

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕСПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН**

**АНДИЖАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
ИНСТИТУТ**

ХОЛБОВЕВ ЮСУБЖОН ХАКИМОВИЧ

«ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»

УЧЕБНИК

Область знания - социальное обеспечения и
здравоохранения -900000

Область образования – здравоохранения – 910000

Фармация (по видам)-60910700

АНДИЖАН – 2022 г.

«ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»

УЧЕБНИК

Составитель:

Ю.Х.Холбоев – заведующий кафедрой медицинской химии Андиганского медицинского института, доктор химических наук, доцент;

Рецензенты:

Х.Исаков – профессор кафедры химии Андиганского государственного университета, доктор технических наук;

И.Ю.Маматова – доцент кафедрой биологической химии Андиганского медицинского института, доктор химических наук;

**Утверждено Советом Андиганского государственного
медицинского института и рекомендовано к печати;**

(Протокол №841-Sh 30.12.2022 года).

Секретарь Совета, доцент:

Насирдинова Н.А.

O'QUV ADABIYOTINING NASHR RUXSATNOMASI

O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi
Andijon davlat tibbiyot instituti rektorining 2022 yil "30" dekabrda
"841-Sh"-sonli buyrug'iga asosan

Ю.Х.Холбоев

(muallifning familiyasi, ismi-sharifi)

Фармация (по видам)-60910700

(ta'lim yo'nalishi (mutaxassisligi))

_____ ning
talabarlari (o'quvchilari) uchun tavsiya etilgan.

Физическая и коллоидная химия
nomli darslik

(o'quv adabiyotining nomi va turi: darslik, o'quv qo'llanma)

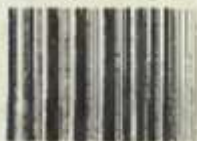
_____ ga

O'zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasi tomonidan
litsenziya berilgan nashriyotlarda nashr etishga ruxsat berildi.



Rektor  M.M. Madazimov
(imzo)

Ro'yxatga olish raqami:



10001560001



АННОТАЦИЯ

В данном учебнике для студентов 2 курса фармацевтического - 60910700 направления в области обучений здравоохранения - 910000 медицинских и фармацевтических ВУЗов, подробно освещается объем теоретических и практических знаний, необходимых для усвоения теоретической основы физической и коллоидной химии и физико - химических свойств веществ, в том числе лекарственных средств, приведенной в 2.12 блоке рабочей программы.

ANNOTASIYA

«Fizik va kolloid kimyo» darsligi farmatsevtika va tibbiyot institutlarining sog'liqni saqlash – 910000 ta'lim sohasidagi “Farmasiya (turlari bo'yicha) – 60910700” ta'lim yo'nalishi 2-kurs talabalari uchun o'quv rejaning 2.12 blogida joylashgan “Fizik va kolloid kimyo” fani bo'yicha tayyorlangan. Darslikda Fizik va kolloid kimyoning nazariy asoslariga, moddalarning, shuningdek dorivor vositalarning zarur fizik-kimyoviy xossalari o'ld nazariy va amaliy bilimlar ma'lumotlar tarzida batafsil yoritilgan.

ANNOTASION

In this textbook for the second-year students of pharmaceutical - 60910700 directions in the field of health care training-910000 medical and pharmaceutical universities, the volume of theoretical and practical knowledge necessary for mastering the theoretical basis of physical and colloidal chemistry and the physical and chemical properties of substances, including medicines, given in the 2.12 block of the work program, in the course of training is covered in detail.

Глава I. Введение. Предмет физической и коллоидной химии. I закон термодинамики. Термохимия. Закон Гесса

Введение

Физическая химия самостоятельный и важный раздел химии. Она изучает теорию строения и свойства различных веществ, теоретические основы многообразных химических явлений и процессов.

М. В. Ломоносов, определяя задачи физической химии, утверждал, что физическая химия объясняется на основе физических положений и опытов, происходящих в совместных телах при химических процедурах. Физическая химия использует экспериментальные данные других химических дисциплин для установления общих закономерностей, которые способствуют развитию всех химических наук.

Физическая химия имеет не только теоретическое, но и практическое значение. Знание основ физической химии помогает использовать природные богатства и усовершенствовать методы производства.

Коллоидная химия вначале являлась одним разделом физической химии, в настоящее время считается самостоятельной наукой. Она изучает свойства и поведения дисперсных систем.

Дисперсная система– это система состоящая, из многочисленных частиц относительно больших размеров, распространенных в жидкой, твердой или газообразной среде. Частицы являются не из одной молекулы, а из агрегатов нескольких молекул. Эти агрегаты называются дисперсной фазой, среда в которой они распространены дисперсной средой.

Физическая и коллоидная химия является основой для таких специальных дисциплин, как фармацевтическая, химия и технология синтетических лекарственных препаратов, технология фитопрепаратов,

аптечная технология и других. Поэтому в фармацевтических учебных заведениях уделяется большое внимание изучению этого предмета.

Бывает разделы физколлоидной химии:

- 1.Строение: молекул, атом и др.
1. Основы термодинамики;
2. По принципу Ле-шателье $V_1=V_2$;
3. Фазовые равновесия;
4. Растворы;
5. Электрохимия;
6. Кинетика и катализ;
7. Поверхностные явления;
8. Коллоидная химия;
9. Высокомолекулярные вещества.

Физическая химия возникла в середине XVIII века. Ее основоположником считается великий русский учёный М.В. Ломоносов. Им была составлена программа по физической химии и прочитан «Курс истинной физической химии» в 1752-1754 гг. Лекции М.В. Ломоносова читались обычно демонстрацией опытов. Он написал книгу по физхимии «Введение в истинную физическую химию», в котором четко и ясно сформулировал содержание и задачи этой отрасли химии.

В 1748году М.В.Ломоносовым была образована химическая научно-исследовательская лаборатория. В этой лаборатории он проводил эксперименты и практические занятия со студентами.

В 1860 году русский ученый Николай Николаевич Бекетов после М.В. Ломоносов читал лекции студентам курс физической химии в Харьковском университете. Курс назывался «Физическая химия» (1865 год). А в 1864 году он основал кафедру физхимии.

В 1867 году Н.Н. Любавин (1845-1918) написал первого учебника по физхимии в России.

В Лейпцигском университете (1887 г.) великий ученый В. Оствальд создал кафедру физхимии. Им издаван первого научного журнала «Физическая химия». И это время стало началом возникновения физической химии как настоящей дисциплины.

Первые сведения о коллоидных растворах относятся к глубокой древности. Как наука возникла в 1861г., когда английский учёный Т. Грем произвёл систематическое изучение коллоидных систем. Все вещества он делил на две группы –

- кристаллоиды и
- коллоиды (от греческого слово «*colla*»-клей).

По его мнению, когда кристаллоиды растворяются в воде, получаются истинные растворы, а при растворении коллоидов получаются коллоидные растворы. Т. Грем изучая кровь и крахмала, ввел метод получения и очистки этих растворов. Некоторые из них до сих пор используются.

В 1868 году русские учёные Борщов и Веймарн доказали, что не существует коллоидных веществ, а одно вещество в зависимости от условий может существовать и в виде коллоида и в виде кристаллоида. Например, раствор NaCl в воде является истинным раствором, а в бензоле он образует коллоидный раствор. Значит, коллоидное состояние – это своеобразное индивидуальное состояние материи.

Только в конце XVIII - начале XIX столетия в ряде стран были проведены важные исследования, имевшие большое значение для развития физической химии. Было открыто явление адсорбции (Шееле, Ловиц, 1785), исследованы тепловые эффекты реакций (Лавуазье, Лаплас, 1779-1784), каталитические процессы (Девил, Берцелиус, 1835), сформулированы законы электролиза (Фарадей, 1830). Российский ученый Гесс открыл основной закон термохимии (1840). В середине XIX столетия в развитии физической химии большую роль сыграло обоснование основных законов

термодинамики (Карно, Гельмгольц, Клаузиус, Томсон), законов равновесия (Бекетов, Гульдберг и Вааге, Гиббс).

Для развития физической химии исключительное значение имели работы Д.И. Менделеева и прежде всего, открытие периодического закона (1869), послужившего основанием для изучения строения атома, атомных спектров, систематизации свойств химических элементов и их соединений. Д.И. Менделеев создал гидратную теорию растворов, ввел универсальную газовую постоянную. Установил существование критической температуры (абсолютной температуры кипения жидкости).

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

В XX столетии физическая химия развивается по использованию новыми методами, получен глубокий вакуум, высокая давления, низкая температура, применяли электронику, радиотехнику и автоматизации. В начале XX столетия созданы ядерная модель атома (Резерфорд. 1911), количественная теория атома водорода (Бор,1913), сформулирована тепловая теорема (Нернст,1906) К числу больших достижений XX столетия принадлежит теория растворов сильных электролитов (Дебай и Гюккель, 1223), теория цепных реакций (Н.Н. Семенов,1934). В последние годы интенсивно развиваются методы исследования строения и свойств молекул (ЭПР, ЯМР, масспектрометрия и др.).

Законы и методы физической химии большое значение имеют медицины, биологии, фармации, геологии, металлургии, сельского хозяйства, пищевой и текстильной промышленности и др.

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

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

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

В 1903 году Р. Зигмонди и Г. Зидентопф сконструировали ультрамикроскоп, с его помощью вычислили размеры частиц в золях и проверили теорию броуновского движения, разработанную А. Эйнштейном и М.С. Смолуховским (1905-1906).

В 1903-1930 годах развивается учение об адсорбции, ставшее теоретическим фундаментом коллоидной химии (русские ученые: М.С. Цвет, Б. А. Шишковский, Н.А. Шилов), кроме того создали основы теорию двойного электрического слоя (ДЭС) и разработана теория коагуляции (русский ученый М. С. Смолуховский).

Русский ученый Н.П. Песков добавил своих работ для развития коллоидной химии. Он исследовал устойчивость коллоидных систем, им введено представление о двух видах устойчивости – агрегативной и кинетической. В настоящее время проблема устойчивости коллоидных систем П.А. Ребиндер (структурно-механические свойства коллоидных систем), Б.В. Дерягин (теория устойчивости коллоидных систем).

Можно предположить, что физической и коллоидной занимались Абу Райхон Беруни, Абу Али ибн Сино и др. Например, Беруний занимаясь

минералами (у него есть книга «Минералогия») обязательно имел дело с физической химией или Ибн Сино изготавливая лекарственные средства переработкой различных химических элементов или соединений, а также работая с бентонитовыми глинами проводил коллоидно-химические исследования. Он занимался очисткой и модификацией глин, в частности проводил термо- и химические обработки. Однако, пока в учебниках и учебных пособиях об этом не пишут.

Официально приводятся данные о том, что первая кафедра по физической химии была открыта в 1927 году в Туркестанском университете (нынешний Национальный университет Узбекистана). Возглавил кафедру проф. Алексеева; в 1932 была открыта кафедра физической химии на базе Самаркандского Государственного Университета; руководил кафедрой проф. Колосовский Н.А. В 1937 г. на базе общей химии была организована кафедра неорганической, физической и коллоидной химии. В последующие годы были организованы кафедра, лаборатории по физической и коллоидной химии на базе других высших учебных заведений и институтов Академии наук Республики Узбекистан. В развитии физической и коллоидной химии в Узбекистане внесли большой вклад Н.А.Колосовский, Усанович, А.М.Муртазаев, Б.Г.Запрометов, К.С.Ахмедов, В.В.Удовенко, Х.У.Усманов, Э.О.Орипов, Р.С.Тилляев, С.С.Хамраев, А.А.Агзамходжаев, С.З.Муминов, А.У.Рахматкарыев и др.

Основы химической термодинамики

Термодинамика возникла в первой половине XIX века. Ученый С. Карно - основоположник термодинамики. Термодинамика - это наука о взаимопревращениях различных видов энергии. Химическая термодинамика - раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, процессах растворения, испарения, кристаллизации и др.

Она изучает методы, позволяющие предвидеть, будет ли идти определенная химическая реакция в данной химической системе, а также направления сдвига равновесия в системе в зависимости от изменения температуры, давления и концентрации веществ. Биоэнергетика- изучает взаимопревращения различных видов энергии в организме. Чтобы хорошо понять законы термодинамики нужно ознакомиться с некоторыми понятиями, терминами и величинами.

Объект, которого изучает термодинамика называется системой.

Часть пространства, условно ограниченная границей раздела от окружающей среды называется системой.

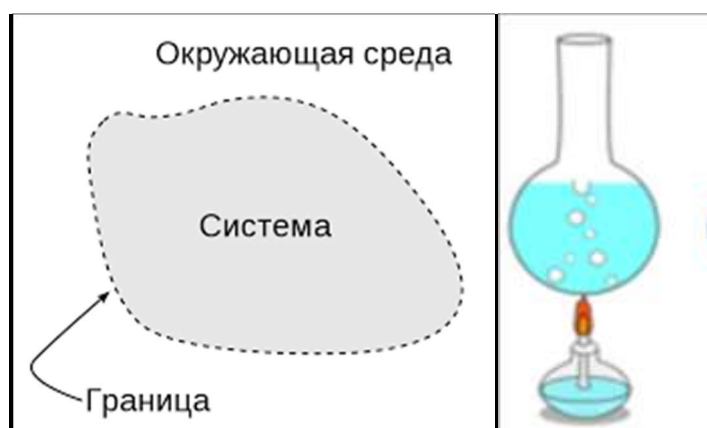
Это может быть реакционный сосуд, гальванический элемент, ручка, книга, чайник и т.п. Если между телами, составляющими систему, происходит обмен теплотой, веществом и система описывается полностью термодинамическими параметрами, система называется термодинамическим.

Все, что находится в прямом или косвенном взаимодействии с системой, называется окружающей средой.

В зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой системы бывают: открытые, закрытые и изолированные.



Система, в которой происходит обмен с окружающей средой энергией и веществом – называется открытой системой (открытая колба с раствором)



Система, которая может обмениваться с окружающей средой энергией и работой, но не может обмениваться веществом – называется закрытой системой (плотно закрытая колба с раствором).



Система не имеющая обмена система ни веществом и ни энергией с окружающей средой – называется изолированной (реакция, идущая в термостате).



Система включает в себе один или более фаз. Система которая состоит, реагирующих веществ из одной фазы - называется гомогенной, из нескольких фаз гетерогенной (масло; масло-вода).

Часть гетерогенной системы, отделенная поверхностью раздела и характеризующая одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках, называется фазой.

Состояние любой системы характеризуется совокупностью определенных свойств и значениями термодинамических параметров. Состояние системы это сумма всех физических и химических свойств системы. Термодинамические параметры бывают на: интенсивными и экстенсивными.

Не зависящие параметры от массы и выравниваются при контакте систем (температура, давление, плотность, концентрация, химический потенциал) называется интенсивными параметрами. Такие параметры измеряется непосредственно, поэтому являются они основными параметрами.

Экстенсивные параметры зависят от массы системы и не поддаются к непосредственному измерению. К ним относятся масса, теплоёмкость, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, термодинамические потенциалы. Их рассматривают как функции основных параметров и называют функциями состояния.

Окружающая среда тоже обладает параметрами. Из них обычно учитывается только два параметра: давление (P) и температура (T).

Термодинамические процессы

Термодинамические процессы делятся: самопроизвольные (естественные) и не самопроизвольные.

Процессы, которые не требуют затраты энергии извне называются самопроизвольными (переход теплоты от нагретого тела к холодному, смешение газов).

Несамопроизвольные процессы требуют затраты энергии для своего протекания (разделение смеси газов на отдельные компоненты).

В самопроизвольных процессах, которые протекают в изолированных системах наступает равновесие.

Равновесное состояние системы это такое состояние, которое не изменится во времени. При равновесном процессе выполняется максимальная работа. Равновесный процесс является обратимым.

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

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

При термодинамическом процессе в системе происходит энергетические изменения. Это выражается в изменениях определенных параметров.

Внутренняя энергия (U) – суммарный запас энергии системы. Она включает в себя все виды энергии: поступательные энергии и энергии вращательного движения, энергию отталкивания и притяжения частиц, межмолекулярную и химическую энергию, энергию электронного возбуждения, внутриядерную и лучистую энергию.

Полное количество внутренней энергии измерить невозможно, измеряется изменение внутренней энергии при переходе системы от начального состояния к конечному состоянию: $\Delta U = U_{\text{кон.}} - U_{\text{нач.}}$

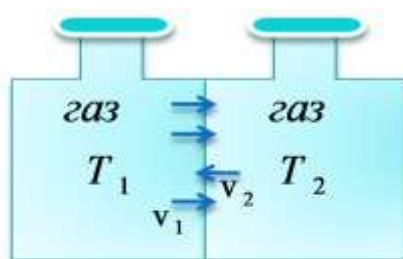
Обычно внутренняя энергия относится к 1 молью вещества и выражается в Дж/молях. зависит от. Некоторые факторы влияют величину внутренней энергии, например- природа вещества, масса и параметры состояния системы. Если $U > 0$, тогда увеличивается внутренняя энергия системы, а если $\Delta U < 0$ уменьшается.

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

Энтальпия - термодинамическая функция для характеристики энергетического состояния системы при изобарно-изотермическом процессе. Измеряется для 1 моля вещества в Дж/моль и кДж/молях

$$\Delta H = H_{\text{кон.}} - H_{\text{нач.}}$$

Теплота и работа. Теплота - передается в виде энергии в окружающую среду. А передача энергии от окружающей среды к системе называется работой (А). Это можно объяснить на примере. Представим себе сосуд, разделенный на две сторон перегородкой. Обе части сосуда наполнены газом.



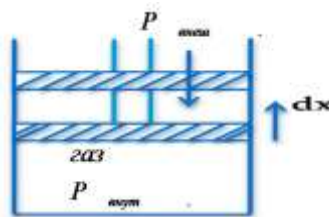
$$T_1 > T_2 \quad v_1 > v_2$$

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

Форма энергии или теплота зависит от пути процесса, а не от состояния системы. Поэтому она не является функцией состояния.

Теплота, полученная системой от окружающей среды, является положительной, а отданная системой окружающей среде – отрицательной. Измеряют теплоту в Джоуль и к Джоулях.

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



Внутреннее давление газа обозначается $P_{\text{внут.}}$, а внешнее $P_{\text{внеш.}}$. Сила давления газа на поршень является положительной $+P_{\text{внут.}} \cdot S$, а внешней стороны принимаем отрицательной $-P_{\text{внеш.}} \cdot S$. S – площадь поршня,

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

$$A = P_{\text{внеш.}} \cdot S \cdot dX$$

Произведение $S \cdot dX$ дает dV (изменение объема газа). Из этого следует, что работа, выполненная системой над окружающей средой равна:

$$dA = P_{\text{внеш.}} \cdot dV$$

А работа, произведенная окружающей средой над системой равна этой же величине, но с противоположным знаком

$$dA' = -P_{\text{внеш.}} \cdot dV$$

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

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

Нулевой закон термодинамики

Если два тела, сильно отличающийся по температуре, соприкасаются друг другом, то одно из них будет нагреваться, а другое – охлаждаться. Это продолжается до тех пор, в системе прекращаются некоторые изменения (раскаленный металл и холодная вода). Такие тела будут в термодинамическом равновесии и имеют одинаковую температуру. Термодинамическое равновесие наступает и в случае соприкосновения нескольких тел. Р. Фаулер (1931 г.) ввел в науку нулевой закон термодинамики: Если то можно сказать, что системы А и В системы с системой D будут в тепловом равновесии, тогда эти системы А и В находятся в тепловом равновесии между собой. Это можно выразить $f_A(P_A V_A) = f_B(P_B V_B) = f_D(P_D V_D) = t$ - это функция называется эмпирической температурой.

Первый закон термодинамики

Существуют несколько формулировок первого закона термодинамики. Он является следствием закона сохранения масс, сформулированным М.В. Ломоносовым в 1748 году. Гельмгольц в 1847 году дал формулировку: “Энергия изолированной системы постоянно”. Вторая выражения этого закона: “Изобретение вечного двигателя первого рода невозможен”. Третье выражение: «Не исчезается энергия бесследно и она не создается из ничего, но ее переход из одной в другую форму протекает в равных количествах». Из этого можно написать:

$$Q = \Delta U + A$$

Q – количество теплоты, отданная системе;

ΔU – изменение внутренней энергии;

A – совершаемая системой работа.

Применяем I закон термодинамики термодинамическим процессам

1. Изотермический процесс $T=\text{const}$. При этом $\Delta U=0$ и $Q_T=A$
Значит, система воспроизводит работу за счет теплоты сообщенной системе.

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

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

Уравнение I закона преобразуется:

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

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

Количество теплоты изобарного процесса является мерой изменения энтальпии.

4. Адиабатический процесс $Q=\text{const}$ — $\Delta U=A$

в этом процессе система воспроизводит работу за счет уменьшения внутренней энергии.

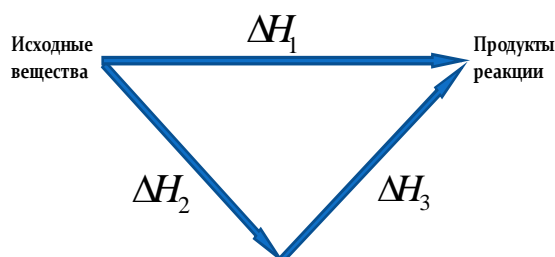
Тепловые эффекты. Закон Гесса

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

Количество тепла, поглощаемое или выделяемое в процессе химических превращений называется тепловым эффектом реакции.

Тепловые эффекты определяют экспериментально или вычислением по закону Гесса.

Русский ученый Г.И. Гесс ввел в науку основного закона термодинамики. «Тепловой эффект химической реакции зависит от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути перехода».



При стандартных условиях можно вычислить тепловые эффекты химических реакций по закону Гесса.

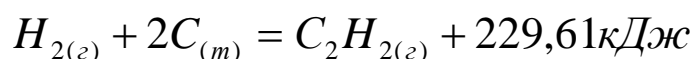
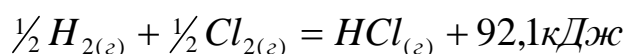
$$\Delta H^0_{p-я} = \sum \Delta H^0_{обр-прод} - \sum \Delta H^0_{обр-исх}$$

$$\Delta H^0_{p-я} = \sum \Delta H^0_{сж-исх} - \sum \Delta H^0_{сж-прод}$$

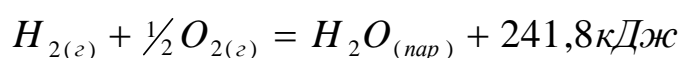
Значения стандартных тепловых эффектов образования $\Delta H^0_{обр}$ и сгорания веществ $\Delta H^0_{сж}$, приводятся в таблицах.

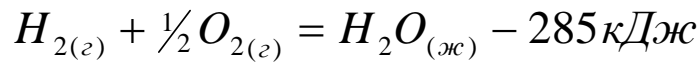
Значение тепловых эффектов зависит:

1. от природы веществ:



2. от агрегатного состояния





3. от условия реакции

при $V = \text{const}$ $Q_V = \Delta U$

при $P = \text{const}$ $Q_P = \Delta H$

4. от температуры

Зависимость теплового эффекта процесса от температуры объясняет закон

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

Q_1 – тепловой эффект при T_1 температуре.

Q_2 – тепловой эффект при T_2 температуре.

$\sum C_1$ – сумма теплоёмкостей исходных веществ.

$\sum C_2$ – сумма теплоёмкостей продуктов.

Из формулы видно, что при увеличении температуры на 1 градус изменение теплового эффекта будет равно разнице сумм теплоёмкостей исходных веществ и продуктов реакции. Если $\sum C_1 = \sum C_2$, тепловой эффект не зависит от температуры.

Контрольные вопросы и задания

1. Какова сущность изолированных, закрытых и открытых систем?
2. Что называется состояниями системы и функциями состояний?
3. Что называется изобарическими, изохорными, адиабатическими и изотермическими процессами?
3. Какова сущность I закона термодинамики и энтальпии?
4. Расскажите сущность термохимии и теплового эффекта.
5. Сформулируйте закона Гесса.

Тестовые задания:

1. Тепловые эффекты реакции зависят от начальных и окончательных состояний веществ, они перешли от исходного состояния до конечного.

Какой это закон?

- А) закон Гесса Б) закон Вант – Гоффа
В) закон Гей – Люссака Г) закон действующих масс

2. Какие системы являются термодинамическими системами?

- А) Однородные, гетерогенные системы и изолированные системы
Б) Изохорический В) Изобарический Г) Изотермический

3. Найдите конкретное определение степени свободы

- А) Количество независимых переменных для полного контроля термодинамического состояния конкретной системы изменить число
Б) фаза, которая представляет химический состав системы, необходимый для переноса небольшого количества ксилларина.
В) если между компонентами в состоянии равновесия происходят химические реакции, это называется величиной, полученной вычитанием количества химических реакций из количества компонентов.
Г) Все компоненты

4. Определите первого закона термодинамики для изменения состояния системы:

- А) $Q = \Delta U + A$ Б) $\Delta U = Q + A$ В) $Q = \Delta U + \square A$ Г) $Q = \Delta U - A$

5. Живой организм - это открытая система. Она...

- А) Материя и энергия обмениваются Б) Материя и энергия не обмениваются с внешней средой
В) Тепло обменивается, а материя – нет Г) Тело - замкнутая система

6. При самопроизвольных процессах имеют отрицательное значение:

- А. Энтальпия и свободная энергия
Б. Энтропия и связанная энергия
В. Давление и объём

Г. Внутренняя энергия

7. Реакция является экзотермической, если:

А. Q имеет положительное, а ΔH имеет отрицательное значение

Б. Q и ΔH имеют отрицательное значение

В. Q и ΔH имеют положительное значение

Г. Q имеет отрицательное, а ΔH имеет положительное значение

8. Реакция - является эндотермической, если:

А. Q имеет отрицательное, а ΔH имеет значение положительное

Б. Q и ΔH имеет положительное значение

В. Q имеет положительное, а ΔH имеет отрицательное значение

Г. Q и ΔH имеет отрицательное значение

9. Самопроизвольное протекание реакции возможно при значении энергии

Гиббса:

А. $\Delta G < 0$

Б. $\Delta G > 0$

В. $\Delta G = 0$

Г. $\Delta S < 0$

10. Самопроизвольное протекание реакции невозможно при значении

энергии Гиббса:

А. $\Delta G > 0$

Б. $\Delta G < 0$

В. $\Delta G = 0$

Г. $\Delta S < 0$

11. Абсолютное значение теплового эффекта реакций $N_2 + O_2 = 2NO$ и $1/2$

$N_2 + 1/2 O_2 = NO$ больше:

А. В первом случае

Б. Во втором случае

В. Тепловые эффекты равны

Г. В обоих случаях

12. Если внутренняя энергия исходных веществ > внутренней энергии продуктов, реакция:
- А. Экзотермическая
 - В. Эндотермическая
 - С. Изотермическая
 - Д. Необратимая
13. Закон Гесса применим к процессам:
- А. Изобарно-изотермическим
 - Б. Изохорическим
 - В. Изобарическим
 - Г. Изотермическим
14. Абсолютное значение теплового эффекта реакций $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ и $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{HCl}$ больше:
- А. В первом случае
 - Б. Во втором случае
 - В. Тепловые эффекты равны
 - Г. В обоих случаях
15. При известных $Q_{\text{обр.}}(\text{CaCO}_3) = 1187,9$ кДж/моль; $Q_{\text{обр.}}(\text{CaO}) = 635,6$ кДж/моль; $Q_{\text{обр.}}(\text{CO}_2) = 394$ кДж/моль, тепловой эффект реакции $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 + Q$ равен:
- А. -158,3 кДж
 - Б. -1029,5 кДж
 - В. -552,2 кДж
 - Г. +158,3 кДж
16. Абсолютное значение теплового эффекта реакций $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ больше:
- А. В первом случае
 - Б. Во втором случае
 - В. Тепловые эффекты равны

Г. В обоих случаях

17. Тепловой эффект реакции (по закону Гесса):

А. Зависит только от начальных и конечных значений веществ

Б. От промежуточных стадий процессов

В. От теплоты образования веществ

Г. От количества стадий процесса

18. Термодинамика - это наука о законах:

А. Превращения энергии из одного вида в другой

В. Скорости химических реакций

С. Движения материи

Д. Осмоса и осмотического давления

Е. Химического равновесия

19. Изоляционная система:

А. Необменивается ни веществом, ни энергией с окружающей средой

Б. Возможен и материальный и энергетический обмен с другими системами

В. Возможно обращение одного вещества в другое

Г. Невозможно обращение одного вещества в другое

20. Живые организмы в целом являются открытыми системами, для которых:

А. Возможен и материальный и энергетический обмен с другими системами

Б. Необменивается ни веществом, ни энергией с окружающей средой

В. Возможен обмен тепловой энергией и невозможен материальный обмен

Г. Возможно обращение одного вещества в другое

Глава II. II закон термодинамики. Энтропия. Термодинамические потенциалы. Второй закон термодинамики

II закон термодинамики указывает направление самопроизвольных процессов (смешение газов, переход теплоты от более горячего тела к более

холодному).

В 1924 году С. Карно исследуя, условия превращения теплоты в работу установил и дал формулировку II закона термодинамики: “В тепловых машинах количество теплоты, полученное от источника теплоты, не может полностью переходить в работу, часть её передается холодильнику”.

В 1924 году Ш. Карно изучая условия преобразования тепловой энергии в работу установил и дал определения второго закона термодинамики: "Количество теплоты в теплотадающих машинах нельзя превращаться в работу полное, несколько частей передается в холодильник”.



Коэффициент полезного действия тепловой машины выражается:

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

Q_1 – теплота полученная от источника теплоты;

Q_2 – теплота переданная холодильнику;

T_1 – температура источника теплоты;

T_2 – температура холодильника

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

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

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

В связи с этим Клаузиус предложил вторую формулировку II закона “Теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более горячему”.

В.Оствальд дал свою формулировку:

“Вечный двигатель второго рода осуществляет невозможно”, то есть невозможно создать машину, превращающую всю теплоту в работу, не отдавая холодильнику.



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

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

η всегда меньше единицы $\eta < 1$

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

Чем меньше разница температур, тем меньше количество теплоты

превращается в работу и увеличивается количество теплоты, которая не превращается в работу.

Количество теплоты превращающую в работу - Гельмгольц назвал свободной энергией, а вторую энергию – связанной энергией. Связанная энергия – представляет долю теплоты, которая неспособна в данных условиях превращается в других формы энергии.

Чтобы характеризовать, количественно теплоту, не превращающуюся в работу, в 1865 году Р. Клаузиус ввел понятие “энтропия” и обозначил буквой – S . Энтропия– из греческого слова обозначает «изменение». Энтропия является функцией состояния и зависит от состояния системы.

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

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

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

И для всех процессов: $\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T}$

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

В самопроизвольных процессах должно $\Delta S > 0$

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

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

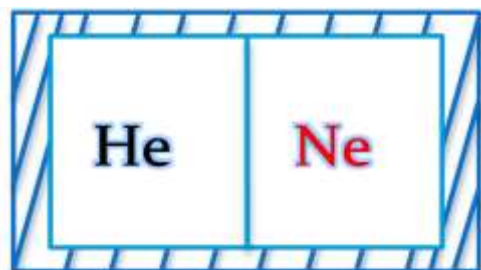
Если это подставить в формулу I закона $Q = \Delta U + P\Delta V$, то получим:

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

объединенное уравнение I и II законов термодинамики.

Энтропия и вероятность (формула Больцмана). Система всегда из вероятного состояния малого переходит в более вероятное состояние. Очень большая вероятность, что печка охлаждается, газ расширяется. Энтропия связана с вероятностью нахождения системы и это выражается уравнением Больцмана: $S = k \cdot \ln W$

W – вероятность нахождения системы; k – постоянная Больцмана.



Оба газа находятся в одинаковых условиях (P, T). Они отделены перегородкой.

Это первое состояние системы и вероятность нахождения W_1 .

Для этого состояния: $S_1 = k_1 \cdot \ln W_1$

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

Изменение энтропии в системе при переходе от 1-состояние по 2-состояния:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \cdot \ln W_2 - k \cdot \ln W_1 = k \ln(W_2 - W_1)$$

2-состояние, то есть смещение газов происходит самопроизвольно, а их разделение без затраты энергии не происходит. Значит

$$W_2 > W_1 \text{ и } S_2 - S_1 > 0$$

При самопроизвольных процессах увеличивается система энтропии.

Конечно, с неупорядоченностями системы связана энтропия и поэтому мерой считается её. Чем система неупорядочена, тем больше ее энтропия. При испарении, при растворении твёрдых веществ энтропия увеличивается $\Delta S > 0$.

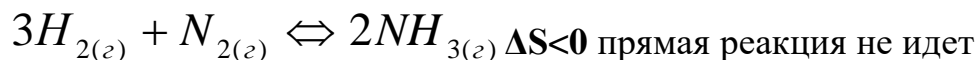
При кристаллизации, конденсации энтропия уменьшается $\Delta S < 0$.

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

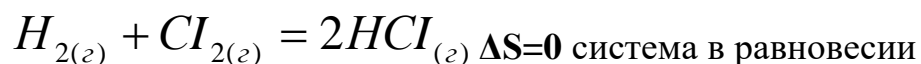
В химических реакциях, чтобы реакция шла самопроизвольно, энтропия должна увеличиваться $\Delta S > 0$.



1V2V



$\underbrace{3V1V2V}_{4V}$



$\underbrace{1V1V2V}_{2V}$

При химической реакции изменение энтропии рассчитывается с использованием стандартной энтропии ее участников (из таблицы).

$$\Delta S_{p-ции}^o = \sum S_{прод.}^o - \sum S_{исх.}^o$$

Если мерой самопроизвольности в изолированных системах является энтропия, то в закрытых системах считается термодинамические потенциалы мерой самопроизвольности. Это:

энергия Гиббса: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ -изобарно-изотермический потенциал, а

энергия Гельмгольца: $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ -изохорно-изотермический потенциал.

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

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

Контрольные вопросы и задания

1. Какова сущность II закона термодинамики и энтропии?
2. Объясните сущность формулы Больцмана.

3. Как связана энтропия с неупорядоченностями системы?
4. Расскажите сущность условия превращения теплоты в работу, который определил в 1924 году С. Карно.
5. Какие процессы считаются самопроизвольными?

Тестовые задания:

1. Что такое энтропия?
 - А) Это называется степенью упорядоченности системы
 - Б) Говорят, что это уровень заказа системы.
 - В) Это зависит от начального состояния системы
 - Г) Это не зависит от конечного состояния системы
2. Изменение энтропии: А) ΔS Б) ΔF В) ΔQ_v Г) ΔQ_p
3. Изменение энтальпии: А) ΔH Б) ΔF В) ΔS Г) ΔN
4. Независимо регулируемые термодинамические параметры:
 - А) C, P, T Б) C_v, A, Q В) Q, P, V Г) U, F, P
5. Какова теплота образования простых веществ?
 - А) 0 Б) 1000 В) 10 Г) 100
6. Замкнутая (закрытая) система - это система, для которой:
 - А. Возможен обмен тепловой энергией и невозможен материальный обмен
 - Б. Обмен с окружающей средой невозможен и веществом, и энергией
 - В. Возможно обращение одного вещества в другое
 - Г. Невозможно обращение одного вещества в другое
7. Химические изменения, протекающие при изобарными состояниями называются:
 - А. $P = \text{const}$
 - Б. $T = \text{const}$
 - В. $V = \text{const}$
 - Г. $C = \text{const}$
8. Химические изменения, протекающие при изохорными состояниями называются:

А. $V = \text{const}$

Б. $T = \text{const}$

С. $P = \text{const}$

Г. $C = \text{const}$

9. Первый закон термодинамики в применении к живым организмам формулируется следующим образом: «Энергии выделяющейся при всех видах работ в организме совершаются за счет эквивалентного количества:

А. Окислением питательных веществ в составе пищи

Б. Реакции нейтрализации

В. Реакции сгорания вещества

Г. Реакции образования вещества

10. Термодинамический процесс считается обратимым, если переход системы в первоначальное состояние:

А. Не требует дополнительной затраты энергии извне

Б. Требуется дополнительной затраты энергии извне

В. Не зависит от затрат энергии

Г. Требуется расширения объёма системы

11. Термодинамический процесс считается необратимым, если переход системы в первоначальное состояние:

А. Требуется дополнительной затраты энергии извне

Б. Не требует дополнительной затраты энергии извне

В. Не зависит от затрат энергии

Г. Требуется расширения объёма системы

12. В живом организме, где протекают необратимые процессы, их КПД:

А. Меньше 1

Б. Больше 1

В. Равен 1

Г. Равен 0

13. Система, которая обменивается с внешней средой только энергией можно назвать системой:

- А. Закрытой
- Б. Открытой
- В. Изолиров
- Г. Гомогенной

14. Обмен с окружающей средой невозможен и массой, и энергией, такая система называется:

- А. Изолированная система
- Б. Гомогенная система
- В. Гетерогенная система
- Г. Открытая система

15. Система, которая обменивается с внешней средой и массой, и энергией называется:

- А. Открытая система
- Б. Изолированная система
- В. Закрытая система
- Г. Гетерогенная система

16. Состояние термодинамической системы в термодинамике описывается с помощью:

- А. Термодинамических параметров
- Б. Внутренней энергии
- В. Энтальпии
- Г. Количества выполняемой работы

17. Основными термодинамическими параметрами являются:

- А. T, V, P, S
- Б. U, T, V, P
- В. H, U, P, S
- Г. U, H, S, U

18. К общим термодинамическим параметрам относятся:

А. U, H, S

Б. P, U, H

В. V, P, C

Г. C, P, T

19. Свободная энергия это часть внутренней энергии и она расходуется:

А. Для выполнения полезной работы

Б. Рассеивается в виде тепла без выполнения полезной работы

В. Не связана с выполнением полезной работы

Г. На увеличение энтальпии

20. Самопроизвольный процесс идет:

А. С увеличением энтропии и с уменьшением энтальпии

Б. С уменьшением энтропии и с увеличением энергии

В. При постоянных значениях энтропии и энтальпии

Г. С увеличением энтальпии и с увеличением энтропии

Глава III. Т е р м о д и н а м и к а химического равновесия. Закон действующих масс. Константа равновесия. Уравнения изотермы химической реакции

Химическое равновесие

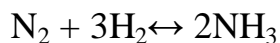
Многочисленные химические превращения происходит таким образом, что исходные вещества полностью превращаются в продукты реакции при определенных условиях, т.е. процесс подходит к концу. Эти реакции называются необратимыми.



Однако в закрытом сосуде под давлением они тоже являются обратимыми.

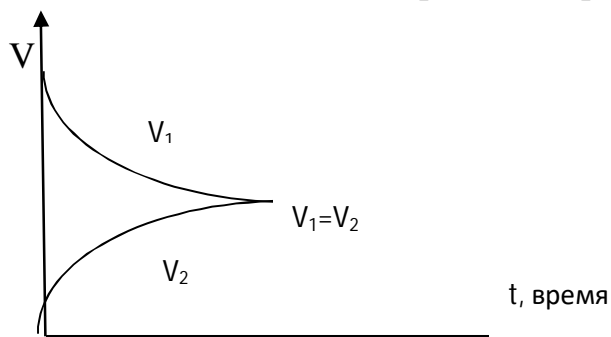
Противоположную сторону протекающие реакции называются обратимыми реакциями.

Например: Когда азот и водород одинаковыми количествами при 500° С и давлении 30000 КПа реагирует, тогда протекает эта обратимая реакция:



Реакция слева направо называется прямой: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ аммиак разлагается по мере накопления.

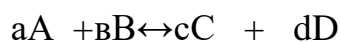
Реакция протекает обратно, называется не прямой: $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ из-за обратимости реакции не идут до конца. Во-первых, скорость прямой реакции - V_1 больше, чем скоростью обратной реакции - V_2 .



Постепенно скорость прямой реакции уменьшается, чем скоростью обратную реакции. Через некоторое время обе скорости проравняются. Тогда в реакторе находятся в определенных соотношениях все три компонента системы - NH_3 , H_2 и N_2 . Даже не удерживали в определенных условиях эту систему, концентрации три компонента остаются неизменными (NH_3 - 26,4%, H_2 и N_2 - 73,6%). Такая система находится в состоянии равновесия.

Химическое равновесие — это не состояние покоя, а процесс, который происходит непрерывно в обоих направлениях с равной скоростью. Обратимые реакции изучал русский ученый Н. Бекетов (1865 г.). Он определил влияние концентрации реагирующих веществ на направление и скорость химического процесса. Бекетов тщательно формулировал закона действующих масс. Но позже такая формулировка была представлена в общей форме утверждением Гульдберга и Ваага (1867 г.). Согласно этому

закону: скорость химической реакции - V будет прямо пропорциональным на произведению концентраций этих реагирующих веществ. Для общей обратимой реакции:



$$V_1 = k_1[A]^a [B]^b V_2 = k_2[C]^c [D]^d$$

При равновесном состоянии $V_1 = V_2$. Из этого $k_1[A]^a [B]^b = k_2[C]^c [D]^d$

k_1, k_2 - константы скорости прямой и обратной реакций.

