

О.А. СОКОЛЕНКО

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Майкоп, 2019

УДК [541.1+544](07)

ББК 24.4+24.6

С 59

Печатается по решению Научно-технического совета ФГБОУ ВО «Майкопский государственный технологический университет»

Рецензенты:

Бочкарева И.И., кандидат фармацевтических наук, доцент, зав. кафедрой фармации;

Бочкарев Б.Г., кандидат фармацевтических наук, главный специалист территориального органа Росздравнадзора по РА.

С 59 Соколенко О.А. ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ: учебно-методическое пособие. – Майкоп: Изд-во «ИП Кучеренко В.О.», 2019. – 70 с.

ISBN 978-5-907004-36-8

Данное пособие содержит методические указания к выполнению лабораторных работ и краткий теоретический материал, необходимый для подготовки к выполнению лабораторных работ, а также список рекомендуемой литературы. Приводятся таблицы и рисунки.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальности 33.05.01 Фармация.

ISBN 978-5-907004-36-8



УДК [541.1+544](07)

ББК 24.4+24.6

© Соколенко О.А., 2019

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Термодинамика	6
1.1. Лабораторная работа №1. Определение энтальпии процесса нейтрализации и разбавления	10
2. Поверхностные явления	13
2.1. Лабораторная работа №2. Определение величины удельной адсорбции никотиновой кислоты	23
2.2. Лабораторная работа №3. Адсорбция. Ионная адсорбция	24
2.3. Лабораторная работа №4. Хроматография	25
3. Фазовые равновесия	28
3.1. Лабораторная работа №5. Экстракция. Жидкостная экстракция пикриновой кислоты. Дробная многоступенчатая экстракция	32
4. Электрохимия	35
4.1. Лабораторная работа №6. Электрическая проводимость	37
5. Дисперсные системы. Лиофобные коллоидные растворы	40
5.1. Лабораторная работа №7. Получение лиофобных коллоидных растворов и их характеристика	47
5.2. Лабораторная работа №8. Определение порога коагуляции лиофобного коллоидного раствора гидроокиси железа	49
6. Лиофильные коллоидные растворы	52
7. Грубодисперсные системы	54
7.1. Лабораторная работа №9. Получение и определение типа эмульсии	58
8. Высокомолекулярные соединения	60
8.1. Лабораторная работа №10. Определение изоэлектрической точки желатина методом вязкости	65
Список использованной и рекомендуемой литературы	69

ВВЕДЕНИЕ

Предметом физической химии является объяснение химических явлений на основе общих законов физики. Коллоидная химия изучает свойства высокодисперсных гетерогенных систем.

Физическая и коллоидная химия имеет огромное значение для решения важнейших задач фармации. Термодинамический метод является одним из самых мощных методов физической химии, позволяющий предсказывать результаты процессов, и поэтому трудно переоценить значение термодинамики для фармации, связанной с химическим синтезом и биологическими реакциями. Учение о фазовых равновесиях позволяет осознанно выбирать условия синтеза и очистки лекарственных препаратов, решать вопросы совместимости при изготовлении лекарственных форм, предсказывать возможности взаимодействия между отдельными компонентами. Учение о растворах является основой для приготовления большинства жидких лекарственных препаратов.

Электрохимия является фундаментом таких методов анализа как кондуктометрия, потенциометрия, полярография, вольт- и амперометрия, широко сегодня применяемых в контроле производств лекарственных веществ и в анализе готовых фармакопейных препаратов.

Адсорбция применяется для удаления ядов и передозированных лекарств из желудочно-кишечного тракта, для удаления токсичных продуктов обмена из крови.

Методы получения и очистки коллоидных растворов используются в технологиях получения лекарственных препаратов на основе конденсации и диспергирования. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем является основой для получения стабильных лекарственных препаратов, представляющих собой золи и эмульсии.

Таким образом, значение физической и коллоидной химии при подготовке провизора трудно переоценить. Кроме того, эта дисциплина находится в тесной взаимосвязи с аналитической и фармацевтической химиями, фармакологией, фармацевтической

технологией и другими дисциплинами, изучаемыми будущими провизорами.

Настоящее учебно-методическое пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальности 33.05.01 Фармация. Оно содержит методические указания к выполнению лабораторных работ и краткий теоретический материал, необходимый для подготовки к выполнению лабораторных работ, а также список рекомендуемой литературы. В пособии приводятся многочисленные таблицы и рисунки. Методика лабораторных работ многократно апробирована на занятиях по физической и коллоидной химии. Цель данного пособия – облегчить студентам подготовку к выполнению лабораторных работ и ознакомить с методикой их выполнения.

1. ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамика – это наука о взаимопревращениях теплоты и энергии, которые сопровождают любые процессы.

Термодинамическая система (ТДС) – любая совокупность взаимодействующих тел реально или мысленно отделенных от внешней среды поверхностью раздела. Основными характеристиками термодинамической системы являются параметры системы.

Параметры системы – совокупность физических и химических величин, характеризующих состояние системы (температура, масса, давление, объем, число моль, концентрация). Остальные характеристики зависят от этих параметров, их называют *функциями состояния* (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, свободная энергия Гиббса).

Параметры термодинамической системы подразделяют на экстенсивные и интенсивные.

Классификация ТДС: 1) по однородности: гомогенные и гетерогенные;

2) по состоянию: равновесные, стационарные, стандартные, переходные;

3) по взаимодействию с окружающей средой: изолированные, закрытые, открытые.

Процесс – переход системы из одного состояния в другое, сопровождающийся изменением хотя бы одного параметра.

Классификация процессов: изотермические, изобарические, изохорические, адиабатические, обратимые, необратимые, самопроизвольные, несамопроизвольные.

Внутренняя энергия (U) или (E) – количественная мера различных форм движения частиц в системе и процессов взаимодействия ее с окружающей средой. $U_{\text{внутр.}} = E_{\text{кинет.}} + E_{\text{потенц.}}$, где $E_{\text{кинет.}}$ – энергия движения частиц, $E_{\text{потенц.}}$ – энергия взаимодействия частиц.

Работа (A) – энергетическая мера направленных форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой.

Работа считается положительной, если совершается системой против внешних сил окружающей среды.

Теплота (Q) – энергетическая мера хаотических форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой. В термодинамике количество теплоты считается положительным, если теплота сообщается системе из окружающей среды. При этом $U_{\text{внутр}}$ увеличивается.

