельную и приведенную вязкости.

9. Построить график зависимости приведенной вязкости растворов ВМС от его концентрации. По отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, вычислить характеристическую вязкость.

$\eta_{\text{уд}}/C$



C

ВЫВОДЫ:

ЛИТЕРАТУРА:

1. Садовнича ЛЛ. Хухрянский В.Г. Цыганенко А.Я; «Биофизическая химия», Киев, 1986г.
2. Алексеев В.И. «Курс качественного химического полумикроанализа» М, 1973 г.
3. Глинка Н. Л. «Общая химия», М.,1984 г.
4. Конспект лекций.
5. Бабков А.В. и др. «Практикум по общей химии с элементами количественного анализа», М., «Высшая школа», 1978 г. *
6. Дулицкая Р.А., Фельдман Р.И. «Практикум по физической и коллоидной химии», М., 1978г.