$[A], [B], [C], [D]$ - равновесные концентрации

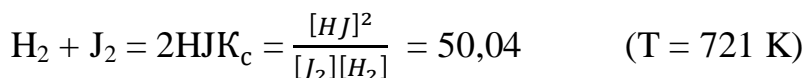
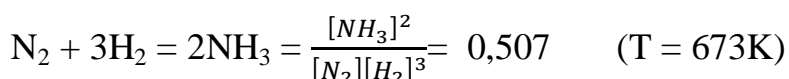
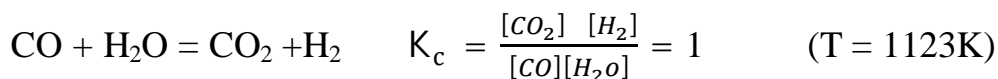
Константы скорости показывают скорость реакции, когда концентрация реагентов равна единице. Они не зависят от концентрации и при постоянной температуре являются постоянными. Поэтому их отношение есть величина постоянная и называется константой химического равновесия:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Поэтому константа химического равновесия K_c - численно равную отношению между произведением концентраций продуктов этой реакции и произведением концентраций предыдущих веществ. Константы равновесия зависят от природы реагентов, температуры, а не концентрации.

Константа химического равновесия равна соотношению констант скоростей прямой k_1 и обратной реакций k_2 - k_1/k_2 , она показывает, во сколько раз прямая реакция быстрее обратной, равной единицам, для данного продукта концентраций реагентов. Если $K > 1$, прямая реакция идет быстрее, а если $K < 1$, обратная реакция идет быстрее. Если $K = 10^7$, то в этих условиях прямая реакция протекает быстрее в миллионы раз, чем обратная. $K = 10^{-5}$, обратная реакция в сто тысяч раз быстрее прямой реакции

Примеры:



Когда участвуют в реакции газообразные вещества, тогда в выражения констант равновесия - K вместо концентраций - C заменяется парциальные давления - P . Например, для гомогенной химической реакции (реагирующие вещества только газообразные):

$$K_p = \frac{P_C P_D}{P_A P_B}$$

P_A, P_B, P_C, P_D - равновесные парциальные давления веществ.

Из $P = CRT$ можно вывести взаимосвязь между K_c и K_p

$$K_p = \frac{C_C^c (RT)^c C_D^d (RT)^d}{C_A^a (RT)^a C_B^b (RT)^b} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} RT^{c(c+d-a-b)} = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Для гетерогенных реакций константа химического равновесия включает парциальные давления (или концентрации) газообразных реагентов. За парциальные давления и концентрации отдельных веществ в твердом и жидком состояниях принимают Единица, так как их химический потенциал постоянен. Например, для реакции: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$
 $K = P_{\text{CO}_2}$

Химическое средство веществ

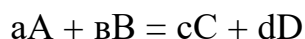
Химическое средство — это способность веществ химически взаимодействовать друг с другом. Химическое средство у различных веществ различно и оно зависит от природы реагирующих, концентрации (или давления), температуры.

Например, 1) фтор легко вступает в реакцию с водородом при низких температурах, даже в темноте. А азот в этих же условиях с водородом не реагирует. Значит, сродство у водорода к фтору и азоту неодинаково. 2) Водород при малых давлениях не вытесняет металлы из растворов солей; но при высоких давлениях вытесняет (работы Н.Н.Бекетова). 3) Газы гремучей смеси (2 объема водорода и один объем кислорода) при комнатной температуре не реагируют друг с другом. Если смесь нагреть до 700 градусов реакция протекает бурно, с взрывом.

Химическое сродство веществ непосредственно измерить невозможно. Сначала в начале XIX века М.Бертло и Ю.Томсон в качестве меры химического сродства предложили считать тепловой эффект реакции. По их мнению, чем больше выделяется теплоты при реакции, тем больше химическое сродство веществ. Но это утверждение было неверно, и оно противоречит факту самопроизвольного протекания многочисленных эндотермических реакций.

Голландский физхимик Вант-Гофф применив второе начало термодинамики к химическим процессам пришел к выводу, что реакции идут самопроизвольно не в сторону выделения теплоты, а в направлении уменьшения свободной энергии системы. Таким образом, химическое сродство веществ могут характеризовать изменение величин термодинамических потенциалов ΔF ΔG системы.

Для обратимой реакции



изменение термодинамических потенциалов и химическое сродство веществ при $T = \text{const}$ вычисляют уравнениями изотермы химической реакции, выведенными Вант-Гоффом.

$$\Delta F_T = RT \left(\ln \frac{[C_c]^c [D_d]^d}{[A_a]^a [B_b]^b} - \ln K_c \right) \quad \Delta G_T = RT \left(\ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} - \ln K_p \right)$$

K_c и K_p – константы равновесия в равновесном состоянии,

C_A, C_B, C_C, C_D - произвольно заданные неравновесные концентрации,

P_A, P_B, P_C, P_D - неравновесные парциальные давления.

Если в момент смещения веществ, вступающих в реакцию, концентрации (или парциальные давления) каждого участника равны единице, то уравнения изотермы Вант-Гоффа превращаются в уравнения для энергий Гиббса и Гельмгольца в стандартных условиях.

$$\Delta F = -RT \ln K_c \quad \Delta G = -RT \ln K_p$$

$$-\Delta F = RT \ln K_c \quad -\Delta G = RT \ln K_p$$

Эти факторы описываются по способности некоторых молекул вступают к химическим реакциям, т.е. химическое сродство, и не зависят от процесса, а определяются исключительно природой веществ. Так как:

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

$$A_p = RT \ln K_p \quad A_v = RT \ln K_c$$

Знак ΔF и ΔG указывает на направление самопроизвольного процесса, чем больше отрицательна величина, тем больше K_c (или K_p), тем глубже идет реакция. При равновесии ΔF и ΔG равны нулю, то есть дальнейшее самопроизвольное изменение в системе исключено.

Используя вышеприведенные уравнения можно определить направление реакции данного состава в данных условиях.

Например: Возьмем реакцию $H_2 + J_2 = 2HJ$ $T = 717K$ $K = 50$

а) $[H_2] = 2$ моль/л $[J_2] = 5$ моль/л $[HJ] = 10$ моль/л

$$A_{\max} = -F = RT \ln K_c - RT \ln \frac{[HJ]^2}{[H_2][J_2]} = 8,31 \cdot 717 \cdot (\ln 50 - \ln 100/2 \cdot 5) =$$

$$= 8,31 \cdot 717 \cdot 2,303 \lg 50/10 = 13721,9 \cdot 0,6990 = 9591,61 \text{ Дж} = 9,59 \text{ кДж}$$

$A_{\max} = 9,59 \text{ кДж} > 0$ реакция идет в прямом направлении

$$\text{б) } [H_2] = 1,5 \text{ моль/л} \quad [J_2] = 0,25 \text{ моль/л} \quad [HJ] = 5 \text{ моль/л}$$

$$A_{\max} = - F = 8,31 \cdot 717 (\ln 50 - \ln 25/1,5 \cdot 0,25) =$$

$$= 8,31 \cdot 717 \cdot 2,303 \lg 0,75 = 13721,9 (-0,1252) = - 1717,38 \text{ Дж} = - 1,72 \text{ кДж}$$

$A_{\max} = - 1,72 \text{ кДж} < 0$ реакция идет в обратном направлении

$$\text{в) } [H_2] = 1 \text{ моль/л} \quad [J_2] = 2 \text{ моль/л} \quad [HJ] = 10 \text{ моль/л}$$

$$A_{\max} = - F = 8,31 \cdot 717 (\ln 50 - \ln 100/2) = 8,31 \cdot 717 \cdot 2,303 \lg 50/50 = 0$$

$A_{\max} = 0$ система находится в равновесии.

Итак, уравнения изотермы химических реакций дают возможность определить условия и соотношение компонентов, чтобы реакция прошла в нужном направлении.

Зависимость константы химического равновесия от температуры

Величина константы равновесия изменяется с изменением температуры, из-за того константы скорости прямой и обратной реакций изменяются неодинаково. Например, для реакции $H_2 + J_2 = 2HJ$ при повышении температуры от 283 до 508К скорость прямой реакции увеличивается на 21000 раз, а скорость обратной реакции на 112000 раз больше.

Уравнение, показывающее зависимость константы равновесия от температуры получаем из уравнений Вант-Гоффа и Гиббса-Гельмгольца.

По II закону термодинамики
$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (1)$$

Переходя к бесконечно малым величинам, можно записать

$$\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T}, \quad \text{откуда } Q = T \frac{dA}{dT} \quad (2)$$

Полученное выражение подставим в уравнение I закона термодинамики

$$Q = \Delta U + A$$

$$\Delta U + A = T \frac{dA}{dT} \quad (3) \quad \text{Уравнение Гиббса-Гельмгольца}$$

Работа самопроизвольно протекающего изохорно-изотермического химического процесса равна $A_v = RT \ln K_c$ (4)

Дифференцируем это уравнение по T

$$\frac{dA_v}{dT} = R \ln K_c + RT \frac{d \ln K_c}{dT} \quad (5)$$

Подставив в уравнение (3) значения A_v (4) и $\frac{dA_v}{dT}$ (5) получим:

$$\Delta U + RT \ln K_c = RT \ln K_c + RT^2 \frac{d \ln K_c}{dT} \text{ или } \Delta U = RT^2 \frac{d \ln K_c}{dT}, \text{ откуда}$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad \text{Из } \Delta U = -Q_v \quad \text{можно написать } \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{-Q_v}{RT^2}$$

Это уравнение было выведено Вант-Гоффом в 1884г и называется уравнением изохоры химической реакции. Оно характеризует явления, протекающие при $V = \text{const}$. Для процессов при постоянном давлении можно аналогично приводит уравнение изобары реакции:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{-Q_p}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} \quad \text{и} \quad \frac{d \ln K_p}{dT} \quad \text{называются температурным коэффициентом}$$

константы равновесия. Они показывают изменения констант равновесия K_c и K_p при повышении температуры на 1 градус.

Из $\Delta U = -Q_v$ $\Delta H = -Q_p$ выше приведенные уравнения пишутся

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Значения и знак ΔU и ΔH определяют зависимость констант равновесия от температуры. Если реакция эндотермическая $\Delta H > 0$ K_p увеличивается с повышением температуры. При экзотермических реакциях $\Delta H < 0$ с увеличением температуры уменьшается константа равновесия при постоянном давлении - K_p .

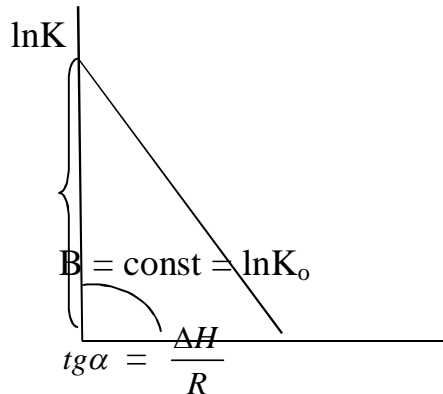
В реакциях, где не наблюдается тепловой эффект, то есть $\Delta H = 0$. Тогда K_p не зависит от температуры.

Используя вышеприведенные уравнения можно определить тепловой эффект реакции. Для этого уравнение напишем в виде:

$$d \ln K_c = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad \text{и интегрируем}$$

$$\int d \ln K = \frac{\Delta H}{R} \int \frac{dT}{T^2} \quad \ln K = \frac{\Delta H}{R} \left(-\frac{1}{T} \right) + Const$$

Графически это будет



$$\Delta H = R \text{tg} \alpha$$

Если константа равновесия K изменяется в температурном пределе от T_1 до T_2 , интегрируя получим

$$\int_{k_1}^{k_2} d \ln K = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{\Delta H}{R} \left[-\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1} \right) \right]$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{отсюда} \quad \Delta H = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}$$

Вопросы и задания

1. Что называется химическим динамическим равновесием?
2. Что называется физическим смыслом константой скорости?
3. Расскажите сущность закона действующих масс.
4. Что называется константой равновесия?
5. Какова сущность принципа Ле Шателье?
6. Кто создал закона действующих масс?
7. Расскажите сущность химическое сродство веёств.

8. Расскажите сущность закона Вант-Гоффа.
9. Какие реакции называются обратимыми и необратимыми?
10. Дайте понятие о константе химической равновесии.

Тестовые задания:

1. Что называется основным законом химической кинетики:
 - А) скорость нескольких стадийных реакций можно измерять со скоростью самой медленно протекающими стадиями;
 - Б) $V = K[A]^a[B]^b$;
 - В) K зависит от количества активных столкновений;
 - Г) При повышении температура до 10^0 С, тогда V увеличивается в 2-4 раза;
2. k не зависит от следующего:
 - А) от концентрации реагентов; Б) количество активных частиц;
 - В) природа реагентов; Г) от температуры
3. Как определяется скорость реакции?
 - А) с разницей в $V_{пр.}$ и $V_{обр.}$;
 - Б) время реакции через скорость реакции $-V$;
 - В) когда правильную скорость реакции $V_{пр.}$;
 - Г) когда с суммой $V_{пр.}$ и $V_{обр.}$;
4. Реакции, скорость которых не зависит от концентрации:
 - А) фотохимические реакции; Б) реакции этерификации;
 - В) сложные реакции; Г) реакции гидролиза;
5. Как влияет катализатор на V - скорость реакции?
 - А) вступает в реакцию с веществами, участвующими в реакции, и возвращается химически без изменений;
 - Б) взаимодействует с веществом, участвующим в реакции, и возвращается физически в неизменном виде;
 - В) взаимодействует с реагентами ;
 - Г) реагировать с продуктами реакции.

6. Катализатор, который разлагает в организме пероксид водорода и делает его безвредным, называется:

- А. Каталаза
- Б. Никель
- В. Гидролаза
- Г. Платина

7. Укажите раздел химии изучающий скорость реакции и равновесие:

- А. Химическая кинетика
- Б. Химическая термодинамика
- В. Органическая химия
- Г. Неорганическая химия

8. Выберите химическую реакцию, протекающую с наибольшей скоростью:

- А. $\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$
- Б. $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$
- В. $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$
- Г. $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$

9. Укажите название веществ, понижающих скорость реакции:

- А. Ингибитор
- Б. Инициатор
- С. Стабилизатор
- Д. Промотор

10. Укажите название вещества увеличивающего V:

- А. параметр -промотор
- Б. параметр -стабилизатор
- В. параметр -инициатор
- Г. параметр -коагулятор

11. Как влияет температура T на скорость реакции-V:

- А. Усиливает

Б. Уменьшает

В. Не влияет

Г. Замедляет

12. Укажите влияние концентрации вещества на скорость реакции:

А. Усиливает

Б. Уменьшает

В. Не влияет

Г. Замедляет

13. Укажите единицу измерения скорости химической реакции:

А. Моль/л· в секунду

Б. Метр/секунду

В. Км /час

Г. Джоуль/моль

14. Как увеличивается V по реакции $2A_{(г)} + B_{(г)} = A_2B$ при увеличении C_A в 2 раза:

А. 4

Б. $V=0$

В. 8

Г. 2

15. Изменение V в элементарном акте: $2A + B = A_2B$ если увеличить концентрацию вещества A в 3 раза:

А. Возрастет в 9 раз

Б. Возрастет в 3 раза

В. Уменьшится в 3 раза

Г. Уменьшится в 9 раз

16. Как нужно изменить давление в системе, чтобы увеличить скорость реакции

$A_{(тв)} + 2B_{(г)} = AB_{2(г)}$ в 9 раз:

А. 3

Б. 9

В. 5

Г. 2

17. Какая правильная зависимость V от T для этого процесса: $2A_{(г)} + B_{(г)} = A_2B_{(г)}$:

А. $K \cdot [A]^2 \cdot [B]$

Б. $K \cdot [A] \cdot [B]$

В. $K \cdot [A]$

Г. $K \cdot [A]^2$

18. Элементарная реакция $A_{(гв)} + 2B_{(г)} = AB_{2(г)}$ протекает в газовой фазе, укажите правильное кинетическое уравнение этой реакции:

А. $K \cdot [A] \cdot [B]^2$

Б. $2K \cdot [A] \cdot [B]$

В. $K \cdot [A]$

Г. $K \cdot [A]^2$

19. При повышении T быстро возрастает V :

А. За счет увеличения доли эффективных соударений *

Б. За счет уменьшения доли эффективных соударений

В. За счет отсутствия доли эффективных соударений

Г. За счёт пассивных молекул

20. Зависимость скорости гомогенной реакции от температуры выражается правилом:

А. Вант-Гоффа

Б. Рауля

В. Ле-Шателье

Г. Гульдберга и Вааге

Глава IV. Фазовые равновесия. Однокомпонентные системы. Равновесие в двухфазовых системах. Правило фаз Гиббса. Термический анализ. Термодинамика фазовых равновесий

Если система состоит из нескольких фаз, называется гетерогенной и равновесие, тогда устанавливается равновесие в таких системах, называется гетерогенным или фазовым.

В гетерогенной системе устанавливается одинаковая температура, давление и химические потенциалы всех компонентов при фазовом равновесии во всех фазах.

Основные понятия гетерогенных систем – фаза, компонент, число компонентов и число степени свободы.

Фаза-ограниченная с поверхностью раздела от других частей и характеризующаяся одинаковыми, химическими и термодинамическими свойствами во всех своих точках.

По количеству фаз системы бывают: одно-, двух-, трех- и многофазные.

Все системы могут состоять из одного более веществ, и эти вещества называются составными частями. Составная часть системы, которая может существовать самостоятельно вне системы долгое время (индивидуальное вещество) называется компонентом (**К**). Компоненты могут быть

простым – O_2, H_2, C

сложным - $CO_2, H_2O, CaO, CaCl_2$

Системы могут быть однокомпонентные и многокомпонентные. Вода – однокомпонентная, раствор солей – многокомпонентная.

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

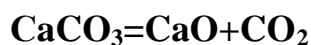
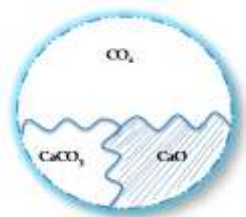
Каждый компонент может существовать и изменяться независимо от других компонентов. При определении числа компонентов учитываются не все составные части.

Например: в растворе хлористого натрия имеются частицы H_2O , H^+ , OH^- , Na^+ , Cl^- . Но число компонентов в этой системе равно двум - сложным веществам.

Вещества системы не столкнутся друг с другими, число компонентов будет равно числу составных частей.

В системах, где вещества (составные части) химически реагируют друг с другом число компонентов **K** меньше на число химических реакций.

Например, в системе



идёт одна реакция и **K = 3 - 1 = 2**

Термодинамическое состояние системы можно определять с числом степеней свободы.

F- это число степеней свободы термодинамических параметров, которое можно определять и независимо изменять состояние системы. Такие параметры трое - **T, P и C**.

В зависимости от количества степеней свободы системы могут быть инвариантными, одномерными, двумерными и т. д.

При **P-const** насыщенный раствор соли моновариантен (**F=1**), потому что каждому значению температуры соответствует определенная концентрация. Ненасыщенный раствор бивариантен (**T, C**).

Смесь газов бивариантна. У смеси три термодинамических параметра **T, P, V**. Но они связаны между собой по уравнению **PV=nRT** и здесь

независимых параметров два. Третий параметр изменяется зависимо от них.
Поэтому $F=2$.

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

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

2 это внешние параметры (давление и температура).

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

$$F=K-\phi+1 \text{ цифра 1 означает температуру.}$$

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

Для однокомпонентных систем правило фаз Гиббса

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

Из формулы видно, что когда $F=0$ в системе могут существовать максимально три фазы $\phi=3$. При $\phi=1$ (минимально) число степени свободы равно двум

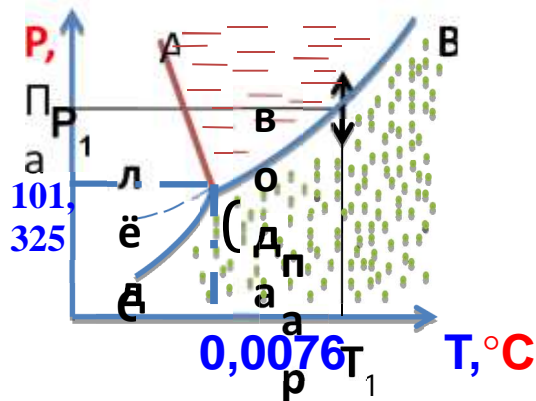
$$F=3-1+2 \text{ цифра 2 это давление и температура.}$$

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

При: $\Phi=3, F=0$

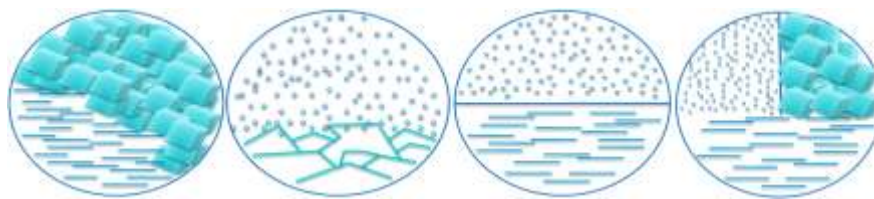
$$\Phi=2, F=1$$

$$\Phi=1, F=2$$



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

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



На кривой АО На кривой ОС На кривой ОВ В точке О

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

Кривые наклоны определяют по математическому выражению Клаузиуса-Клапейрона:

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

а для кривого ОВ $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{нар} - V_{ж.})}$

$$V_n \gg V_{ж}$$

Когда при испарении системы подаётся Q и тогда $\Delta H > 0$, а повышение T приводит к увеличению P и наклоняется кривая в правую сторону.

ОА линия показывает зависимость $T_{\text{зам}}$ воды от $P_{\text{внеш.}}$. Для этого случая уравнение Клаузиуса –Клапейрона

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

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

Поэтому линия **ОА** наклонена влево.

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

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

На всех точках этих кривых система моновариантна $F=1-2+2=1$. Только один параметр, давление или температура, может быть изменен произвольно. Второй параметр меняется в зависимости от первого. Если оба параметра изменить, система становится однофазной.

В точке **О** все три фазы находятся в равновесии. Число степени свободы $F=1-3+2=0$. Система инварианта и может находиться в равновесии только при $0,0076^\circ\text{C}$ и $101,325\text{Па}$ давления. Точку **О** называют тройной точкой воды. Малейшее изменение любого из параметров приведет к потере 1-й или 2-х фаз.

Двухкомпонентные системы

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

При $F=0$ число фаз будет $\Phi=4$. Следовательно, число фаз в двухкомпонентных системах больше нельзя 4-х (ж, п, T_1, T_2).

Максимальное число степени свободы при фазе $\Phi=1$ равно 3 (Т, Р, С) и состояние системы положено нарисовать трёхмерной диаграммой. В общем, состояние 2-хкомпонентных систем можно изучать при постоянном давлении или температуры. Тогда правило фаз приобретает вид

$$F=2-\phi+1=3-\phi$$

а диаграмма температура-состав ($P=\text{const}$) или давление-состав ($T=\text{const}$) будет плоскостной. Диаграммы получают из опытных данных путем термического анализа и называются диаграммами плавления.

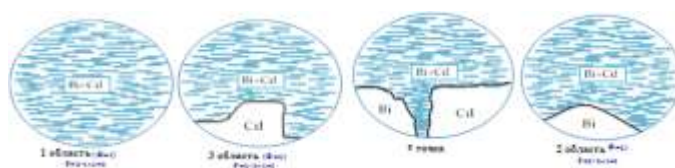
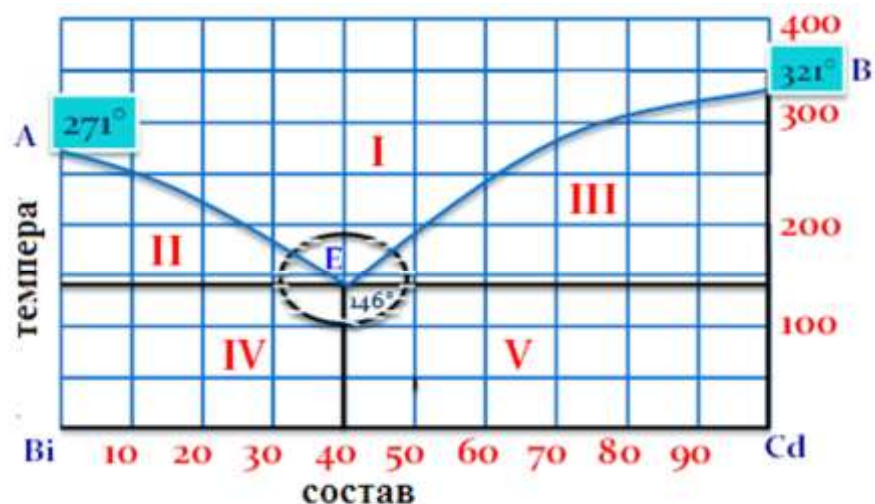
По анализу диаграммы плавления даёт определение количество фаз, их положенные границы и способность столкновения составной части. С помощью этих диаграмм можно анализировать компоненты, не отделяя их из системы. Этот метод является физико-химическим методом анализа многокомпонентных систем разработанный академиком Н. С. Курнаковым.

Измерения физических свойств системы - электропроводность, удельный вес, температура охлаждения, давление насыщенного пара при бесконечном изменении состава. Из полученных данных составляется диаграмма состояние состав - физическое свойство. Рассмотрим некоторые из этих диаграмм. Если взять системы:

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

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

Такие системы рассмотрим на примере системы **Bi - Cd**. Для этого составляется диаграмма **состав–температура**.



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

$$F=2-1+1=2 \text{ и система бивариантна.}$$

Во II области жидкий расплав **A+B** и кристаллы **A**, в III области жидкий расплав **A+B** и кристаллы **B**. Соответственно, в этих областях

$$F=2-2+1=1 \text{ и система моновариантна.}$$

Линия **CED** называется *солидусом*. Ниже этой линии система находится в твёрдом состоянии. В IV области находятся крупные **A** и мелкие кристаллы **A** и **B**.

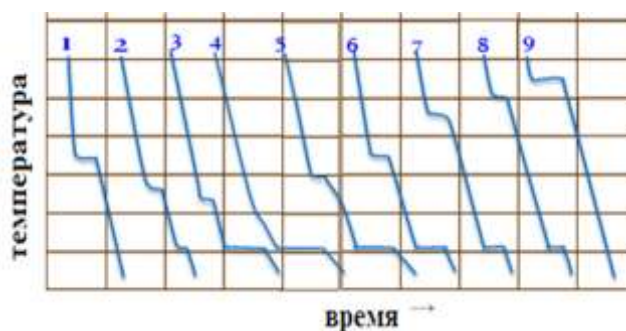
В V области содержится смесь кристаллов В и мелких кристаллов А и В. Если вещества взаимно нерастворимы в твердом состоянии, то концентрация здесь неприменима и степень свободы зависит только от температура.

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

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

Термический анализ

Диаграммы состояние для различных систем строят с помощью термического анализа. Термический анализ, основанный на характере со временем изменением температуры - Т, позволяет сделать выводы о изменении охлаждения в системе. При термическом анализе наблюдают за скоростью охлаждения чистых расплавов и находят их разные составы и формирует кривые для охлаждения в координатах на оси ординаты температура, а оси абциссы - время.

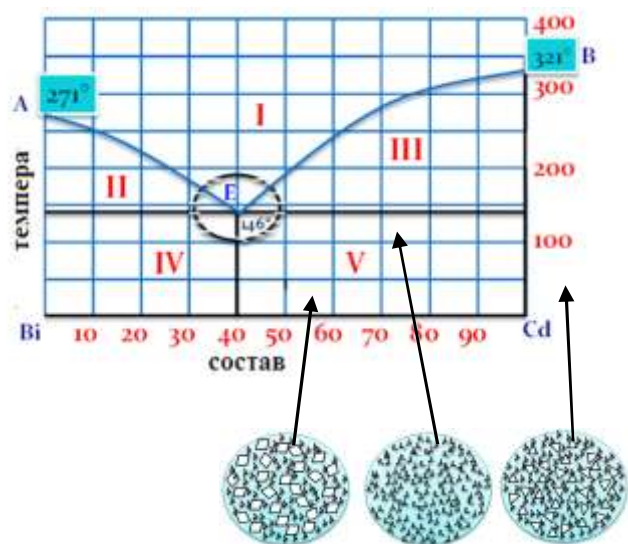


Для построения диаграмму плавкости из чистых веществ готовят **7, 9, 11** смесей разных концентраций. Сначала их нагревают до жидкого состояния на масляных банях. Затем вынимают из бани, измеряют температуру в промежутках времени. **1** и **9** кривые охлаждения соответствуют чистым веществам. Температура сначала снижается равномерно. При температуре кристаллизации, чистое вещество начнет кристаллизоваться. В это время выделяется теплота и температура не изменится до полной кристаллизации. На этой горизонтальной линии $\Phi=2$ и $F=1-2+1=0$

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

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

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



Значение фазовых диаграмм для фармации

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

Пользуясь диаграммами состояния можно предусмотреть и устранить «несовместимость». Несовместимость – это ухудшение первоначальных химических и физических свойств лекарственных препаратов (отсыревание порошков, расслоение эмульсий). Определено, связь физической несовместимости с получением эвтектики. Такие эвтектические смеси образуются, между анестезином и резорцином, антипирином и фенацетином, амидопирином и ацетилсалициловой кислотой. Поскольку температура плавления эвтектической смеси меньше, плавление чистых компонентов наблюдается при согревании.

Кроме того, они позволяют улучшить качество лекарственного средства. Например, в производстве порошков - тимола и ментола - эвтектическая смесь распределяется точно равномерно, чем смесь другим составом тех же веществ.

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

эвтектическая смесь получена с такой высокой дисперсностью, что биологическую активность проявила мочеви́на – инертное вещества.

На основе фазовых диаграмм выбирают основы для приготовления суппозиторий. Жировые основы должны плавиться при температуре 35 – 36⁰С и не должны размягчаться ниже 32⁰С. По диаграммам состояния найдены составы:

- 40% саломаса и 60% метилстеарата;
- 80% парафина и 20% метилстеарата.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие основные понятия входят в гетерогенных систем?
2. Как классифицируется фаз системы?
3. Приведите примеры к однокомпонентным системам.
4. Приведите примеры к многокомпонентным системам.
5. Что позволяют анализировать бинарные лекарственные средств?

Тестовые задания:

1. Фаза:

- А) некоторые части неоднородной системы, отделенные друг от друга граничными поверхностями;
- Б) электрод, на котором происходит процесс окисления;
- В) некоторые части однородной системы, отделенные друг от друга граничными поверхностями;
- Г) определение плотности раствора химическая субстанция;

2. Повышение температуры раствора -

- А) Снижает растворимость газов;
- Б) Снижает растворимость твердых веществ;
- В) Не влияет на растворимость газов;
- Г) Повышает растворимость газов;

3. Вода:

А) однокомпонентная; Б) многокомпонентная; В) двухкомпонентная;

4. При $P = \text{const}$ насыщенный раствор соли:

А) моновариантен Б) бивариантен В) тривариантен Г) поливариантен

5. Кем разработан физико-химический метод анализа многокомпонентных систем? А) Н.С.Курнаков Б) Д.И.Менделеев В) Вант-Гофф Г) Рауль.

6. При понижении температуры системы $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 569 \text{ кДж}$ равновесие сместится:

А. Вправо

Б. Не сместится

В. Влево

Г. Вверх

7. При повышении давления в системе: $2\text{NO} + \text{H}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ равновесие сместится

А. Вправо

Б. Влево

В. Не сместится

Г. Вверх

8. При повышении температуры на 10°C скорость химической реакции:

А. Возрастет в 2-4 раза

Б. Уменьшится в 2-4 раза

В. Возрастет в 4-6 раз

Г. Уменьшится в 4-6 раз

9. При уменьшении концентрации хлора в системе $2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2 - Q \text{ кДж}$ равновесие сместится:

А. Влево

Б. Вправо

В. Не сместится

Г. Вверх

10. При понижении температуры в системе $2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2 - Q$ кДж равновесие сместится:

- А. Влево
- Б. Вправо
- В. Не сместиться
- Г. Вверх

11. При понижении давления в системе $2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ равновесие сместится:

- А. Не сместится
- Б. Влево
- В. Вправо
- Г. Вверх

12. При увеличении давления в системе $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ равновесие сместится:

- А. Вправо
- Б. Влево
- В. Не сместится
- Г. Вверх

13. При увеличении давления в системе $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ равновесие сместится:

- А. Влево
- Б. Вправо
- В. Не сместится
- Г. Вверх

14. При увеличении давления в системе $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{S}_{(\text{тв})} = \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} - 200$ кДж равновесие сместится:

- А. Не сместится
- Б. Влево
- С. Вправо

D. Вверх

15. При уменьшении температуры в системе $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{S}_{(\text{тв})} = \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} - 200 \text{ кДж}$ равновесие сместится:

A. Вправо

Б. Влево

В. Не сместится

Г. Вверх

16. При повышении температуры в системе $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2 - 110 \text{ кДж}$ равновесие сместится:

A. Вправо

В. Влево

С. Не сместится

D. Вверх

Е. Вниз

17. При понижении давления в системе $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2 - 110 \text{ кДж}$ равновесие сместится:

A. Вправо

Б. Влево

В. Не сместится

Г. Вверх

С. Вниз

18. С повышением температуры $-T$ как изменяется скорость химической реакции $-V$?

A. Увеличивается

Б. Уменьшается

В. Не изменяется

Г. Стремится к нулю

19. Если при охлаждении реагирующих веществ на 30° при уменьшении скорости реакции в 8 раз, тогда γ - температурный коэффициент равен:

- А. 2
- Б. 6
- В. 4
- Г. 8

20. При значении температурного коэффициента равном 3 повышение температуры на 20° , скорость химической реакции:

- А. Увеличится в 9 раз
- Б. Увеличится в 3 раза
- В. Увеличится в 6 раз
- Г. Уменьшится в 6 раз

Глава V. Растворы неэлектролитов. Термодинамика процесса растворения. Коллигативные свойства разбавленных растворов. Законы Рауля

Растворы имеют огромное значение в жизни, промышленности, медицине и особенно в фармации. Плазма крови, лимфа, спинно-мозговая жидкость и другие жидкости в организме являются растворами. Основные лекарственные средства влияют в растворенном виде или переходят в растворенном виде в живом организме.

Изучение свойств растворов означает, они подчиняются ряду закономерностям, применяемые в фармацевтической практике. Рассматриваем свойства растворов и законы, которым они подчиняются.

Всасывание лекарств, некоторые химические изменение протекающие в живых организмах бывают растворенном виде. В составе питательных веществ транспортируются такие вещества, например: жиры, белки, углеводы, витамины, вода, кислород, лекарственные вещества к органам и тканям. Они выделяют метаболиты: мочевины, билирубин, углекислый газ и др. Биологические жидкости в составе плазма крови является средой: лимфоцитов, эритроцитов, тромбоцитов.

Ионное содержание биожидкостей, ммоль/л

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

Раствор - гомогенная система, состоящая из растворенного вещества и растворителя. Эти вещества - компонентами раствора.

В растворах электролитов считаются электролиты - растворенными веществами (в воде 96%-ный раствор серной кислоты).

Растворение в воде полярных органических соединений – альдегидов, кетонов, спиртов объясняется образованием водородных связей с функциональными группами.

Классификация растворов

По агрегатному состоянию:

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

Для фармацевтов особенно важны жидкие растворы. Они делятся:

1. Растворы твердых веществ в жидкости (хлорида натрия, нитрата серебра и др.)
2. Растворы жидких веществ в жидкостях (этанол в воде, ацетона в воде и др.)

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

С точки зрения термодинамики:

- идеальные,
- реальные.

С точки зрения электролитической диссоциации:

- растворы электролитов,
- растворы неэлектролитов
- растворы амфолитов.

По молекулярной массе растворенного вещества:

- растворы - низкомолекулярные соединения - НМС,
- растворы - высокомолекулярные соединения - ВМС.

По концентрации:

- разбавленные,
- ненасыщенные,
- насыщенные.

Концентрация растворов и способы её выражения

Важная для раствора является - концентрация. Концентрация – количество вещества в граммах или молях.

1. Растворенного вещества имеет массовую долю (ω) или процентная концентрация ($\omega\%$)

$$\omega = \frac{m_i}{\sum m_i} \qquad \omega\% = \frac{m_i}{\sum m_i} 100\%$$

(масса растворенного вещества в 100 граммах раствора)

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

$$C = \frac{n}{V} \qquad \text{или} \qquad C = \frac{m}{MV}$$

(количество растворенного вещества в молях в 1 литре раствора)

3. Молярная концентрация эквивалента или нормальная концентрация (C_n – моль/л или моль/дм³)

$$C_n = \frac{m}{\Xi V}$$

(количество эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора)

$$4. \text{ Титр (Т или } C_T - \text{ г/мл, г/см}^3) \quad T = \frac{C \cdot M}{1000} \quad T = \frac{C_n \cdot \Xi}{1000}$$

(масса растворенного вещества в 1 миллилитре раствора)

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

$$C_m = \frac{n}{q} \quad C_m = \frac{m1000}{Mm_0}$$

(количество растворенного вещества в 1кг растворителя)

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

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

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

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

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

(соответствующая часть объему один компонент в объеме).

Природа растворов и механизм растворения

Происходят такие процессы в растворах - растворение, диффузия и кристаллизация являются физическими процессами. Гидратация молекул или ионов, гидролиз и нейтрализация химическими процессами.

По ходу развития науки предложены две теории, объясняющие природу растворов - физическая и химическая.

Авторами физической теории являются С.Аррениус, В.Оствальд, Я.Вант-Гофф. По этой теории процесс растворения – равномерное распределение частиц растворяющегося вещества в растворителе. Растворитель является индифферентной средой, между ним и частицами растворяющегося вещества нет никаких взаимодействий.

Русский ученый Д. Менделеев в своей «Теории гидратации» утверждал, играют главную роль химические явления в процессе растворения. Если химическим взаимодействием растворенного вещества -m с растворителем- m_1 , происходит эффекты энергии и изменение цвета раствора растворения.

Растворение KOH + вода = выделение теплоты, NaCl — поглощение теплоты. Растворение CuSO₄ + вода = синяя окраска.

Можно сделать вывод, растворение физико-химический процесс, включающий себя как физические, так и химические взаимодействия.

Термодинамическая свойства вещества при растворении в воде

(T=298K, p=101,3кПа)

Раствори мые вещества	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , кДж/моль.К	ΔG° , кДж/моль
NH ₄ NO ₃	+27,1	+110,2	-6,3
NaCl	+3,77	+43,5	-9,2
KCl	+17,2	+74,9	-5,0
KNO ₃	+34,9	+115,2	+0,5
KOH	-55,6	+31,5	-65,0
CO ₂	-19,4	-98,2	+8,4

Поскольку растворения газов в жидкости энтропия обычно уменьшается, так как газы переходят из более неупорядоченного состояния в менее неупорядоченное состояние. Снижением температуры увеличивается растворение газов.

При растворении газов энтальпия равно нулю $\Delta H=0$. Потому что энергия не расходуется для разрушения кристаллической решетки. Иза-чего растворения газов является экзотермическим.

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

Во время растворения могут изменяться как энтропия, так и энтальпия. Следовательно, самопроизвольное растворение $\Delta G < 0$ и энтальпия уменьшаются $\Delta H > 0$. В случае твердых тел, растворяющихся за счет поглощения тепла (NaCl), энтропия увеличивается, а энтальпия увеличивается. В жидких веществах возможность самопроизвольного растворения $\Delta G < 0$ и снижение энтальпии $\Delta H < 0$.

Молекулярно-кинетическим условием образования растворов является диффузия растворенных частиц в растворе. Диффузия продолжается пока концентрация не станет по всему объему раствора. Растворение одна часть частиц растворяющего вещества переходят в раствор, другая часть обратно возвращается в растворимое вещество. Этот процесс протекает до получения насыщенного раствора. При этом наступит динамическое равновесие и $\Delta G = 0$.

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

Температуры кипения и замерзания разбавленных растворов

Закон Рауля справедлив для любой температуры. В рисунке проводятся кривые взаимосвязь давления $P_{\text{нас}}$ от температуры чистого растворителя и растворов.

Жидкость закипает, когда давление насыщенного пара будет равно внешнему $P_{\text{атм}}$ атмосферному давлению.

$$\Delta T_k = T_{\text{раствор}} - T_{\text{растворитель}}^0$$

$$T_k^{\text{II}} > T_k^{\text{I}} > T_k^0$$

ΔT - повышение температуры кипения раствора.

$$\Delta T_k = E \cdot N_B$$

N_B – количество растворенного вещества в 1000г растворителя.

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

Из этого $\Delta T_k = \frac{E \cdot m \cdot 1000}{m_0 \cdot M}$ и $M = \frac{E \cdot m \cdot 1000}{m_0 \cdot \Delta T_k}$

Если $N_B=1$, $\Delta T_k = E$

Эбулиоскопическая константа показывает повышение температуры кипения 1 моляльного раствора

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

Второй закон Рауля: «Увеличение температуры кипения $T_{кип.}$ и снижение температуры замерзания - $T_{зам.}$ раствора будет прямо пропорциональным моляльную концентрацию».