Первый закон термодинамики. *Теплота, подведенная к закрытой системе расходуется на изменение (увеличение) внутренней энергии системы и на совершение системой работы против внешних сил окружающей среды.* $Q = \Delta U + A$

Живые организмы функционируют в изобарно-изотермических условиях.

Энтальпия (H) – внутреннее теплосодержание системы – термодинамическая функция, характеризующая энергетическое состояние системы при изобарно-изотермических условиях. $H = U + pV$

Количество теплоты, которое выделяется или поглощается при проведении химической реакции в изобарно-изотермических условиях, равно изменению энтальпии системы и называется *энтальпией реакции* ($\Delta H_{\text{реакции}}$) или *тепловым эффектом реакции*.

Экзотермические процессы протекают с выделением тепла Q ($\Delta H < 0$). *Эндотермические процессы* протекают с поглощением тепла Q ($\Delta H > 0$).

Стандартная энтальпия образования простых веществ в их наиболее термодинамически устойчивом агрегатном и аллотропном состоянии при с.у. условно принимается равной нулю.

Например: $\Delta H^0_{298} (\text{O}_2, \text{г}) = 0$,

$\Delta H^0_{298} (\text{C}, \text{графит}) = 0$, однако,

$\Delta H^0_{298} (\text{O}_3, \text{г}) = 142,3$ кДж/моль,

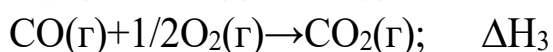
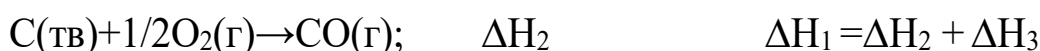
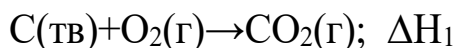
$\Delta H^0_{298} (\text{C}, \text{алмаз}) = 1,88$ кДж/моль.

Стандартная энтальпия образования сложного вещества равна энтальпии реакции получения 1 моль этого вещества из простых веществ при с.у. Значение стандартной энтальпии образования сложного вещества зависит от природы вещества и его агрегатного состояния.

Энтальпию реакций можно определить экспериментальным путем, а также теоретически с использованием стандартных энтальпий образования веществ, участвующих в химической реакции, на основе закона Г.И. Гесса (1840 г.).

Энтальпия реакции (тепловой эффект реакции) зависит только от природы веществ и от начального и конечного их состояния и не зависит от пути, по которому протекает реакция.

Например:



Из закона Гесса следует:

1-е следствие – расчет энтальпии реакции по стандартным энтальпиям образования.

Тепловой эффект реакции (энтальпия химической реакции) при с.у. равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения реакции.

$\Delta H^0_{\text{реакции}} = \sum n_i \Delta H^0_{\text{обр}}$ (прод.р-ции) - $\sum n_i \Delta H^0_{\text{обр}}$ (исх.вещ-в), где n_i - стехиометрические коэффициенты химической реакции.

2-е следствие – расчет теплового эффекта реакции по стандартным энтальпиям сгорания.

Тепловой эффект реакции при стандартных условиях равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции с учетом их стехиометрических коэффициентов.

$\Delta H^0_{\text{реакции}} = \sum n_i \Delta H^0_{\text{сгор}}$ (исх.вещ-в) - $\sum n_i \Delta H^0_{\text{сгор}}$ (прод.р-ции), где n_i - стехиометрические коэффициенты химической реакции.

Стандартной энтальпией сгорания ($\Delta H^0_{\text{сгор}}$) называют теплоту, выделяющуюся при сгорании 1 моль вещества в кислороде до высших оксидов при стандартных условиях.

Кроме $H_{\text{обр}}$ и $H_{\text{сгор}}$ веществ различают следующие энтальпии:

- *энтальпия нейтрализации* – теплота, выделяющаяся при взаимодействии одного моль-эквивалента сильной кислоты с 1 моль-эквивалентом сильного основания;

- *энтальпия растворения* – теплота, выделяющаяся при растворении 1 моль вещества в значительном избытке растворителя;

- *энтальпия гидратации* – теплота, выделяющаяся при гидратации 1 моль вещества.

Самопроизвольные процессы – это процессы, которые совершаются в системе без затраты энергии извне. Все самопроизвольные процессы реализуются под влиянием 2-х основных факторов: 1) стремления системы к достижению минимума энергии, 2) стремления системы к увеличению ее энтропии, то есть возрастанию беспорядка в ней.

Энтропия (S) – термодинамическая функция, характеризующая меру неупорядоченности движения частиц системы, т.е. неоднородности расположения и перемещения ее частиц.

$s = \frac{Q}{T}$ Дж/моль·К, где Q – теплота, передаваемая системе, T – абсолютная температура, при которой осуществляется процесс.

Энтропия зависит от:

1) агрегатного состояния веществ: $S_{\text{газа}} > S_{\text{жид.}} > S_{\text{тв.}}$

2) аллотропной формы: $S_{\text{графита}} > S_{\text{алмаза}}, S(\text{O}_3) > S(\text{O}_2)$

3) температуры: если $T_1 > T_2$, то $S_1 > S_2$

4) давления: если $p_1 > p_2$, то $S_1 < S_2$

5) числа частиц: если $n_1 > n_2$, $S_1 > S_2$

Энтропия при испарении, кипении, растворении, сублимации (возгонке) – увеличивается, а при конденсации, кристаллизации – уменьшается.

$$\Delta S^0_{\text{реакции}} = \sum n_i \Delta S^0_{\text{обр}} (\text{прод.р-ции}) - \sum n_i \Delta S^0_{\text{обр}} (\text{исх.вещ-в}).$$

Второй закон термодинамики. В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает, $\Delta S > 0$.

Для открытых систем должно соблюдаться два фактора: 1) стремление к минимуму энергии, 2) стремление к максимуму энтропии.

Функцией состояния, одновременно учитывающей и энтальпию, и энтропию системы, является энергия Гиббса (G), которая связана с энтальпией и энтропией уравнением: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (Дж/моль)

G – энергия Гиббса, изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия – обобщенная термодинамическая функция, характеризующая энергетическое состояние системы при постоянном давлении и температуре. Изменение энергии Гиббса в результате химической реакции при с.у. вычисляют по уравнению:

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = \sum n_i \Delta G^0_{\text{обр}} (\text{прод.р-ции}) - \sum n_i \Delta G^0_{\text{обр}} (\text{исх.вещ-в}),$$

где n_i – стехиометрические коэффициенты химической реакции.