K криоскопическая константа - понижение температура кипения $T_{кип.}$ 1 моляльного раствора

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

Из этого $\Delta T_z = \frac{K \cdot m \cdot 1000}{m_0 \cdot M}$ и $M = \frac{K \cdot m \cdot 1000}{m_0 \cdot \Delta T_z}$

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

Буферные растворы

Растворы, способные поддерживать постоянство значения рН среды называются буферными растворами. Задача буферных растворов удерживать неизменным рН раствора при добавлении небольших количеств оснований и сильных кислот и это называется буферным действием.

Классификация буферных систем. Буферные системы делятся на два вида:

1. Образованные из смеси: слабой кислоты + соль с сильным основанием.

Например: $CH_3COOH + CH_3COONa$ – ацетатная буферная система

2. Образованные из смеси слабого основания и её соли с сильной кислотой.

Например: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ – аммиачная буферная система

Рассматриваемые буферные системы

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ – ацетатная

$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ – аммиачная

$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ - гидрокарбонатная

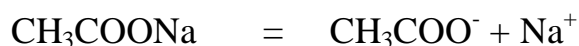
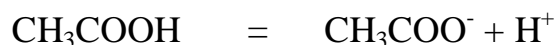
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ – фосфатная

$\text{PtCOOH} + \text{PtCOONa}$ – белковая

$\text{Hb} + \text{KHb}$ – гемоглобиновая

$\text{HbO}_2 + \text{KHbO}_2$ - оксигемоглобиновая

Механизм буферного действия



При добавлении небольшого количества сильной кислоты:



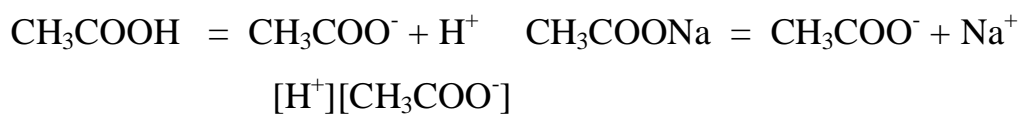
равновесие смещается в сторону образования слабого электролита CH_3COOH .

При добавлении небольшого количества сильного основания:

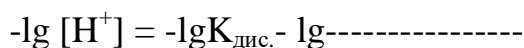
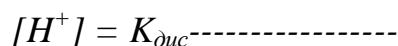


равновесие смещается в сторону образования слабого электролита H_2O .

Уравнение Гендерсона-Гассельбаха для кислотных буферных систем:

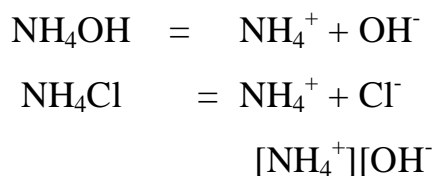


Для кислоты: $K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ или:



$$pH = pK_{к-ты} + \lg \frac{[CH_3COO^-]}{C_{соли}}$$

Уравнение Гендерсона-Гассельбаха для основных буферных систем:



Для основания: $K_{дис.} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$ или:

$$[OH^-] = K_{дис.} \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]}$$

$$-lg [OH^-] = -lg K_{дис.} - \lg \frac{[NH_4^+]}{C_{соли}}$$

$$pOH = pK_{осн.} + \lg \frac{C_{соли}}{C_{осн.}}$$

$$pH = 14 - pK_{осн.} - \lg \frac{C_{соли}}{C_{осн.}}$$

Буферная ёмкость

Вводить в буферную систему кислоты и основания без практического изменения pH возможно до определенного предела, т.е. каждая буферная система обладает своей буферной емкостью - В. Буферная емкость В системы определяется количеством эквивалентов сильной кислоты или

основания, добавлением к одному литру буферного раствора изменить рН на одну единицу.

$$V = \frac{C}{pH_1 - pH_0}$$

pH_0 – начальное значение рН раствора,

pH_1 – конечное значение рН раствора

$$V = \frac{N \cdot V}{pH_1 - pH_0} \text{ ммоль}$$

Здесь:

V – буферная ёмкость в ммольях

N – молярная концентрация эквивалента титрующего раствора; ммоль/л

V – объём титруемого раствора; в литрах

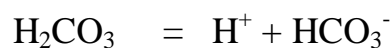
pH_0 – начальное значение рН раствора

pH_1 – конечное значение рН раствора

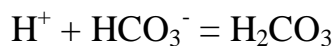
Буферная ёмкость тем больше, чем больше можно ввести в систему кислых или основных эквивалентов, а рН при этом практически остается без изменения. Уравнение Гендерсона-Гассельбаха позволяет сделать вывод, что буферная ёмкость данного буферного раствора - это функция двух переменных: количества эквивалентов соли и кислоты. Если $C_{\text{кисл.}} = C_{\text{соли}}$ и эти концентрации максимальные, то это условие максимальной буферной ёмкости системы и ее $pH = pK$. Если $pH > pK$ буферная ёмкость системы больше по отношению к кислым эквивалентам, если $pH < pK$, буферная ёмкость системы больше по отношению к эквивалентам основания.

Буферные системы организма:

Гидрокарбонатная буферная система –самая мощная буферная система крови:



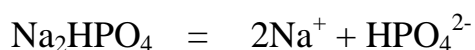
При добавлении небольшого количества сильной кислоты образуется слабый электролит H_2CO_3 :



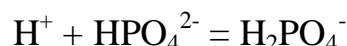
При добавлении небольшого количества сильного основания образуется слабый электролит H_2O :



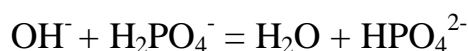
Фосфатная буферная система – главная буферная система внутриклеточных жидкостей:



При добавлении небольшого количества сильной кислоты образуется слабый электролит H_2PO_4^- :



При добавлении небольшого количества сильного основания образуется слабый электролит H_2O и HPO_4^{2-} :



Белковая буферная система – буферная система, встречающаяся во всех тканях организма



При добавлении небольшого количества сильной кислоты образуется слабый электролит PtCOOH :



При добавлении небольшого количества сильного основания образуется слабый электролит H_2O :



Ацидоз и алкалоз

Одним из важнейших буферных растворов является кровь. Человеческая кровь - слабоосновный раствор с рН, равным от 7,39 до 7,45. В крови здорового человека рН никогда не отклоняется от указанного среднего значения больше чем на 0,02. Когда значение рН крови падает ниже 7,4 - это состояние называется **ацидозом**, а когда рН крови становится выше 7,4 - такое состояние называется **алкалозом**.

При рН крови ниже 7,0 или более 7,8, как правило, наступает смерть. Чаще приходится иметь дело с ацидозом, потому что обычно в результате метаболизма образуются различные кислоты. Ацидоз возникает также при недостатке глюкозы в клетках. Такая ситуация может возникнуть, например, при голодании или в результате диабета. При диабете глюкоза не может проникнуть в клетки из-за недостатка инсулина, вещества, ответственного за проникновение глюкозы из крови в клетки. При недостатке глюкозы организм восполняет потерю энергии, расходуя запасенные в нем жиры, что приводит к появлению кислых продуктов метаболизма.

Примеры из практики

1. Буферы играют огромную роль в химических и биологических системах. Например, рН различных жидкостей в организме человека варьирует в довольно широких пределах в зависимости от их местонахождения. Например, рН плазмы крови 7,4, тогда как рН желудочного сока - жидкости секретлируемой слизистой оболочкой, выстилающей желудок, - составляет около 1. Эти значения рН должны поддерживаться буферами, чтобы обеспечить нормальную деятельность ферментов, регуляцию осмотического давления и другие параметры внутренней среды организма.

2. Если к 100 мл раствора HNO_3 с концентрацией 0,01 моль/л прибавить 1 мл HCl с концентрацией 0,1 моль/л, то рН уменьшится от 2,00 до 1,96. Изменением рН на 0,04 можно пренебречь. Если же

1 мл раствора HCl с концентрацией 0,1 моль/л добавить к 100 мл чистой воды, то pH резко уменьшается от 7,00 до 4,00 . Отсюда видно, что чистая вода не действует как буферный раствор.

3. Кровь и другие физиологические жидкости это буферные растворы. Например, pH крови медленно отклоняется от нормального значения при добавлении кислоты или щелочи. Наиболее важными веществами, определяющими буферные свойства крови, являются белки сыворотки, которые имеют основные и кислотные группы, способные соединяться с добавляемой кислотой или основанием.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие типы бывают растворов?
2. Какая биологическая роль имеет растворы?
3. Расскажите о способах выражений концентрации растворов.
4. Расскажите о буферной емкости.
5. Какова сущность уравнения Гендерсона-Гассельбаха?
6. Какие типы знаете вы буферных растворов?
7. Какие виды бывают буферных растворов?
8. Какая биологическая роль имеет pH различных жидкостей в организме?
9. Расскажите сущность ацидоза и алкалоза.
10. Объясните механизм действия буферных растворов.

Тестовые задания:

1. Какое из следующих уравнений объясняет осмотическое давление растворов по Вант-Гоффу?
А) $P = cRT$ Б) $N = N_0 \cdot C^{kC}$ В) $a = k \cdot P$ Г) $P = P_s N_s$
2. Что такое раствор, который бесконечно долго находится в равновесии с нерастворимым веществом?
А) Насыщенный раствор; Б) Разбавленный раствор; В) Ненасыщенный раствор Г) Концентрированный
3. Уравнение $P = CRT$ является математическим выражением какого закона?

А) Закон Вант-Гоффа; Б) Закон Генри; В) Закон Рауля; Г) Закон Менделеева

4. Коллигативные свойства растворов:

А) Повышение осмотического давления и температуры кипения и снижение температуры замерзания.

Б) Природа материи В) Молярная концентрация Г) Константа диссоциации

5. Автор закона, который используется для определения M_r по изменению температуры замерзания:

А) Закон криоскопии Рауля Б) Вант – Гофф В) Сеченов Г) Генри

6. Первый закон Рауля применим:

А. К разбавленным растворам неэлектролитов

Б. К концентрированным растворам электролитов

В. К концентрированным растворам неэлектролитов

Г. К слабым растворам кислот

7. Зависимость повышения температуры кипения раствора от концентрации раствора (второй эбуллиоскопический закон Рауля) выражается следующим образом:

А. Чем ниже C , тем выше его температура кипения

Б. Чем выше C , тем выше его температура кипения*

В. Чем ниже концентрация раствора, тем меньше его зависимость от температуры кипения

Г. Чем выше C , тем ниже его температура кипения

8. Гемолиз происходит при введении в кровь раствора:

А. Гипотонического

Б. Гипертонического

В. Изотонического

Г. Идеального

9. Электролит легче диссоциирует, если:

- А. Когда константа диссоциации имеет высокое значение
 - Б. Когда константа диссоциации имеет низкое значение
 - В. Когда значение константы диссоциации не изменяется
 - Г. Когда значение константы диссоциации изменяется
10. Зависимость понижения температуры кипения раствора от концентрации раствора (второй криоскопический закон Рауля) выражается следующим образом:
- А. Как выше C , так при более низкой температуре он замерзает
 - Б. Как ниже C , так при более низкой температуре он замерзает
 - В. Как выше C , так при более T - замерзает
 - Г. Чем ниже концентрация раствора, тем меньше его зависимость от температуры кипения
11. Осмотическое давление на границе растворов разной концентрации возникает:
- А. При наличии между ними полупроницаемой перегородки *
 - Б. При наличии между ними взаимодействия
 - В. При отсутствии между ними взаимодействия
 - Г. При нагревании растворов
12. Осмос - это явление проникновения через полупроницаемую перегородку:
- А. Растворителя в раствор
 - Б. Раствора в растворитель
 - В. Взаимопроникновение раствора и растворителя
 - Г. Растворенных веществ в растворитель
13. Степень диссоциации электролита - это
- А. общему числу молекул в растворе
 - Б. $\alpha = N/n$
 - В. N - в растворе

- Г. Отношение общего числа молекул в растворе к числу молекул распавшихся в данном растворе на ионы
14. Предельная концентрация кислоты (щёлочи), добавляемого в буфер без значительного изменения рН называется:
- А. Буферная ёмкость
 - Б. Величина рН буфера
 - В. Концентрация буфера
 - Г. Объём кислоты или основания
15. Буферная ёмкость рассчитывается для следующего объёма буфера:
- А. 1 литр
 - Б. 10 литров
 - В. 15 литров
 - Г. 5 литров
16. Буферная ёмкость рассчитывается по формуле:
- А. $V = C / (pH_1 - pH_0)$
 - Б. $pH = - \lg [H^+]$
 - В. $C_m = m / MV$
 - Г. $K_d = [AB] / [A^+]^n [B^-]^m$
17. Основную часть буферной ёмкости крови определяет буферная система:
- А. Гидрокарбонатная
 - Б. Фосфатная
 - В. Аммиачная
 - Г. Ацетатная
18. Укажите химический состав гидрокарбонатной буферной системы
- А. $NaHCO_3 + H_2CO_3$
 - Б. $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$
 - В. $CH_3COONa + CH_3COOH$
 - Г. $PtCOONa + PtCOOH$

19. Механизм буферного действия при добавлении OH^- ионов в гидрокарбонатный буфер отражён в уравнении:



20. Основной внутриклеточной буферной системой является:

А. Фосфатная

Б. Аммиачная

В. Гидрокарбонатная

Г. Ацетатная

Глава VI. Неограниченно растворимые жидкости. Законы Коновалова. Влияние третьего компонента на свойства двух несмешивающихся жидкостей. Закон распределения. Экстракция.

Неограниченно растворимые жидкости. Законы Коновалова

Для образования одну жидкую фазу хорошо растворимые жидкости неограниченно смешиваются по соотношению. Такие растворы делятся на три типа по характеру зависимости $P_{\text{нас.}}$ - давления насыщенных паров при $T = \text{const}$.

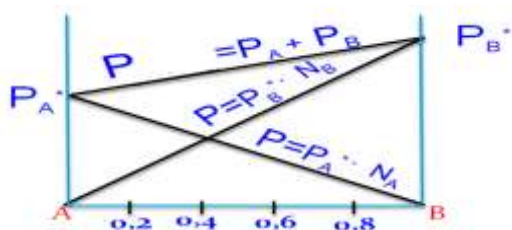
Подчиняющиеся закону Рауля идеальные растворы равны по полярностью, по химическому строению, составу и дипольные моменты (например, $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_7\text{H}_8$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 - \text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$ и др.).

Не подчиняющиеся закону Рауля без максимума и минимума с положительными или отрицательными отклонениями от состава раствора на кривой зависимости давления насыщенного пара ($\text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{CCl}_4$, $\text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{CS}_2$).

1) Идеальные растворы

В идеальных растворах взаимодействие между одноименными молекулами и разноименными молекулами, одинаковы.

Например:



$$F_{A-A} = F_{A-B} = F_{B-B}$$

В идеальных растворах один компонент не мешает испарению другого компонента. Тогда $P_{\text{пар}}$ этих компонентов и $P_{\text{общ}}$ над раствором по правилу Рауля линейно связывается от состава веществ

$$P_{\text{общее}} = P_A + P_B$$

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

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

$P_{\text{общ}}$ равно сумме $P_{\text{пар}}$ обоих компонентов

$$P_{\text{общее}} = P_A + P_B = P_A^* N_A + P_B^* N_B$$

$$\text{при } N_A = 1 \text{ будет } N_B = 0 \text{ и } P = P_A^*$$

$$\text{при } N_A = 0 \text{ } N_B = 1 \text{ и } P = P_B^*$$

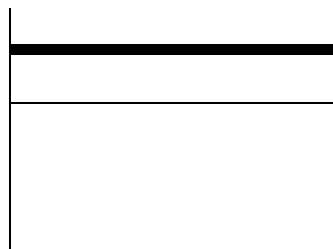
Таким образом, зная мольные доли компонентов жидких растворов, используя вышеприведенные уравнения можно вычислить при постоянной температуре общее давление над раствором или можно найти графически по графику зависимости давление пара - состав.

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

Исследовав М.И. Коновалов в 1881 году сформулировал два закона. 1-й закон определяет изменение $P_{\text{общ}}$ к раствору при добавлении 1-го из компонентов.

1-й закон: «Пар содержит больше чем компонента добавление к исходному раствору снижает его $T_{\text{кип}}$. или повышает $P_{\text{общ}}$ насыщенного пара над раствором».

Пример:



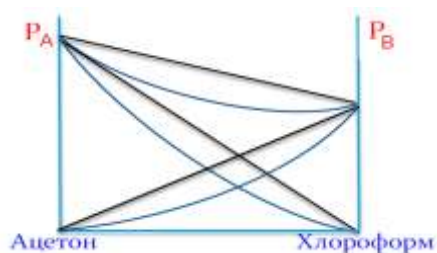
Спирт – эфир 1:8

Спирт - эфир 1:1

Такие растворы разделяются на компоненты путем фракционной перегонки.

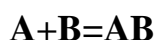
2) Многие растворы не подчиняются закону Рауля, они реальные растворы (спирт-вода; спирт-эфир; ацетон-хлороформ; ацетон-сульфид углерода). Если взаимодействие между молекулами одной жидкости отличаются от взаимодействия между разными молекулами, образование таких растворов столкнется с $+Q$ или $-Q$,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

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



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

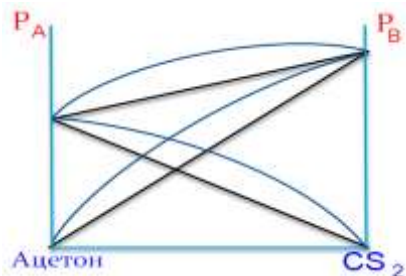
Получение этих растворов происходит с +Q, испарения трудно, и $P_{\text{нас}}$ пара будет меньше по закону Рауля. Это показывает, что при взаимодействии образуются ассоциаты



и переход этих ассоциатов в пар труднее, чем отдельные молекулы.

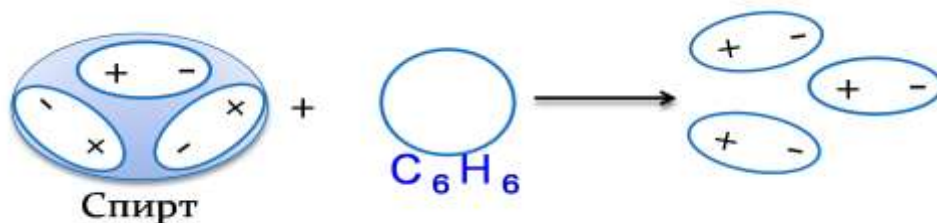
При положительном отклонении кривые давления пара отдельных компонентов и смеси проходят выше, чем у идеальных растворов. Положительное отклонение наблюдается:

взаимодействие между одинаковыми молекулами двух компонентов больше чем взаимодействие между разными молекулами (A - B). Здесь происходит измельчение частиц.



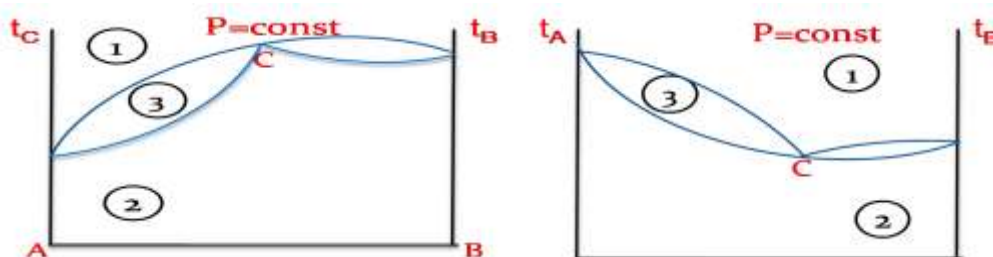
$$F_{A-A} > F_{A-B} < F_{B-B}$$

Например: рассмотрим систему спирт-бензол. В чистом спирте молекулы образуют ассоциаты. При добавлении к нему бензола ассоциаты диссоциируют.



Поэтому давление насыщенного пара увеличится и в диаграмме давление пара – состав образуется выпуклая линия.

3) Вторым законом Коновалова применим к таким системам.



В точке С относится раствор, определяющейся экстремальными точками на диаграммах и такой раствор называется азеотропным или нераздельно кипящим.

2-й закон Коновалова: “Когда максимум на кривой $P_{общ}$ соответствует минимуму на кривой $T_{кип}$ и отвечает равновесию раствора и насыщенного пара, составы обеих фаз одинаковый”.

имеет экстремальную температуру кипения-азеотроп: самая низкая при (+) отклонениях и самая высокая (-) отклонениях от закона Рауля. При постоянном давлении азеотропная смесь кипит при постоянной температуре, не изменяя своего состава. Когда изменения $P_{внеш}$ меняется не только его $T_{кип}$, свидетельствует о том, что азеотроп не является химическим соединением.

Разделение неограниченно растворимых жидкостей методом простой перегонки.

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

Методы перегонки:

- Простая перегонка;

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

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

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

Закон распределения. Экстракция.

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

K – коэффициент распределения.

Соотношение равновесных концентраций между двумя несмешивающимися жидкостями равняется постоянной величиной (закон Нернста). $K = \frac{C_1}{C_2}$

В 1890 г. В.Нернст и Н.А.Шилов определили: коэффициент распределения вычисляют по формуле: $K = \frac{C_1 \cdot (1 - \alpha')}{C_2 \cdot (1 - \alpha'')}$

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

Экстракция

Экстракция - метод разделения в растворе, 1-го из компонентов с помощью растворителя - не смешивающегося с раствором.

Растворитель - экстрагент.

Экстрагент:

- нельзя смешивать с раствором;
- растворенное вещество должно растворяться в нем больше.

Экстракцию можно проводить однократно и многократно (дробная экстракция).

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

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

m_1 – масса вещества оставшейся в растворе после однократной экстракции

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

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

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

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

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

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

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

n – число экстракций.

Из формул видно, что при многократной экстракции извлекается больше вещества. Но при многократной экстракции больше затрагивается энергия и требуется много времени.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие растворы являются идеальными?
2. Какие растворы считаются не подчиняющиеся к закону Рауля?
3. Расскажите сущность первого закона М.И. Коновалова?
4. Расскажите сущность второго закона М.И. Коновалова?
5. Что называется экстракцией?
6. Какие параметры больше затрагивается многократной экстракции?
7. В каких целях применяется экстракция в фармации?
8. Что такое экстрагент?
9. Что такое перегонка?
10. Какие растворы являются реальными?

Тестовые задания:

1. с помощью растворителя 1-го из составная часть в растворе не смешиваются с раствором, этот процесс ...

А) экстракция; Б) экстрагент; В) коллигативный; Г) диссоциация

2. Способ разделения применяется при извлечении из растительного сырья различных физиологически активных веществ. Какое значение определяет эффективность добычи?

А) Коэффициент распределения; Б) Изотонический коэффициент;
В) Коэффициент активности; Г) Коэффициент диффузии;

3. Формула коэффициента распределения:

А) $K = C_1 / C_2$ Б) $K = k_2 / k_1$ В) $K = k_1 / k_2$ Г) $K = C_2 / C_1$

4. Разделение смеси жидкостей на составные части называется:

А) перегонка; Б) распределения; В) ассоциация Г) диссоциация

5. Бесперывная перегонка смеси жидкостей фракциями называется:

А) ректификация; Б) распределения; В) ассоциация; Г) диссоциация.

6. Хроматографией называется физико-химический метод основанный на способности адсорбента:

А. Избирательно поглощать растворенные вещества

Б. Изменять цвет растворяемых веществ

В. Вытеснять поглощенное вещество

Г. Избирательно поглощать молекулы растворителя

7. Распределительная хроматография относится к группе хроматографических методов:

А. По механизму разделения

Б. По методике проведения

В. По агрегатному состоянию системы

Г. По способу передвижения компонентов смеси вдоль неподвижной фазы

8. Осадочная хроматография относится к группе хроматографических методов:

А. По механизму разделения

Б. По методике проведения

В. По агрегатному состоянию системы

Г. По способу передвижения компонентов смеси вдоль неподвижной фазы

9. Колоночная хроматография относится к группе хроматографических методов:

А. По методике проведения

Б. По агрегатному состоянию системы

В. По способу передвижения компонентов смеси вдоль неподвижной фазы

Г. По способу распределения компонентов смеси вдоль подвижной фазы

10. Газовая хроматография относится к группе хроматографических методов:

А. По агрегатному состоянию системы

Б. По механизму разделения

В. По методике проведения

Г. По способу передвижения компонентов смеси вдоль неподвижной фазы

11. Капиллярная хроматография относится к группе хроматографических методов:

А. По методике проведения

Б. По агрегатному состоянию системы

В. По способу передвижения компонентов смеси вдоль неподвижной фазы

Г. По способу распределения компонентов смеси вдоль подвижной фазы

12. Фронтальная хроматография относится к группе хроматографических методов:

А. По способу передвижения компонентов смеси вдоль неподвижной фазы

Б. По механизму разделения

В. По методике проведения

Г. По агрегатному состоянию системы

13. Хроматографией называется физико-химический метод основанный на способности адсорбента:

А. Избирательно и последовательно поглощать растворенные вещества

Б. На степени дисперсности адсорбента

В. Последовательно поглощать растворенные вещества

Г. Избирательно поглощать молекулы растворителя

14. Если подвижной фазой в хроматографии является жидкость, то такую хроматографию называют:

А. Жидкостной

Б. Газо-жидкостной

В. Газовой

Г. Распределительной

15. Сумма значений рН и рОН в любом водном растворе равна:

А. 14

Б. 7

В. 0

Г. 16

16. Концентрация ионов водорода в нейтральной среде равна в моль/л:

А. 0.0000001

Б. 7

В. 0.0001

Г. 0.00005

17. Кислотами Льюиса могут быть:

А. И молекулы и ионы

Б. Электролиты

В. Только молекулы

Г. Только ионы

18. Основаниями Льюиса могут быть:

А. И молекулы и ионы

Б. Электролиты

В. Только молекулы

Г. Только ионы

19. Гидроксильный показатель равен:

А. Обратному логарифму концентрации гидроксильных ионов

Б. Концентрации гидроксильных ионов

В. Логарифму концентрации гидроксильных ионов

Г. Произведению концентрации водородных и гидроксильных ионов

20. Если известна степень диссоциации кислоты, то концентрация ионов водорода в растворе равна:

А. Произведению степени диссоциации на концентрацию кислоты

Б. Отношению степени диссоциации на концентрацию кислоты

В. Сумме величин степени диссоциации и концентрации кислоты

Г. Разности величин степени диссоциации и концентрации кислоты

Глава VII. Электропроводность растворов электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводность. Закон независимого движения ионов.

Одним из важных разделов физической химии является электрохимия.

Электрохимия представляет собой раздел физической химии, изучающий превращение химической энергии в электрическую, и наоборот.

Она состоит из двух частей:

1) электропроводность;

2) электродвижущие силы;

Способность веществ проводить через себя электрический ток называется электропроводностью.

Электропроводностью называют способность веществ проводить электрический ток. Электропроводность L обозначает величину, обратную сопротивлению проводника тока

$$L = \frac{1}{R} \text{ ом}^{-1}$$

Электропроводность биологических жидкостей



По способности электропроводности все вещества делятся:

- 1) проводники;
- 2) полупроводники;
- 3) изоляторы (диэлектрики);

Проводники бывают:

первого рода, электропроводность которого основана на движении свободных или слабо связанных электронов в кристаллических решетках, к которым относятся все металлы, их сплавы, углерод и графит. В них вещества химически не изменяются. С повышением температуры электропроводность уменьшается, так как из-за нарушения порядочного движения электронов за счет увеличения теплового движения частиц.

проводникам второго рода относятся растворы и расплавы электролитов. В них электрический ток проходит за счет движения ионов. В результате происходят химические изменения и вещества распадаются. С повышением температуры электропроводность увеличивается. Это объясняется тем, что подвижность ионов увеличивается, и вязкость растворителя уменьшается.

Электропроводность проводников второго рода намного меньше, чем электропроводность проводников первого рода, но при электрохимических процессах проводники второго рода, то есть растворы электролитов играют важную роль.



Электропроводность представляет собой величину, обратную электрическому сопротивлению R . Известно, по курсу физики что

$$R = \rho \frac{\ell}{S} \quad \text{Поэтому} \quad G = \frac{1}{R} = \frac{S}{\rho \cdot \ell} = \chi \frac{S}{\ell} \quad \text{где}$$

ρ - удельное сопротивление, **Ом·м**

χ - удельная электропроводность, **См/м**

S - поперечное сечение проводника, **м²**

ℓ - длина проводника, **м**

При $\ell=1\text{м}$ и $S=1\text{м}^2$, будет $\rho=R$.

Удельное сопротивление - это сопротивление проводника, имеющего длину 1м и поперечное сечение 1м². Общая электрическая проводимость является нестандартной величиной, поэтому используют удельную электропроводность.

Для измерения электрической проводимости растворов к ним опускают два электрода. Электрическая проводимость раствора, помещенного между двумя параллельными электродами, расположенными

на расстоянии 1 м и площадью 1 м^2 называется удельной электрической проводимостью. Или:

Удельная электропроводность представляет собой электропроводность раствора, заключенного между электродами площадью 1 см^2 и находящимися на расстоянии 1 см .

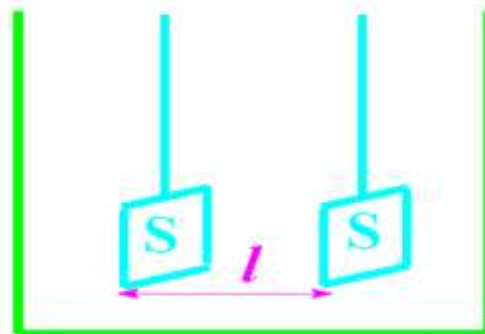
$$\chi = \frac{I \cdot l}{R \cdot s}$$

χ - удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$

s - сфера электродов, см^2

l - расстояние между электродами, см^2

R - Сопротивление веществ между электродами, Ом



Подставляя значения сопротивления $R = \rho \frac{\ell}{S}$ в закон Ома, $I=U/R$

получаем
$$I = \frac{U \cdot S}{\rho \cdot \ell}$$

Если $S=1\text{ м}^2, \ell=1$ и $U=1\text{ В/м}$ то получится $I = \frac{1}{\rho} = \chi$ (каппа)

Физический смысл удельной электрической проводимости - эта сила тока создаваемая ионами, имеющимися 1 м^3 раствора, проходящими через площади 1 м^2 , при напряжении 1 В/м . Но на практике такое условие создавать невозможно. Поэтому обычно измеряют наблюдаемую проводимость и пересчитывают удельную электрическую проводимость (Рис 1).

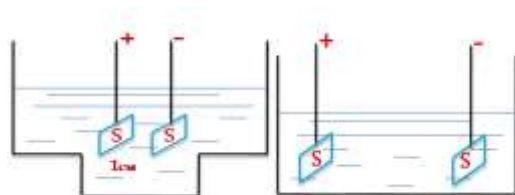


Рис.1

Рис.2

Измерение электрической проводимости проводят в сосуде различной формы. Для слабых электролитов расстояние между электродами должно быть меньше, а площадь электродов больше, для сильных электролитов расстояние больше, площадь меньше (Рис.2). В таких случаях определяют сначала емкость сосуда для каждого сосуда.

$$\ell/s=C_{\text{емк}}$$

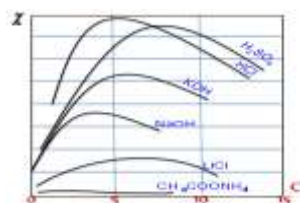
Для определения емкости в сосуд наливают раствор электролита с известной электрической проводимостью, обычно растворы KCl или KNO_3 (значение электрической проводимости для растворов разных концентрации при разных температурах приводятся в таблицах). Из

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{\ell}{R \cdot S} = \frac{C_{\text{емк}}}{R} \cdot C_{\text{емк}} = \chi \cdot R$$

Измеряют сопротивление раствора по схеме Кольрауша и вычисляют емкость сосуда.

Повышение температуры на одну единицу вызывает увеличение проводимости на **2-2,5%**. Поэтому для точных измерений электрической проводимости необходимо использовать термостат.

Зависимость удельной электропроводности от концентрации представлена на рисунке.



В разбавленных растворах сильных электролитов (H_2SO_4 , HCl , KOH , NaOH) электропроводность сначала увеличивается за счет увеличения количества ионов. В концентрированных растворах с ростом концентраций

ионов увеличивается сила электростатического притяжения между ионами и скорость движения ионов уменьшается. При определенной концентрации влияние электростатических сил преобладает над влиянием увеличения концентраций ионов и электропроводность уменьшается.

В растворах слабых электролитов (CH_3COOH , NH_4OH) из-за малой диссоциации количество ионов меньше. В разбавленных растворах, когда $\alpha=1$ наблюдается небольшой рост удельной электрической проводимости, в концентрированных растворах α уменьшается, и увеличение электрической проводимости замедляется. При малых значениях α удельная электрическая проводимость остается постоянной или несколько уменьшается.

Эквивалентная электрическая проводимость

Величина удельной электрической проводимости (χ) зависит кроме выше перечисленных факторов и от разбавления. Это зависимость очень сложная и поэтому при изучении растворов обычно измеряют электрическую проводимость для 1 килограмм-эквивалента вещества. Или:

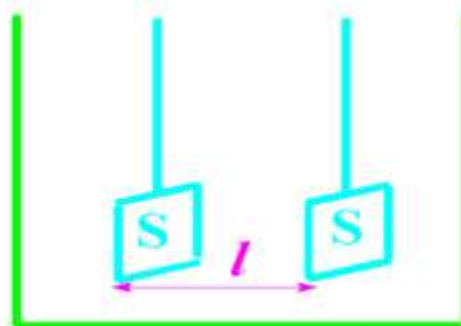
Эквивалентная электропроводность, т.е. электропроводности раствора, содержащего один грамм-эквивалент электролита, помещенного между электродами, отстоящими один от другого на расстоянии 1 см.

$$\lambda_v = \frac{\chi}{1000 \cdot c}$$

λ_v – эквивалентная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{мол}^{-1}$

χ – удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$

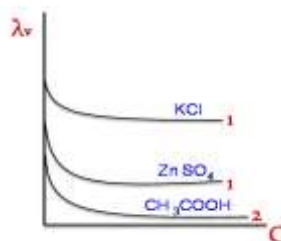
c – концентрация электролита, моль/л



Между удельной и эквивалентной электрической проводимостями имеется определённая связь

$$\lambda_v = \chi \cdot V \quad \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{кг-ЭКВ} \quad (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-ЭКВ} / \text{л})$$

Зависимость эквивалентной электропроводности λ_v от концентрации для сильных и слабых электролитов показаны на рисунке.



С увеличением разбавления эквивалентная электрическая проводимость растет и стремится к предельному значению λ_∞ (рис.5).

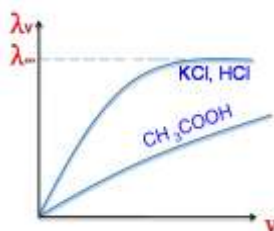
Это объясняется с увеличением степени диссоциации при бесконечном разбавлении $\alpha=1$, и это означает что λ_v прямо пропорционально степени диссоциации электролита. $\lambda_v = K \cdot \alpha$

При $\alpha=1$

$\lambda_v = K$ соответственно можно написать $\lambda_v = \lambda_\infty \cdot \alpha$. Из этого

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

По этой формуле, измерив λ_v , вычисляют степень диссоциации слабого электролита.



В растворах слабых электролитов рост эквивалентной электропроводности при разведении объясняется с увеличением числа ионов.

В растворах число ионов не изменяется, увеличивается подвижность ионов.

Эквивалентная электрическая проводимость бесконечно разбавленного раствора выражается уравнением: $\lambda_{\infty} = l_a + l_k$

l_a и l_k - подвижность анионов и катионов.

Кольрауш (1840-1910) изучая электрическую проводимость различных растворов, установил закон независимого движения ионов: В бесконечно разбавленном растворе ионы движутся независимо один от другого.

Закон Кольрауша

Эквивалентная электропроводность раствора будет равна сумме электропроводностей катионов и анионов:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_k + \lambda_a$$

Значения подвижностей ионов представляются в таблицах. Пользуясь этими данными можно вычислить эквивалентную проводимость электролита при бесконечном разбавлении.

Ион	$1 \times 10^4,$ $\text{Ом}^{-1} \text{ м}^2/\text{моль}$	Ион	$1 \times 10^4,$ $\text{Ом}^{-1} \text{ м}^2/\text{моль}$
H^+	349,8	Ag^+	61,9
Li^+	36,6	Cl^-	76,3
Na^+	50,1	CH_3COO^-	40,9
K^+	73,5	OH^-	198,3

Например: $l_{\text{K}^+} = 73,5 \cdot 10^{-4}$ $l_{\text{Cl}^-} = 76,3 \cdot 10^{-4}$ при 25°C в водном растворе

$$\lambda_{\infty} = l_{\text{K}^+} + l_{\text{Cl}^-} = (73,5 + 76,3) \cdot 10^{-4} = 149,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{моль}$$

Электрической проводимостью растворов электролитов пользуются при физико-химическом анализе, при установлении диагноза больных, при определении концентрации, чистоты веществ.

Для измерения электропроводности в качестве индикатора, называется кондуктометрией. Преимущества этого метода заключается в быстроте проведения анализа и в возможности автоматизации контроля производства. Недостаток - возможность ошибок за счет примесей постороннего электролита.

Определение степени и константу диссоциации слабого электролита

Выше сказано, что измерив λ_v можно вычислить α . Измерив (λ_v) электрической проводимости растворов сводится к изменению сопротивления раствора с помощью кондуктометрии. Измерение проводится по схеме Кольрауша. Для этого раствор помещают в специальный сосуд. В сосуд опускают два электрода из платинированной платины. Расстояние между электродами l , а площадь S . Для данного сосуда величина l/S постоянна и называется емкостью сосуда.

$$l/S = C_{\text{емк}}$$

Из $\chi = C_{\text{емк}}/R$ видно, что если измерить R сопротивление раствора можно вычислить χ , затем λ_v и определить α и K . Это вычисляют по формуле

$$\chi = \frac{C_{\text{ёмк.}}}{R} \lambda_v = \chi \cdot 1000 \cdot V \quad \lambda_{\infty} = l_a + l_k \alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$$

Учитывая, что $C=I/V$ можно найти K_d . По закону разведения Оствальда:

$$K_d = C \cdot \alpha^2 / (1 - \alpha) = C \cdot (\lambda_v / \lambda_{\infty})^2 / (1 - (\lambda_v / \lambda_{\infty})) = C \cdot \lambda_v^2 / \lambda_{\infty}^2 (\lambda_{\infty} - \lambda_v / \lambda_{\infty}) = C \cdot \lambda_v^2 / \lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda_v)$$

$$K_d = C \cdot \lambda_v^2 / \lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda_v) \quad \text{или} \quad K_d = \lambda_v^2 / \lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda_v) \cdot V;$$

Определение ионного произведения воды

Вода частично диссоциируется и в ней содержится некоторое количество ионов H^+ и OH^- $H_2O = H^+ + OH^-$

Поэтому, даже совершенно чистая вода обладает электрической проводимостью. Кольрауш после 49-кратной перегонки при $25^\circ C$ получил воду с удельной электрической проводимостью $\kappa = 5,69 \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{м}$. В такой воде эквивалентные электрические проводимости ионов H^+ и OH^- можно взять за электропроводность при бесконечном разведении. При $25^\circ C$ они равны $\lambda^\infty_{H^+} = 349,8$ и $\lambda^\infty_{OH^-} = 199,2$ по закону независимого подвижности ионов:

$$\lambda^\infty_{H_2O} = \lambda^\infty_{H^+} + \lambda^\infty_{OH^-} = 349,8 + 199,2 = 549 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$$

$$\lambda_v = \lambda_\infty = \kappa / C \quad \rightarrow \quad C = \kappa / \lambda_\infty$$

$$\text{В 1мл воды } [H^+] = [OH^-] = 5,69 \cdot 10^{-8} / 549 = 1,04 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{Для 1л } 1,04 \cdot 10^{-10} \cdot 10^3 = 1,04 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{Ионное произведение } K_w = [H^+] [OH^-] = (1,04 \cdot 10^{-7})^2 = 1,08 \cdot 10^{-14}$$

Таким образом, определив удельную электрическую проводимость очищенной воды при данной температуре можно определить ионное произведение воды.

Определение растворимости трудно растворимой соли.

Трудно растворимые соли, хотя частично, но растворяются. Растворимость этих солей можно определить кондуктометрическим методом. Для этого сначала определяют электрическую проводимость воды, затем определяют электрическую проводимость насыщенного раствора соли.

$$= 1,519 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} \quad \lambda^\infty_{Ag^+} = 54,3 \quad \lambda^\infty_{Cl^-} = 67$$

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}+\text{AgBr}}_{18^\circ\text{C}} = 1,576 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$$

$$\kappa_{\text{AgBr}}_{18^\circ\text{C}} = \kappa_{\text{H}_2\text{O}+\text{AgBr}}_{18^\circ\text{C}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}_{18^\circ\text{C}} = 1,576 \cdot 10^{-6} - 1,519 \cdot 10^{-6} =$$

$$0,057 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$$

$$\lambda_{\infty}^{\text{AgBr}} = \lambda_{\infty}^{\text{Ag}^+} + \lambda_{\infty}^{\text{Br}^-} = 54,3 + 67 = 121,3 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$$

$$\text{Из } \lambda_{\infty} = (\kappa \cdot 1000) / C \quad \rightarrow \quad C = (\kappa \cdot 1000) / \lambda_{\infty}$$

$$C_{\text{Ag}^+} = C_{\text{Br}^-} = 0,057 \cdot 10^{-6} \cdot 1000 / 121,3 = 0,469 \cdot 10^{-6} \text{ Г-ЭКВ/л}$$

$$\text{ПР} = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Br}^-} = 0,469 \cdot 10^{-6} \cdot 0,469 \cdot 10^{-6} = 2,2 \cdot 10^{-13} \text{ Г/л}$$

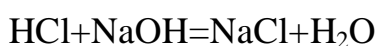
Кондуктометрическое титрование

Анализируя подвижности ионов можно придти к такому выводу:

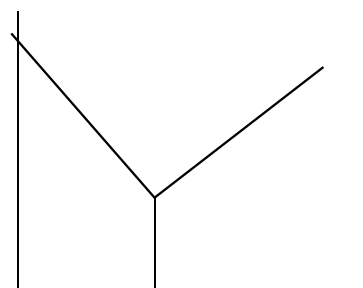
При титровании кислот с основанием в эквивалентной точке электрическая проводимость резко изменяется. Это дает возможность применения электрической проводимости в качестве индикатора. Метод титрования с использованием электрической проводимости в качестве индикатора называется кондуктометрическим титрованием. Этот метод используется при титровании окрашенных и мутных растворов. Метод выполняется следующим способом. В сосуд для титрования с раствором опускают электроды. Над этим сосудом устанавливают бюретку и заполняют титрантом. Титрование ведут в термостате. Добавляют титрант порциями и каждый раз измеряют электрическую проводимость. Кривые титрования: на оси абсцисс ставят объем титранта, а на оси ординат электрическую проводимость. Из графика находят объем титранта и вычисляют концентрацию кислоты:

1. Сильную кислоту с сильным основанием:

$$C = ? \quad C = 0,1 \text{ н}$$



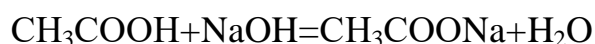
$$10 \text{ мл } V = ? \quad C_{\text{к}} = (C_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}}) / V_{\text{к}}$$



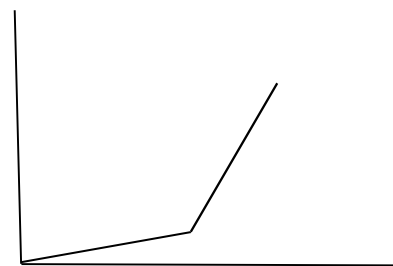
2. Слабую кислоту с сильным

основанием

$$C=? \quad 0,1N$$

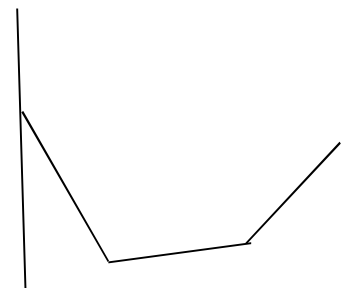
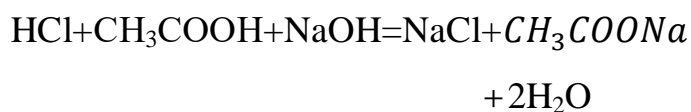


$$10 \text{ мл} \quad V=?$$



Смеси слабой и сильной кислот

сильным основанием



Кондуктометрическое титрование широко применяется в контроле производства лекарственных веществ. Кондуктометрическое титрование в воде и вневодных раствора успешно используют при анализе комбинированных препаратов, представляющих собой многокомпонентные системы.

Данный метод применяют также для количественного определения очень слабых кислот и веществ кислотного характера – фенобарбитала, сульфодимезина, сульфодиметоксина, тимола; слабых и очень слабых оснований – кофеина, амидопирина; солей слабых кислот – салицилата и бензоата натрия, барбитала натрия; солей слабых оснований – дибазола, папаверина гидрохлорида и других лекарственных веществ.

Контрольные вопросы и задания

1. Что изучает электрохимия?
2. Расскажите сущность абсолютной скорости движения ионов.
3. Какова сущность удельной и эквивалентной электропроводности?
4. Расскажите о электропроводности бесконечно разбавленных растворов.
5. Расскажите сущность кондуктометрии и кондуктометрической титровании.
6. Что называется электролитической диссоциацией?

7. Для чего применяется кондуктометрическое титрование в фармации?
8. Какова сущность ионное произведения воды?
9. Какой физический смысл имеет удельной электрической проводимости?
10. Как различается кондуктометрическое титрование от других видов титрований?

Тестовые задания:

1. Какие бывают первые типы проводников?
А) металлы, графит Б) щелочи В) кислоты Г) сжиженные соли
2. Укажите значение числа Фарадея: А) 96500 Б) 197000 В) 8,314 Г) 0,082
3. Две самые быстро движущиеся ионы: А) Водород и гидроксид
Б) Натрий и хлорид В) Калий и сульфат Г) Водород и натрий
4. Электродный потенциал: А) происходит на границе металл-металлического раствора; Б) происходит на границе электрод-электрод В) происходит на границе решение-решение; Г) возникает на границе металла;
5. Какая реакция происходит в элементе Якоби-Даниэля?
А) $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \leftrightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ Б) $\text{Cd}^{2+} + \text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cd}$
В) $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$ Г) $\text{Cd}^{2+} + \text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cd}$
6. Электрод для индикатора – у него потенциал которого зависит от:
А. Активной концентрации определяемого иона
Б. Подвижности анионов и катионов
В. Величины удельного сопротивления
Г. Концентрации анионов и катионов
7. Индикаторным электродом при измерении редокс потенциала служит электрод:
А. Платиновый

Б. Хлорсеребряный

В. Каломельный

Г. Графитовый

8. При кондуктометрическом титровании точку эквивалентности фиксируют по излому кривой титрования, отражающей изменение:

А. Удельной электропроводности раствора

Б. рН исследуемого раствора

В. Активности ионов раствора

Г. ЭДС исследуемого раствора

9. Электродом сравнения является электрод, потенциал которого:

А. Известен и постоянный

Б. Зависит от силы тока

В. Зависит от концентрации металла

Г. Зависит от рН среды

10. При погружении металла в раствор своей соли, он заряжается отрицательно, если он является:

А. Активным

Б. Пассивным

В. Редкоземельным

Г. Благородным

11. При погружении металла в раствор своей соли, он заряжается положительно, если он является:

А. Пассивным

Б. Редкоземельным

В. Активным

Г. Щелочноземельным

12. Гальванический элемент служит для преобразования энергии:

А. Химической в электрическую

Б. Химической в механическую

В. Механической в электрическую

Г. Ядерной в химическую

13. Величина, равная разности потенциалов между двумя электродами называется:

А. Электродвижущей силой

Б. Химической энергией

В. Ядерной энергией

Г. Индукцией

14. Величина электрохимического потенциала рассчитывается по уравнению:

А. Нернста

Б. Гульдберга-Вааге

В. Ньютона

Г. Эйнштейна

15. Величина электрохимического потенциала для редокс системы $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ впервые была рассчитана:

А. Петерсом

Б. Нернстом

В. Уотсоном

Г. Фельдманом

16. По величине стандартного редокс потенциала системы можно предсказать:

А. Направление редокс процесса

Б. Расщепление веществ

В. Величину рН системы

Г. Заряд потенциала

17. Для определения величины удельной электропроводности на практике необходимо знать значения:

А. Сопротивления и константы сосуда

Б. Напряжения и длины проводника

В. Силы тока

Г. Мощности и природы проводника

18. Согласно закону Кольрауша определяется значение:

А. Предельной молярной электропроводности

Б. Начальной молярной электропроводности

В. Степени диссоциации

Г. Константы диссоциации

19. Кондуктометрией называется метод определения физико-химических параметров на основании значений:

А. Электропроводности

Б. Потенциалов

В. Напряжения

Г. ЭДС

20. Молярная концентрация раствора выражает содержание:

А. Количества вещества в 1 литре раствора

Б. Количество вещества эквивалента в одном литре раствора

В. Количество граммов вещества в 1 килограмме раствора

Г. Количества вещества в 1000 мг растворителя

Глава VIII. Электродные процессы. Гальванический элемент. Электродвижущая сила.

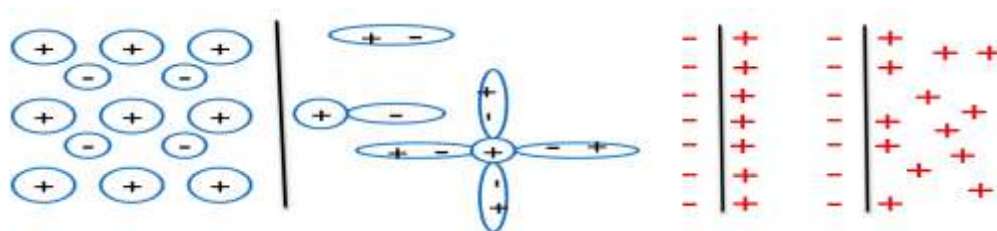
М.В.Ломоносов изучал электродвижущую силу. В своем исследовании итальянский физик Вольта использовал новых анатомических мышц лягушки в качестве чувствительного устройства для обнаружения небольшой разности потенциалов.

Электродный потенциал. Уравнение Нернста

Пластинка какого-либо металла погружается в чистую воду, согласно теории гидратации Д. Менделеева, ионы металла взаимодействуют с полярными молекулами воды. То есть катионы, которые расположены на поверхности, будут гидратироваться молекулами воды и переходить в воду, заряжая ее положительно. То есть, металл будет растворяться.

Избыточные электроны, оставшиеся в металле, отрицательно заряжают его поверхностный слой, создавая силы электростатического взаимодействия между растворенными ионами металла и поверхностью металла - (ДЭС) (рис. 1а). (ДЭС) имеет подобно конденсатору. Толщина этого слоя равен диаметру молекулы (рис 1б).

Согласно современной теории (А. Фрумкин), ионный слой, находящийся в жидкости, подвержен движению 2-х сил. Некоторые ионы остаются вблизи границы раздела металл-электролит. Остальные ионы распределены диффузно с постепенно уменьшающейся плотностью заряда.



Металл заряжен отрицательно, жидкость в соседнем слое — положительно. Но значения потенциала в зависимости от природы металла будут разные.

В 1890 г. В. Нернст предложил для электродного потенциала осмотическую теорию. Теория основана на трех положениях:

1. Электродный потенциал определяется на границе $Me + \text{раствор}$.
2. Электродный потенциал возникает только в результате обмена ионами между металлом и раствором.

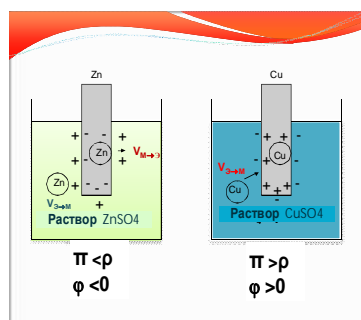
3. Движущими силами обмена ионами являются осмотическое давление (π) раствора вещества и электрохимическая упругость растворения металлов (P).

Согласно этой теории, при погружении металла в раствор, содержащий его ионы, сразу начинается обмен ионами. В зависимости от природы и концентрации раствора возможны три случая:

1. $\pi < P$ Происходит преимущественный переход ионов из металла в раствор $Me = Me^{n+} + ne$

Пример: $Zn = Zn^{2+} + 2e$ $\varphi < 0$

На границе возникает ДЭС и разность потенциалов. Эта разность потенциалов ускоряет медленный процесс (переход ионов из раствора в металл) и быстро тормозит (переход ионов из металла в раствор). Через очень малый промежуток времени скорости перехода ионов уравниваются, в дальнейшем потенциал не изменяется.



В этом случае металл заряжается (-), слой (+) и значение электродного потенциала будет отрицательным.

2. $\pi > P$. Происходит преимущественный переход ионов из раствора в металл.



Пример: $Cu^{2+} + 2e = Cu^{\circ} \varphi > 0$

В этом случае металл заряжается положительно, и значение электродного потенциала будет положительным.

3. Скачок потенциала равно нулю. Не происходит обмен ионами.

Двойной слой не образуется. $\varphi = 0$

Выше приведенные системы металл - раствор являются электродами.

Электродом называют, систему, состоящую из электропроводящей фазой (металл) контактирующую с ионным проводником (электролитом).

Нернст на основе законов термодинамики предложил формулу вычисления величину потенциала:

$$\varphi = RT/nF \ln \pi/P$$

n - число электронов отдаваемых металлом. F - число Фарадея, 96500 кулон

π - осмотическое давление можно найти с этой формулой: $\pi = KC$

K - коэффициент пропорциональности; можно писать:

$$\varphi = RT/nF \ln KC/P = RT/nF \ln K - (RT/nF) \ln P + RT/nF \ln C =$$

$$\varphi^\circ + RT/nF \ln C$$

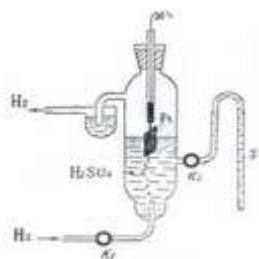
$$\varphi = \varphi^\circ + RT/nF \ln C$$

φ° - стандартный (нормальный) электродный потенциал

Физический смысл φ° заключается в том, что при $C = 1$ моль/л выражение

$$RT/nF \ln C_{Me^{n+}} = 0 \text{ и тогда: } \varphi = \varphi^\circ$$

Стандартный потенциал — возникает $Me +$ одноименными ионами в



растворе $C = 1$ моль/л.

Как видно из формулы, значение электродного потенциала зависит от температуры, концентрации раствора и природы металла.

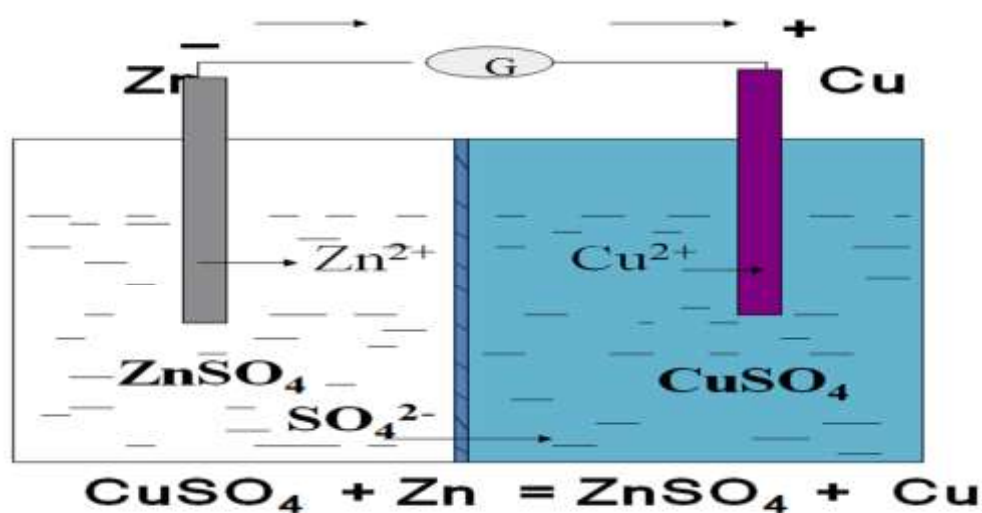
В настоящее время метод измерения абсолютного значения электродного потенциала не существует. Электродный потенциал измеряется водородного электрода $\varphi = 0$.

Гальванические элементы

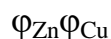
Электрод является полуэлементом. Этот элемент-когда соединяется 2 электрода получится названием - гальванический элемент. Энергия химической реакции превращается в электрическую энергию.

В электрохимической цепи различают внешнюю и внутреннюю цепи. Внешняя цепь состоит из проводов электродов и устройства для измерения ЭДС. Внутренняя цепь представляет собой гальванический элемент.

Рассмотрите ячейку Якоби-Даниэля как обратимую гальваническую ячейку. Он состоит из медного и цинкового электродов, погруженных своих растворов соответственно. Растворы на отдельных электродах контактируют через электролитный мост, заполненный насыщенным раствором KCl.



Схематически этот элемент изображается:



Поверхность раздела фаз обозначена вертикальной линией. Двойная линия обозначает границу раздела растворов.

При этом на цинковом электроде происходит реакция окисления цинка:



На медном электроде реакция восстановления меди: $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^{\circ}$

Когда цепь разомкнута, процесс растворения меди быстро достигает равновесного состояния и останавливается. Когда цинковый электрод соединен с медным проводником, избыточные электроны цинкового электрода перетекают на медный электрод и во внешней цепи генерируется электрический ток. растворяют в нем ионы и превращают их в электрически нейтральные атомы меди. По мере удаления избыточных электронов с цинковой пластины во внешней цепи все больше и больше катионов будет поступать в раствор. Этот элемент работает полного растворения пластина цинка.

Во внутренней цепи остающийся свободные ионы SO_4^{2-} переходят во второй сосуд в раствор ZnSO_4 и соединяется с Zn^{2+} образуют ZnSO_4 . Zn^{2+} с процессом диффузии проходит в первый сосуд, замещаются на Cu пластинку и дают ZnSO_4 . Тогда CuSO_4 в сосуде 1 превращается в ZnSO_4 .

В гальваническом элементе происходит ОВР: $\text{Zn}^{\circ} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu}^{\circ} + \text{Zn}^{2+}$

Гальваническую цепь можно составить из любых пар самых разнообразных металлов. Например:

- $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CdSO}_4 | \text{Cd} +$ цинко-кадмиевая цепь
- $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 || \text{AgNO}_3 | \text{Ag} +$ медно-серебряная цепь

При замыкании гальванического элемента возникает электродвижущая сила ЭДС. ЭДС всех гальванических элементов равна максимальной разниц потенциала полуэлемента, в котором происходит восстановление (положительный электрод) и потенциала полуэлемента, в котором происходит окисление (отрицательный электрод).

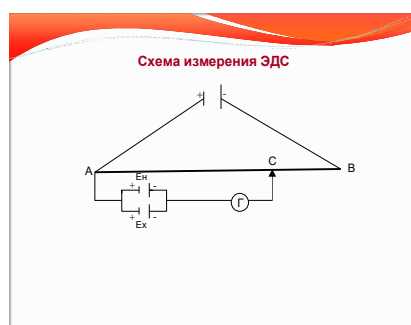
$$E = \varphi_1 - \varphi_2 = E - \text{ЭДС}$$

φ_1 - потенциал положительного электрода;

ϕ_2 -потенциал отрицательного электрода

Измерение электродвижущую силу гальванического элемента

ЭДС гальванического элемента измеряют компенсационным методом.



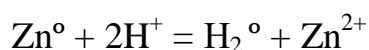
От аккумулятора 1 на реохорд АВ подают напряжение (2-4В). Подвижный контакт 2 позволяет брать от аккумулятора различные значения напряжения. В цепь включают нормальный элемент Вестона с известным значением ЭДС ($E_n = 1,0183\text{В}$ при 298К). Элемент Вестона подключают противоположно относительно аккумулятора, чтобы ток от элемента Вестона шел навстречу току аккумулятора, т.е. одноименными полюсами. Передвигая контакт 2 реохорда АВ, находят такое положение, при котором падение напряжения на участке АС равно ЭДС элемента Вестона. При этом стрелка гальванометра показывает нуль. Затем с помощью переключателя 3 вместо элемента Вестона включают исследуемый элемент, ЭДС которого неизвестен. Передвигая контакт 2 находят положение, при котором падение напряжения на участке АС₁ равно E_x . При этом стрелка гальванометра также не должна отклоняться от нуля. Затем вычисляют ЭДС по равновесию:

$$\frac{E_n}{E_x} = \frac{AC}{AC_1} \quad \text{из этого} \quad E_x = E_n \frac{AC_1}{AC}$$

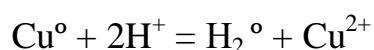
Примером необратимого элемента является элемент Вольта:



На этом элементе, когда он дает электрический ток, идет реакция:

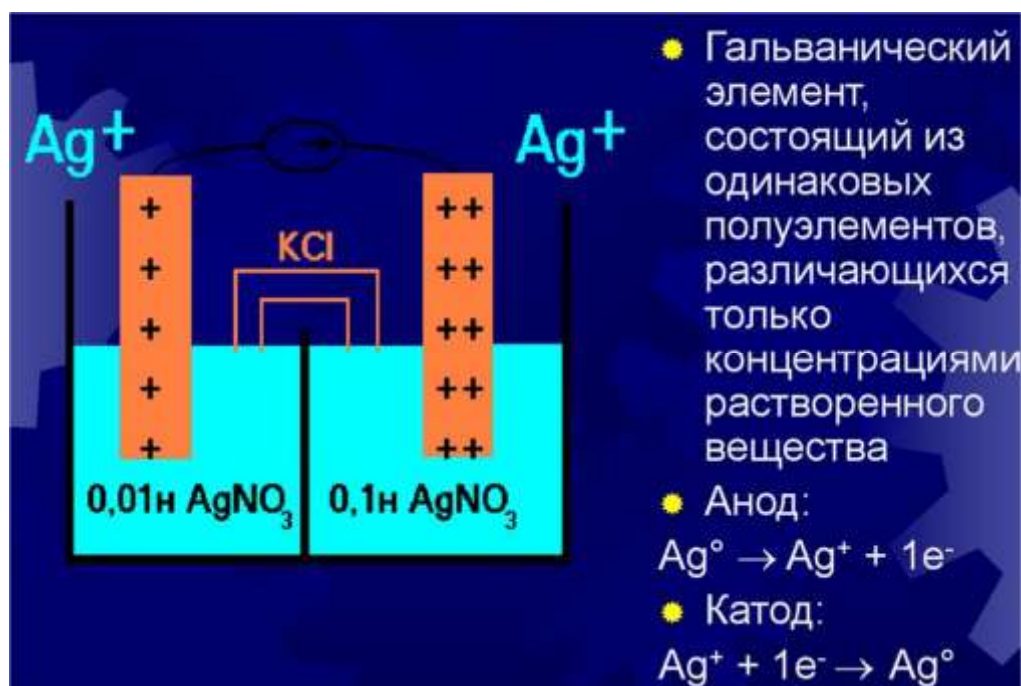


Если к нему соединит другой источник тока противоположно, идет реакция:



Концентрационные гальванические элементы

Разности концентраций растворов, в которые погружены электроды из одного и того же металла. Такие гальванические элементы называются концентраторами. Например:



В полуэлементе с менее концентрацией раствором (C_1) происходит растворение металла: $-\text{Zn}|\text{ZnSO}_4(C_1)||\text{ZnSO}_4(C_2)|\text{Zn}^{+}$



Электроны по внешней цепи перемещаются ко второму электроду, и происходит восстановление цинка: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Zn}^{\circ}$

В результате C_1 увеличивается, а C_2 уменьшается. Ток образуется до сравнения концентраций $C_1 = C_2$. ЭДС концентрационного гальванического вычисляются по: $E = (RT/nF) \ln (C_2/C_1)$

Диффузионный потенциал

В гальванических элементах диффузионные потенциалы могут возникать на контактных поверхностях между растворами. Причиной появления потенциала в этих случаях является неравномерная подвижность ионов в растворе.



Допустим, в цепи граничат два раствора, одинакового электролита КА разных концентраций. В этом случае происходит диффузия ионов из более концентрированного раствора в менее концентрированный раствор.

Если подвижность катионов, то есть скорость диффузии больше за некоторое время число катионов, переходящих во второй раствор будет больше чем число анионов. В результате второй раствор заряжается положительно, первый отрицательно. Разность потенциала, возникающая между растворами, соответствует диффузионному потенциалу. Величина диффузионного потенциала зависит от температуры, концентрации и подвижностей катионов и анионов. Определяется экспериментальным путем и рассчитать по формуле:

$$E_d = (l_k - l_a) / (l_k + l_a) \ln a_1 / a_2$$

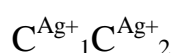
l_k и l_a - подвижности катионов анионов;

a_1 и a_2 - активности электролитов,

ЭДС гальванического элемента включает и диффузионный потенциал. Поэтому его надо свести к минимальной величине. Для этого растворы соединяют электролитическим (солевым) мостиком. Мостик

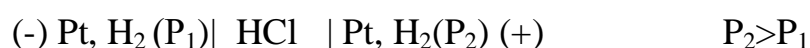
представляет из себя U - образную трубку, заполненную насыщенным раствором (обычно KCl) с близкими подвижностями ионов. В месте одной жидкостной границы возникают две. Поскольку концентрация ионов в мостике выше, чем в растворах, через границы жидкости диффундируют практически только ионы K^+ и Cl^- . Жидкие границы называются транспортными цепями ионов. Цепи без жидких границ называются цепями без переноса ионов.

Примерами таким элементам можно привести амальгамные элементы.



Образования тока в этом элементе до тех пор, до равенства количества металла сравнится.

К цепям без переноса можно отнести газовые элементы:



Элемент дает ток до сравнения давления водорода.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое электродвижущая сила и гальванический элемент?
2. Что такое электродный потенциал?
3. Расскажите сущность элемента Якоби-Даниэля?
4. Какие виды бывают электродов?
5. Расскажите сущность диффузионного и мембранного потенциала.
6. Напишите уравнения Нернста.
7. Что изучает электрохимия?
8. На скольких положениях основана осмотическая теория?
9. В чем особенность диффузионного потенциала?
10. Объясните теорию гальванического элемента?

Тестовые задания:

1. Какой ученый первым применил концепцию физической химии?

А) Ломоносов Б) Бекетов В) Менделеев Г) Бутлеров

2. Вещества, проводящие электричество за счет ионов: 1. графит, 2. электролиты, 3. алмаз, 4. ртуть, 5. дерево, 6. резина, 7 парафин, 8. солевые жидкости, 9. кремний, 10. германий. А) 2,8 Б) 1.4.5 В) 2.4.7.9 Г) 6.9.10

3. Для образования окислительно-восстановительного потенциала растворимый металл должен быть:

А) Инертный Б) Щелочноземельный В) Пассивный Г) Щелочной

4. С - значение потенциала стандартного водородного электрода:

А) 0 Б) 1 В) 0,5 Г) 1,5

5. Возможное название образовалось на границе между металлом и раствором:

А) Электродный потенциал Б) Контактный потенциал

В) Окисление - восстановительный потенциал Г) Диффузный потенциал

6. Потенциал, возникающий на границе передвижения диффузного и адсорбционного слоёв коллоидной частицы называется:

А. Электрокинетическим

Б. Электрохимическим

В. Мембранным

Г. Электродным

7. Индикаторный электрод - потенциал зависит от:

А. Активной концентрации определяемого иона

Б. Подвижности анионов и катионов

В. Величины удельного сопротивления

Г. Концентрации анионов и катионов

8. При кондуктометрическом титровании точку эквивалентности фиксируют по резкому излому кривой титрования, отражающей изменение:

А. Удельной электропроводности исследуемого раствора

Б. Редокс-потенциала исследуемого раствора

В. рН исследуемого раствора

Г. Активности ионов исследуемого раствора

9. При титровании индивидуального вещества на кривой кондуктометрического титрования наблюдается:

А. Один излом

Б. Два излома

В. Три излома

Г. Четыре излома

10. При титровании смесей электролитов на кривой кондуктометрического титрования наблюдаются:

А. Число изломов соответствует числу определяемых компонентов

В. Один излом

С. Два излома

Д. Три излома

Е. Четыре

11. На кривой кондуктометрического титрования смеси HCl и CH_3COOH кислот сильным основанием наблюдается:

А. Два излома

Б. Один излом

В. Три излома

Г. Число изломов соответствует числу определяемых компонентов

12. Редокс-потенциал возникает в растворе, в котором протекает окислительно-восстановительная реакция при погружении в них следующих металлов:

А. Инертных

Б. Щелочных

В. Щелочноземельных

Г. Активных

13. Равновесный электродный потенциал можно рассчитать по формуле:

- А. Нернста
- Б. Вант-Гоффа
- В. Гендерсона-Гассельбаха
- Г. Аррениуса

14. Сущность электрохимии:

- А. Формы электрической и химической энергии
- Б. Формы электрической и физической энергии
- В. Физикохимические процессы
- Г. Другие энергии

15. Электролиз:

- А. $E_{эл.}$ превращается $E_{хим.}$
- Б. $E_{хим.}$ превращается $E_{эл.}$
- В. $E_{эл.}$ превращается $E_{теп.}$
- С. Г. $E_{теп.}$ превращается в $E_{эл.}$

16. Электрическая энергия в гальванических элементах вырабатывается в результате протекания:

- А. Химических процессов
- Б. Физических процессов
- В. Тепловых процессов
- Г. Потока электронов

17. Вещества, растворы или расплавы которых обладают ионной проводимостью называются:

- А. Электролитами
- Б. Спиртами
- В. Амфолитами
- Г. Неэлектролитами

18. При равных концентрациях электролитов удельная электропроводность имеет наибольшее значение в растворе:

- А. HCl

Б. КОН

В. КС1

Г. СН₃СООН

19. При равных концентрациях электролитов удельная электропроводность имеет наименьшее значение в растворах:

А. СН₃СООН

Б. КОН

В. КС1

Г. NaOH

20. Молярная электропроводность при разбавлении раствора:

А. Увеличивается

Б. Уменьшается

В. Не изменяется

Г. Вначале уменьшается, затем увеличивается

Глава IX. Потенциметрия. Потенциметрическое определение pH.

Окислительно-восстановительные электроды. Классификация электродов.

Электроды классифицируются:

1. Электроды 1-го рода

2. Электроды 2-го рода

3. ОВР электроды.

4. Ионноселективные.

Например, электроды 1-го рода: Cu|CuSO₄; Zn|ZnSO₄; Ag|AgNO₃

Электродный потенциал этих электродов зависит от концентрации ионов

металла и определяется уравнением:

$$\varphi_{Me} = \varphi_{Me}^0 + \frac{0,0591}{n} \lg [Me^{z+}]$$

Примеры: $\varphi_{Ag} = \varphi_{Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Ag^+]$ $\varphi_{Cu} = \varphi_{Cu}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Cu^+]$

Для серебряного электрода

$$\varphi_{Ag}^0 = 0,80$$

если опустить его в 0,01н раствор азотнокислого серебра значение потенциала будет:

$$\varphi_{Ag} = \varphi_{Ag}^0 + 0,0591 \lg [Ag^+] = 0,80 + 0,0591 \lg 0,01 = 0,80 - 0,118 = 0,682 B$$

В 2н раствор: $\varphi_{Ag} = 0,80 + 0,0591 \lg 2 = 0,80 + 0,002 = 0,802 B$

Неметалльные электроды тоже относятся электродам 1-го рода: $Se|Se^{-2}$

$$\varphi_{Se} = \varphi_{Se}^0 - \frac{RT}{nF} \ln [Se^{-2}]$$

Теперь о электродах 2-го рода:

Металл+ трудно растворимая соль + хорошо растворимая соль с анионом.

В общем виде: $Me/MeA, A^{n-}$

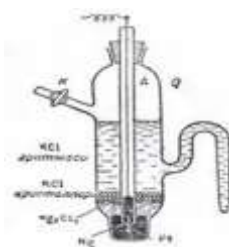
Например: $Ag/AgCl, KCl$ – называется хлорсеребряный электрод

$Hg/Hg_2Cl_2, KCl$ – называется каломельный электрод

Электроды второго рода изготавливаются очень просто, потенциал быстро воспроизводится и значение электродного потенциала постоянна. Поэтому в лабораториях их применяют в качестве сравнительного электрода.

Электродный потенциал: $\varphi_{кал} = \varphi_{кал}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Cl^-]$

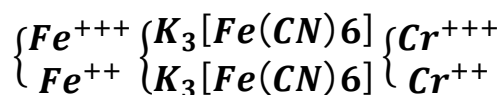
Значение потенциала с насыщенным раствором KCl при $25^\circ C$ $\varphi_{кал}^0 = 0,2438 B$



Потенциал каломельного электрода устойчив. Изменением температуры почти не изменяется. Значения потенциала не изменяется даже через несколько лет.

Редоксные электроды

Условно они обозначаются $Pt|Ox, Red$ а реакция $Ox + ne = Red$



Потенциал редокс электродов вычисляют уравнению Петерса

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]}$$

Для разных электродов:

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cr^{+++}]}{[Cr^{++}]}$$

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{++}]}$$

здесь φ_r^0 - нормальный редокс потенциал, зависит от природы системы.

Значение редокс потенциала зависит от природы, температуры, соотношения окисленной и восстановленной форм. Потенциал многих **Red-OX** систем, особенно органических и биологических систем зависит от концентрации ионов **H⁺** и **pH**.

Редокс системы, потенциал которых зависит от **pH** называются сложными редокс системами. Например: Pt | C₆H₄O₂ · C₆H₄(OH)₂

В общем виде: Red – ne⁻ – mH⁺ ↔ Ox

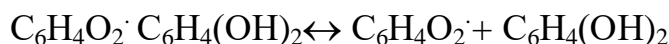
Для сложных редокс систем уравнение Петерса пишется:

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox][H^+]}{[red]}$$

Хингидронный электрод относится к сложным редокс электродам.

Хингидрон – комплексное соединение, образованное из хинона и гидрохинона в равных соотношениях. Он плохо растворяется в воде и кислых растворах. C₆H₄O₂ · C₆H₄(OH)₂

При растворении диссоциируется на хинон и гидрохинон :



хинон гидрохинон

На электроде протекает реакция: C₆H₄O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ ↔ C₆H₄(OH)₂

Потенциал хингидронного электрода:

$$\varphi_{x.z.} = \varphi_{x.z.}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[хинон][H^+]^2}{[гидрохинон]} = \varphi_{16}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[хинон]}{[гидрохинон]} + \frac{RT}{F} \ln [H^+]$$

поэтому концентрации хинона и гидрохинона равны:

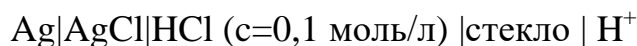
$$\varphi_{x.z.} = \varphi_{x.z.}^0 + \frac{RT}{F} \ln[H^+] \qquad \varphi_{x.z.} = \varphi_{x.z.}^0 + 0,0591 \lg[H^+]$$

соответственно $\varphi_{x.z.} = \varphi_{x.z.}^0 - 0,0591 pH$

$C_6H_4(OH)_2 + 2OH^- = C_6H_4O_2^{2-} + 2H_2O$, нарушающий эквимолекулярность между гидрохиноном и хиноном.

Хингидронный электрод очень удобен в применении так как, готовится очень просто и потенциал устойчив. Однако его нельзя применять для исследования щелочных растворов и в присутствии посторонних окислителей и восстановителей.

Ионселективные электроды. Ярким примером ионселективных электродов является стеклянный электрод.



Контрольные вопросы и задания

1. Какова сущность потенциометрической титрования?
2. Какая биологическая роль имеет электропроводность?
3. Приведите примеры к окислительно-восстановительным электродам?
4. Приведите примеры к ионселективным электродам?
5. Напишите формулу стеклянного электрода?
6. Какие электроды называют окислительно-восстановительными электродами?
7. Напишите уравнения Петрса?
8. Объясните строения хингидронного электрода?
9. В чем особенность ионселективных электродов?
10. Какие электроды называется первого рода?

Тестовые задания:

1. Чтобы электрод был эталоном потенциала, концентрация ионов металлов в растворе должна быть следующей:
А) 1 моль/л Б) 2 моль/л В) 0,5 моль/л Г) 3 моль/л
2. Единица измерения ЭДС: А) Вольт Б) Ампер В) Герц Г) Кулон
3. Кто предложил уравнение для расчета окислительно-восстановительного потенциала электрода?
А) Петерс Б) Ловиц В) Нернст Г) Кольрауш
4. Кондуктометрическое титрование проводится при:
А) Определение удельной электропроводности раствора;
Б) Определение удельной электропроводности растворителя;
В) Определение удельного веса раствора;
Г) Определение удельной электропроводности растворителя.
5. Чтобы определить эквивалентную точку при потенциометрическом титровании:
А) измеряется ЭДС; Б) измеряется сопротивление; В) наблюдается обесцвечивание раствора;
Г) измеряется редокс потенциал.
6. Потенциометрическое титрование используется:
А. Для определения концентрации растворов
Б. Для определения редокс-потенциала
В. Для определения рН
Г. Для определения устойчивости коллоидных растворов
7. Потенциометрическое титрование - метод определения концентрации растворов при титровании до эквивалентной точки, которая устанавливается по:
А. Изменению ЭДС цепи
Б. Изменению окраски раствора
В. Изменению окислительно-восстановительного потенциала
Г. Изменению электропроводности раствора

8. Эквивалентная точка в потенциометрии определяется по скачку кривой, построенной по изменению в процессе титрования значения:

- А. рН
- Б. Сопротивления
- В. Электропроводности
- Г. Потенциала

9. Потенциал стандартного водородного электрода равен:

- А. нулю
- Б. 0.5
- В. 1,5
- Г. 1

10. Стандартный электродный потенциал представляет собой электродный потенциал при концентрации ионов металла равном:

- А. 1 моль/л
- Б. 2 моль/л
- В. 3 моль/л
- Г. 1,5 моль/л

11. ЭДС:

- А. Разности потенциалов электродов сравнения и измерительного
- Б. Произведения потенциалов электродов сравнения и измерительного
- В. Отношению потенциалов электродов сравнения и измерительного
- Г. Смеси потенциалов электродов сравнения и измерительного

12. ЭДС выражается в:

- А. Вольтах
- Б. Амперах
- В. Кулонах
- Г. Герцах

13. Для определения окислительно-восстановительного потенциала при помощи иономера измеряют величину:

- А. Э.Д.С.

Б. Силы тока

В. Напряжения

Г. Сопротивления

14. Для измерения рН раствора потенциометрическим методом можно воспользоваться электродом:

А. Стеклянным

В. Серебряным

С. Палладиевым

Д. Ирридиевым

15. Для измерения Э.Д.С. цепи можно воспользоваться электродом:

А. Платиновым

Б. Хингидронным

В. Стеклянным

Г. Каломельным

16. С увеличением концентрации ионов водорода в сложных редокс системах величина потенциала:

А. Увеличивается

Б. Уменьшается

В. Не изменяется

Г. Частично изменяется

17. Потенциометрическое титрование основано на резком изменении в процессе титрования величин:

А. Э.Д.С. или рН

Б. Сопротивления

В. Напряжения

Г. Электропроводности

18. Стеклянная мембрана в стеклянном электроде служит для:

А. Обеспечения обмена ионов на границе раздела электрод-раствор

Б. Обеспечения обмена ионов между внутренним и внешним раствором

- В. Создания осмотического давления на границе электрод-раствор
- Г. Для разделения внутренней среды от внешней
19. Наиболее подвижными являются два иона:
- А. Водорода и гидроксида
- Б. Водорода и натрия
- В. Натрия и хлора
- Г. Водорода и хлора
20. Разность окислительно-восстановительных потенциалов, возникающих на различных стадиях обменных процессов служит для организма источником:
- А. Энергии
- Б. Электронов
- В. Катионов
- Г. Анионов

Глава X. ЯМР, ПМР, атомно-адсорбционные, рентгеноспектральные методы.

Магнитный момент ядра и его взаимодействие с магнитным полем

Согласно законам классической электродинамики, вращение электрически заряженной частицы вокруг определенной оси создает магнитное поле, направление которого совпадает с осью вращения. Эта система характеризуется магнитным моментом, пропорциональным угловому моменту. импульса, и эту модель можно использовать для положительно заряженного ядра.