Изменение энергии Гиббса для биохимических процессов в условиях отличных от стандартных, можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Это уравнение можно использовать для определения направления процесса.

Биохимические реакции, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса $\Delta G < 0$, называются *экзэргоническими реакциями*, они протекают самопроизвольно без подвода энергии извне.

Биохимические реакции, сопровождающиеся увеличением энергии Гиббса $\Delta G > 0$, называются *эндэргоническими*, и они не возможны без подвода энергии извне. В живых организмах такие реакции протекают за счет сопряжения их с экзэргоническими реакциями.

В открытой системе (живом организме) при стационарном состоянии изменение энтропии в единицу времени ($\Delta S/\Delta T$) принимает минимальное положительное значение – *принцип Пригожина*. Рассеивание энергии в живом организме происходит медленно, поэтому живые организмы – устойчивые системы, они способны сохранять в течение многих лет свою энергию, энтропию, работоспособность.

1.1. Лабораторная работа № 1

Тема: Определение энтальпии процесса нейтрализации и разбавления

Цель работы: приобрести практические умения и навыки определения энтальпии реакций нейтрализации и разбавления.

Оборудование и реактивы: калориметр; термометр; шприц; мешалка; 0,3М раствор щелочи гидроксида натрия; 1,5М раствор

соляной кислоты; дистиллированная вода; этиловый спирт; ацетонитрил.

Методические рекомендации к выполнению лабораторной работы

Задание 1. Определение энтальпии нейтрализации. Определение энтальпии нейтрализации проводят в калориметре. Для этого на дно калориметра наливают 100 мл 0,3 М раствора щелочи (гидроксида натрия). В шприц, находящийся в крышке калориметра наливают 20 мл 1,5 М раствора соляной кислоты. Вставляют поршень, фиксируя его в верхнем положении. Крышку калориметра плотно закручивают, в отверстие крышки плотно вставляют термометр так, чтобы конец термометра на 1,5 – 2 см не доставал до дна калориметра. Калориметр ставят на стол мешалки и при помешивании измеряют температуру системы до получения постоянного значения показаний термометра ($t_{\text{нач.}}$).

Затем с помощью поршня резко выталкивают содержимое шприца (раствор кислоты) в раствор щелочи, находящийся на дне калориметра. Сразу и через каждые 30 сек, записывают показания термометра в таблицу 1 до момента, когда температура реакционной смеси достигнет максимума (t_{max}^0) и начнет падать.

Таблица 1

Время от начала реакции, мин.	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Температура, t^0							

Величину ΔH реакции нейтрализации рассчитывают по формуле:

$$\Delta H = \frac{C \cdot \rho \cdot V_{\text{общ.}} \cdot \Delta t}{C_{\text{к-ты}} \cdot V_{\text{к-ты}}},$$

где C – удельная теплоемкость раствора, равная 4, 184 Дж/г·град.;

ρ – плотность раствора, равная 1 г/мл;

$V_{\text{общ.}}$ – общий объем раствора, л;

$\Delta t = t_{\text{нач.}} - t_{\text{max.}}$

$C_{\text{к-ты}}$ – молярная концентрация кислоты, моль/л;

$V_{\text{к-ты}}$ – объем кислоты, л.

Ответить на вопросы: 1) Что показывает найденная величина ΔH нейтрализации? 2) Что называется энтальпией нейтрализации?

Задание 2. Определение энтальпии разбавления.

а) На дно калориметра наливают 100 мл первого растворителя (воды), а в шприц набирают 20 мл второго растворителя (спирта). Далее исследование проводят как описано в задании 1. Полученные показания заносят в таблицу 2.

Таблица 2

Время от начала реакции, мин.	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Температура, t ⁰							

Энтальпию разбавления (смешивания) рассчитывают по формуле:
$$\Delta H = \frac{C \cdot (m_1 + m_2) \cdot \Delta t \cdot M_2}{m_2 \cdot 1000},$$

где С – удельная теплоемкость раствора, равная 4,184 Дж/г·град.; m₁ и m₂ – массы растворителей, г; Δt = t_{нач.} - t_{max.}

б) На дно калориметра наливают 100 мл первого растворителя (воды), а в шприц набирают 20 мл второго растворителя (ацетонитрила). Далее исследование проводят как описано в задании 1. Полученные показания заносят в таблицу 3.

Таблица 3

Время от начала реакции, мин.	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Температура, t ⁰							

Расчеты проводят как описано в задании 2а.

Ответить на вопрос: что показывает энтальпия разбавления в опыте 2а и 2б?

Рекомендуемая литература:

Беляев А.П. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям: учебное пособие / А.П. Беляев и др.; под ред. А.П. Беляева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012. – 320 с.

Ершов Ю.А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для вузов / Ю.А. Ершов и др.; под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высшая школа, 2003. – 560 с.

Слесарев В.И. Химия. Основы химии живого: учеб. для вузов / В.И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2007. – 784 с.

Физическая и коллоидная химия: учебник / Под ред. проф. А.П.Беляева. – М.: ГЭОТАР – Медиа, 2008. – 704 с.

2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Все биологические системы представляют собой гетерогенные системы и состоят из двух или более фаз, которые отделены друг от друга поверхностью раздела. *Фаза* – совокупность гомогенных частей системы, имеющая одинаковые химические, физические и термодинамические характеристики во всех своих точках. Фазы в гетерогенных системах отделены друг от друга поверхностью раздела, где свойства системы изменяются скачкообразно. Поэтому на поверхности раздела фаз наблюдаются различные поверхностные явления: поверхностное натяжение, сорбция, адгезия, смачивание, капиллярная конденсация.

Все виды поверхностных явлений обусловлены тем, что частицы на поверхности раздела фаз по-разному взаимодействуют с частицами соприкасающихся фаз. Молекулы, находящиеся на поверхности жидкости, испытывают неодинаковое воздействие со стороны молекул жидкости и газа. Силы межмолекулярного взаимодействия поверхностно расположенных молекул не скомпенсированы, их равнодействующая не равна нулю и направлена в сторону жидкости. Следовательно, молекулы на поверхности раздела фаз отличаются от молекул внутри фазы большей потенциальной энергией, то есть по энергетическому состоянию. Отличия в энергетическом состоянии всех молекул поверхностного слоя характеризуются потенциальной энергией межфазной поверхности, называемой свободной поверхностной энергией (G_s).

Свободной поверхностной энергией (G_s) называется энергия межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз с частицами каждой из контактирующих фаз.

Свободная поверхностная энергия зависит от количества частиц на поверхности раздела, которое прямо пропорционально площади раздела фаз и удельной энергии межфазного взаимодействия.

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

где σ – удельная свободная поверхностная энергия, которая характеризует энергию межфазного взаимодействия единицы

площади поверхности раздела фаз, кДж/м²; S – площадь поверхности раздела фаз, м².

σ – поверхностное натяжение жидкости – второе название удельной свободной поверхностной энергии;

$$\sigma_{ж} = \sigma_{воды} \cdot n_{воды} \cdot m_{ж} / n_{ж} \cdot m_{воды}$$

где $\sigma_{ж}$ – поверхностное натяжение жидкости;

$n_{воды}$ – число капель воды;

$n_{ж}$ – число капель жидкости;

$m_{воды}$ – масса капель воды;

$m_{ж}$ – масса капель жидкости.

Массу капли жидкости в момент отрыва ее от капилляра можно вычислить по уравнению:

$$m_{капли} = \sigma \cdot 2\pi r / K,$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости;

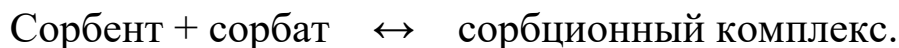
r – радиус капилляра;

K – коэффициент, учитывающий радиус шейки капли.

Поверхностное натяжение можно определить с помощью сталагмометрического метода.

Свободная поверхностная энергия G_s при постоянном давлении совпадает с энергией Гиббса G. Поэтому все поверхностные явления протекают самопроизвольно при $G_s < 0$. Это будет происходить в тех случаях, когда: 1) будет уменьшаться поверхность раздела фаз (S) (при коалесценции, коагуляции); 2) будет уменьшаться σ (при сорбции).

Сорбция – гетерогенный процесс самопроизвольного поглощения веществ из окружающей среды твердым телом или жидкостью. Сорбция – чаще всего обратимый процесс.



Сорбент – твердое тело или жидкость, способные поглощать вещества из окружающей среды. Сорбат (или сорбтив) – газообразное или жидкое вещество, поглощаемое сорбентом.

При установлении равновесия скорость v сорбции = v десорбции.

$$K_{\text{сорбционного равновесия}} = K_{\text{сорбции}} / K_{\text{десорбции}}$$

если $K_{\text{сорбционного равновесия}} > 1$, то в основном происходит процесс сорбции, если $K_{\text{сорбционного равновесия}} < 1$, то происходит десорбция.

Виды сорбции: адсорбция и абсорбция. Адсорбция – процесс, при котором сорбат поглощается только поверхностью сорбента (тв., ж.) Абсорбция – процесс, при котором сорбат поглощается всем объемом сорбента (ж.).

Адсорбция. Адсорбент + адсорбат \leftrightarrow адсорбционный комплекс

$$K_{\text{адсорбции}} = K_{\text{адсорбции}} / K_{\text{десорбции}}$$

Виды адсорбции: *физическая* (физисорбция) и *химическая* (хемосорбция). Физическая адсорбция обусловлена: 1) межмолекулярным взаимодействием за счет сил Ван-дер-Ваальса; 2) водородными связями. Физисорбция характеризуется: 1) небольшой силой взаимодействия между молекулами (4 – 40 кДж/моль), 2) обратимостью, 3) неспецифичностью, которая подчиняется общей закономерности «подобное в подобном», 4) экзотермичностью. Снижение температуры увеличивает физическую адсорбцию.

Химическая адсорбция происходит за счет образования химической связи между адсорбентом и адсорбатом. Хемосорбция характеризуется: 1) большой силой взаимодействия (40 – 400 кДж/моль), 2) необратимостью, 3) специфичностью, 4) локализованностью. Повышение температуры обычно приводит к большему связыванию адсорбата.

При любом виде адсорбции изменяется химический состав поверхности раздела фаз, это приводит к уменьшению удельной свободной поверхностной энергии $\sigma < 0$, что обеспечивает самопроизвольное протекание адсорбции.

Количественно адсорбция характеризуется удельной адсорбцией (Γ) – равновесное количество моль поглощаемого вещества единицей поверхности или массой адсорбента (чаще массой).

$$\Gamma = n / m = \Delta C \cdot V / m \quad (\text{моль/г}),$$

где n – количество адсорбата, m – масса адсорбента.

Адсорбция газов и паров на твердых адсорбентах

Адсорбция газов и паров на твердых адсорбентах является чисто поверхностным процессом, который заключается во взаимодействии молекул адсорбата (газа, пара) с поверхностью адсорбента (тв.) за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей. Количество поглощенного газа или

пара твердым адсорбентом в результате адсорбции зависит от следующих факторов:

1. от природы адсорбента:

а) полярные (гидрофильные) адсорбенты – хорошо смачиваются водой (силикагель, алюмогель, глины, цеолиты и др.)	б) неполярные (гидрофобные) адсорбенты – плохо смачиваются водой (активированный уголь, сажа, тальк).
--	---

2. от площади поверхности адсорбента

а) пористые (аморфные) адсорбенты характеризуются большой площадью удельной поверхности $S_{уд.}=10^3 - 10^5 \text{ м}^2/\text{г}$	б) кристаллические адсорбенты характеризуются небольшой площадью удельной поверхности $S_{уд.}= 0,1 - 10 \text{ м}^2/\text{г}$
---	---

3. от природы поглощаемого газа или пара (адсорбата)

а) полярные (гидрофильные) адсорбаты хорошо сорбируются на полярных адсорбентах	б) неполярные (гидрофобные) адсорбаты хорошо сорбируются на неполярных адсорбентах
---	--

4. от температуры. С увеличением температуры физическая адсорбция уменьшается, так как физисорбция – экзотермический процесс.

5. от концентрации или давления адсорбата. Эта зависимость выражается в виде изотермы адсорбции

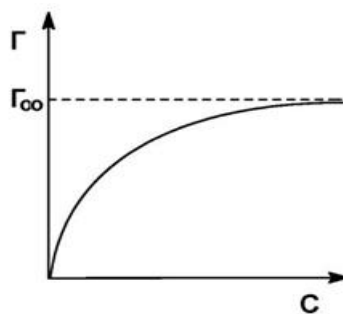


Рис. 1 – Зависимость значения удельной адсорбции от концентрации газа или пара

И. Ленгмюр предложил уравнение адсорбции:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{K \cdot c}{K \cdot c + 1},$$

где Γ – удельная адсорбция; Γ_{∞} – предельная удельная адсорбция; c – равновесная концентрация адсорбата в системе; K – константа адсорбционного равновесия.