Магнитный момент протона, также называется ядерным магнетонном

$$\mu_n = \frac{e\hbar}{2m_n c}$$

где e — заряд; m_n — масса протона; c — скорость света; $\beta_n = 5,05 \cdot 10^{-7} \text{ А} \cdot \text{м}^2$.
 Для ядер, обладающих спином, пропорциональность магнитного момента угловому моменту количества движения выражается соотношением

$$\mu_n = \gamma_n p = \gamma_n \hbar I,$$

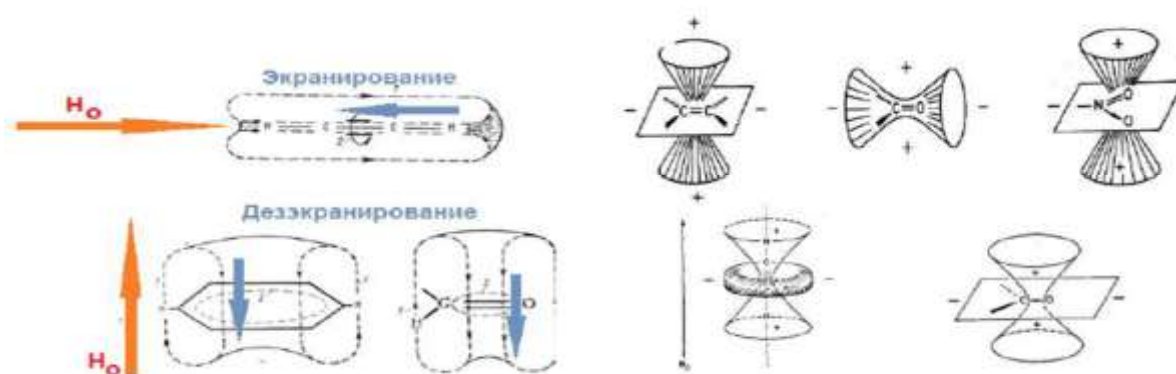
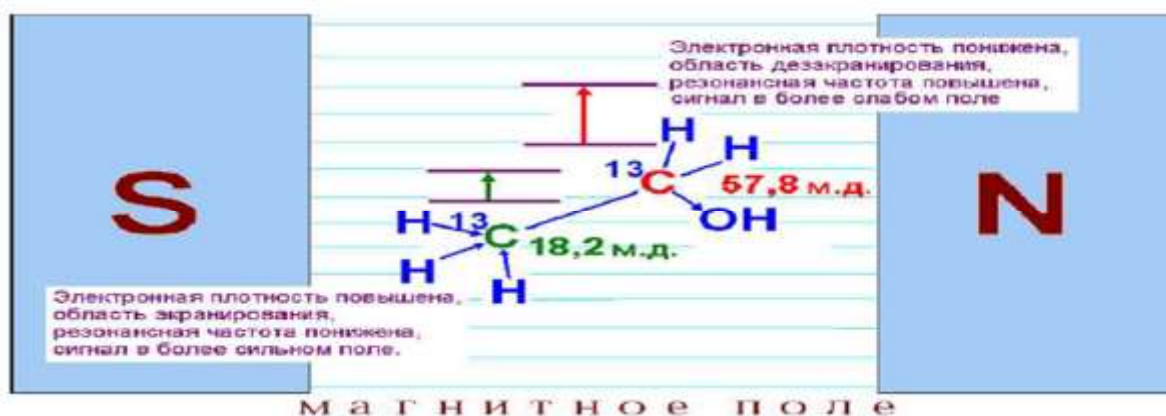
где коэффициент пропорциональности γ_n называется гиромагнитным или магнитомеханическим отношением ядра (отношение магнитного момента к угловому).

Экранирование и дезэкранирование магнитных ядер электронами в молекулах. Химический сдвиг.

В соответствии с разным молекулярным строением органических соединений магнитное окружение содержащихся в них атомов водорода может быть различным под действием внешнего магнитного поля из-за экранирующего действия валентных электронов на соседние атомы. Этот эффект, известный как эффект экранирования, варьируется в зависимости от положения протонов в молекуле, поэтому резонансный сигнал наблюдается для каждого протона при разной напряженности магнитного поля (иначе все протоны резонировали бы на одной частоте). Разность между резонансной частотой определенного сигнала и сигнала определенного стандартного вещества называется химическим сдвигом. Во внешнем магнитном поле движущиеся электроны создают локальное магнитное поле, которое может экранировать или неэкранировать ядро σ - постоянная экранирования. Различные участки молекулы имеют разные значения электронной плотности, а ядра одного типа, находящиеся в химически неравных позициях в молекуле, излучают разные сигналы.

$$H_{\text{эфф}} = H_0 - H_{\text{доп}} = (H_0 - \sigma H_0) = H_0(1 - \sigma)$$

для протонов $\sigma \approx 10^{-6} - 10^{-7}$. Величина σ определяется электронной плотностью вблизи ядра и распределением электронной плотности в соседних структурных фрагментах.

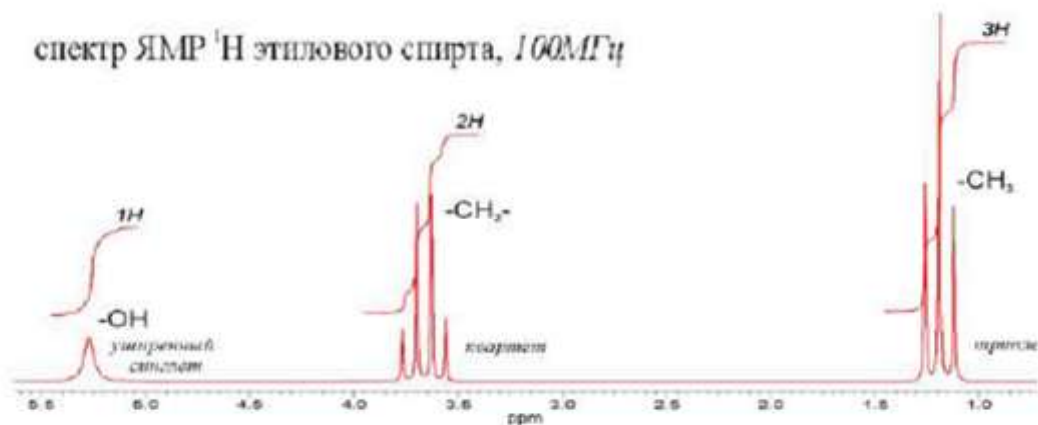


Измерение положения сигналов в спектрах ЯМР.

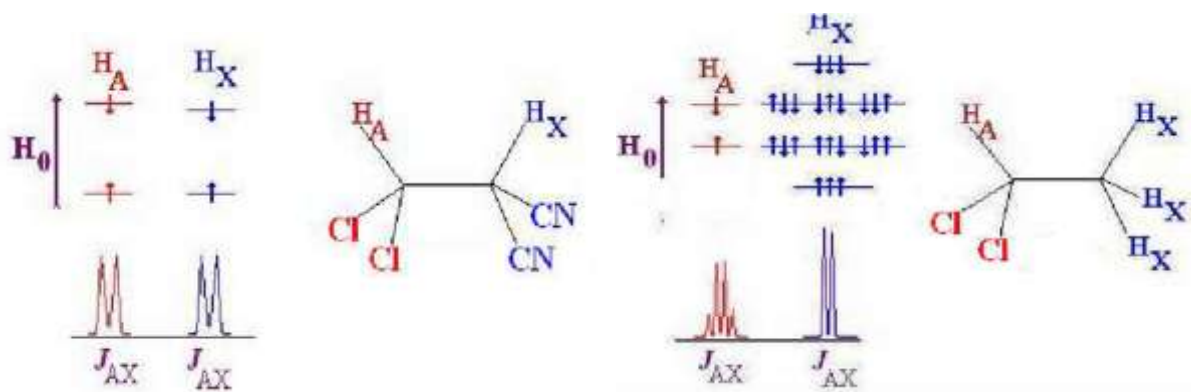
Мы называем те ядра с одинаковой резонансной частотой и постоянными собственными значениями спинового взаимодействия с любым соседним набором ядер как магнитно-эквивалентные ядра, которые являются общими для всех ядер. Ядра с одинаковой резонансной частотой называются изохронными ядрами. Часто они химически эквивалентны, то есть находятся в одном и том же химическом окружении, но химически эквивалентные ядра не обязательно магнитно эквивалентны.

Константа спин-спинового взаимодействия

Спин-спиновые взаимодействия возникают из-за магнитных взаимодействий между отдельными протонами, обеспечиваемых электронными спиновыми состояниями химических связей, которые косвенно связывают эти протоны.



Спин-спиновое взаимодействие ядер и его проявление в спектрах ПМР (на простейших примерах).



Атомно-абсорбционный анализ

Атомно-абсорбционный анализ был предложен Уолшем в 1955 г. Атомно-абсорбционная спектроскопия — аналитический метод обнаружения элементов, основанный на поглощении излучения свободными (невозбужденными) атомами. переход на энергетический уровень, ближайший к основному энергетическому состоянию), квант света поглощается атомом, и интенсивность излучения уменьшается. Поэтому, если в спектре излучения концентрация частиц связана с интенсивностью излучения, которая пропорциональна числу возбужденных атомов, то в спектре атомного поглощения аналитический сигнал (уменьшение интенсивности излучения) равен числу возбужденные атомы связывают невозбужденные атомы. Атомно-абсорбционные методы

разработаны более чем для 70 элементов. Предел обнаружения с помощью этого метода составляет $10^{-5} - 10^{-6}$ мкг/мл.

Этот метод также имеет некоторые ограничения. Поэтому элементы, резонансные линии которых находятся в дальней ультрафиолетовой области, не могут быть идентифицированы (углерод, фосфор, галогены и др.). Недостатком является и невозможность одновременного определения нескольких элементов.

Атомно-абсорбционная спектроскопия основана на поглощении электромагнитного излучения атомами вещества в свободном состоянии. При поглощении кванта света $h\nu$ переходит в возбужденное состояние A^* :
 $A + h\nu = A^*$,
где h – постоянная планка, равная $6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; ν – частота, определяемая условием частот Бора,

$$\nu = \frac{E^* - EA}{h},$$

где EA^* и EA – энергия атома в возбужденном и основном состояниях соответственно.

Наиболее вероятным изменением энергетического состояния атома после возбуждения является его переход на уровень, наиболее близкий к основному энергетическому состоянию, т.е. резонансный переход будет уменьшаться. Так, если в эмиссионной спектроскопии концентрация частиц связана с интенсивностью излучения, которая пропорциональна числу возбужденных атомов, то в атомно-абсорбционной спектроскопии аналитический сигнал (уменьшение интенсивности излучения) будет пропорционален числу невозбужденных атомов. атомы. В целом атомно-абсорбционный анализ регистрирует поглощение узкой линии излучения

атомами, находящимися в невозбужденном состоянии и обладающими узким пиком поглощения.

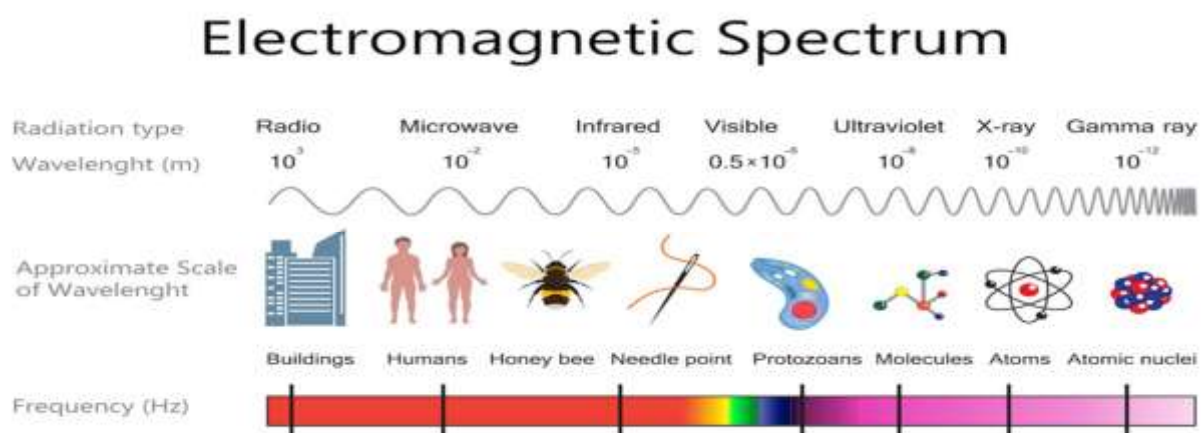
Из-за высокой селективности и чувствительности, этот метод делает возможным работать с очень малым числом веществ. Заблаговременный обработка анализируемых образцов сведена к минимуму, а операции измерения просты и не требуют много времени.

Атомно-абсорбционные методы разработаны более чем для 70 элементов (Mg, Zn, Cu, Ca, Pb, Fe, Ag, Ni, Hg, Cd, Bi и др.). Атомно-абсорбционный спектроскопический анализ технических объектов, металлов, сплавов, продуктов гидрометаллургической переработки руд, различных концентратов и др., например серебра, свинца, меди и цинка в золоте при содержании 10-4%. Кадмий и свинец находятся примерно в одинаковых концентрациях в цирконии. Атомно-абсорбционные методы успешно используются для определения содержания цинка, железа, магния, меди и некоторых других элементов в почвах, удобрениях, растениях и других агрохимических материалах на уровне около 10⁻⁴ или 10⁻⁵%. Не менее важно и то, что количество линий в спектре в условиях атомно-абсорбционного анализа невелико, поэтому, хотя неселективное поглощение по-прежнему важно, наложения аналитических линий фактически не происходит.

Этот метод также имеет некоторые ограничения. Атомно-абсорбционным методом нельзя определить элементы (углерод, фосфор, галоген и др.), резонансная линия которых находится в дальней ультрафиолетовой области. Необходимость растворения пробы также можно считать недостатком, так как эта операция удлиняет время анализа. Однако использование решения упрощает стандартизацию и обеспечивает высокую воспроизводимость результатов. К основным недостаткам этого метода можно отнести невозможность одновременного определения нескольких элементов, несмотря на все предпосылки.

Рентгеноспектроскопические методы

Рентгеновские лучи, невидимая форма излучения, проникают во все материи, хотя и в разной степени. Это электромагнитное излучение с длиной волны около 10^{-8} м. Рентгеновское излучение представляет собой электромагнитные волны с энергиями фотонов, определяемыми в диапазоне энергий от ультрафиолетового до гамма-излучения, что соответствует диапазону длин волн от 10^{-4} до 10^2 \AA (от 10^{-14} до 10^{-8} м). Рентгеновские лучи грубо делятся на мягкие и жесткие. Мягкое рентгеновское излучение имеет относительно короткие длины волн, около 10 нанометров (нанометр составляет одну миллиардную метра), поэтому они попадают в диапазон электромагнитного (ЭМ) спектра между ультрафиолетовым (УФ) светом и гамма-лучами. Жесткое рентгеновское излучение имеет длину волны около 100 пикометров (пикометр составляет одну триллионную часть метра). Жесткое рентгеновское излучение используется преимущественно в промышленных целях. Эти электромагнитные волны занимают ту же область электромагнитного спектра, что и гамма-лучи. Единственное различие между ними заключается в их источнике: рентгеновские лучи производятся ускорением электронов, тогда как гамма-лучи производятся атомными ядрами в одной из четырех ядерных реакций.



Как и видимый свет, рентгеновские лучи вызывают затемнение фотопленки. Это свойство очень важно для медицины, Промышленные и научные исследования. После расследования объект падает на пленку, и рентген показывает его внутреннюю структуру. Из-за проникновения Разные материалы имеют разное рентгеновское излучение, меньше Части объекта, которые прозрачны для него, создают более светлые области поверх него. Фотографии проникают лучше, чем эти излучения. так, кость менее прозрачна для рентгеновских лучей, чем ткань органы, из которых состоит кожа и внутренние органы. Поэтому в рентгене кости будут обозначены более светлыми областями и более прозрачными. При облучении место перелома можно легко обнаружить. Рентгеновская фотография также используется при стоматологических осмотрах кариес и абсцессы в корнях зубов.

Рентгеновские лучи используются в химии для анализа соединений и в физике для изучения кристаллических структур. Спектральный анализ характеристического вторичного излучения, создаваемого рентгеновским лучом, проходящим через соединение, позволяет химикам определить состав соединения.

Использование рентгеновских лучей в лечении рака основано на том факте, что они могут убивать раковые клетки. Однако он также может оказывать неблагоприятное воздействие на нормальные клетки. Поэтому следует соблюдать крайнюю осторожность при использовании рентгеновских лучей. Рентген — международная единица дозы ионизирующего излучения; снимки, сделанные с помощью рентгеновского аппарата, называются рентгенограммами; область радиационной медицины, использующая рентгеновские лучи для диагностики и лечения заболеваний, называется радиологией.

Контрольные вопросы и задания

1. Какова сущность магнитного момента ядра?

2. Что называется химическим сдвигом?
3. Как называется магнитно - эквивалентными ядрами?
4. Как возникает спин-спиновое взаимодействие?
5. Какие преимущества и недостатки имеет ЯМР?
6. Какова роль рентгеновских лучей в медицине?
7. На чем основана атомно-абсорбционная спектроскопия?
8. Сущность рентгеноспектроскопических методов?
9. Недостатки атомно-абсорбционной спектроскопии?
10. Что такое магнито эквивалентные ядра?

Тестовые задания:

1. В зависимости от количественного распределения в организме элементы делятся на:

- А. Микро -, олиго- и макробиогенные
- Б. Микробиогенные и ультрамикробиогенные
- В. Макробиогенные и ультрамакробиогенные
- Г. s, p, d – элементы

2. Жизненно важные микроэлементы называются:

- А. Эссенциальные элементы
- Б. Необходимые элементы
- В. Биогенные элементы
- Г. Ультраэссенциальные элементы

3. Патологическое состояние организма, вызванное микроэлементами называется:

- А. Микроэлементоза
- Б. Элементоза
- В. Макроэлементоза
- Г. Ацидоз

4. Координационная теория комплексных соединений предложена:

- А. Альфредом Вернером
 - Б. Адольфом Фиком
 - В. Мором
 - Г. Фольгардом
5. Внутреннюю сферу комплексных соединений составляет:
- А. Центральный атом и лиганд
 - Б. Центральный атом противоионы
 - В. Лиганд и потенциалоопределяющие ионк
 - Г. Комплексный ион и диффузный слой
6. Заряд комплексного иона равен:
- А. Сумме зарядов центрального атома и лигандов
 - Б. Заряду центрального атома
 - В. Заряду лиганда
 - Г. Координационному числу
7. Процесс, на котором основан аргентометрический метод титриметрии называется:
- А. Осаждение
 - Б. Окисление
 - В. Восстановление
 - Г. Гидролиз
8. Рабочим раствором, используемым в методе аргентометрии является:
- А. AgNO_3
 - Б. NaCl
 - В. KNO_3
 - Г. K_2CrO_4
9. Индикатор, используемый в методе Мора аргентометрического титрования:
- А. K_2CrO_4
 - Б. NaCl

В. AgNO_3

Г. KNO_3

10. Тип концентрации, выражающий содержание массы вещества в определённой массе раствора называется:

А. Массовая доля

Б. Молярная доля

В. Объемная доля

Г. Молярная концентрация

11. Тип концентрации, выражающий содержание количества вещества в определённом объёме раствора называется:

А. Молярная концентрация

Б. Моляльная концентрация

В. Молярная эквивалентная концентрация

Г. Титр раствора

12. Параметры, участвующие при расчёте моляльной концентрации раствора:

А. Количество растворенного вещества и масса растворителя

Б. Количество растворенного вещества и сумма количества веществ в растворе

В. Количество растворенного вещества и объем раствора

Г. Количество эквивалентов растворенного вещества и объем раствора

13. По природе реактива, применяемого в качестве рабочего раствора к методу нейтрализации относятся:

А. Алкалометрия и ацидиметрия

Б. Оксидиметрия и перманганатометрия

В. Перманганатометрия и иодометрия

Г. Хроматометрия и иодометрия

14. Метод титриметрического анализа основанный на реакциях окисления-восстановления называется:

А. Оксидиметрия

Б. Алкалиметрия

В. Ацидиметрия

Г. Аргентометрия

15. Методом титриметрического анализа, в котором индикатором является рабочий раствор является:

А. Оксидиметрия

Б. Алкалиметрия

В. Аргентометрия

Г. Ацидиметрия

16. Алкалоз – это смещение рН в организме в сторону:

А. Увеличения щелочности

Б. Образования кислот

В. Образования продуктов

Г. Увеличения кислотности

17. Ацидоз - это смещение рН в организме в сторону:

А. Увеличения кислотности

Б. Образования кислот

В. Образования продуктов

Г. Увеличения щелочности

18. В методе потенциометрического титрования зависимость от объема добавленного титранта устанавливают по:

А. Разности потенциалов электрода определения и электрода сравнения

Б. Разности электропроводностей определяемого раствора и титранта

В. Разности величин сопротивления определяемого раствора и титранта

Г. Разности величин напряжения

19. Индикаторный электрод – электрод, потенциал которого зависит от:

А. Активной концентрации определяемого иона

Б. Подвижности анионов и катионов

В. Величины удельного сопротивления

Г. Концентрации анионов и катионов

20. Индикаторным электродом при измерении редокс потенциала служит электрод:

А. Платиновый

Б. Хлорсеребряный

В. Каломельный

Г. Графитовый

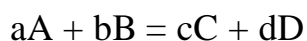
Глава XI. Скорость химических реакций. Молекулярность и порядок реакций. Методы определения порядка реакций

Химическая кинетика изучает и устанавливает законы, определяющие скорость химических реакций и выясняет влияние различных факторов на скорость и механизм реакций. От скорости химических реакций зависит выход продуктов. Зная законы кинетики и механизм реакций можно управлять химическими процессами.

Действие различных лекарственных веществ объясняется быстротой протекающих в организме реакций. Кроме того, при хранении препарат будет подвергаться различным реакциям. Скорость этих реакций определяет срок годности препарата. У кинетикой бывает 2 вида: 1) математическое описание, без учета механизма реакции показывающий скорость реакции называется формальной кинетикой. 2) изучающий механизмов реакций называется молекулярной динамикой.

Скорость и константа скорости реакции

Реакции могут протекать в одну стадию и в несколько стадий. Протекающие реакции в одной стадии называются элементарной или простой реакцией. Например, эта реакция происходит в замкнутой среде:



a, b, c, d - стехиометрические коэффициенты.

Скорость реакции определяется количеством вещества, прореагировавшего в единицу времени и объеме. Концентрация в моль/л, а время – в секунде, минуте и т.д. Например, за промежутка времени $\Delta t = t_2 - t_1$ количества веществ уменьшается разницу $-\Delta C = C_1 - C_2$.

$$V_{cp} = - \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Что означает знак минус в правой стороне показывает количество реагента - C и скорость реакции – V уменьшается. Средняя скорость в каждом моменте времени V_{cp} , не показывает истинную скорость, ее определяют, как производную от концентрации реагирующих веществ по времени при постоянном объеме системы.

$$V = \pm \frac{dC}{dt} \quad (1)$$

Если изучается уменьшение количество одного из исходных веществ $\frac{dC}{dt} < 0$,

тогда количество из продуктов $\frac{dC}{dt} > 0$. V- всегда считается положительной,

а отношение в правой части уравнения может быть положительным или отрицательным. На значение скорости химической реакции влияют природа реагирующих веществ, температура, концентрация (давление), катализатор и другие факторы.

Согласно закону действующих масс, скорость химической реакции пропорционально количества исходных молекул:

$$V = kC_A^a C_B^b \quad (2)$$

V - некоторых реакций сравниваются с известными значениями k. Иногда k также называют удельной скоростью реакции. Чем выше константа скорости, тем быстрее протекает реакция.

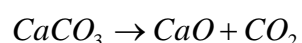
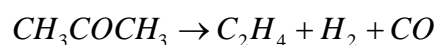
Молекулярность и порядок реакции

Кинетика всех реакций классифицируется в соответствии с молекулярностью и порядком реакций. Молекулярность реакции — означает сколько молекул участвуют в каждой стадии химического взаимодействия. Они делятся:

- мономолекулярным,
- бимолекулярным,
- тримолекулярным реакциям.

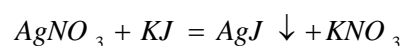
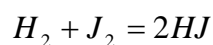
В мономолекулярных реакциях участвует одна молекула в элементарном процессе. Схематически

$A \rightarrow B$ или $A \rightarrow B + C$ Примеры:



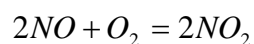
В двухмолекулярных реакциях участвует две молекулы в элементарном процессе. Схематически

$A + B \rightarrow C$ или $2NO = N_2 + O_2$



Если в одной стадии участвует три молекулы, такие реакции называются тримолекулярными.

Схематически $2A + B \rightarrow C$ Примеры:



$2NO + Cl_2 = 2NOCl$ Тримолекулярные реакции встречаются довольно редко.



Реакции с более высокой молекулярной массой обычно неизвестны. Если из химического уравнения можно вывести, что в реакцию вовлекается большее число молекул, то в действительности процесс протекает через столько количеств промежуточных веществ двух исходных молекулярных реакций. Их кинетических уравнений будем писать так: ($V = kC$), вторая ($V = kC^2$) и третья ($V = kC^3$), а также реакции нулевого и дробного порядка классифицируются по зависимости скорости от концентрации.

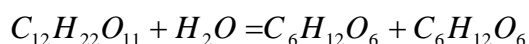
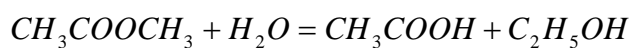
В кинетических уравнениях сумма на степени сколько показывает количество молекул – это означает порядок химических реакций. Для реакции типа:



Нулевой порядок наблюдается в реакциях, у которых скорость не зависит от концентрации. Дробный порядок встречается у сложных реакций, протекающих через промежуточные стадии.

С молекулярностями реакций порядок реакций не всегда совпадает. Бывает совпадение только простых реакциях. Например:

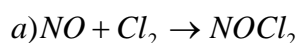
1) Если количества исходных молекул реакции не изменяются, то есть являются постоянными. Например:



Количества или (концентрация) воды постоянная. Тогда кинетическое уравнение выражается уравнением $V = kC_{эфир} C_{вода} = k'C_{эфир}$. Реакция бимолекулярна, но первого порядка.

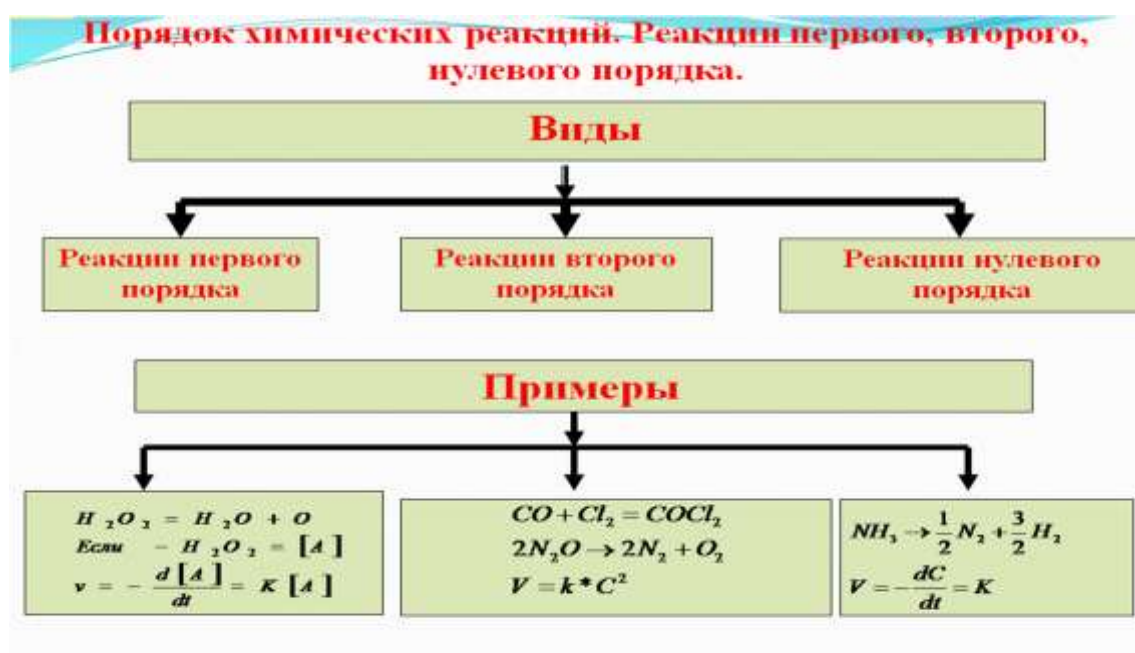
2) если реакция протекает ступенчато:

$2NO + Cl_2 = 2NOCl$ -эта реакция считается тримолекулярная, но протекает в две стадии:



Первая стадия протекает быстро, образуется нестойкий продукт. Вторая стадия идет медленно. Скорость реакции выражается уравнением

$V = kC_{NOCl_2}C_{NO}$ Реакция тримолекулярная, но 2-го порядка.



Кинетические уравнения реакций

Химические реакции характеризуют кинетическим уравнением и периодом полупревращения. Период полупревращения – это время за

которое реагирует половина взятого вещества. Кинетические уравнения реакций дает возможность рассчитать константу скорости в любой момент времени от ее начала.

Реакции нулевого порядка

Так как в уравнениях $V = -dC/dt$; $V = k_0$ левые стороны обозначают скорость реакции, то приравняем правые стороны:

$-\frac{dC}{dt} = k_0$ интегрирование полученного равенства дает уравнение

$$C = -k_0 t + const \text{ при } t = 0 \text{ и } C = C_0 \text{ const} = C_0 \text{ из этого}$$

$$C = C_0 - k_0 t$$

$$k_0 = \frac{1}{t}(C_0 - C) \quad \text{единица измерения } k_0 \text{ моль} = 1/\text{л} \cdot \text{с}$$

Реакции первого порядка. Скорость реакции первого порядка

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_1 C \quad \text{уравнение можно написать в таком виде}$$

$$-\frac{dC}{C} = k_1 dt \text{ и проинтегрируем}$$

$$-\ln C = k_1 t + const \quad \text{При } t = 0 \quad C = C_0 \quad \text{а } const = \ln C_0$$

Тогда $-\ln C = k_1 t + \ln C_0$ а кинетическое уравнение

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad \text{единица измерения } \text{с}^{-1} \text{ или минут обратной степени.}$$

Для реакций 1^{го} порядка:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{C_0}{C_0/2} = \frac{1}{k_1} \ln 2$$

Они не зависят от количеств реагирующих веществ.

Средняя скорость реакции 2^{го} порядка можно выражать уравнением

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_{II}C_1C_2$$

Если концентрации равны $C_1 = C_2$ то $-\frac{dC}{dt} = k_{II}C^2$

$$-\frac{dC}{C^2} = k_{II}dt \quad \frac{1}{C} = k_{II}t + const$$

При $t=0$ $C = C_0$ $const = 1/C_0$ тогда

$$\frac{1}{C} = k_{II}t + \frac{1}{C_0} \quad \text{и} \quad k_{II} = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C_0 C} \quad \text{единица измерения } k - \text{ л/моль}\cdot\text{с.}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{II}} \frac{C_0 - 1/2C_0}{C_0 \cdot 1/2C_0} = \frac{1}{k_{II}C_0}$$

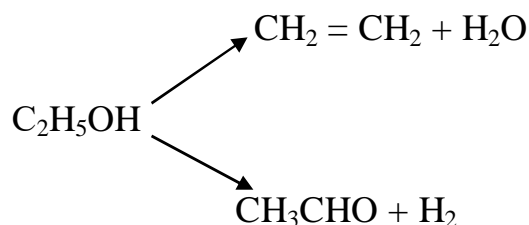
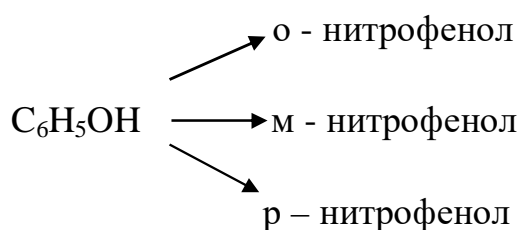
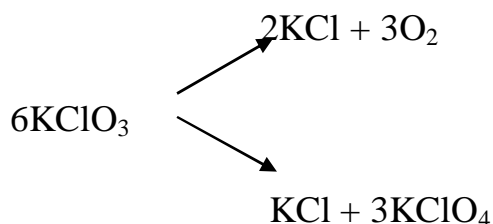
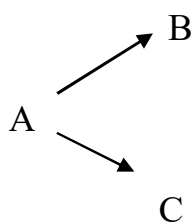
Чем больше начальная концентрация, тем за меньшее время реагирует половина вещества. Если исходные концентрации двух веществ не одинаковы и друг другому a и b равен, тогда количество полученного вещества равна x , то уравнение константы скорости второго порядка

$$\text{принимает вид: } k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

Простые и сложные реакции

Одностадийные реакции называются простыми. Реакции, состоящие два или большестадийные реакции, называются сложными реакциями. В сложных реакциях в системе одновременно протекают несколько простых реакций. Каждая из этих реакций подчиняются закону действующих масс. Молекулярность этих реакций определяется суммой стехиометрических коэффициентов, а порядок определяется экспериментально.

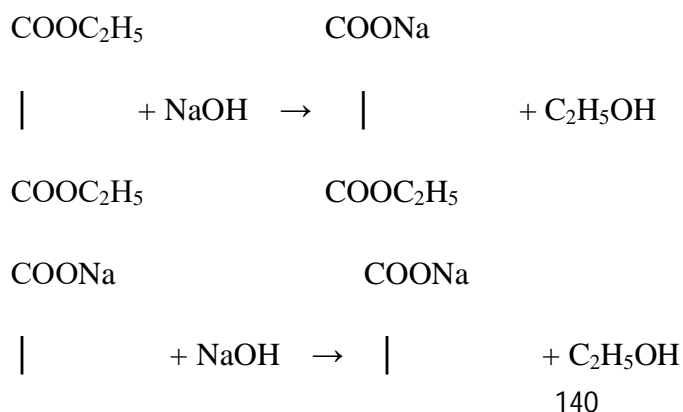
Если из одинаковых предыдущих молекул веществ получаются различные молекулы веществ называются параллельными реакциями. Например:



Скорость параллельных реакций определяется суммой скоростей параллельных реакций.

Последовательными реакциями называют реакции, которые протекают через ряд последовательных стадий по схеме $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \dots$

К таким реакциям относятся реакции гидролиза сложных эфиров дикарбоновых кислот, сложных эфиров гликолей или дигалогенопроизводных и т.д. Пример:





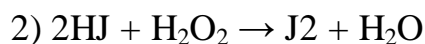
Скорость этих реакции определяется скоростью самой медленной стадии.

Сопряженные реакции:



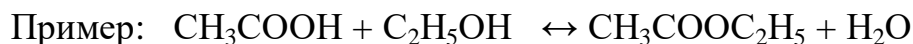
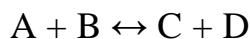
1-ая схема протекает самостоятельно. 2-ая реакция при наличии 1-ой.

Пример:

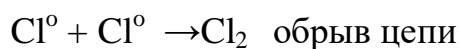
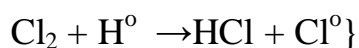
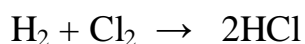


A (FeSO_4) – индуктор, B (H_2O_2) – актор, C (HJ) – акцептор. Эти реакции детально изучены в 1905г. Н.А.Шиловым.

Обратимыми называются такие реакции, которые одновременно протекают в обоих направлениях. Скорость этих реакция определяется разницей между скоростями прямой и обратной реакции:



Цепные реакции протекают в присутствии активных частиц с ненасыщенными свободными радикалами. Они происходят в очень многих стадиях. Скорость этих реакций зависит от концентрации активных центров, от длины цепей и формы сосуда, от интенсивности света, а также от наличия примесей в реакционной смеси. Цепные реакции протекают до исчезновения активных центров. Пример:



Кинетика гетерогенных реакций

Реакции, которые протекающие близки 2-х фазы, называются гетерогенными реакциями. Примером таких реакций можно привести окисление металлов под действием кислорода воздуха, разложение веществ на электродах при электролизе и другие.

В фармацевтической промышленности встречаются очень много гетерогенных процессов. Синтез лекарственных веществ, как фенамин, фенацетин, бензамон основан на восстановление растворов альдегидов и кетонов в насыщенном спиртовом растворе аммиака водородом в присутствии катализатора. Галогенопроизводные хлоракон, оксазил, диазепам и другие получают в присутствии твердых катализаторов железо, никель, медь.

Температуру и концентраций реагирующих веществ можно регулировать так, чтобы скорость самой химической реакции будет больше, чем скорости переноса реагирующих веществ и отвода продуктов. Это условие реакции называется диффузионной областью, от того диффузия веществ происходит медленно, скорость процесса определяется скоростью диффузии.

Если скорость переноса и отвода больше чем скорость химической реакции, это условие называется кинетической областью реакции. Скорость процесса зависит от скорости химической реакции.

На скорость гетерогенных реакций влияют перемешивание, увеличение поверхности раздела и обновление состава фаз.

При перемешивании происходит равные количества по всему объему этой системы, но не на поверхности раздела фаз. Выравнивание концентраций происходит из-за диффузии через этот слой.

Скорость гетерогенной реакции количественно характеризуется уравнением: $V = \frac{dC}{dt} = kS(C_o - C)$

k - коэффициент растворения; S - поверхность раздела фаз.

$k = \frac{D}{\delta} D$ – коэффициент диффузии; δ - толщина диффузного слоя.

Из этого: $V = \frac{D}{\delta} S dC$ $D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_a}$

Увеличить скорость гетерогенных реакции можно увеличением поверхности раздела фаз. Например: В последнее время в фармацевтической и химической промышленности применяют метод «кипящего слоя». По этому методу газообразный реагент пропускают под давлением через слой порошкообразного реагента. Частицы порошка зависят в объеме газообразного реагента, увеличивается поверхность и соответственно скорость реакции.

Если реакция протекает в кинетической области, повышение температуры приводит к увеличению скорости процесса, так как с увеличением T скорость - V увеличивается.

Контрольные вопросы и задания

1. Что изучает химическая кинетика?
2. Что называют скоростью химической реакций?
3. Расскажите сущность среднюю и истинную скоростью.
4. Какие факторы влияют к скоростью химическим реакциям?
5. Какие виды бывает порядка реакций?
6. Какие виды бывает молекулярность реакций?
7. Дайте понятие о константе химической реакций.
8. В чём сущность формальной кинетики?
9. Из скольких разделов состоит химическая кинетика?
10. Какая кинетика изучает механизм химической реакции?

Тестовые задания:

1. Вещества, замедляющие реакцию:
А) Ингибитор Б) Промотор В) Инициатор Г) Стабилизатор
2. Вещества, увеличивающие скорость реакции:

А) Промотор Б) Ингибитор В) Инициатор Г) Стабилизатор

3. Что такое автокаталитическая реакция?

А) Вещество, образовавшееся в результате реакции, является катализатором;

Б) Реакция зажигания, при которой концентрация индуктивного вещества увеличивается во время процесса разряда;

В) Реакции, в которых нарушается принцип нерасхода катализатора в процессе реакции;

Г) Реакция, в которой частицы обладают способностью продолжать реакцию;

4. К какому фактору связан скорость химической реакции при $T = \text{const}$ (закон Гульдберга и Вааге):

А) Эквивалент произведению концентрации реагентов

Б) Концентрация реагентов равна делению

В) Концентрация реагентов равна выходу

Г) Эквивалентно разнице в концентрации реагента

5) Единица измерения скорости химической реакции:

А) Моль / л · секунды Б) Джоул / моль В) Метр / секунда Г) Км / ч

6. При увеличении давления в системе $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{S}_{(\text{тв})} = \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} - 200 \text{ кДж}$ равновесие сместится:

А. Не сместится

Б. Влево

В. Вправо

Г. Вверх

7. При уменьшении температуры в системе $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{S}_{(\text{тв})} = \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} - 200 \text{ кДж}$ равновесие сместится:

А. Вправо

Б. Влево

В. Не сместится

Г. Вверх

8. При повышении температуры в системе $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2 - 110 \text{ кДж}$ равновесие сместится:

А. Вправо

Б. Влево

В. Не сместится

Г. Вверх

9. При понижении давления в системе $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2 - 110 \text{ кДж}$ равновесие сместится:

А. Вправо

Б. Влево

В. Не сместится

Г. Вверх

10. Как влияет увеличение температуры к скорости химических реакций?

А. Увеличивается

Б. Уменьшается

В. Не изменяется

Г. Стремится к нулю

11. Если уменьшением скорости реакции в 8 раз при охлаждении реакционной смеси на 30° , тогда температурный коэффициент реакции равен:

А. 2

Б. 6

В. 4

Г. 8

12. При значении температурного коэффициента равном 3 повышение температуры на 20° , скорость химической реакции:

А. Увеличится в 9 раз

Б. 3 раза

В. 6 раз

Г. 4 раз

13. V больше чем значений энергии активации $-E_{\text{акт}}$, тогда выходит:

А. 40

Б. 200

В. 80

Г. 120

14. Энергия активации $-E_{\text{акт}}$ ниже по значению γ равняется:

А. $\Gamma = 2$

Б. $\Gamma = 2.5$

В. $\Gamma = 3$

Г. $\Gamma = 4$

15. (+) катализатор $E_{\text{акт}}$ химических процессов:

А. Уменьшает

Б. Увеличивает

В. Не изменяет

Г. Делает равной нулю

16. Константа равновесия зависит:

А. От температуры

Б. От давления

В. От концентрации

Г. От наличия катализатора

17. При повышении давления равновесие в системе $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$:

А. Не сместится

Б. Сместится влево

В. Сместится вправо

Г. Сместится вверх

18. При увеличении концентрации CO_2 в системе $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$

равновесие сместится:

А. Влево

Б. Не сместится

В. Вправо

Г. Вверх

19. При повышении давления в 2 раза скорость реакции $A_{(тв)} + B_{(г)} = AB_{(г)}$:

А. Возрастает в 2 раза

Б. Возрастает в 8 раз

В. Не изменяется

Г. Возрастает в 4 раза

20. Факторами, указывающими на необратимость реакции, являются:

А. Выпадение осадка

Б. Изменение скорости реакции

В. Изменение k

Г. Выделение газа.