Это уравнение хорошо описывает изотерму адсорбции. При очень малых концентрациях, когда $c \rightarrow 0$ и $(1+K \cdot c) \approx 1$, уравнение принимает вид: $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot K \cdot c$, то есть величина адсорбции прямо пропорциональна концентрации или давлению адсорбата. При больших концентрациях, когда $K \cdot c \gg 1$ и $(1+K \cdot c) \approx K \cdot c$, тогда $\Gamma = \Gamma_{\infty}$, что отвечает насыщению поверхности адсорбента молекулами адсорбата, так как сформировался мономолекулярный слой.

Основные положения теории Ленгмюра:

1. Адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а только на адсорбционных центрах, где имеются участки с наиболее нескомпенсированными силовыми полями.

2. Каждый адсорбционный центр может удерживать только одну молекулу адсорбата, что приводит к образованию мономолекулярного слоя поглощаемого вещества. Однако может быть и полимолекулярная адсорбция.

3. Адсорбция – равновесный процесс, то есть обратимый, так как адсорбированные молекулы удерживаются адсорбционными центрами в течение некоторого времени, после чего происходит десорбция.

Адсорбция растворенных веществ на твердых адсорбентах (молекулярная)

Существенным отличием адсорбции из растворов от адсорбции из газовой фазы является наличие конкуренции между растворенным веществом и растворителем за возможность взаимодействовать с адсорбционными центрами на поверхности твердого адсорбента.

Молекулярная адсорбция растворенных веществ на твердых адсорбентах зависит от тех же факторов, что и адсорбция газов и паров (см. факторы 1 – 5).

3. от природы адсорбируемого вещества (адсорбата)

а) полярные	б) неполярные	в) дифильные вещества адсорбируются эффективнее всего, так как в структуре их молекул присутствуют полярный и неполярный фрагменты.
----------------	------------------	---

Правила молекулярной адсорбции:

1. Подобное взаимодействует с подобным.
2. Прежде всего адсорбируются дифильные вещества, так как при этом происходит выравнивание полярности контактирующих фаз – *правило П.А. Ребиндера*.

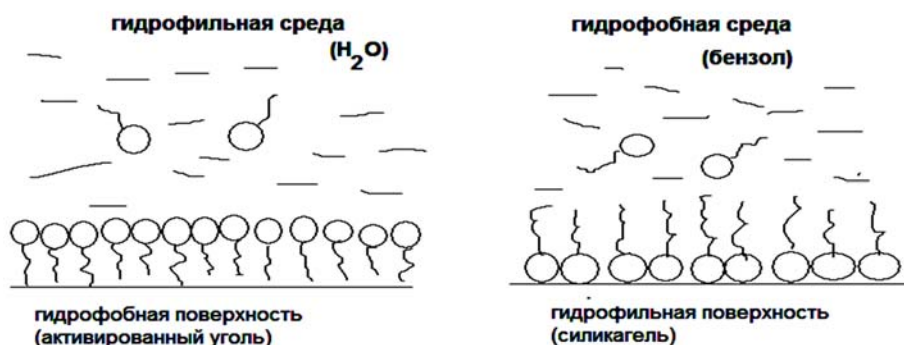


Рис. 2 – Ориентация дифильных молекул на поверхности адсорбента

3. Чем больше растворимость вещества (адсорбата) в данном растворителе, тем меньше оно адсорбируется на поверхности твердого адсорбента – *правило Н.А. Шилова*.

Адсорбция ионов из растворов

В зависимости от природы адсорбента процессы адсорбции ионов электролитов подразделяются на: 1) ионную адсорбцию и 2) ионообменную адсорбцию. При ионной адсорбции, ионы будут адсорбироваться только на полярных адсорбентах. Ионообменная адсорбция происходит на специальных адсорбентах, которые называются *ионитами*, они представляют собой нерастворимые вещества.

Особенности ионной адсорбции:

1. В результате ионной адсорбции на поверхности адсорбента за счет адсорбции ионов, называемых *потенциалопределяющими*, возникает определенный заряд, который притягивает из раствора противоположно заряженные ионы – *противоионы*, в результате на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой.

2. Скорость ионной адсорбции меньше скорости молекулярной адсорбции, так как скорость диффузии сольватированных ионов меньше скорости диффузии молекул.

3. Ионная адсорбция не всегда обратима, так как она может сопровождаться хемосорбцией, приводящей например, к образованию малорастворимого вещества.

4. Ионная адсорбция зависит от:

- а) степени сольватации ионов (обратная зависимость);
- б) радиуса несольватированных ионов (прямая зависимость);
- в) величины заряда (прямая зависимость) (исключение составляет катион водорода). При равенстве заряда лучше адсорбируются ионы с большим радиусом, так как они менее сольватированы.

На поверхности кристаллического адсорбента будут адсорбироваться те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки адсорбента или изоморфны им по строению и могут достроить кристаллическую решетку – *правило Панета-Фаянса-Пескова* об избирательной ионной адсорбции.

Ионообменной адсорбцией называется процесс эквивалентного обмена ионов, находящихся в растворе, на ионы ионита.

Иониты (ионообменники) – это адсорбенты, способные к обмену ионов с раствором. Иониты: катиониты и аниониты.

Катиониты – нерастворимые, многоосновные полимерные кислоты, способные к обмену ионами водорода. В них катион водорода при адсорбции замещается на катион металла. Катиониты применяются, например, для уменьшения жесткости воды путем связывания Ca^{2+} и Mg^{2+} . Перед применением катиониты промывают кислотой, переводя их в H^+ - форму.

Аниониты – нерастворимые многокислотные полимерные основания, способные к обмену анионами OH^- .

Когезия, адгезия, смачивание, растекание относятся к поверхностным явлениям.

Когезия – сцепление однородных молекул, атомов, ионов, которое включает все виды межмолекулярного и межатомного притяжения внутри одной фазы.

Адгезия – слипание двух разнородных твердых тел или жидких поверхностей за счет взаимодействия межмолекулярных сил. При адгезии поверхность уменьшается. $G_s = \sigma \cdot S$

Адгезия зависит:

- 1) от степени дисперсии (измельчения) частиц (прямая зависимость);
- 2) от формы частиц (наименьшей адгезионной способностью обладают частицы шарообразной формы);
- 3) от влажности, пластичности (прямая зависимость).