Г л а в а X II. З а в и с и м о с т ь скорости реакции от температуры. Теория активных соударений. Катализ. Теории, объясняющие механизм действия катализатора

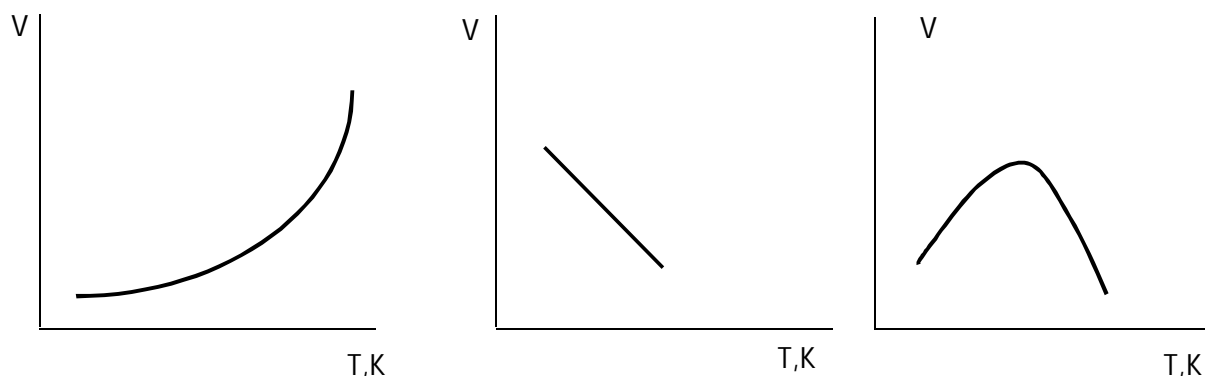
Зависимость скорости реакции от температуры

Скорость химической реакции $-V$ и константа скорости k увеличиваются с мерой повышением температуры. Такая зависимость для всем реакциям. Но некоторых реакциях с повышением температуры скорость $-V$ уменьшается. Например, уравнение реакции между брома с оксидом азота (II). $2NO + Br_2 = 2NOBr$

Это называется аномальная зависимость.

Если увеличивается температура $-T$, тогда скорость ферментативных реакций, протекающих в организме, сначала увеличивается, а затем уменьшается. Например, скорость разложения перекиси водорода увеличивается в присутствии фермента каталазы в диапазоне 273-320К. При

повышении температуры выше. После 320 уменьшается скорость. У других биохимических реакций тоже повторяется ниже 273.



Рассмотрим реакции с нормальной температурной зависимостью.

Если константу скорости данной реакции при температуре T обозначить через k_T , а константу при $(T+10)$ через k_{T+10} , отношение второй величины к первой дает температурный коэффициент реакции γ :

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}$$

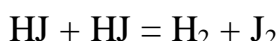
Согласно эмпирическому правилу Вант-Гоффа: в случае гомогенных реакций повышение температуры на 10 К увеличивает скорость химической реакции в два-четыре раза, так что значение температурного коэффициента γ составляет от 2 до 4.

Когда повышается температура увеличивается скорость $-V$ разложения вещества в 10 и более раз по сравнению с ее значением при комнатной температуре. Это сокращает время на определение срока годности лекарств и позволяет определить оптимальную температуру хранения.

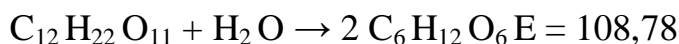
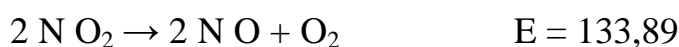
Определяя по этому методу срок годности лекарств, сохраняется определенной времени t_T и увеличенной температуре $-T$ в сушильной шкафе.

Теория активных соударений

Скорость любой химической реакции зависит от числа столкновений реагирующих веществ, поэтому количество взаимодействий пропорционально концентрациям реагирующих веществ. Однако не все столкновения сопровождаются взаимодействием. Например: в 1 кмолье H_2 , находящемся в объеме 1 м^3 при 10^5 Па и 556 К, происходит примерно $5,5 \cdot 10^{37}$ столкновений в 1 секунду. А количество иода, который образуется за тот же промежуток времени, показывает, что только одно столкновение из $2 \cdot 10^{17}$ возможных сопровождается химической реакцией:



Значит, скорость реакции $-V$ связан не только от количеств взаимодействий, но и от какого-то свойства сталкивающихся молекул. Это явление объяснил Аррениус в своей *теории активных соударений*.



Энергия активации $E_{\text{акт}}$ веществ понижается с мерой других факторов: увеличением температуры $-T$, лучевой энергии $-E_{\text{луч}}$, катализаторы и др. На рисунке показано энергия активации реакции.



Энергия веществ в системе на оси ординаты, а по оси абсцисс - выполнения реакции находится по оси абсциссы. V - Скорость химической

реакции связан с энергией активации: если он больше, тогда идет медленная реакция.

Гомогенный и гетерогенный катализ

При помощи катализатора изменяется скорость химических реакций. Этот процесс называется катализом. Если увеличивается скорость химических реакций называется положительным, а уменьшается – отрицательным катализом. Если катализатором служит из продуктов реакции, то этот процесс является автокаталитическим, а сам процесс - автокаталитический. Химические реакции протекающие присутствии катализатора являются каталитическими. В виде катализатора используется вещества, которые входят к основным классам неорганических и органических соединений. В некоторых случаях все типы примесей. Например: пыль, поверхность стенок контейнера и продукты реакции.



Закономерности катализа:

1. Катализатор принимает активное участие в элементарном реакционном процессе. Он образует промежуточное соединение с одним из реагентов посредством химических связей или электростатических взаимодействий. После каждого химического процесса он регенерирует и взаимодействует с новыми молекулами, реагирующих веществ.

2. Участие катализатора не отражено в его стехиометрическом уравнении.

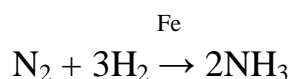
3. Катализатор является селективным, он не влияя другим реакциям, изменяет скорость только одной реакции

4. Он снизит энергию активации.

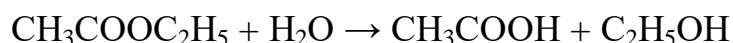
5. Катализатор не влияет на значение константы равновесия, т. е. изменяет константы скорости прямой и обратной реакции на одинаковую величину.

6. Активность катализатора увеличивается при добавлении промоторов; добавление ингибиторов снижает скорость реакции. Все каталитические реакции делятся на гомогенные и гетерогенные. Если реагенты и катализатор находятся в одной фазе, это называется гомогенным катализом.

Пример: Разложение перекиси водорода в присутствии солей Fe(II) в водных растворах. Раствор перекиси водорода без примесей будет долго оставаться без разложения. Однако добавление небольшого количества раствора FeSO₄ приводит к интенсивному выделению кислорода: $Fe_2 + 2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ когда реагенты и катализатор находятся в разных фазах, катализ называется гетерогенным. Пример:

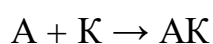


Примером автокаталитической реакции можно привести омыление уксусноэтилового эфира в нейтральной среде:

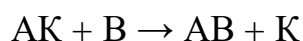


В той реакции катализатором является уксусная кислота, точнее ионы водорода.

механизм действия катализатора при гомогенном катализе объясняется образованием промежуточных соединений. Например:



Здесь, А – вещество, К- катализатор.



AK – промежуточное соединение, считается активным реакционноспособным чем вещества А и В.

При гетерогенном катализе катализатор в основном представляет собой твердое вещество, а реагирующие вещества бывают жидким или газообразным.

Контрольные вопросы и задания

1. Какой тип температурной зависимости скорости называется аномальным?
2. Расскажите сущность закона Вант-Гоффа.
3. Какие молекулы называются активными?
4. Как связана энергия активации со скоростью химических реакциями $-V$?
5. Какие виды бывают катализа. Приведите примеры.
6. Расскажите сущность теории активных ансамблей.
7. Расскажите сущность мультиплетная теория А.А.Баландина.
8. Какой катализ называется гомогенным?
9. Какой катализ называется гетерогенным?
10. Что такое автокатализатор?

Тестовые задания:

1. Как изменяется с увеличением температуры $-T$ скорость химической реакции:
А) поднимается Б) уменьшает В) не влияет Г) влияет
2. Катализаторы широко используются в технологии производства лекарств. С каким фактором можно сравнить увеличение скорости реакции в присутствии катализатора?
А) Снижение энергии активации; Б) Уменьшение количества столкновений молекул; В) Увеличение общего числа столкновений молекул;
Г) Повышенная энергия активации ;
3. Как называется реакция, если оба реагента находятся в одной фазе и между ними нет граничных поверхностей?

А) Гомогенная реакция Б) Гетерогенная реакция В) реакция замещения Г) Реакция разложения

4. V - скорость химической реакции прямо пропорциональна к умножению количествами реагентов. Каково определение этого закона?

А) закон действующих масс Б) закон Авогадро В) закон эквивалентов Г) закон об электролизе

5. Что такое определение закона о том, что скорость реакции увеличивается примерно на 2-4 раза с каждым увеличением температуры 10^0 С?

А) Закон Вант Гоффа Б) закон Авогадро В) закон эквивалентов Г) закон об электролизе

6. V - скорость химической реакции при $T = \text{const}$ (закон Гульдберга и Вааге) пропорциональным:

А. Умножению количеством молекул реагирующих веществ

Б. Разности количеством молекул

В. Сумме количеством молекул

Г. Разности концентраций исходных веществ и продуктов реакции

7. При увеличении давления равновесие реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ сместится:

А. Вправо

Б. Не сместится

В. Влево

Г. Вверх

8. При увеличении давления равновесие реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ сместится:

А. Не сместится

Б. Вправо

В. Влево

Г. Вверх

9. При повышении температуры равновесие реакции $N_2 + 3H_2 = 2NH_3 + 92.4$ кДж сместится:
- А. Влево
 - Б. Не сместится
 - В. Вправо
 - Г. Вверх
10. При понижении температуры равновесие реакции $N_2 + 3H_2 = 2NH_3 + 92.4$ кДж
- А. Вправо
 - Б. Не сместится
 - В. Влево
 - Г. Вверх
11. При повышении температуры равновесие реакции $N_2 + O_2 = 2NO - 180.5$ кДж сместится:
- А. Вправо
 - Б. Влево
 - В. Вверх
 - Г. Вниз
12. При понижении температуры равновесие реакции $N_2 + O_2 = 2NO - 180.5$ кДж сместится:
- А. Влево
 - Б. Не сместится
 - В. Вправо
 - Г. Вверх
13. Реакция является экзотермической, если:
- А. $Q > 0$, а $\Delta H < 0$
 - Б. $Q > 0$ и $\Delta H > 0$
 - В. $Q < 0$, а $\Delta H > 0$
 - Г. $Q = 0$ и $\Delta H = 0$

14. Реакция является эндотермической, если:

А. $Q < 0$, а $\Delta H > 0$

Б. $Q > 0$ и $\Delta H > 0$

В. $Q > 0$, а $\Delta H < 0$

Г. $Q = 0$ и $\Delta H = 0$

15. В хирургической практике для наркоза в смеси с кислородом применяют оксид азота, имеющий формулу:

А. N_2O

Б. N_2O_3

В. N_2O_5

Г. NO_2

16. В экзотермической реакции повышение температуры следующим образом влияет на скорость реакции:

А. Замедляет

Б. Не влияет

В. Останавливает

Г. Сначала замедляет, затем ускоряет

17. Если значения энергии полученных веществ меньше, чем у предыдущих веществ, то процесс будет:

А. Экзотермическим

Б. Эндотермическим

В. Изотермическим

Г. Изобарический

18. Если энергия молекул продуктов реакции больше, чем у исходных веществ, то процесс будет:

А. Эндотермическим

Б. Экзотермическим

В. Изотермическим

Г. Изобарический

19. Какую зависимость выражает уравнение Михаэлиса-Ментена:

А. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата

Б. Зависимость скорости ферментативной реакции от температуры

В. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации фермента

Г. Зависимость скорости ферментативной реакции от давления

20. К какому типу катализа относится процесс расщепления белков в присутствии пепсина:

А. Ферментативный

Б. Гетерогенный

В. Положительно

Г. Отрицательно

Глава XIII. Поверхностные явления. Сорбция, адсорбция, абсорбция, хемосорбция. Адсорбция на твердой поверхности. Уравнения адсорбции

Поверхностные явления

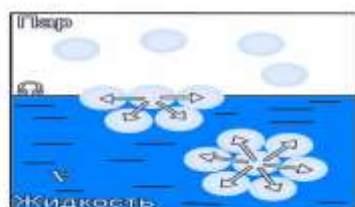
Особым свойством дисперсных систем является слишком большая внутренняя поверхность. Это связано с их степенью размельчения. Поверхностные явления-процессы, протекающие на границе агрегатных фаз, поверхностном слое и столкновения этих фаз. К дисперсным системам можно включить строения растений и животных, почва, ткань, вещества питания и др. Если поверхностью дисперсной системы измельчит до размера 10нм, получают 10^{18} частиц и суммарная поверхность будет равно $6 \cdot 10^6$ см².

Изучать этих явлений необходимо для развития многих областей науки и практики. Поверхностные явления имеют большое значение и для приготовлению лекарственных средств. При производстве этих

лекарственных форм разработка рациональной технологии, стабилизация, хранение, пролонгирование действия требуют исследования в области физикохимии поверхностных явлений.

Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение

Твердые тела и жидкости имеют поверхностями раздела с соседними фазами. Состояния молекул на поверхностном слое и в объеме не одинаково. Поверхность твердых тел и жидкостей имеет избытком энергией, названным Гиббса. Если рассмотрим влияние молекулярных сил притяжения поверхностного слоя и внутри жидкости молекул на примере жидкость-воздух.



Молекулы находящиеся в поверхностном слое столкнется с другими молекулами внутри жидкостя только с одной стороны. Идентичные молекулы действуют на молекулу А с одной стороны, силы сцепления равны и уравнивают друг друга. Его результирующая сила равна нулю. Молекула В находится внутри жидкостя действуют силы разные. Частицы молекулы В столкнётся присутствии этих сил различными с другими частицами. Нам известна, что каждая частица имеет свою запасовую энергию, поэтому на счет эту энергию при столкновении с другими частицами израсходуется энергии и выполняется работа. Для увеличения своей поверхности на 1 см^2 израсходуется 1 эрг энергия, этот процесс называется поверхностной натяжением. Поверхностное натяжение вычисляется по формуле:

$$\sigma = G / S$$

Отсюда можно найти поверхностную энергию: $G = \sigma S$

S – поверхность раздела фаз;

σ - поверхностное натяжение;

G - поверхностная энергия.

Из формулы видно, если поверхность раздела фаз больше, свободная энергия будет тем больше.

G по природе является потенциальной энергией и по второму закону термодинамика стремится к минимуму. Одним из явлений, которое приводит к уменьшению поверхностной энергии, является адсорбция.

Процессы сорбции

Если к твердому материалу или жидкостью поглощаются газы или растворенные вещества, называется сорбцией. Поглотитель - сорбент, поглощаемое - сорбтив или сорбат.

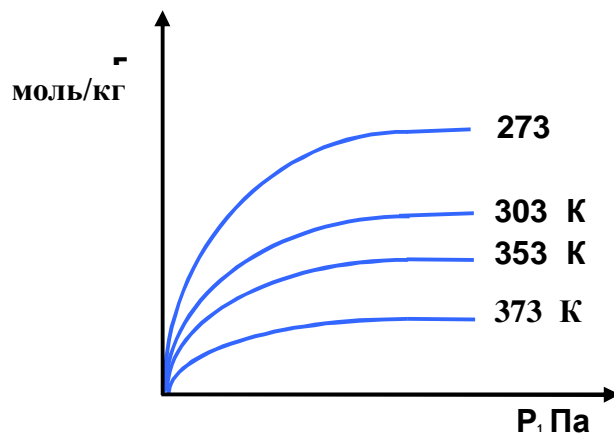
Существуют 4 основных типа сорбции, первый из них: абсорбция, адсорбция, хемосорбция и капиллярная конденсация.

1. Абсорбция. По всему объему твердому материалу или жидкостью поглощается газ или пар называется абсорбцией. Поглощение газов происходит за счет диффузии. Скорость диффузии в твердых веществах мала и абсорбция в них протекает очень медленно и через значительное время установится равновесие. Повышение температуры приводит ускорению абсорбции. Примером абсорбции могут быть: поглощение водорода палладием, поглощение углекислого газа и аммиака водой.

2. Адсорбция. Протекающий процесс насчет самопроизвольной концентрированием молекул на твердом или жидком поверхности называется адсорбцией. Адсорбирующее вещество называется адсорбентом, адсорбируемое вещество адсорбатом или адсорбтивом. Если в сосуд, заполненный аммиаком опустить активированный уголь, уголь поглощает аммиак. Уголь – адсорбент, аммиак – адсорбат. Адсорбирующим свойством обладает не только уголь, а все пористые вещества. V -скорость адсорбции

высока, и когда поверхность адсорбента пуста, она немедленно продолжится. Адсорбируемая молекула может образовать один слой и или несколько слоев на поверхности адсорбента. Если адсорбция происходит в одном слое, ее называют мономолекулярной адсорбцией, если слоев несколько - полимолекулярной. Степень адсорбции зависит от типа адсорбента и адсорбата, температуры, давления газа, концентрации, а также поверхностной специфичности адсорбента. Полярные адсорбенты лучше адсорбирует полярных адсорбтивов, неполярные адсорбенты неполярных адсорбатов. Активированный уголь хорошо адсорбирует бензол, силикагель лучше адсорбирует воду, аминов, спиртов. Повышение температуры уменьшает адсорбцию газов. Это объясняется с молекулярно-кинетической точки зрения с увеличением теплового движения молекул адсорбата.

С повышением давления адсорбата адсорбция увеличивается до определенного значения, а затем станет постоянной. Это значение адсорбции называется предельной адсорбцией Γ_{∞} .



Самой важной характеристикой процесса поглощения является график, количества поглощаемого частицы зависит от давления газа или от концентрации $-C$ при $T=\text{const}$.

С повышением давления адсорбата адсорбция увеличивается до определенного значения, а затем станет постоянной. Это значение адсорбции называется предельной адсорбцией Γ_{∞} .

Самой важной характеристикой процесса поглощения является график зависимости количества поглощенного вещества от давления газа или от концентрации раствора при $T = \text{const}$.

Адсорбция является обратимым процессом. Во время поглощения наряду поглощением происходит выход адсорбата от поверхности адсорбента. Выход адсорбата от поверхности называется десорбцией. Сначала скорость адсорбции будет больше. Со временем скорость адсорбции и десорбции выравниваются, и в системе установится адсорбционно-десорбционное равновесие. Адсорбция сопровождается с выделением теплоты, десорбция с поглощением теплоты.

Хемосорбция. Адсорбция, которая протекает под действием сил основных валентностей, называется хемосорбцией. При хемосорбции не наступит равновесие, процесс является необратимым. В результате хемосорбции на поверхности адсорбента образуется новое соединение. Это соединение выделить невозможно, и оно не является новой фазой. Примером хемосорбции может быть образование ржавчины на поверхности железа под действием кислорода воздуха. Ржавчину невозможно отделить. Иногда при хемосорбции участвуют не только молекулы, которые находятся на поверхности адсорбента, но и молекулы, которые находятся в объеме адсорбента. В этом случае полученное химическое соединение образует новую фазу. Например: поглощение CO_2 окисью кальция CaO приводит к образованию CaCO_3 . $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$
С увеличением температуры хемосорбция возрастает.

Капиллярная конденсация. Процесс проходит с большой скоростью и заканчивается в течение нескольких минут.

Адсорбция на твердой поверхности. Уравнение Фрейндлиха

Природные и искусственные материалы с большей наружной и внутренней поверхностью являются твердыми адсорбентами. На этих поверхностях происходит адсорбция газов или растворенных веществ из

растворов. Примерами твердых пористых адсорбентов являются – активированный уголь, силикагель, алюмогель и др. Для них характерна внутренняя поверхность. Порошкообразные вещества относятся к непористым адсорбентам. Они обладают наружной поверхностью. Важной характеристикой твердых адсорбентов является величина удельной поверхности $S_{уд}$. Чем больше удельная поверхность, тем больше энергии Гиббса.

Как видно из графика для газов, растворов неэлектролитов и слабых электролитов изотерма адсорбции параболический. Кривая среднего участка для средних P и C описывается эмпирическим уравнением

Фрейндлиха: $\frac{x}{m} = KP^{1/n}$ или $\frac{x}{m} = KC^{1/n}$

P – давление и C - концентрация адсорбата;

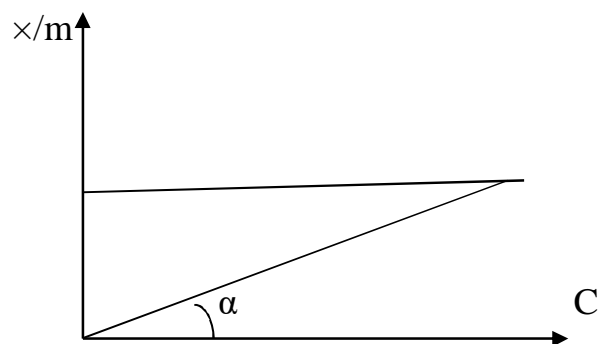
K и n - константы.

Значение K зависит от природы адсорбента и адсорбата, а также от температуры. $1/n$ адсорбционный показатель, ее значения лежат в пределах 0,1 – 1 и зависит от природы адсорбента и адсорбата. С повышением температуры K уменьшается, а $1/n$ увеличивается.

Чтобы найти значений формулу логарифмировать:

$$\lg x / m = \lg K + 1 / n \lg C$$

Это уравнение изображает прямую и она позволяет определить графически константы уравнения K и $1/n$:



Уравнение Фрейндлиха дает правильные результаты только для средних давлений и концентраций. Для низких и высоких давлений и концентраций она не применима.

Теория и уравнение Ленгмюра

Теорию мономолекулярную адсорбцию ввел в науку в 1915 году И.Ленгмюр. Она основана на ряд предпосылок:

- 1) Силы адсорбционные влияют к малым расстояниям, т.е. на расстоянии равной размеру одной молекулы;
- 2) этот процесс сорбции протекает влиянием близкими химическими связями;
- 3) адсорбция происходит не по всей поверхности адсорбента, а в определенных местах: выступах, ребрах, углах, т.е. на активных центрах;
- 4) на активных центрах сила поле неопредельна;

Уравнение Ленгмюра применима для всех давлений и концентраций. При низких $KC \ll 1$ и высоких $KC \gg 1$ концентрациях уравнение принимает вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} KC$$

Контрольные вопросы и задания

1. Что называется поверхностными явлениями?
2. Дайте характеристики к понятиям адсорбции, десорбции и хемосорбции.
3. Какова сущность уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра?
4. Что называется капиллярной конденсацией?
5. Что называется поверхностной натяжением?
6. Дайте понятие о положительной и отрицательной адсорбции.
7. Объясните сущность уравнения Гиббса.
8. В чем сущность теории Ленгмюра?
9. Дайте понятие о ионообменной адсорбции.
10. Какова сущность мономолекулярной адсорбции?

Тестовые задания:

1. Хемосорбция - это:

- А) Процесс, который начинается на поверхности адсорбента и не распространяется на внутренний слой.
- Б) Адсорбция, которая начинается на поверхности адсорбента и распространяется на внутренние слои.
- В) Процесс, не связанный с распространением проглоченного вещества
- Г) Процесс абсорбции, который происходит с образованием химической связи между адсорбентом и адсорбентом.

2. Поглощение составляет:

- А) Изменения концентрации вещества на поверхности адсорбента
- Б) Процесс, не связанный с распространением проглоченного вещества
- В) Процесс абсорбции, который продолжается с образованием химической связи между адсорбентом и адсорбентом
- Г) Адсорбция, которая начинается на поверхности адсорбента и распространяется на внутренние слои.

3. Уравнение для расчета степени мономолекулярной адсорбции определил:

- А) Ленгмюр Б) Панета- Фаянс В) Гиббс Г) Стэнфорд

4. Величины, рассчитанные с использованием изотермы Фрейндлиха:

- А) K и $1/n$ Б) $\lg C$ В) C и K Г) $\lg x/m$

5. Адсорбция фуксина из спиртового раствора:

- А) Молекулярная адсорбция Б) Катионная адсорбция В) Ионная адсорбция
- Г) Анионная адсорбция

6. Поверхностно-активными называются вещества:

- А. Понижающие поверхностное натяжение
- Б. Повышающие поверхностное натяжение
- В. Частично изменяющие поверхностное натяжение
- Г. Формирующие поверхностную энергию

7. Адсорбентом называется вещество:

- А. Поглощающее своей поверхностью молекулы или ионы других веществ*

- Б. Растворяющее своей поверхностью другие вещества
- В. Равномерно перераспределяющее другие вещества
- Г. Расщепляет на своей поверхности другие вещества

8. Уравнение Гиббса выражает зависимость адсорбции от:

- А. Поверхностной активности
- Б. Степени дисперсности
- В. Коагуляции
- Г. Гидрофильности

9. Адсорбтивом называется вещество:

- А. Поглощаемое вещество
- Б. Изменяющее поверхностное натяжение
- В. Поглащающее вещество
- Г. Увеличивающее $E_{\text{поверх. натяж.}}$

10. Что такое десорбция:

- А. Обратный процесс адсорбции
- Б. Хемосорбцией
- В. Адсорбцией
- Г. Сорбцией

11. Гидрофильными называются твердые поверхности:

- А. Смачиваемые водой
- Б. Не смачиваемые водой
- В. Не смачиваемые органическим растворителем
- Г. Не связанные со смачиванием

12. Гидрофобными называются твердые поверхности

- А. Не смачиваемые водой
- Б. Не смачиваемые органическим растворителем
- В. Не связанные со смачиванием
- Г. Смачиваемые органическим растворителем

13. Хроматографией называется физико-химический метод основанный на способности адсорбента:
- А. Избирательно поглощать растворенные вещества
 - Б. Изменять цвет растворяемых веществ
 - В. Вытеснять поглощенное вещество
 - Г. Избирательно поглощать молекулы растворителя
14. Если растворенное вещество увеличивает поверхностное натяжение жидкости, то адсорбция будет:
- А. Отрицательной
 - Б. Положительной
 - В. Избирательной
 - Г. Нейтральной
15. Если молекула понижает поверхностное натяжение, тогда адсорбция:
- А. Положительной
 - Б. Избирательной
 - В. Нейтральной
 - Г. Двойной
16. Изотерма адсорбции выражает зависимость адсорбции от концентрации при условии:
- А. Постоянства температуры
 - Б. При переменной температуре
 - В. Постоянства давления
 - Г. Не зависящее от температуры и давления
17. К веществам, проявляющим защитное действие на коллоидный раствор относится:
- А. Желатин
 - Б. NaCl
 - В. K₂SO₄
 - Г. Берлинская лазурь

18. Хемосорбцией называется:

А. Процесс, когда при адсорбции образуются химические связи между адсорбтивом и адсорбентом

Б. Процесс, начавшийся на поверхности, распространяется вглубь поглотителя

В. Процесс адсорбции на смачиваемой поверхности

Г. Процесс адсорбции на несмачиваемой поверхности

19. Абсорбцией называется:

А. Процесс, начавшийся на поверхности, распространяется вглубь поглотителя

Б. Процесс адсорбции на смачиваемой поверхности

В. Процесс адсорбции на несмачиваемой поверхности

Г. Процесс поглощения средними слоями адсорбента

20. Величина адсорбции на подвижной поверхности раздела рассчитывается уравнению:

А. Гиббса

Б. Фрейндлиха

В. Ленгмюра

Г. Панета-Фаянса

Глава XIV. Моно- и полимолекулярные адсорбции. Теория и Полинии и БЭТ. Молекулярные и ионообменные адсорбции. Иониты. Хроматографические методы анализа

Адсорбция на границе жидкость-газ

Поверхностно-активные вещества накапливаются на поверхности жидкости. Концентрация ПАВ на поверхности будет больше, чем концентрация в объеме. Это называется **положительной адсорбцией**. Поверхностно-инактивные вещества растворяются в объеме жидкости. Концентрация этих веществ в объеме будет больше, чем на поверхности.

Это называется **отрицательной адсорбцией**. При растворении поверхностно-неактивных веществ концентрация ПНВ будет одинаково и на поверхности и в объеме. Для определения адсорбции на поверхности жидкости В.Гиббс в 1878 г. предложил следующее уравнение:

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

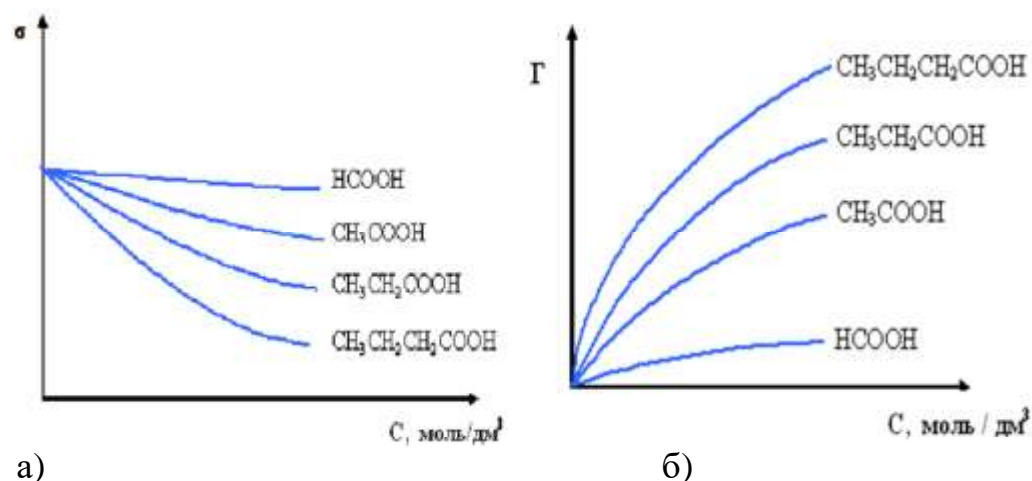
Где C – равновесная концентрация;

Если адсорбция положительна, то, при $C_2 > C_1$ $\sigma_2 < \sigma_1$, $d\sigma/dC < 0$, $\Gamma > 0$

При отрицательной адсорбции $C_2 > C_1$ $\sigma_2 > \sigma_1$, $d\sigma/dC > 0$, $\Gamma < 0$

Если при адсорбции $C_2 > C_1$ $\sigma_2 = \sigma_1$, $d\sigma/dC = 0$, $\Gamma = 0$

При растворении в воде органических жирных кислот поверхностное натяжение воды намного понижается. Г.Дюкло и П.Траубе обнаружили, что чем сильнее выражена полярная асимметрия молекулы, тем больше поверхностная активность соединения и сформулировали следующее правило: **в гомологах насыщенных высших кислот и спиртов при увеличении ряда на CH_2 – группировку способность на положительной адсорбции повышается в 3-3,5 раза.**



Изотермы поверхностного натяжения (а) и адсорбции (б) гомологического ряда жирных кислот

Правило Дюкло-Траубе пригодно для разбавленных растворов. В насыщенных растворах поверхностное натяжение одинаково уменьшается, независимо какое соединение.

Взаимосвязь поверхностного натяжения от концентрации определяется уравнением польского химика Б.А.Шишковского:

$$\sigma_o - \sigma = B \ln(1 - AC)$$

σ_o – поверхностное натяжение чистого растворителя;

σ - поверхностное натяжение раствора;

A и B – эмпирические константы.

A – величина относительной адсорбции, при переходе на следующий гомолог увеличивается в 3-3,5 раза.

$B = RT \Gamma_\infty$ одинаковая величина для гомологического ряда.

Число молекул в 1 см^2 N_o будет равно произведению предельной адсорбции с числом Авогадро: $N_o = \Gamma_\infty \cdot N$.

В насыщенном адсорбционном монослое площадь занимаемой одной молекулой.

Если известны величины предельной адсорбции Γ_∞ , молекулярной массы M , плотности d растворенного вещества, можно вычислить толщину адсорбционного слоя h , т.е. длину молекулы адсорбата. Количество адсорбированного вещества с одной стороны равно $h \cdot d$, с другой стороны равно $\Gamma_\infty \cdot M$. Из этого $h \cdot d = \Gamma_\infty \cdot M$ отсюда: $h = \frac{\Gamma_\infty \cdot M}{d}$

Исследования показали, что площадь занимаемой одной молекулой q характеризует гидрофильную группу в молекуле ПАВ. Например, эта величина одинаково для всех кислот и равна $0,22 \text{ нм}^2$.

Толщина адсорбционного слоя, т.е. длина молекулы ПАВ возрастает на $0,13-0,15 \text{ нм}$, с увеличением на одну CH_2 группу.

Адсорбция на границе жидкость- жидкость

Если водный раствор бензойной кислоты смешать с бензолом, образуется адсорбционный слой бензойной кислоты. При этом полярная группа бензойной кислоты COOH будет обращена к воде, неполярный

радикал C_6H_5 к бензолу. На границе двух жидкостей образуется устойчивый адсорбционный слой, состоящий из молекул бензойной кислоты.

Таким образом, если в систему из двух несмешивающихся жидкостей добавить органические вещества имеет 2 групп – полярных $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$ и неполярного радикала, они располагаются границе двух жидкостей.

Это явление имеет большое значение при получении эмульсий.

Полимолекулярная адсорбция

Теория Ленгмюра объясняет, когда адсорбирующие влияния к расстоянию размеру одной молекулы и образуется мономолекулярный слой адсорбции. Но исследования показали, что иногда адсорбционные силы действуют в большом расстоянии, и образуется полимолекулярный слой адсорбции. Это явление объяснил в своей теории полимолекулярной адсорбции М.Поляни в 1915 году. Теория Поляни основана в следующих предпосылок:

- 1) адсорбция происходит за счет внешних влияний;
- 2) температура не влияет на адсорбцию и с повышением температуры адсорбционный объем не изменяется.

В 1935-1940 годах С.Брунауэр, П.Эммет и Е.Теллер создали наиболее общую теорию (сокращенно БЭТ) полимолекулярной адсорбции. По этой теории:

- 1) на поверхности адсорбента существуют энергетически равные активные центры;
- 2) адсорбированные частицы не столкнутся с другими частицами;
- 3) каждый адсорбционный слой является активным центром для следующего слоя после него.

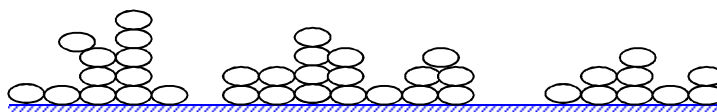


Схема полимолекулярной адсорбции по теории Брунауэра, П.Эммета и Е.Теллера

Контрольные вопросы и задания

1. Какие вещества называются поверхностно-активными (ПАВ)?
2. Какие вещества называются поверхностно-инактивными (ПИАВ)?
3. Какова сущность адсорбции на поверхности жидкости. Уравнение Гиббса?
4. Что называется положительной и отрицательной адсорбцией?
5. Расскажите сущность правила Траубе-Дюкло.
6. Из скольких частей состоит коллоидный раствор и дайте понятие.
7. Что такое мицелла и из чего она состоит?
8. Какое биологическое значение электрофореза и электроосмоса?
9. Расскажите сущность теории Штерна.
10. Дайте понятие о коагуляции.

Тестовые задания:

1. Уравнение Гиббса связывает адсорбцию со следующей величиной:
А) поверхностная активность Б) коагуляция В) давление
Г) степень дисперсности
2. Адсорбент - это вещество, которое:
А) другие вещества абсорбируются на поверхности Б) впитывает другие вещества на своей поверхности В) увеличивает поверхностное натяжение
Г) изменяет поверхностное натяжение
3. Название обратного процесса адсорбции: А) десорбция Б) абсорбция В) сорбция Г) хемосорбция
4. Кто автор теорию полимолекулярной адсорбции?
А) Поляни Б) Фрейндлих В) Ленгмюр Г) Гиббс
5. Поверхностная активность составляет:
А) Отношение поверхностного натяжения к концентрации адсорбента
Б) Отношение поверхностного натяжения к изменению площади поверхности

В) Отношение коэффициента поверхностной активности к поверхностной энергии

Г) Отношение концентрации адсорбента к изменению поверхностного натяжения

6. Величина адсорбции на неподвижной поверхности раздела рассчитывается уравнению:

А. Фрейндлиха

Б. Дюкло-Траубе

В. Панета-Фаянса

Г. Гульдберга-Вааге

7. На основании изотермы адсорбции Фрейндлиха можно определить следующие параметры:

А. К и $1/n$

Б. $\lg x/m$

В. $\lg C$

Г. $\lg x/m$ и $\lg C$

8. Изотерма адсорбции Ленгмюра выражает зависимость:

А. Г от С

Б. $\lg x/m$ от $\lg C$

В. К от С

Г. Г от Γ_{∞}

9. Изотерма адсорбции Фрейндлиха выражает зависимость:

А. $\lg x/m$ от $\lg c$

Б. К от $1/n$

В. $\lg x$ от m

Г. $\lg c$ от $\lg k$

10. Адсорбция спиртового раствора фуксина на угле является:

А. Молекулярной

Б. Ионной

В. Анионной

Г. Катионной

11. Поверхность угля при адсорбции водного раствора фуксина является:

А. Гидрофобной

Б. Гидрофильной

В. Лиофильной

Г. Смачиваемой

12. Поверхность угля при адсорбции спиртового раствора фуксина является:

А. Лиофильной

Б. Гидрофильной

В. Смачиваемой

Г. Абразивной

13. Уравнение Ленгмюра при малых концентрациях адсорбтива имеет вид:

А. $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot bc$

Б. $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot bc / 1 + bc$

В. $\Gamma = \Gamma_{\infty}$

Г. $\Gamma = \Gamma_{\infty} / bc$

14. Уравнение Ленгмюра при больших концентрациях адсорбтива имеет вид:

А. $\Gamma = \Gamma_{\infty}$

Б. $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot bc / 1 + bc$

В. $\Gamma = \Gamma_{\infty} bc$

Г. $\Gamma = \Gamma_{\infty} / bc$

15. На твердой поверхности происходит адсорбция большим коэффициентом поверхностного натяжения:

А. Тем больше величина адсорбции

Б. Тем меньше величина адсорбции

В. Не зависит от коэффициента поверхностного натяжения

Г. Тем больше величина адсорбции приближается к нулю

16. Если растворенное вещество увеличивает поверхностное натяжение, то адсорбция будет:

- А. Отрицательной
- Б. Положительной
- В. Избирательной
- Г. Нейтральной

17. Если дисперсная фаза уменьшает σ -поверхностное натяжение, то адсорбция будет:

- А. Положительной
- Б. Отрицательной
- В. Избирательной
- Г. Нейтральной

А. При каком параметра изотерма сорбции считается зависимость Γ – адсорбции и C -концентрацией раствора При постоянной температуре

- Б. При переменной температуре
- В. $P = \text{const}$
- Г. Не зависят от T и P

18. Для поверхностно-активных веществ поверхностная активность:

- А. Стремится к бесконечности
- Б. Меньше нуля
- В. Больше нуля
- Г. Равна нулю

19. Для поверхностно-инактивных веществ поверхностная активность:

- А. Стремится к бесконечности
- Б. Меньше нуля
- В. Больше нуля
- Г. Равна нулю

Глава XV. Дисперсные системы. Природа, классификация и получение. Очистка коллоидных растворов. Молекулярно-кинетические и оптические свойства

Человечество давно знаком с дисперсными системами. Но эти системы стали изучать с научной стороны в последние годы. К коллоидным системам относятся – облака, земляная почва, бумага, краски, хлеб, мясо, молочные изделия и практически все лекарственные вещества, даже человеческое тело.

Если взглянуть в историю коллоидной химии, 1845 году итальянский химик Селлими исследуя свойства различных растворов, обнаружил что некоторые растворы, такие как сыворотка и плазма крови обладают своеобразным свойством. Такие растворы он называл псевдорастворами. Эти растворы хорошо рассеивали свет, растворенные вещества в них легко выпадали в осадок под действием незначительного количества соли. В настоящее время такие растворы называются коллоидными растворами или золями, из латинского слово «**solutio**».

Коллоидная химия как наука возникла в 1861 году, когда английский ученый Томас Грем наблюдал, что некоторые вещества при растворении быстро диффундируются, проходят через мембраны растений и животных и легко кристаллизуются. А некоторые вещества плохо диффундируются, некристаллизуются, выпадают в аморфный осадок. Первые вещества Грем назвал кристаллоидами, вторые коллоидами, из греческого слово «colla» клей и «aidos» подобное.

Профессор Киевского университета И.Г.Борщов 1869 году опроверг эти мысли. По его мнению, между этими двумя видами веществами есть схожесть. Позднее русский ученый П.П.Веймарн подтвердил это. По их мнению, одно и то же вещество в зависимости от условий может быть и в коллоидном и кристаллическом состояниях. Значит коллоидное вещество не существует, а оно может состояться в коллоидном состоянии.

Коллоидное состояние – это высокодисперсное (мелкораздробленное) состояние веществ, в котором частицы состоят из агрегатов отдельных молекул.

Дисперсность от латинского слова «disperses» означает раздробленность, рассеянность.

Дисперсные системы — это системы, состоящие из дисперсной фазой и дисперсионной средой. Относятся - грунты, горные породы, пыли, абсорбенты, катализаторы и др.

Для улучшению коллоидную химию огромной вклад внесли Зигмонди, Зидентофф (изобрели ультрамикроскоп), Эйнштейн и Смолуховский (изучили диффузию и броуновское движение коллоидных частиц) Г.Фрейндлих, И.Ленгмюр, Б.А.Шишковский, Генри (поверхностные явления), Г.Гуи, Д.Чепмен, О.Штерн (теория двойного электрического слоя). В России П.А.Ребиндер (поверхностно-активные вещества), Б.В.Дерягин, С.С.Воюцкий, А.Эйнштейн, М.С.Смолуховский, Н.П.Песков (теория коагуляции).

В Узбекистане ведутся интересные научно-исследовательские работы в области коллоидной химии в Национальном университете Узбекистана, в Ташкентском химико-технологическом институте, в институте общей и неорганической химии АН Узбекистана и в Ташкентском фармацевтическом институте на кафедре неорганической, аналитической, физколлоидной химии.

Классификация дисперсных систем

Дисперсность - раздробление вещества. По степени дисперсности классифицируются:

- грубодисперсные с размером частиц >100 нм,
- коллоидные (золи) с размером частиц 1-100 нм,
- молекулярно-ионные с размером частиц менее <1 нм.

Классификация дисперсисистем по агрегатным состояниям

№	Дисперсная среда	Дисперсная фаза	Условное обозначение	Примеры
1	Газ	Газ	-	
2	Газ	жидкость	г-ж	туман, облака, аэрозоли
3	Газ	твердое тело	г-т	пыль, дым, порошки
4	жидкост	Газ	ж-г	пены, газовые эмульсии
5	жидкост	жидкость	ж-ж	эмульсии, молоко
6	жидкост	твердое тело	ж-т	золи, суспензии,
7	твердое тело	Газ	т-г	твердые пены, хлеб, пемза, уголь
8	твердое тело	жидкость	т-ж	жемчуг, гели
9	твердое тело	твердое тело	т-т	сплавы, минералы, цветные стекла

Системы типа ж-т носят название золей. Золи с дисперсионной средой вода называют гидрозолями. Если дисперсионной средой являются органические жидкости, система называется органозолом (алкозоли, бензозоли, этерозоли).

Золи с жидкой дисперсионной средой называют лиозолями, от греческого *olios* – жидкость, с газообразной средой – аэрозоли, с твердой средой солидозоли.

По характеру влияния дисперсной фазы с дисперсионной средой делится: лиофобным и лиофильным золям. Леофильные системы образуются путем хорошего взаимодействия, такие системы устойчивы за счет сольватных оболочек вокруг частиц. Таким системам относятся растворы ПАВ и высокомолекулярных веществ.

Леофобные системы не устойчивы из-за плохой растворимости и отсутствия сольватной оболочки. К ним относят типичные коллоидные растворы – золи металлов, галогенидов серебра и другие золи плохорастворимых солей. У них явно выражено гетерогенность и высокая дисперсность.

Получение и очистка лиофобных золей

Получение коллоидных систем двумя путями: 1) укрупнением частиц при агрегации молекул и ионов. Этот метод называется **конденсационным**. 2) измельчением крупных частиц до размера коллоидной частицы. Метод называется **диспергированием**.

Размер коллоидной частицы должно быть в пределах 1-100 нм.

Методы диспергирования

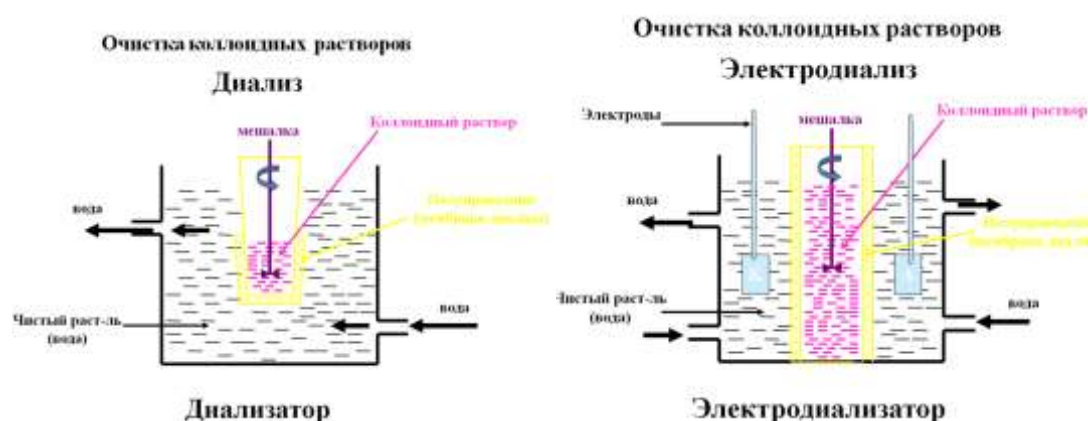
Методы диспергирования подразделяются на: 1) механические (измельчение в ступках при лабораторных условиях, в промышленных условиях в коллоидных мельницах); 2) физические (измельчение с помощью электрической дуги и с помощью ультразвука); 3) пептизация.

Конденсационные методы

Этот метод делится на физический и химический.

Диализ.(от греч. dialysis – отделение). Низкомолекулярные вещества экстрагируют из зелей чистым растворителем с помощью полупроницаемой мембраны, через которую не проходят коллоидные частицы. Растворитель в диализаторе периодически меняют. Процесс занимает длительное время (недели, месяцы).

Электродиализ. Это диализ, ускоренный путем применения электрического тока.



Компенсационный диализ и вивидиализ. Применяется для анализа биожидкостей. Место воды в диализаторе применяет раствор определяемых НМВ. Вивидиализ — протекает по принципу функций искусственной почки. По этому методу прижизненно определяют содержание низкомолекулярных веществ.

Молекулярно-кинетические свойства зелей

Броуновское движение. В 1827 году Р. Браун наблюдал под микроскопом пыльцу и обнаружил, что ее частицы находятся в плотном, непрерывном и хаотичном движении. Частицы коллоидной дисперсии подвергаются многочисленным воздействиям со стороны молекул жидкости с разных сторон. Частицы постепенно движутся в разных направлениях. Траектории представляют собой полилинии неопределенной конфигурации. Количественной мерой броуновского движения является среднее

перемещение частицы за определенный период времени. По предложению

А. Эйнштейна формула расчета среднеквадратичной проекции:

$$\overline{\Delta x}^2 = \frac{RT}{3\pi\eta rN} t$$

Контрольные вопросы и задания

1. Дайте характеристики к дисперсным системам и их классификацию.
2. Как классифицируются дисперсные системы?
3. Какие дисперсионные методы бывают получения коллоидных растворов?
4. Какие конденсационные методы бывают получения коллоидных растворов?
5. Какие методы бывают для очистки коллоидных растворов?
6. Дайте понятие о эмульсии.
7. Что называется аэрозолями и какие дисперсные системы он имеет?
8. Какие применение имеет аэрозоль в медицине?
9. Какие классификации имеет ПАВ?
10. Какие мицеллы называются липосомами?

Тестовые задания:

1. Вещества, относящиеся к группе коллоидно-дисперсных систем:
А) раствор альбумина Б) смесь бора и воды В) эмульсия Г) аэрозоль
2. Вещества, относящиеся к группе крупнодисперсных систем:
А) эмульсия Б) кровь В) раствор альбумина Г) раствор желатина
3. Одна из крупнодисперсных систем: А) мыло Б) кровь
В) раствор альбумина Г) раствор желатина
4. Коллоидные дисперсные системы обладают следующим свойством чем истинным растворам:
А) Броуновское движение Б) Неоднородность В) Распределение света Г) Обнаружение ионов
5. Коллоидные дисперсные системы обладают следующим свойством чем истинным растворам:

А) Осмотическое давление Б) Обнаружение ионов диссоциациял

В) Электролит Г) Поглощение света

6. В экзотермической реакции повышение температуры следующим образом влияет на скорость реакции:

А. Замедляет

Б. Не влияет

В. Останавливает

Г. Сначала замедляет, затем ускоряет

7. К коллоидно-дисперсным системам относится:

А. Раствор альбумина

Б. Эмульсия

В. Аэрозоля

Г. Раствор мела

8. К грубодисперсным системам относится:

А. Эмульсия

Б. Раствор желатина

В. Кровь

Г. Мышцы

9. Примером грубодисперсной системы может быть:

А. Раствор мела

Б. Раствор агар-агара

В. Раствор красной кровяной соли

Г. Раствор желатина

С. Раствор жёлтой кровяной соли

10. Примером грубодисперсной системы может быть:

А. Пена

Б. Раствор желатина

В. Кровь

Г. Мышцы

11. Способ получения коллоида из осадков под действием химических реагентов называется:

- А. Пептизация
- Б. Седиментация
- В. Коагуляция
- Г. Стабилизация

12. Образование осадков на стадии явной коагуляции называется:

- А. Седиментация
- Б. Коагуляция
- В. Стабилизация
- Г. Грануляция

13. Укрупнение золь называется:

- А. Коагуляция
- Б. Седиментация
- В. Стабилизация
- Г. Грануляция

14. Коллоидная защита коллоидных систем проводится с целью:

- А. Стабилизации
- Б. Седиментации
- В. Коагуляции
- Г. Грануляции

15. Заряд гранулы золя, полученного из $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl}$ при избытке AgNO_3 :

- А. Положительный
- Б. Частично отрицательный
- В. Частично положительный
- Г. Отрицательный

16. Заряд гранулы золя, полученного из $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl}$ при избытке NaCl :

- А. Отрицательный
- Б. Положительный

В. Частично положительный

Г. Нейтральный

17. В диффузионном слое золя, полученного из $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl}$, при избытке NaCl находится ион:

А. Na^+

Б. Cl^-

В. Ag^+

Г. NO_3^-

18. В диффузионном слое золя, полученного из $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl}$, при избытке AgNO_3 находится ион:

А. NO_3^-

Б. Cl^-

В. Ag^+

Г. NO_2^-

19. Коллоидный раствор устойчивее при наличии в растворе:

А. Высокомолекулярного вещества

Б. Соли

В. Кислоты

Г. Основания

20. К дисперсным системам, соответствующим состоянию ДФ и ДСр.

Ж/Г относится:

А. Туман

Б. Эмульсия

В. Суспензия

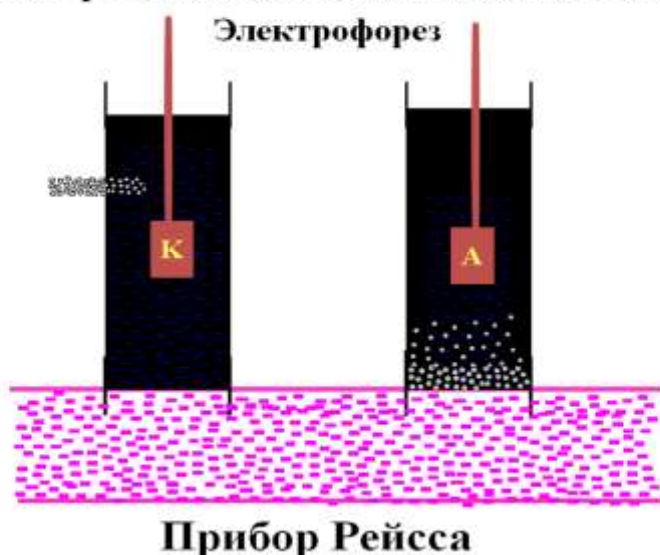
Г. Сплавы

Глава XVI. Строение коллоидной частицы. Электрокинетические свойства. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем. Правило Шульце-Гарди.

Электрокинетические свойства дисперсных систем

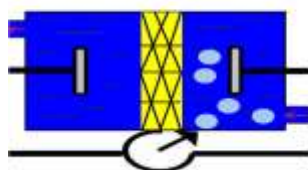
Смещение дисперсной фазы и дисперсионной среды друг относительно друга наблюдается при воздействии электрического поля на дисперсную систему. Это определяет напряженность систем. Эти явления был открыт профессором Московского университета Ф. Ф. Рейссом. В эксперименте Рейса две стеклянные трубки были вставлены в блок влажной глины. В пробирку с глиняным дном насыпать промытый песок, затем налить в пробирку воду до такой же степени. В трубку опускают Электроды подключенные к постоянному току опускают в полость трубы. После некоторой времени под действием электрического поля. частицы глины отрываются от поверхности и начинают двигаться через песок к положительному полюсу (аноду). Значит, у них отрицательный заряд.

Электрические свойства коллоидных систем

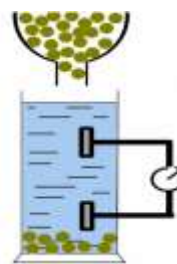


Движение частиц (анодной) дисперсной фазы к противоположно заряженному электроду в электрическом поле называется электрофорезом. В трубке с отрицательным электродом образовалась хорошо заметная взвесь. В то же время уровень воды в отрицательной трубке повышается, а уровень воды в положительной трубке падает, указывая на то, что вода заряжена положительно. **Электроосмосом называют дисперсионной среды относительно неподвижной твердой фазы под действием внешнего электрического поля.** Эти явления

типичны для коллоидно-дисперсионных систем. Электрофорез и электроосмос в золе не считаются однонаправленными, они являются единство двух противоположных процессов. Квинке обнаружил в 1859 году, что когда вода механически проталкивается через пористую мембрану, на противоположных сторонах мембраны возникает разность потенциалов, препятствующая протеканию жидкости. Это явление называется эффектом утечки или эффектом Квинке.



Эффект Квинке



Эффект Дорна

В 1878 г. Донн обнаружил, что при оседании песчинок в воде происходит скачок электрического потенциала при механическом движении твердых частиц в жидкой фазе. Это явление, противоположное электрофорезу, называется эффектом Дорн, а возникающий переход потенциала — потенциал Дорна.

С помощью электрофореза и электроосмоса можно определить знак заряда и величину дзета-потенциала частиц дисперсной фазы. Электрофорез и электроосмос даёт возможность определить знак заряда и величину дзета потенциала частиц. Этим двух процессов широко используют в биомедицинских исследованиях. Электрофорез используется для диагностики многих заболеваний, в клинических исследованиях, для разделения нуклеиновых кислот, аминокислот, антибиотиков, ферментов, клеток крови, антител, бактериальных клеток, для определения чистоты белковых препаратов. Одним из методов введения медикаментов в организм человека является электрофорез.

Таким образом, приложенная извне э.д.с. вызывает движение фаз (электрофорез и электроосмос). Механическое передвижение фаз, со своей стороны, вызывает э.д.с. (потенциал протекания и потенциал оседания).

Исследования электрокинетических процессов в коллоидных системах указали, на границе раздела фаз что у поверхности коллоидных частиц появляется двойной электрический слой и возникает скачок потенциала. Это объясняется тем, что одинаковые ионы адсорбируются на поверхности частицы, а ионы разноименного знака за счет электростатического притяжения располагаются около нее.

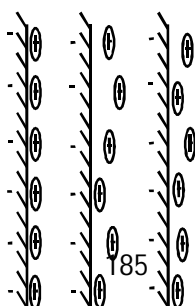
Первое представление о структуре ДЭС было предложено Г. Гельмгольцем (1879 г.) и развито Дж. Ги (1910 г.), Д. Чепменом (1913 г.) и О. Штерном (1924 г.).

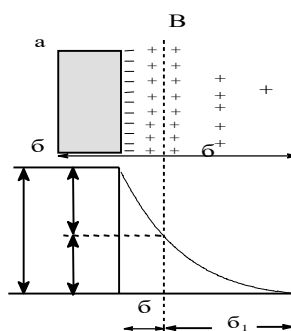
Согласно теории Гельмгольца, ДЭС состоит из двух плоских слоев заряда, разделенных одной молекулой. Эти слои взаимодействуют только за счет электростатического притяжения. Эта структура ДЭС напоминает плоский конденсатор.

Ги и Чепмен предложили диффузное расположение противоионов. Они утверждали, из-за действие сил теплового движение противоположных ионов находятся, приводящих к диффузии разливанию внешнего слоя ионов.

Оба эти теории объединяется в единое, теорией Штерна. Суть этой теории в том, что некоторые противоположные ионы располагаются на определенном молекулярном расстоянии от поверхности, образуя слой Гельмгольца.

Диффузионный слой образуется в результате диффузии других





частей частей противоионов.

Строение ДЭС

ДЭС состоит из очень прочно связанных с поверхностью дисперсной фазы потенциалопределяющих ионов и равного количества противоионов находящихся в дисперсионной среде.

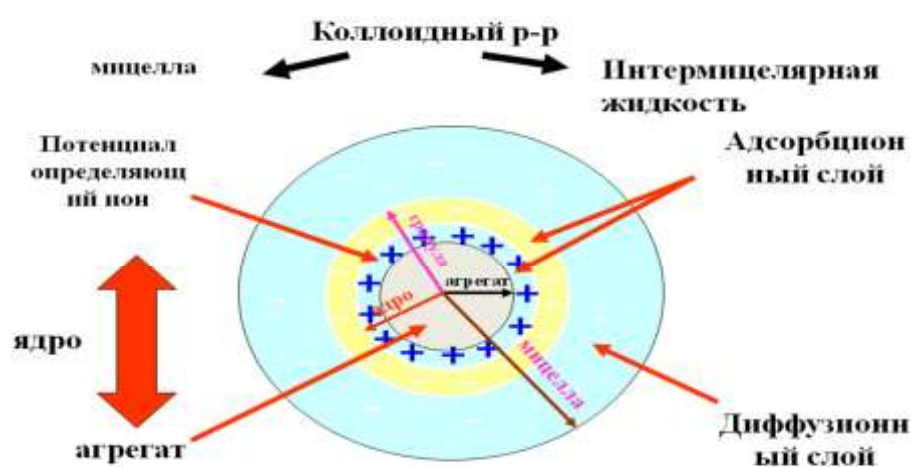
Противоионов в дисперсионной среде определяется двумя противоположными факторами: тепловое движение стремится распределить ионы равномерно по всему объему жидкой фазы и наоборот электростатическое притяжение стремится удержать их вблизи границы раздела. Действия этих двух факторов диффузно распределению противоионов уменьшается по мере удаления от межфазной поверхности.

В дисперсной фазе потенциал определяет заряд создаваемый ионами, а в дисперсионной среде концентрируются противоионы. При этом разность потенциалов между дисперсной фазой и дисперсионной средой называется термодинамическим потенциалом — ϕ и его значение уменьшается по мере удаления от поверхности частицы. Движение коллоидных частиц происходит на определенном расстоянии от границы раздела, т.е. на скользящей поверхности. Потенциальные прыжки также происходят на скользящих поверхностях. Она тесно связана с электрокинетическими явлениями, отсюда и название электродвижущая сила или ξ - (дзета) потенциал. Термодинамический потенциал является частью электродвижущей силы. Толщиной диффузного слоя определяется его величина. В адсорбционном слое попадает часть противоионов при сжатии

диффузионного слоя. Потенциал термодинамики не изменился, но дзета-потенциал уменьшился.

Строение коллоидных частиц лиофобных зелей

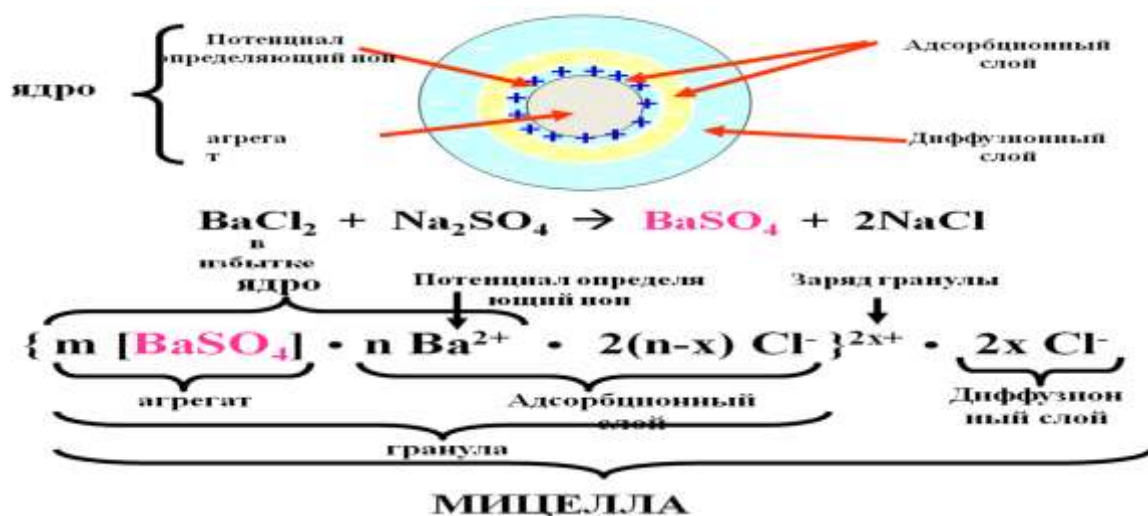
Советские ученые А.В.Думанский, Н.И.Песков, С.М.Липатов, А.Н.Фрумкин, а также зарубежные ученые Веймарн, Паули, Фаянс, Кройт на основе теории двойного электрического слоя создали теорию мицеллы по строению коллоидных частиц. По этой теории всякий лиофобный коллоидный раствор состоит из двух частей: **мицеллы и интермицеллярной жидкости.**



Мицеллы (от лат. *micella* – крошка, крупинка) они коллоидные частицы – отдельные. Вокруг окружена двойным электрическим слоем коллоидная частица дисперсной фазы. Дисперсионная среда золя - интермицеллярная жидкость, включает себя - электролиты, стабилизаторы и неэлектролиты. Он состоит из **электронейтрального агрегата (ядра)** и ионогенной жидкости. Агрегат состоит из частиц, а ионогенная часть делится на диффузную и адсорбционную слоям. К агрегату по правилу Панета-Фаянса, первые адсорбирующие ионы дает заряд, их можно назвать потенциалопределяющий ионом. Другоименные ионы потенциалопределяющих ионов, устойчиво связывается с заряженной поверхностью ядра. Потенциалопределяющие ионы и противоионы

образуют адсорбционный слой. От них получается адсорбционный слой. Адсорбционный слой вместе с ядром образуют гранулами (коллоидными частицами). Заряд потенциалопределяющего иона даёт заряда гранулы. Остальные непомященные ионы к адсорбционного слоя располагаются к диффузионному слою. Гранула и диффузионный слой - все вместе называется мицеллой. Они **электронейтральны как у атомов**.

Структуру мицеллы можно показать схемой и в виде формулы. При реакции между растворами сульфата натрия и хлорида бария получается структуру мицеллы гидрозоля бария сульфата (химическая конденсация).



Из приведенных выше примеров видно, что знак заряда коллоидных частиц зависит от условий получения коллоидного раствора.

Устойчивость и коагуляция коллоидных частиц

Устойчивость дисперсной системы это способность их сохранять свое состояние и свойства – дисперсности и равномерного распределения в объеме, неизменными с течением времени. Коллоидные растворы – термодинамический неустойчивые. И это из-за неустойчивости больших межфазных поверхности. Следовательно дисперсные системы имеют избыточным запасом поверхностной энергии Гиббса. Поэтому в

коллоидных растворах естественно идет процессы агрегации, приводящие к снижению поверхности, соответственно, поверхностной энергии Гиббса.

Н.И.Песков в 1920 г. ввел понятие о двух видах устойчивости дисперсных систем: **седиментационной (кинетической) и агрегативной.** **Кинетическая устойчивость описывает способность частиц дисперсной фазы оставаться во взвешенном состоянии.** Она позволяет противостоять действию силы тяжести и процессам оседания. Основными условиями этой устойчивости являются: 1) высокая дисперсность, 2) броуновское движение. **Агрегативная устойчивость описывает способность частиц дисперсной фазы противостоять агрегации.** Основными условиями этой устойчивости являются: 1) сольватная оболочка; 2) заряд коллоидной частицы. Вследствие изменения этого вида устойчивости частицы дисперсной фазы объединяются в агрегаты.

Отличить один тип устойчивости от дисперсных систем: конденсационную устойчивость показал В.П. Мишин в 1968 г., неизменной во времени стойкостью сохраняет удельную поверхность к конденсации, так характеризует способность дисперсных систем. Конденсатоустойчивые системы образуют хрупкие агрегаты (чешуйки) или рыхлые отложения, в которых частицы теряют индивидуальную подвижность, но сохраняют ее длительное время. Это объясняется тем, что между частицами образуется слой диспергатора. Агрегаты с такой структурой при определенных условиях могут распадаться на отдельные частицы, т. е. пептизироваться. Системы, неустойчивые к конденсации, образуют агрегаты с прочной структурой. Это могут быть процессы кристаллизации, срастания частиц и т.д. Эти агрегаты не подлежат пептизации, такие структуры необратимы.

Коагуляция зелей

Укрупнение коллоидных частиц называется коагуляцией. Это происходит спонтанно. Частицы дисперсной фазы бывает капля жидкости, процесс называется коалесценцией.

Снижается осмотическое давление, электропроводность, характер вязкости изменяются физико-химические свойства появляется мутность при коагуляции. Но самым важным фактором является влияние электролитов. вызывающим коагуляцию, может быть любой агент, нарушающий агрегативную устойчивость системы. Это может быть изменение температуры (сильный нагрев или охлаждение до замораживания), механическое воздействие (перемешивание, прокачка по трубам), воздействие света и различного рода излучений, воздействие электрического заряда.



Процесс коагуляция в присутствии электролитами. Но самым важным фактором является влияние электролитов. Г. Шульце (1882) наблюдал при коагуляции электролитами, что один из ионов электролита (ион коагулянта) обладает коагулирующим действием и коагулянтная способность этого иона коагулянта возрастает с увеличением заряда. Позднее М. Харди обнаружил, что заряд иона коагулянта всегда противоположен заряду коллоидной частицы. Суть правила Шульце-Гарди:

Ион имеющий заряд электролита противоположный заряду коллоидной частицы оказывает коагулирующее действие. Эффект коагуляцием сильнее, чем больше заряд коагуляционного иона.

Порогом коагуляции называется коагуляцию вызывает электролит данный которой вследствие концентрация самая минимальная. Она выражается в ммоль/л или моль/л. Величина обратная порогу свертывания крови называется коагуляционной способностью и означает V_k ($V_k = 1/C_k$).

Коагуляция или свертывания делиться на две части: скрытую и явную. Скрытая коагуляция – когда в золе внешние изменения не обнаруживаемая. Его оценивают с изменениями некоторых свойств: $P_{осм.}$, $V_{дифф.}$, интенсивности броуновского движения и светорассеяния, скорости $V_{эл.фореза}$.

Процесс укрупнение зелей, видимый невооруженным глазом, называется явной коагуляцией. Происходит изменение цвета, помутнение, образования осадка.

Скрытая и явная коагуляция. Порог коагуляции и его определение.



$$C_{\text{порог}} = 100 * C * V$$

C – молярная концентрация раствора электролита
 V – наименьшая концентрация электролита, ммоль/л

Бывает быстрая и медленная коагуляция. Все сближения частиц при быстрой коагуляции находящихся в броуновском движении кончаются слипанием. М.Смолуховский разработал кинетику быстрой коагуляции. По его утверждению, вследствие быстрой коагуляции агрегация идет так, что сначала одинарные частицы сталкиваясь друг с другом, образуют двойные частицы, затем двойные частицы, сталкиваясь с одинарными, образуют тройные и т.д.

При медленной коагуляции вследствие того, что на поверхности коллоидных частиц сохранился двойной электрический слой и сольватная оболочка, слипания частиц происходит лишь в результате особо удачных сближений.

При добавлении к коллоидным растворам электролитов с многозарядными ионами наблюдается чередование зон коагуляции. При постепенном увеличении концентрации электролитов вначале происходит явная коагуляция, а затем частицы полученного осадка снова переходят в золь. Это объясняется перезарядкой частиц в результате адсорбции коагулирующих противоионов.

Вследствие коагуляции золью смесями электролитов происходит три явления: аддитивность, антагонизм, синергизм. Суммирование коагулирующего действия электролитов (аддитивность), например $K_4[Fe(CN)_6]+KNO_3$

Антагонизмом электролитов называют явление, при котором для начала быстрой коагуляции требуется смеси электролитов больше, чем каждая из них в отдельности. Один электролит ослабляет действие другого (антагонизм), например KNO_3+MgSO_4

Синергизм электролитов проявляется в более эффективном действии смеси, чем каждого электролита в отдельности.

Один электролит усиливает действие другого (синергизм), например $LiCl+CuCl_2$

При смешивании двух коллоидных растворов, содержащих противоположно заряженные частицы, происходит взаимная коагуляция, в результате которой выпадает осадок. Взаимная коагуляция происходит только тогда, когда суммарный заряд одного золя нейтрализует суммарный заряд другого.

Если к золь с отрицательно заряженными частицами добавить золь с положительно заряженными частицами, то произойдет их взаимная коагуляция:



Теории коагуляции

В ходе изучения устойчивости и механизма коагуляции гидрофобных коллоидов растворами электролитов возникло много теорий, которые пытались объяснить следующие вопросы:

1) почему коагуляция наступает при определенной концентрации электролита; 2) почему коагулирующей способностью обладает ион несущий заряд противоположный заряду частицы; 3) почему коагуляция подчиняется правилу Шульце-Гарди.

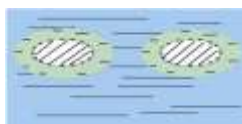
Адсорбционная теория коагуляции Г.Фрейндлиха. В 1908 г. Г.Фрейндлих сформулировал основные положения этой теории. Согласно ей, при коагуляции золь ионы коагуляторы адсорбируются коллоидными частицами в соответствии с изотермой адсорбции $A=K C^{1/n}$. При этом Фрейндлих считал, что коагуляция наступает при адсорбции эквивалентных количеств различных ионов, вследствие нейтрализации потенциалобразующих ионов.

Эта теория имела ограниченное применение, так как не всегда наблюдалось эквивалентность адсорбции разных ионов и во многих случаях изменение происходило лишь в диффузном слое, а заряд потенциалобразующих ионов оставалось постоянным.

Электростатическая теория коагуляции Г.Мюллера. Согласно этой теории, при добавлении к золь электролита происходит сжатие диффузного слоя. Уменьшение толщины ионной атмосферы приводит к снижению дзета потенциала, следовательно, и стабильности золя.

Теория Г.Мюллера не учитывала адсорбцию введенных ионов и их вхождение в структуру двойного слоя.

Теория ДЛФО. В настоящее время общепринята теория коагуляции ДЛФО: Б.В.Дерягина и Л.Д.Ландау (1939) и Э.Фервея и Дж.Т.Овербека (1943). Согласно этой теории, повышение концентрации электролита в дисперсионной среде приводит к уменьшению толщины диффузного слоя.



Между любыми частицами при их сближении возникает расклинивающее давление разделяющей жидкой прослойки в результате действия сил притяжения и отталкивания. Преобладания энергии отталкивания приводит к устойчивости системы. Преобладание энергии притяжения вызывает нарушение агрегативной устойчивости, т.е. коагуляции.

Коллоидная защита

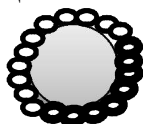
Устойчивость лиофобных золь против коагуляции возрастает при добавлении некоторых веществ. Такие вещества называют защитными, а их стабилизирующее действие на дисперсные системы - **коллоидной защитой**.

Защитными свойствами обладают высокомолекулярные соединения.

Например, белковые вещества (желатин, альбумины, казеин), полисахариды (крахмал, декстрин), некоторые коллоидные ПАВ (мыла, сапонины). Защитное вещество придает золь свойства раствора этого вещества. Защищенный золь можно выпарить досуха, а затем сухой остаток можно снова перевести в коллоидный раствор. Под действием постоянного тока защищенная частица движется в сторону движения высокомолекулярного соединения. Защищенные золи не подчиняются правилу Шульце-Гарди, для выпадения в осадок защищенного золя требуется то же количество электролита, что и для осаждения ВМВ.

Для характеристики защитного действия различных высокомолекулярных веществ Зигмонди предложил так называемое «золотое число». Под золотым числом подразумевают число миллиграммов высокомолекулярного вещества, которое необходимо добавить к 10 мл красного золотого золя от действия 1 мл 10%-ного раствора NaCl. В зависимости от природы защищаемого золя защитное число называют «серебряным», «железным», «рубиновым», «сурьмяным» и т.д. Чем больше величина защитного числа, тем слабее защитное действие данного ВМВ. Сильным защитным действием обладают белки: желатин, казеин; более слабым – крахмал, декстрин, сапонины.

Механизм защитного действия можно объяснить тем, что макромолекулы ВМВ адсорбируются на поверхности коллоидной частиц. Тем самым создают адсорбционные сольватные оболочки, которые препятствуют слипанию.



Стабилизация



Сенсибилизация

Значение коллоидной защиты для биологии и фармации очень велико. Коллоидная защита используется при изготовлении лекарственных средств: колларгол, серебряные подошвы, золото и др. Часто необходимо вводить лекарственные вещества в организм в мелкодисперсном коллоидном состоянии, чтобы они равномерно распределились по нему и постепенно производили желаемое действие. Белки крови защищают капли от жира, холестерина и т. д. Ослабление защитных свойств белков приводит к отложению холестерина на стенках сосудов, образованию камней в почках, желчный пузырь, печень и др.

При добавлении же малого количества ВМВ наблюдается не повышение, а снижение устойчивости зольей. Это явление называется сенсибилизацией. При этом на частицах образуется рыхлый адсорбционный слой, часть поверхности частиц остается свободной и возрастает

вероятность адсорбции одной макромолекулы различными участками на двух частицах. Происходит коагуляция путем «сшивания» частиц.

Коллоидная защита и пептизация. Биологическое значение коагуляции

Явление коллоидной защиты имеет большое физиологическое значение: многие гидрофобные коллоиды и частички в крови и биологических жидкостях защищены белками от коагуляции. Так, белки крови защищают капельки жира, холестерин и ряд других гидрофобных веществ. Снижение степени этой защиты приводит к отложению, например, холестерина и кальция в стенках сосудов (атеросклероз и кальциноз).

Предложена теория, согласно которой гидрофильность белков крови человека и их способность к адсорбции на холестерине с возрастом уменьшается и соответственно понижается их защитное действие на холестерин. Холестерин откладывается в стенках сосудов, а в связи с этим и соответствующие изменения в тканях. Вероятно, этот процесс является одним из существенных факторов старения организма.

Понижение защитных свойств белков и других гидрофильных соединений в крови может привести к выпаданию солей мочевой кислоты (при подагре), к образованию камней в почках. Печени, протоках пищеварительных желез и т.п.

Контрольные вопросы и задания

1. Расскажите сущность о мицеллярной структуре коллоидных частиц.
2. Напишите уравнений мицеллярную структуру золя гидроксида железа.
3. Расскажите сущность электроосмоса.
4. Что называется коагуляцией коллоидных растворов.
5. Что называется коллоидной защитой?
6. Дайте понятие о дисперсных системах.
7. Какие виды бывают дисперсных фаз?
8. На скольких видов подразделяется дисперсные системы?

9. Расскажите сущность эффекта Фарадея-Тиндаля.

10. Что называются лиозолями?

Тестовые задания:

1. Название, данное агрегату коллоидных частиц:

А) коагуляция Б) осаждение В) стабилизация Г) пептизация

2. Пример дисперсных систем твердое тело-газ:

А) песок, дым Б) кровь В) раствор солей Г) эмульсия

3. Название коллоидного раствора серебра, защищенного желатином:

А) протаргол Б) ноотропил В) норсульфазол Г) сульфадимезин

4. Вещество, используемое для защиты коллоидных растворов:

А) Желатин Б) Берлинский синий В) NaCl Г) K₂CO₃

5. Какое комплексное соединение берлинской лазури:

А) Анионное комплексное соединение Б) накопление катионного комплекса

В) нейтральное комплексное соединение Г) Относительно катионный

6. К дисперсным системам, соответствующим состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды Ж/Ж относится:

А. Эмульсия

Б. Туман

В. Суспензия

Г. Сплавы

7. К дисперсным системам, соответствующим состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды Т/Ж относится:

А. Суспензия

Б. Туман

В. Эмульсия

Г. Сплавы

8. К дисперсным системам, соответствующим состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды Т/Т относятся:

А. Сплавы

Б. Туман

В. Эмульсии

Г. Суспензии

9. Поверхностно-активными называются вещества:

А. Понижающие поверхностное натяжение

Б. Повышающие поверхностное натяжение

В. Частично изменяющие поверхностное натяжение

Г. Формирующие поверхностную энергию

10. Адсорбентом называется вещество:

А. Поглощающее своей поверхностью молекулы или ионы других веществ

Б. Растворяющее своей поверхностью другие вещества

В. Равномерно перераспределяющее другие вещества

Г. Расщепляет на своей поверхности другие вещества

11. Уравнение Гиббса выражает зависимость адсорбции от:

А. Поверхностной активности

Б. Степени дисперсности

В. Коагуляции

Г. Гидрофильности

12. Адсорбтивом называется вещество:

А. Поглощаемое вещество

Б. Изменяющее поверхностное натяжение

В. Вещество поглощающее растворенные вещества

Г. Повышающее поверхностное натяжение

13. Процесс обратный адсорбции называется:

А. Десорбцией

Б. Сорбцией

В. Реадсорбцией

Г. Хемосорбцией

14. Гидрофильными называются твердые поверхности:
- А. Смачиваемые водой
 - Б. Не смачиваемые водой
 - В. Не смачиваемые органическим растворителем
 - Г. Не связанные со смачиванием
15. Гидрофобными называются твердые поверхности
- А. Не смачиваемые водой
 - Б. Не смачиваемые органическим растворителем
 - В. Не связанные со смачиванием
 - Г. Смачиваемые органическим растворителем
16. Хроматографией называется физико-химический метод основанный на способности адсорбента:
- А. Избирательно поглощать растворенные вещества
 - Б. Изменять цвет растворяемых веществ
 - В. Вытеснять поглощенное вещество
 - Г. Избирательно поглощать молекулы растворителя
17. Если растворенное вещество увеличивает поверхностное натяжение жидкости, то адсорбция будет:
- А. Отрицательной
 - Б. Положительной
 - В. Избирательной
 - Г. Нейтральной
18. Если растворенное вещество понижает поверхностное натяжение, то адсорбция будет:
- А. Положительной
 - Б. Избирательной
 - В. Нейтральной
 - Г. Двойной

19. Изотерма адсорбции выражает зависимость адсорбции от концентрации при условии:

- А. Постоянства температуры
- Б. При переменной температуре
- В. Постоянства давления
- Г. Не зависящее от температуры и давления

20. Гранулой называется часть коллоидной частицы, включающая:

- А. Ядро и адсорбционный слой
- Б. Диффузный и адсорбционный слой
- В. Диффузный слой и потенциалопределяющие ионы
- Г. Адсорбционный и диффузный слои

Глава XVII. Грубодисперсные системы. Суспензии, эмульсии, аэрозоли, порошки. Поверхностно-активные вещества. Число ГЛБ. Значение ПАВ в народном хозяйстве и фармации

Грубодисперсные системы

Грубодисперсными называют дисперсные системы с размером частиц 10^{-7} - 10^{-4} м или более 100 нм. Они бывают:

1. Суспензии, эмульсии, пены - с жидкой дисперсионной средой;
2. Аэрозоли, порошки - с газообразной дисперсионной средой.

Суспензии

Суспензии – состоят из твердых частицы имеют жидкую дисперсионную среду и дисперсную фазу (от лат. suspensio – подвешивание).

Микрогетерогенные системы с и, состоящей, из называют суспензиями. Размеры частиц дисперсной фазы 10^{-4} - 10^{-6} м. Суспензии получают диспергационным и конденсационными методами как и лиофобные золи. В сравнении от концентрации суспензии делятся:

1) разбавленные и концентрированные;

Концентрированные суспензии являются примером пасты. Разведенные суспензии мутны, как в рассеянном свете, так и проходящем. Они отличаются от лиофобных зелей по своим молекулярно-кинетическим свойствам. Отсутствие броуновского движения, диффузия и осмотическое давление объясняется большим размером дисперсной фазы. Возникает помутнение при прохождении света через суспензию, опалесценция не наблюдается, поскольку световые лучи преломляются и отражаются частицами суспензии, а не рассеиваются. При этом возможно образование двойного электрического слоя на границе раздела фаз.

Суспензии являются кинетически неустойчивыми системами. Частицы дисперсной фазы оседают под действием собственной силы тяжести. Скорость оседания частиц зависит от разности плотностей фаз, среды и от размеров частиц. Скорость седиментации:

$$V = \frac{2}{9} \frac{r^2(\rho - \rho_0)g}{\eta}$$

Агрегативная неустойчивость зависит от большого запаса поверхностной энергии Гиббса. Стабилизаторы используют для повышения устойчивости суспензий. В качестве стабилизатора применяют ПАВ. При этом молекулы ПАВ образуют тонкую структурированную пленку, адсорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы. Эта структурированная пленка обладает механической прочностью, повышает смачивания дисперсионной средой и предотвращает агрегацию.

Суспензии широко используют в медицине и в народном хозяйстве. Многие препараты применяются в форме суспензий. Например, при гастрите и язве желудка используется Болгарский Алмагель, в виде сильного антибиотика - словенский Амоксиклав, препарат диареи - Смекта (Франция) и Навбахтит (Ташфарми), при сахарном диабете - Инсулин (Дания).