Смачивание – разновидность адгезии в системе жидкость – твердое тело.

Различают два вида смачивания:

- 1) Твердое тело полностью погружают в жидкость и определяют выделяющуюся теплоту с помощью калориметра. Чем лучше твердое тело смачивается жидкостью, тем больше выделяется теплоты.

	Теплота смачивания, мДж/кг		
	водой	углеводородом	коэффициент гидрофильности
крахмал	96,2	5,4 (бензолом)	17,4 > 1 – гидрофильный
«С» актив. уголь	31,8	93,3 (гексаном)	0,34 < 1 – гидрофобный порошок

- 2) Каплю жидкости помещают на твердую поверхность. Капля жидкости на твердой поверхности принимает такую форму, которая соответствует наименьшему значению энергии Гиббса (удельной поверхностной энергии).

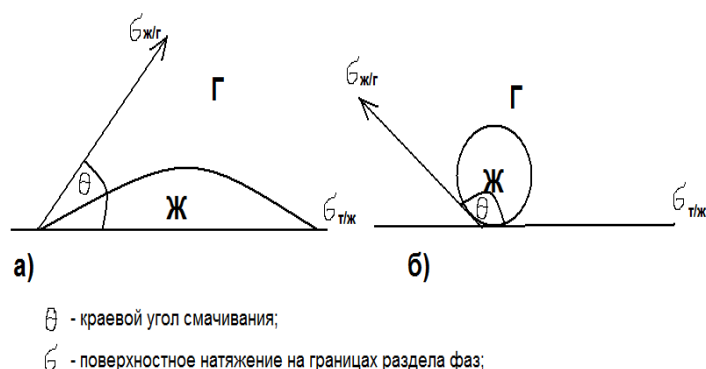


Рис. 3 – Положение капли воды на гидрофильной (а) и гидрофобной (б) поверхностях

Если краевой угол меньше 90 град, то жидкость смачивает поверхность, если больше 90 град, то не смачивает.

По этому признаку поверхности разделяют на гидрофильные – смачиваемые полярными жидкостями (H_2O) и гидрофобные – не смачиваемые полярными жидкостями, но избирательно смачиваемые неполярными жидкостями.

Растекание (смешивание) – разновидность адгезии, при взаимодействии типа: $ж_1 - ж_2$. В данном случае каплю $ж_1$ наносят на поверхность $ж_2$. Если жидкости не растворимы, то нанесенная капля принимает ту или иную форму, что снижает G и σ . Отличия от смачивания состоит в том, что капля $ж_1$ в зависимости от соотношения ρ (плотности) будет погружена в $ж_2$.

Хроматография

Хроматография (цветописание) – физико-химический способ сорбционного разделения веществ, основанный на распределении их между двумя фазами, одна из которых подвижна.

Классификация хроматографических методов анализа.

1) По механизму разделения:

а) адсорбционная хроматография – разделение основано на различии адсорбируемости веществ твердым адсорбентом;

б) абсорбционная или распределительная хроматография – разделение основано на различиях в растворимости разделяемых веществ в подвижной и неподвижной фазах;

в) ионообменная хроматография – разделение основано на разной способности веществ к ионному обмену;

г) гель-хроматография (ситовая) – разделение смеси веществ осуществляется за счет размера частиц вещества. В качестве неподвижной фазы в этом случае используют вещества, содержащие поры строго определенного размера;

д) хемихроматография – процесс разделения с помощью химических реакций.

е) биоспецифическая хроматография основана на уникальной способности некоторых биологических субстратов избирательно взаимодействовать с определенными веществами, например, фермент

с субстратом, гормона с рецептором, благодаря чему достигается их эффективная очистка.

2) По характеру подвижной фазы:

а) газовая хроматография: газоадсорбционная, газожидкостная хроматография.

б) Жидкостная хроматография: жидкостно – адсорбционная, жидкостно – жидкостная.

3) По технике выполнения: колоночная, плоскостная (бумажная и тонкослойная).

Метод тонкослойной хроматографии относится к плоскостному варианту хроматографии. В тонкослойной хроматографии на твердую основу – стеклянную или металлическую пластинку наносят тонкий слой порошкообразного сорбента. Далее проводят разделение смеси веществ.

1) Сорбенты: $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (алюмогель); оксиды Me; $SiO_2 \cdot nH_2O$ (силикагель); крахмал; полиамид.

2) Подложка – материал, на который наносится сорбент: фольга, стекло, полимерные материалы.

3) Фиксаторы: гипс, крахмал, другие склеивающие материалы. Используются также незакрепленные слои сорбента.

4) Нанесение исследуемой смеси и отдельных веществ.

5) Хроматографические камеры (материал камеры – стекло). Например: чашки Петри. Чаще всего камеру насыщают парами растворителя, иногда насыщение камеры растворителем сказывается отрицательно.

б) Процесс хроматографирования. Растворитель поднимается за счет растворимых сил на определенные расстояния.

Для хроматографического разделения используют самые разнообразные растворители: водные растворы, кислотные растворы, буферные растворы, органические основания, смеси органических оснований.

Продолжительность хроматографирования зависит от: природы растворителя; природы сорбента; толщины слоя сорбента, нанесенного на подложку.

7) Обнаружение веществ на хроматограмме. Способы обнаружения:

- рассматривание хроматограммы в УФ свете (наблюдение флуоресценции пятен);

- обработка хроматограммы общими (групповыми) реагентами;

- обработка специфическими реагентами.

8) Качественный анализ методом тонкослойной хроматографии. Качественной характеристикой является величина R_f – отношение фронтов, равная отношению скорости перемещения вещества к скорости перемещения растворителя. Для удобства на практике пользуются отношением расстояний.

9) Количественный анализ методом тонкослойной хроматографии:

а) на хроматограмме количественное содержание вещества определяют по площади пятна (планиметрия) или по интенсивности его окраски, то есть по его оптической плотности. На практике эти способы используются редко из-за их трудоемкости и из-за специфического оборудования;

б) определение после элюирования (выхода) вещества с сорбента. Этот метод часто используется на практике для анализа лекарственных средств. На выходе с адсорбента фиксируют концентрации компонентов либо с помощью автоматических детекторов, либо путем отбора фракций раствора, которые анализируют спектрофотометрией и др.

2.1. Лабораторная работа № 2

Тема: Определение величины удельной адсорбции никотиновой кислоты

Цель работы: приобрести практические умения и навыки определения величины удельной адсорбции веществ из растворов.