Эмульсии

Микрогетерогенные системы, у которых дисперсная фаза и дисперсионная среда - представляют собой несмешивающиеся жидкости называют эмульсиями (от лат. emulgio – выдаивание). Капелек жидкости находится в пределах 10^{-4} - 10^{-6} м размер частиц дисперсной фазы. Одну жидкость называют водой, вторую маслом.

В зависимости (от концентрации) от природы фаз разделяют:

- 1) эмульсии первого или прямые эмульсии м/в;
- 2) эмульсии второго рода или обратные эмульсии в/м.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы эмульсии делятся на:

- 1) разбавленные (меньше 1%);
- 2) концентрированные (1-74%);
- 3) высококонцентрированные (больше 74%).

Основные свойства эмульсий - стабильность, зависит от концентрации. В концентрированных и разбавленных эмульсиях капли имеют форму многогранников, а дисперсионная среда в виде тонких слоев располагается. 90 %-ом концентрации эмульсии превращаются в гель, не оседают и теряют текучесть. Поэтому их называют желатинизированными.

Эмульсии, как дисперсные системы, конденсации и диспергации получают методами. Эмульсии агрегативно неустойчивые системы. При толкновении капель дисперсной фазы происходит их слияние, которая называется коалесценцией. В результате расслаиваются на два слоя.

Эмульгаторы используются для повышения устойчивости эмульсий. В результате их адсорбции образуются частицы механически прочная адсорбционная пленка. В качестве эмульгатора используют длинноцепочечные амины, соли высших жирных кислот, сложные эфиры высших жирных кислот и многоатомных спиртов. Эмульгаторы по дисперсности разделяются: 1) грубодисперсные эмульгаторы (глина, сажа,

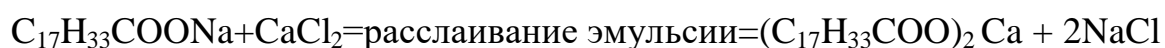
гипс, графит, уголь и др.); 2) коллоидно-дисперсные эмульгаторы (альбумин, казеин, желатин, декстрин и др.); 3) молекулярно-дисперсные эмульгаторы (мыла). Механизм стабилизирующего действия стабилизатора объясняется правилом Банкрофта: гидрофильные эмульгаторы стабилизируют эмульсии первого рода, гидрофобные 2-го рода. Тип, образующийся эмульсии, зависит от свойств эмульгатора. Дисперсионной средой всегда оказывается та жидкость, которая лучше растворяет эмульгатор. Выбор эмульгатора производится на основании его гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). ПАВ с числом ГЛБ 10-18 имеют сильно гидрофильные свойства (мыла щелочных металлов, алкилсульфаты, алкилсульфонаты) и используются при получении прямых эмульсий М/В. У ПАВ с числом ГЛБ 3-8, они преобладают свойства гидрофобные. Их используют для получения эмульсий обратного типа в/м.

Эмульсий об устойчивости судят по времени на два слоя.

Можно определить тип эмульсии:

- 1) измерением электропроводности -1;
- 2) смешиванием с 1-м из жидкостей (полярной или неполярной);
- 3) окрашивается с водо- или маслорастворимыми красителями;
- 4) флюоросценцией;
- 5) смачиванием фильтровальной бумаги.

Явление инверсии фаз возникает в эмульсиях при определенных формах. Например, раствор CaCl_2 добавить к эмульсии м/в, стабилизированной $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$, при перемешивании образуется обратная эмульсия в/м.



Получается поверхностно-активное вещество - $(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2\text{Ca}$, растворяется лучше в неполярной растворителе.

Иногда необходимо разрушить полученную эмульсию. Эмульсия разрушается - называется деэмульсификацией. Ее проводят повышением

или понижением температуры -Т, присутствием электрического поля, сделать центрифугирование, добавляется электролит, минеральные кислоты, высшие спирты, сложные эфиры, неэмульгирующие поверхностно-активные вещества.

Эмульсии 1-ой из средств лекарственных препаратов. Эмульсии первого типа для внутреннего применения, эмульсии второго типа для наружного. Например, Бензилбензоат (Россия) антимикробное средство.

Аэрозоли

Аэрозоли (от греч. aer – воздух и лат. solutio – раствор) дисперсные системы – с дисперсионной средой - газ. По агрегатному состоянию дисперсной фазы бывают:

- 1) с жидкой дисперсной фазой -туманы;
- 2) с твердой дисперсной фазой - дымы, пыли;
- 3) со смешанной дисперсной фазой - смоги (от англ.smoke – дым, fog – туман). Самая низкая дисперсность у пыли 10^{-5} м, у тумана 10^{-7} - 10^{-5} м. - Самая высокая дисперсность у дыма- 10^{-9} - 10^{-5} м.

Аэрозоли получают, диспергационными и конденсационными методами. Хлорид аммония и серная кислота получаются химическими реакциями.

Аэрозоли преобладают способностью - рассеивание света. У них получается обнаруживаемая визуально эффект Фарадея-Тиндаля. Интенсивность рассеяния света у аэрозолей больше, чем у лиозолей, потому что у лиозолей в показателях преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды большая разница.

Молекулярно-кинетические свойства аэрозолей одинаковы с лиозолями. Только с низкой вязкости газообразной дисперсии средней плотности, интенсивности броуновского движения, диффузионной скорости седиментации значительно выше, чем у улиозоля . Кроме того, ветер легко переносит дым и туман.

В аэрозолях на верхней стороне частиц ДФ не возникает двойного электрического слоя. Но у частиц есть электрические заряды, возникающие при столкновении с другой частицей или поверхностью. Возможна также адсорбция ионов, образующихся при ионизации. Аэрозольные частицы часто имеют противоположные заряды. В аэрозолях большого объема разделение молекул, т.е. диспергирование приведёт к появлению сильного электрического поля. В небе приведет это к грозе.

Аэрозоли – неустойчивые системы по кинетическим и агрегативным свойствам, так как на границе раздела фаз отсутствует двойной электрический слой (ДЭС). Потому что коагулируют аэрозоли, чем лиозолям с большей скоростью.

Аэрозоли используют в медицине и в народном хозяйстве. Аэрозоли йодид серебра и йодид свинца (2) особенно используют для борьбы с градообразованием и для искусственного вызывания дождей. В медицине аэрозоли используют для защиты кожи от различных повреждений, при дезинфекции и ингаляционной терапии.

Получение аэрозолей иногда вредно для живых организмов. Вредные аэрозоли получают при добыче и переработке различных полезных ископаемых. Борьба с промышленными испарениями и пылью осуществляется фильтрацией газов через текстильные фильтры, отделением частиц в установках типа циклонов и т.п.

Порошки

Имеет размер 10^{-8} до 10^{-4} м свободно дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой.

Получают 2-мя способами:

- 1) Измельчают твердые материалы - физико-механический.
- 2). При помощи химических реакций – окисления, восстановления, сгорания, электролиза - физико-химический. Например, порошки сажи и

силикагеля получают сжиганием углеводов до углерода и тетрахлорида кремния соответственно.

Порошки являются текучими за счет газообразной среды и высокой концентрации твердых частиц дисперсной фазы. По размеру различают:

$2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$ м – глина; $0,2 \cdot 10^{-4} - 10^{-6}$ м – сажа; $> 0,2 \cdot 10^{-5}$ м – косметическое средство.

Порошки используемые в фармацевтике более имеют размер $(10-20) \cdot 10^{-6}$ м (ксероформ, гризеофульвин).

Химико-фармацевтические заводы для их производства должны быть оснащены разными измельчительными механизмами. Измельченное сырье разделяют по дисперсности путем ситового или седиментационного анализа.

Коллоидные ПАВ

Поверхностное натяжение разных жидкостей связано от природы жидкости, ее температуры, давления и концентрации растворенных веществ. С увеличением температуры – Т и с увеличением давления – Р поверхностное натяжение понижается.

Растворенные вещества увеличивать, уменьшить, и почти не влияет на поверхностное натяжение жидкостей.

Способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя называется поверхностной активностью – $d\delta/dC$.

1876 году В.Гиббс предложил для количественной зависимости адсорбции от поверхностного натяжения- σ уравнение:

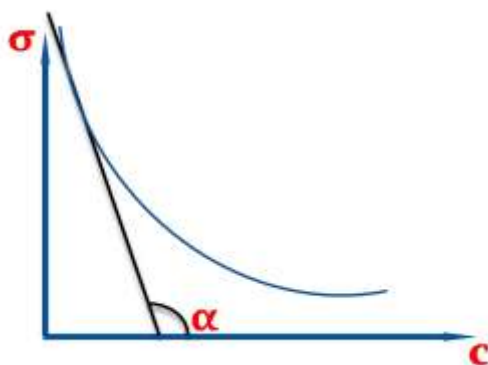
$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$$

Γ – количество растворенного вещества на поверхности жидкости;

σ – поверхностное натяжение;

$d\delta/dC$ - Ребиндер назвал поверхностной активностью

Его определяют по графику зависимости $\sigma = f(C)$.



$$g = \left(-\frac{d\sigma}{dc} \right) = \operatorname{tg} \alpha$$

Вещества понижающие поверхностное натяжение называются поверхностно-активными веществами: масла, жиры, спирты и др. органические вещества.

Вещества повышающие поверхностное натяжение называются поверхностно-инактивными веществами: соли и другие электролиты.


Величина, определяющая изменение поверхностного натяжения с изменением концентрации вещества называется поверхностной активностью: $d\delta/dc$.

Молекула ПАВ должна состоят:

- неполярной гидрофобной углеводородной $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n$ - группы;
- полярной гидрофильной, например карбоксильной $-\text{COOH}$ группы,

т.е. должна имеет **дифильное строение**. К ПАВам относятся - спирты, фенолы, карбоновые кислоты, органические амины, сульфокислоты и их соли. Гидрофильные группы:

- OH
- COOH
- SO_3H
- NH_2

Число CH_2 -групп в углеводородной группе должно быть 10-22. ПАВ условно обозначают в виде 

Классификация ПАВ

По растворимости ПАВ делятся на:

- водорастворимые и
- жирорастворимые.

По диссоциации веществ:

- электролитам
- неэлектролитам.

Электролиты поверхностно-активных веществ делятся:

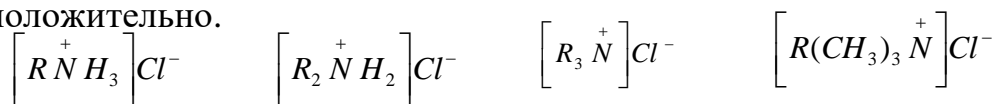
- анионактивные
- катионактивные
- амфотерные

Анионактивные поверхностно-активных веществ:

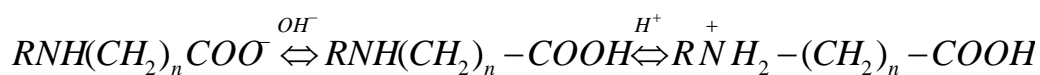
Вследствие диссоциации образуют поверхностно-активный анион. Адсорбируясь они накапливаются на поверхности, и поверхность заряжается отрицательно(-). Это кислоты и их соли $-RCOOMe$, сульфэфиры и их соли $-R-O-SO_3-Me$, алкил и арилсульфонаты $-R-SO_3-Me$. В медицине применяется натрий лаурилсульфат $[H_3C-(CH_2)_{11}-SO_2]-Na^+$

Катионактивные поверхностно-активных веществ:

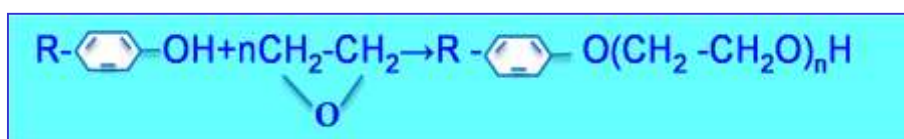
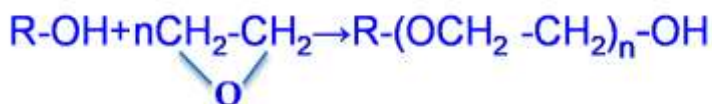
Вследствие диссоциации образуют поверхностно-активные катионы. На поверхностном слое накапливаются катионы, и он заряжается положительно.



Амфотерные поверхностно-активных веществ:



Неионогенные поверхностно-активных веществ:



Катионактивные поверхностно-активные веществ и анионактивные поверхностно-активные вещества используют в виде антисептическое средство в хирургических работах. Их 4-ичные NH_4 -ные соли 300 раз эффективнее и быстрее удаляют микроорганизмов, чем вредного вещество фенол. Неионогенные ПАВ не обладают антимикробным свойством.

П.А. Ребиндер все ПАВ дифильного строения делил на 2 группы:

- Истинные растворимые ПАВ;
- Коллоидно поверхностно-активные вещества.

ПАВ первой группы относятся растворимые органические соединения с меньшим радикалом. Они образуют молекулярно-дисперсную систему.

Коллоидные поверхностно-активные вещества называют вещества с растворителем с условиями даёт истинный и коллоидный раствор. К ним относятся синтетические моющие средства мыла, и др.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие размеры бывает грубодисперсных систем?
2. Какими методами получается суспензии?
3. Какие вещества используется в качестве стабилизатора?
4. Как классифицируется эмульгаторы?
5. Какова сущность эффекта Фарадея-Тиндаля?
6. Где применяется аэрозоли?
7. Приведите примеры грубодисперсным системам.
8. Какова дисперсная фаза и дисперсионная среда бетона?
9. Что называется лиофилами?
10. Расскажите сущность солюбилизации.

Тестовые задания:

1. Укажите способ диспергирования для получения коллоидных растворов.
А) пептизация - переход от геля к золе Б) диализ В) механическое плавление

- Г) электрическое шлифование
2. Укажите способ очистки коллоидных растворов.
А) диализ Б) конденсация В) повторное погружение Г) гидролиз
3. Укажите способ очистки коллоидных растворов.
А) электродиализ Б) гидролиз В) конденсация Г) повторное погружение
4. Укажите способ очистки коллоидных растворов.
А) ультрафильтрация Б) конденсация В) повторное погружение Г) гидролиз
5. Укажите лиофильную дисперсную систему: А) белки
Б) металлический пепел В) золь сульфида мышьяка Г) золь галогенида серебра
6. Мицеллой называется частица, включающая:
А. Ядро с адсорбционным и диффузным слоями
Б. Адсорбционный и диффузный слои
В. Ядро с адсорбционным слоем
Г. Ядро и диффузный слой
С. Диффузный слой и потенциалопределяющие ионы
7. Потенциалопределяющими ионами в коллоидной частице являются:
А. Ионы, адсорбированные агрегатом молекул
Б. Ионы гранулы
В. Ионы диффузного слоя
Г. Ионы, составляющие ядро
8. Мицелла - это способная к самостоятельному существованию:
А. Электрически нейтральная коллоидная частица
Б. Отрицательно заряженная коллоидная частица
В. Положительно заряженная коллоидная частица
Г. Частично положительно заряженная частица
9. Коагуляция - это явление:
А. Укрупнения частиц в результате действия молекулярных сил сцепления
Б. Укрупнения частиц в результате пептизации

- В. Расклинивающего действия, препятствующего слипанию частиц
- Г. Укрупнения частиц под действием силы тяжести
10. Наименьший порог коагуляции для золя иодида серебра, стабилизированного нитратом серебра даёт:
- А. AlCl_3
- Б. KCl
- В. NaCl
- Г. K_2SO_4
11. Порогом коагуляции называется минимальная концентрация электролита, которая вызывает:
- А. Явную коагуляцию через определенное время
- Б. Явление светорассеяния
- В. Нарушение устойчивости раствора
- Г. Пептизацию
12. Коагулирующее действие электролитов зависит от величины:
- А. Заряда иона, противоположенного заряду коллоидной частицы
- Б. Заряда иона, одноименного с зарядом коллоидной частицы
- В. Заряда мицеллы
- Г. Заряда противоиона
13. Коагулирующая способность тем сильнее выражена, чем
- А. Выше заряд коагулирующего иона
- Б. Меньше заряд коагулирующего иона
- В. Меньше концентрация электролита
- Г. Меньше заряд аниона
14. Коагуляцию можно вызвать:
- А. Длительным диализом
- Б. Электрическим распылением в пламени дуги
- В. Диспергированием
- Г. Разбавлением

15. Защитное число - это количество защитного вещества для предотвращения:

А. Коагуляции

Б. Диализа

В. Пептизации

Г. Реакции

16. Коллоидный раствор серебра называется:

А. Протаргол

Б. Норсульфазол

В. Сульфадимезин

Г. Ноотропил

17. Потенциал, возникающий на границе передвижения диффузного и адсорбционного слоёв коллоидной частицы называется:

А. Электрокинетическим

Б. Электрохимическим

В. Мембранным

Г. Электродным

Глава XVIII. Высокомолекулярные вещества (ВМВ). Структура. Классификация. Устойчивость растворов ВМВ. Набухание и растворение ВМВ.

Высокомолекулярные вещества

Вещества имеющие молекул (макромолекул) с молекулярной массой десяти тысячи называются высокомолекулярными веществами. Масса природных высокомолекулярных соединений (ВМС) достигает нескольких миллионов.

ВМВ вследствие их большого молекулярного веса нелетучи и не способны перегоняться, легко распадаются под действием самых незначительных количеств кислорода и других деструктурирующих агентов.

Многие ВМС с увеличением температуры становится постепенно мягко и не определяется температуры плавления ($T_{\text{плав.}}$).

Свойства ВМВ зависят даже от формы молекул. ВМВ с Изодиаметрические молекулы (гликоген, гемоглобин и др.) - порошкообразные вещества, почти не набухают при растворении.

Высокомолекулярные вещества - каучук, желатин, целлюлоза - при растворении сильно набухают и превращаются к высоковязким растворам. Их молекулы имеют нитеобразную структуру и обладают механической прочностью. Из них можно получить различные волокна и пленки. Некоторые полимеры имеют высокую эластичность. Бывают ВМС встречающиеся в природе и синтетическими.

Белки, крахмал, целлюлоза - встречающиеся в природе (животный и растительный мир), они бывают в состав пищевых продуктах. Природные - ВМС используются разных видах промышленности фармации.

Синтетические высокомолекулярные соединения применяются в народном хозяйстве. Они имеют многие основные качества чем природным материалам.

Растворы и высокомолекулярные соединения имеют характерные свойства дисперсных систем. Например, набухание и студнеобразование. играют особую роль в фармацевтической технологии имеют особенные свойства коллоидных и некоторые черты растворов высокомолекулярных соединений. Природные ВМС способны растворяться в воде, а большое количество синтетических ВМС не растворяется в воде. Большинство синтетические ВМВ (ПЭ, ПА, ПС, ФФС и др.) нерастворимы в воде и являются твердыми веществами.

Растворы ВМВ проявляют свойств коллоидных веществ. Их размеры тоже как у высокодисперсных систем 1-100 нм, чаще 40-80 нм.

Природные ВМС - белки, полисахариды, натуральный каучук характеризуются постоянной молекулярной массой. Синтетические ВМС

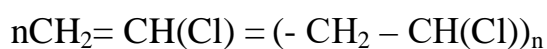
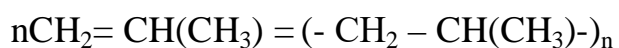
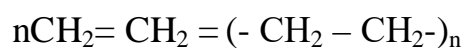
получают в процессах полимеризации и поликонденсации (пластмассы, синтетические волокна). Они пригодны к качественному изменению - появлению высокой пластичности и эластичности.

Синтетические ВМВ, из-за возможности легкой переработки, применяются в технике и в быту. Достоинство синтетических ВМВ заключается в том они могут быть получены с свойствами, например прочность, эластичность, химическая стойкость, диэлектрическая проницаемость. Потом предыдущие вещества отбирают и устанавливают контроль с технологическим процессом. Ещё изделия получают без потери, методом непосредственного формования. Для синтеза ВМВ используют продукты переработки нефти и угля, ацетилен, также отходы ряда производств.

Классификация ВМВ

Строение ВМВ связаны с их важными свойствами. В зависимости от природы мономерных звеньев ВМВ можно разделяется на 2 вида:

Многократном повторении состоящие из одинаковых групп атомов-мономерных звеньев называется полимерами. С буквой М обозначено мономерное звено. Они получают по реакции полимеризации. Например, полиэтилен -ПЭ, поливинилхлорид – ПВХ, полипропилен –ПП и т.д.



В результате реакции кроме полимера образуется низкомолекулярные соединения, как HCl, NH₃, H₂O, такие реакции называется реакции поликонденсации. Например, белки, полиамиды, полисахариды.

Полимеры делятся по пространственному строению:

- 1) линейные - целлюлоза, желатин и натуральный каучук.
- 2) разветвленные – крахмал.

3) лестничные – целлюлозные и искусственные волокна.

4) сетчатые (сшитые) – фенолформальдегидные смолы.

ВМС классифицируются в зависимости от того, принадлежат ли они к неорганическим или органическим соединениям:

Неорганические – кремниевая кислота, органические –полиэтилен.

В дополнение к связям С-С, органические полимеры могут содержать связи С-N, С-S, С-O и С-Hal. Они являются- белки и целлюлоза.

На основе элементов, содержащихся в основной полимерной цепи, его можно разделить на гомоцепные (полиэтилен) и гетероцепные (полиамиды).

Если в реакциях участвует два мономера такие полимеры называются сополимерами: бутадиенстироловый каучук.

Когда чередуется мономерные звенья, тогда образуется регулярные (целлюлоза) и нерегулярные (белки) полимеры.

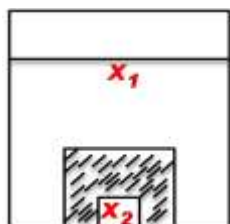
Свойства растворов ВМВ

Растворы ВМВ как и растворы низкомолекулярных соединений (НМВ), являются гомогенными, термодинамически равновесными и агрегативно устойчивыми системами. Набухание и растворение ВМВ, при взаимодействии полимера (ВМС) и растворителя (НМС) происходит набухание и затем растворение полимера. Увеличением объема и массы образца полимерного вещества проникновение к растворителю - этот процесс называется набуханием.

Степенью набухания измеряется количественным набуханием:

$$\alpha_m = \frac{m - m_o}{m_o} \quad \text{или} \quad \alpha_v = \frac{v - v_o}{v_o}$$

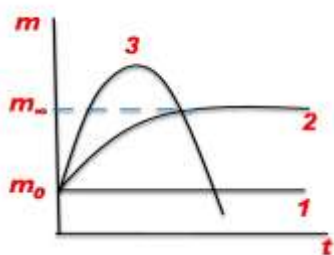
Здесь: m_o - предыдущая масса; v_o - предыдущий объем полимерного образца; m - масса; v - объем набухающего вещества.



При набухании повышение объема и массы образца:

X_1 – растворитель (НМС); X_2 – Раствор ВМВ

Из рисунка можно узнать, как набухается полимер. Его степень зависит по жесткостям цепья полимера. С большим количеством поперечных связей степень набухания низкая с цепями жесткими полимерами. Эбонит - высоковулканизированный каучук - не набухает практически в растворителе бензола (кривая 1). Резина с ограниченным количеством в бензине (кривая 2). Полимерное вещество- желатин набухает в холодной воде тоже с ограниченным количеством. Добавление к натуральному каучуку горячей воду полимерное вещество - желатину или бензолу образуется безограниченное набухание таких полимеров (кривая 3)



В полимере соотношением энергией связей с энергией сольватации $E_{\text{сольв.}}$ и энтропийным фактором характеризуются ограниченность или неограниченность набухания. В линейных и разветвленных полимерах связаны макромолекулы с Ван-дер-ваальсовыми силами и энергия этих связей невелика. Превышают их уже при комнатной температуре энергия сольватации и энтропийный фактор. В следствие набухание идет неограниченно. Химические связи, энергия сольватации и энтропийный фактор существуют между полимерными цепями, это недостаточны для их разрыва. Набухание ограничивается, и полимер становится гелем. В растворителе полимер набухает в соответствии с его природой, так набухание, как и сольватация, является специфическим.

Влияние различных факторов на степень набухания

Влияние различных факторов на степень набухания полимера зависит от его природы растворителя. В растворителе набухает полимер лучше, имеющие молекулярные взаимодействия высокий. Подобное в подобном, полярные полимеры набухает в полярных жидкостях (белок в воде), а неполярных - в неполярных (каучук в бензоле). Набухание аналогичной растворимости ограничено. В результате образуется желе. На набухание ВМС помимо типа растворителя влияет наличие электролитов, рН, температура - Т, давление – Р.

Объем полимеров при набухании увеличивается в 10–15 раз, а сотен мегапаскалей достигает давление набухания.

Растворы полимеров агрегативном устойчивыми считается в хорошо растворяющих их жидкостях. Устойчивость растворов полимеров можно нарушить введением электролитов или нерастворителей путем ухудшения растворимости ВМВ.

Процесс выделения ВМВ из раствора происходит под влиянием электролитов и нерастворителей, называется высаливанием. Когда происходит быстрое осаждение полимера, наступает концентрацию электролита. Это называется порогом высаливания ВМВ.

Анионы вызывают обычно более сильный высаливающий эффект, их располагать в лиотропный ряд: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{CNS}^-$

А ряд для катионов имеет такой вид: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$

Высаливание ВМВ используются для разделения фракций полисахаридов, белков и других веществ.

ВМВ в концентрированных растворах появляется в виде ассоциативов, потом превращается зародышами новой фазы. В виде мелких капель разделение новообразованной фазы называют коацервацией. Образующуюся двухфазную систему - коацерватом. Он представляет собой неравновесную термодинамическую систему со свойствами, близкими к эмульсиям. Этому способствует низкая температура, изменение рН среды и

введение низкомолекулярных электролитов. С развитием технологии микрокапсулирования практическое значение коацервации возросло.

В фармацевтической промышленности микрокапсулирование используется для защиты лекарственного препарата от контакта с окружающей средой. Окруженным в полимерную оболочку микрокапсулы представляют собой твердых, жидких или газообразных лекарственных средств. Его оболочка состоит из адсорбированных капель полимерного коацервата, которые сплавляются в сплошную пленку и переводятся в твердое состояние путем специальной обработки.

Вязкость растворов ВМВ

Даже при низких концентрациях особенные свойства растворов ВМВ является высокую вязкостью по сравнению с чистым растворителем. Полимеры с длинными линейными макромолекулами такое свойство выражено особенно. Отсюда следует, что Если увеличивается пропорционально асимметрии молекул полимеров, то вязкость растворов полимеров тоже возрастает. Он еще связан с концентрацией полимера.

Сильно разбавленные растворы ВМВ подчиняются законам Ньютона и Пуазейля. Отклонения уменьшается от законов Ньютона и Пуазейля при повышении температуры и разбавлении. Растворы средней концентрации ведут себя как аномальные неньютоновские жидкости.

Агрегатные макромолекулы полимеров влияя друг на друга, превращает в ассоциаты и мягкие структуры. Вязкость (внутреннее трение) сопротивляет как мерой движению. Вязкость обозначается с буквой η .

К ламинарному (послойного) течения жидкости И. Ньютон установил зависимость между напряжением с вязкостью

$$P = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

Здесь: P – напряжение, Па; η – коэффициент вязкости, Па*с;

$\frac{d\gamma}{dt}$ – скорость относительной деформации, с⁻¹.

Полимерные растворы, как сказано выше, не совпадают закону Ньютона. Теория вязкости предназначена для разбавленных растворов. Зависимость вязкости η к напряжению P имеет необычный характер (рис.) и характеризуется теоретически подведенный.

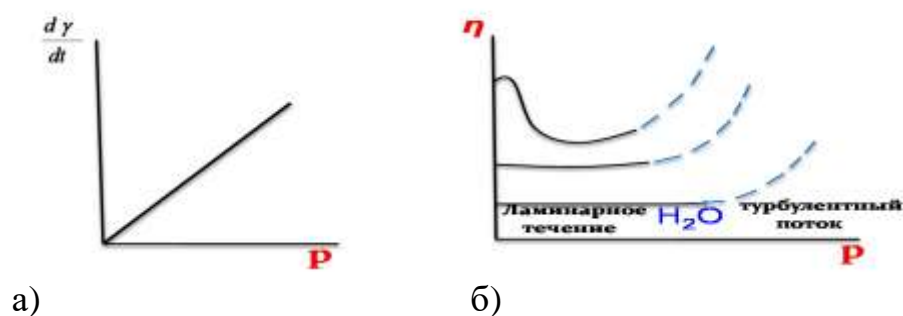


Рис. Зависимость скорости относительной деформации для ламинарного течения ньютоновских жидкостей (а) и коэффициента динамической вязкости воды и растворов ВМВ (c_1, c_2) от прикладываемого движения (б)

Относительной вязкостью называется, если обозначаем коэффициента вязкости растворителя с буквой η_0 , а коэффициента вязкостью раствора полимера с буквой η_{p-p} , то соотношение будет их η_{p-p}/η_0 соотношению времен истечения t/t_0 через капилляр. (рис.):

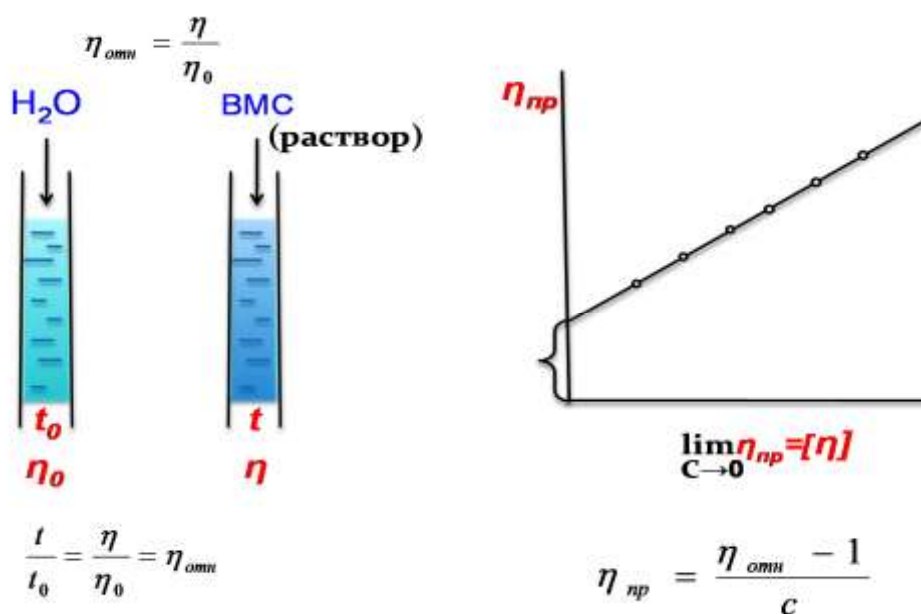


Рис. Относительная $\eta_{\text{отн.}}$, приведенная $\eta_{\text{пр.}}$ и характеристическая $[\eta]$ вязкости и взаимосвязь между ними

Применяются ещё удельная вязкость:

$$\eta_{\text{уд.}} = \frac{\eta_{\text{р-р}} - \eta_{\text{о}}}{\eta_{\text{о}}} = \eta_{\text{отн.}} - 1$$

а вязкость приведенная: $\eta_{\text{пр.}} = \frac{\eta_{\text{уд.}}}{C}$

где C – концентрация полимера в растворе.

Для небольшим интервалам концентраций имеет простая зависимость

$$\eta_{\text{пр.}} = a + bC \quad \text{где } a, b \text{ – постоянные коэффициенты.}$$

Зависимость график из рисунка отметить прямая, когда отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат,

$$a = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{пр.}} = [\eta]$$

Величина a – считается характеристической вязкостью полимера и определяется экспериментальным путем. Формула Штаудингера с молекулярной массой полимера связывается характеристической вязкостью по формуле: $[\eta] = K \cdot M^{\alpha}$.

здесь K – коэффициент пропорциональности определяется экспериментальным путем; α – показатель степени, изменяется в пределах $0,5 \leq \alpha \leq 1$.

Значение α принимает 0,5 для гибких (глобулы) и 1 для твердых (палочки) полимеров.

Формула Штаудингера при экспериментальном путем определении молекулярной массы полимера, что вязкий поток полимеров связано с

конформационной формы молекулярных цепей и твердостью. С увеличением потока объема молекул полимера расширяются в внутри жидкости, тогда уменьшается сопротивление потока. С изменением вязкостью раствора полимера молекулы связывается вдоль или поперек этих сопел.

Вычисление молекулярную вес ВМС при помощи характеристической вязкости раствора. Если логарифмируем уравнение Штаудингера

$$\lg [\eta] = \lg K - \alpha \lg M$$

Потом вычисляем молекулярную вес ВМС по формуле:

$$\lg M = 1/\alpha(\lg K - \lg [\eta])$$

Осмотическое давление растворов ВМВ

Осмотическое давление $P_{осм}$ растворов полимеров измерять с очень точным. С измерением осмотического давления $P_{осм}$ вычислить молекулярный вес полимера. Этот метод называется осмометрией. С увеличением количество полимера осмотическое давление $P_{осм}$ остановится и подчиняется к закону Вант-Гоффа и быстро поднимается. Гибкость цепочка полимера является причиной этого несоответствия, они ведут себя так у многих коротких молекул.

Контрольные вопросы и задания

1. Что называется высокомолекулярными веществами?
2. Приведите примеры к истинным и коллоидным растворам.
3. Как классифицируются полимеры?
4. Какие структуры бывают макромолекул ВМВ?
5. В каких целях применяется микрокапсулирования в фармацевтической промышленности?
6. Дайте понятие о природных ВМВ.
7. Дайте классификацию ВМВ.

8. Что называется полимерами?
9. Дайте понятие о линейных полимерах.
10. Расскажите о вязкости растворов ВМВ.

Тестовые задания:

1. ...это называется эффектом Гиббса-Доннана.
 - А) Низкомолекулярный электролит неравномерно распределяется по обе стороны мембраны.
 - Б) Мелкомолекулярный неэлектролит неравномерно распределяется по обе стороны мембраны.
 - В) Низкомолекулярный электролит равномерно распределяется по обеим сторонам мембраны.
 - Г) электролит с большой молекулярной массой неравномерно распределяется по обе стороны мембраны.
2. Коацерват.....
 - А) Адгезивная фаза хранится в ВМС
 - Б) Твердая фаза хранится в ВМС
 - В) солеудерживающая липкая фаза
 - Г) адгезивная фаза, удерживаемая растворителем
3. Степень набухания полимера равна
 - А) К массе жидкости, поглощенной 1 граммом полимера
 - Б) К мономеру полимерной цепи
 - В) Масса абсорбированной жидкости на 100 г полимера
 - Г) К весу проглоченной жидкости
4. Какие структурированные полимеры бесконечно набухают?
 - А) Линейные
 - Б) Разветвленные
 - В) Сетчатые
 - Г) Сшитые
5. Укажите полимер с наивысшей термостойкостью:
 - А) Политетрафторэтилен
 - Б) Поливиниловый хлорид
 - В) Полиметилметакрилат
 - Г) Полистирол
6. Концентрация ионов H^+ (моль/л) в нейтральных растворах равна:

А. 10^{-7}

Б. 10^{-14}

В. 10^{-1}

Г. 10^{-9}

7. Концентрация ионов водорода (моль/л) в кислых растворах:

А. Меньше 10^{-7}

Б. Больше 10^{-7}

В. Равна 10^{-7}

Г. Больше 10^{-15}

8. Концентрация ионов водорода (моль/л) в щелочных растворах:

А. Больше 10^{-7}

Б. Равна 10^{-7}

В. Больше 10^{-15}

Г. Больше 10^{-14}

9. Если в водном растворе концентрация ионов водорода равна 10^{-3} моль/л концентрация OH^- ионов равна:

А. 10^{-11}

Б. 10^{-14}

В. 10^{-1}

Г. 10^{-9}

10. Значение рН плазмы артериальной крови равен:

А. 7,4

Б. 5 - 8

В. 6,9

Г. 6,4

11. Значение рН мочи равен:

А. 5 - 8

Б. 6,9

В. 7,4

Г. 6,4

12. Значение рН может изменяться в пределах:

А. От 0 до 14

В. От 1 до 10

С. От 1 до 13

Д. От 0 до 10

13. рН у больных при ацидозе сдвигается в сторону:

А. Кислой области

Б. Щелочной области

В. Нейтральной области

Г. Не сдвигается

14. рН у больных при алкалозе сдвигается в сторону:

А. Щелочной области

Б. Нейтральной области

В. Не сдвигается

Г. Приближается к предельному значению

15. При холере кислотно-щелочное равновесие сдвигается

А. В кислотную область

Б. В щелочную область

В. В нейтральную

Г. Не сдвигается

16. Укажите значение рН раствора сульфата натрия:

А. $\text{pH} = 7$

Б. $\text{pH} > 7$

В. $\text{pH} < 7$

Г. $\text{pH} = 0$

17. Сумма значений рН и рОН в любом водном растворе равна:

А. 14

Б. 7

В. 1

Г. 2

18. Концентрация ионов водорода в нейтральной среде равна в моль/л:

А. 0.0000001

Б. 7

В. 0.0001

Г. 0.00005

19. Реакция является экзотермической, если:

А. Q имеет положительное, а ΔH имеет отрицательное значение

Б. Q и ΔH имеют отрицательное значение

В. Q и ΔH имеют положительное значение

Г. Q имеет отрицательное, а ΔH имеет положительное значение

20. Реакция - является эндотермической, если:

А. Q имеет отрицательное, а ΔH имеет значение положительное

Б. Q имеет положительное, а ΔH имеет отрицательное значение

В. Q и ΔH имеет отрицательное значение

Г. Сумма Q и ΔH положительная

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Физическая и коллоидная химия: учебник под ред. проф. А.П. Беляева.- М. ГЭОТАР –Медия, 2010.
2. Физическая и коллоидная химия. Учебник С.С.Машарипов, М.В.Кульманова, Ю.Х.Холбоев. –Т. 2020.
3. Лекционные материалы по физической и коллоидной химии ТашФарми. - 2010.
4. С. М. Машарипов, М.У. Кулманова. Медицинская химия. -Т.: Издательство «Навруз», 2020. - с. 400.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава I. Введение. Предмет физической и коллоидной химии. I закон термодинамики. Термохимия. Закон Гесса.....	4
Глава II. II закон термодинамики. Энтропия. Термодинамические потенциалы. Второй закон термодинамики.....	23
Глава III. Термодинамика химического равновесия. Закон действующих масс. Константа равновесия. Уравнения изотермы химической реакции....	32
Глава IV. Фазовые равновесия. Однокомпонентные системы. Равновесие в двухкомпонентных системах. Правило фаз Гиббса. Термический анализ.....	45
Глава V. Растворы неэлектролитов. Термодинамика процесса растворения. Коллигативные свойства разбавленных растворов. Законы Рауля.....	59
Глава VI. Неограниченно растворимые жидкости. Законы Коновалова. Влияние третьего компонента на свойства двух несмешивающихся жидкостей. Закон распределения. Экстракция.	75
Глава VII. Электропроводность растворов электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводность. Закон независимого движения ионов.....	85
Глава VIII. Электродные процессы. Уравнение Нернста. Гальванические элементы. Э.Д.С.	100
Глава IX. Потенциометрия. Потенциометрическое определение рН. Окислительно-восстановительные электроды. Классификация электродов.....	113
Глава X. ЯМР, ПМР, атомно-адсорбционные, рентгеноспектральные методы.....	120
Глава XI. Скорость химических реакций. Молекулярность и порядок реакций. Методы определения порядка реакций.....	132
Глава XII. Зависимость скорости реакции от температуры. Теория активных соударений. Катализ. Теории, объясняющие механизм действия катализатора.....	146
Глава XIII. Поверхностные явления. Сорбция, адсорбция, абсорбция, хемосорбция. Адсорбция на твердой поверхности. Уравнения адсорбции.....	155

Глава XIV. Моно- и полимолекулярные адсорбции. Теории Поляни и БЭТ. Молекулярные и ионообменные адсорбции. Иониты. Хроматографические методы анализа.....	165
Глава XV. Дисперсные системы. Природа, классификация и получение. Очистка коллоидных растворов. Молекулярно-кинетические и оптические свойства.....	173
Глава XVI. Строение коллоидной частицы. Электрокинетические свойства. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем. Правило Шульце-Гарди.....	181
Глава XVII. Грубодисперсные системы. Суспензии, эмульсии, аэрозоли, порошки. Поверхностно-активные вещества. Число ГЛБ. Значение ПАВ в народном хозяйстве и фармации.....	199
Глава XVIII. Высокомолекулярные вещества (ВМВ). Структура. Классификация. Устойчивость растворов ВМВ. Набухание и растворение ВМВ. Вязкость растворов ВМВ. Уравнение Штаудингера. Осмотическое давление растворов ВМВ.	211

Bosishga ruxsat etildi: 17.01.2023 yil.
Bichimi 60x84 1/16. “Times New Roman”
garniturada raqamli bosma usulida bosildi.
Shartli bosma tabog‘i 14,25. Adadi: 100. Buyurtma: № 81

“Omadbek print number one” MCHJ bosmaxonasida chop etildi.
170000, Andijon, Boburshox 39a.