Оборудование и реактивы: бюретка; колбы для титрования; огнеупорная колба на 500 мл; мерные стаканчики; мерные пробирки; пипетки; ступка с пестиком; весы; плита; воронки; бумажные фильтры; стеклянная палочка; никотиновая кислота; активированный

уголь; раствор фенолфталеина; дистиллированная вода; 0,025 н раствор гидроксида натрия.

Методические рекомендации к выполнению лабораторной работы

Приготовление раствора никотиновой кислоты ($C_6H_5NO_2$). Взвесить 1,2 г НК на 100 мл воды, хорошо нагреть до растворения, профильтровать.

Удельную адсорбцию НК определяют по следующей методике:

1. 10 мл исследуемого раствора НК помещают в колбу для титрования, добавляют 1 – 2 капли фенолфталеина и титруют 0,025 н раствором гидроксида натрия до появления бледно малиновой окраски.

Из соотношения: $C_{\text{экв.}}(\text{НК}_{\text{исх.}}) \cdot V(\text{НК}) = C_{\text{экв.}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$ рассчитывают молярную концентрацию эквивалента исходного раствора НК.

2. К 15 мл исходного раствора НК добавляют 0,5 г активированного угля, встряхивают и оставляют на 10 мин. После чего раствор фильтруют через двойной бумажный фильтр или центрифугируют. 10 мл фильтрата или надосадочной жидкости помещают в колбу, добавляют 1 – 2 капли фенолфталеина и титруют 0,025 н раствором гидроксида натрия. Рассчитывают равновесную концентрацию НК ($C_{\text{экв.}}(\text{НК}_{\text{равн.}})$), то есть концентрацию НК после адсорбции.

3. Определяют величину удельной адсорбции НК по формуле:

$$\Gamma = \frac{\Delta C \cdot V}{m},$$

где $\Delta C = C_{\text{экв.}}(\text{НК}_{\text{исх.}}) - C_{\text{экв.}}(\text{НК}_{\text{равн.}})$;

V – объем исходного раствора НК, из которого проводилась адсорбция;

m – масса активированного угля.

Выводы к лабораторной работе.

2.2. Лабораторная работа № 3

Тема: Адсорбция. Ионная адсорбция.

Цель работы: пронаблюдать адсорбцию ионов из растворов; выявить различия в адсорбции веществ из разных растворителей.

Оборудование и реактивы: центрифуга; пластиковые пробирки с пробками или пенициллиновые флаконы с пробками; бумажные

фильтры; воронки; 0,2% раствор нитрата свинца; 5% раствор иодида калия; активированный уголь; водный раствор метиленового синего.

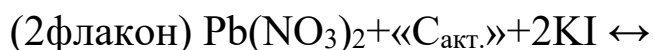
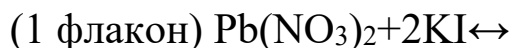
Методические рекомендации к лабораторному занятию

Задание 1. Адсорбция ионов из раствора

В два пенициллиновых флакона наливают по 5 мл 0,2% раствора нитрата свинца. К раствору в первом флаконе добавляют 2 капли 5% раствора иодида калия. Во второй флакон добавляют 50 мг активированного угля, закрывают пробкой, содержимое флакона встряхивают в течение 1 мин и через 5 мин фильтруют. К фильтрату добавляют 2 капли раствора иодида калия.

Наблюдения: сравнивают результаты реакций с растворами в первом и во втором флаконах.

Выводы: Записывают уравнения реакций и делают вывод.



Задание 2. Адсорбция веществ из разных растворителей

В одну пластиковую пробирку (или пенициллиновый флакон) помещают 5 мл водного раствора метиленового синего, а во вторую – 5 мл спиртового раствора метиленового синего равной концентрации. В обе пробирки добавляют по 30 мг активированного угля, закрывают пробками и центрифугируют в течение 5 мин (или встряхивают в течение 1 минуты).

Наблюдения: После центрифугирования сравнивают окраску растворов метиленового синего в первой и во второй пробирке. Делают выводы к лабораторной работе.

2.3. Лабораторная работа № 4

Тема: Хроматография

Цель работы: освоение методов адсорбционной хроматографии.

Оборудование и реактивы: хроматографическая колонка, хроматографическая пластинка «Sorbfil», капилляр, хроматографическая камера, ступка, пестик, сито, пенициллиновой флакон, пипетка, высушенные листья крапивы, крахмал, этиловый спирт, бензин, смесь четырех веществ (седуксен, новаокаин, дикаин,

дианин), система: 5 мл ацетона + 1 капля 10% раствора аммиака, реактив Драгендорфа ($\text{K}\text{V}\text{I}_4$), дистиллированная вода.

Методические рекомендации к выполнению лабораторной работы

Задание 1. Разделение пигментов хлорофилла методом адсорбционной хроматографии.

1.1. Подготовка бензинового экстракта. В ступке с помощью пестика измельчают высушенные листья крапивы, просеивают их с помощью сита. В пенициллиновый флакон помещают слой листьев (1 – 2), смачивают его 3 – 5 каплями этилового спирта и оставляют, слегка встряхнув, на 3 – 5 минут. Затем во флакон добавляют бензин, покрыв им листья. Спирт хорошо экстрагирует хлорофилл из листьев, но извлеченный хлорофилл лучше растворим в бензине. После встряхивания бензиновый раствор принимает темно-зеленую окраску. По стенке приливают во флакон дистиллированную воду. Всплывший бензиновый слой с помощью пипетки переносят в чистый пенициллиновый флакон и снова промывают его водой от спирта, слегка встряхивая флакон. Спирт мешает разделению компонентов в колонке.

1.2. Подготовка колонки. На дно хроматографической колонки (длиной 8-9 см и диаметром 1 см) помещают ватный тампон слоем около 0,5 см и насыпают 1-1,5 см порошка Al_2O_3 . Затем заполняют ее сухим крахмалом, внося его небольшими порциями и уплотняя легким постукиванием колонки о стол. Колонка должна быть равномерно заполнена без пустот на две трети и закреплена в вертикальном положении.

1.3. Хроматография. Несколько капель (8 – 10) бензинового экстракта вносят пипеткой в верхнюю часть колонки, стараясь, чтобы туда не попала вода. При перемещении экстракта вдоль колонки идет разделение на адсорбционные слои (первичная хроматограмма). Хроматограмму проявляют, добавляя сверху чистый бензин. Он увлекает с собой разделяемые вещества по степени их адсорбируемости.

Наблюдения. Основные пигменты зеленого листа располагаются сверху вниз следующим образом:

желтая (ксантофилл β);
желто-зеленая (хлорофиллин β);
сине-зеленая (хлорофиллин α);
желтая (ксантофилл α);
красный (каротин).

Ксантофиллы слабо адсорбируются, а каротин на крахмале вообще не адсорбируется.

Выводы:

Задание 2. Хроматографическое разделение веществ

На стартовую линию хроматографической пластинки «Sorbfil» в три точки наносят с помощью капилляра смесь четырех веществ. После испарения растворителя хроматографирование проводят в камере, используя в качестве подвижной фазы систему: 5 мл ацетона + 1 капля 10% раствора аммиака. После продвижения фронта растворителя на 9 см, пластинку вынимают, подсушивают и обрабатывают (обязательно под вытяжкой) реактивом Драгендорфа (KViI_4). Отмечают окрашенные пятна на хроматограмме.

Наблюдения: Хроматограмму зарисовывают, рассчитывают значение R_f исследуемых веществ и по величине R_f определяют неизвестное вещество.

Выводы к лабораторной работе.

Рекомендуемая литература:

Беляев А.П. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям: учебное пособие / А.П. Беляев и др.; под ред. А.П. Беляева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012. – 320 с.

Ершов Ю.А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для вузов / Ю.А. Ершов и др.; под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высшая школа, 2003. – 560 с.

Слесарев В.И. Химия. Основы химии живого: учеб. для вузов / В.И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2007. – 784 с.

Физическая и коллоидная химия: учебник / Под ред. проф. А.П.Беляева. – М.: ГЭОТАР – Медиа, 2008. – 704 с.

3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Разные фазы образуются разными агрегатными состояниями одного и того же вещества. Системы могут состоять из одной или нескольких фаз. Число фаз обозначают Φ .

$\Phi=1$ – гомогенная система, состоит из одной фазы;

$\Phi=2, 3$ – многофазные, гетерогенные системы.

Фазы могут состоять из 1 или нескольких компонентов (K). Число фаз может не совпадать с числом компонентов.

Пр: 1) вода – 1 фаза и 1 компонент;

вода + пар – 1 K и 2 Φ ;

вода + пар + лед – 1 K и 3 Φ ;

2) раствор веществ – 1 Φ и много компонентов;

3) масло + вода + уголь – 3 Φ и 3 K .

Фаза может быть *непрерывной* или *дисперсной*, то есть состоять из отдельных фрагментов или частиц (пр: капельки масла в воде, глыбки льда в воде, пыль в воздухе, пузырьки газа в воде). В каждом из этих примеров дисперсная фаза распределена в какой-либо второй – непрерывной фазе.

Фазовое равновесие. Считается, что система находится в состоянии фазового равновесия относительно какого-либо компонента (i –го компонента), если отдельные молекулы вещества могут переходить из одной фазы в другую, но количество переходов в единицу времени строго одинаково.

Условия фазового равновесия. В гетерогенной системе имеется фазовое равновесие, если между фазами существуют следующие виды равновесий:

- термическое (равенство температур);

- механическое (равенство давлений);

- химическое (в отношении каждого компонента).

Фазовый переход – переход вещества из одной фазы в другую.

Допустим, что условия термического и механического равновесий соблюдены, и система находится при постоянном давлении и температуре. Тогда термодинамическим потенциалом в

этой системе является *энергия Гиббса*, которая зависит от химического потенциала данного компонента.

Химический потенциал (μ_i) – часть энергии Гиббса системы, которая приходится на 1 моль вещества.

$\mu_{i(A)} = \Delta G / n_{(A)}$, где μ_i – химический потенциал; ΔG – изменение энергии Гиббса; n – количество вещества.

$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_{(i)}$, где μ_i^0 – стандартный химический потенциал; R – газовая постоянная; T – температура в К; C – концентрация вещества.

Если в системе происходит перемещение некоторого количества ($dn(A)$) компонента из одной фазы в другую, то изменение энергии каждой фазы можно представить следующим образом:

$$\Delta G_{I\Phi} = - \mu_i(A)_I \cdot dn(A)_I \quad I \text{ фаза}$$

$$\Delta G_{II\Phi} = + \mu_i(A)_{II} \cdot dn(A)_{II} \quad II \text{ фаза}$$

$$\Delta G_{\text{общ. системы}} = \Delta G_I + \Delta G_{II}$$

$$G_{\text{общ. системы}} = - \mu_i(A)_I \cdot dn(A)_I + \mu_i(A)_{II} \cdot dn(A)_{II}$$

При равновесии $\Delta G_{\text{общ. системы}} = 0$;

$$0 = - \mu_i(A)_I \cdot dn(A)_I + \mu_i(A)_{II} \cdot dn(A)_{II}$$

Если $dn(A)_I = dn(A)_{II}$, то

$$\mu_i(A)_I = \mu_i(A)_{II}$$

Следовательно, можно сформулировать условие *химического равновесия*: фазы системы при постоянной температуре и давлении находятся в химическом равновесии друг с другом относительно компонента А, если химические потенциалы (μ_i) данного компонента в этих фазах одинаковы.

Системы, состоящие из двух жидкостей

Растворы одной жидкости в другой часто называют смесями. Они различаются по взаимной растворимости.

Жидкости неограниченно растворимые друг в друге: вода – этанол; вода – метанол; эфир – трихлорметан.

Жидкости ограничено растворимые друг в друге: эфир – вода.

Взаимно нерастворимые жидкости: вода – масло; вода – бензол; вода – хлороформ.

Экстракция

Система взаимно нерастворимых жидкостей позволяет осуществить важную процедуру – экстракцию. *Экстракция* – это процесс распределения веществ между двумя несмешивающимися между собой жидкостями. Речь идет о трехкомпонентной двухфазной системе. Она включает две несмешивающиеся жидкости и распределенный между ними третий компонент. При тщательном смешивании такой системы и расслаивании жидкостей происходит распределение вещества (3-го компонента) между двумя фазами. Это равновесный процесс.

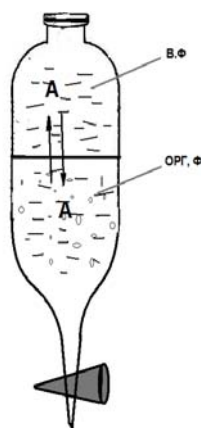


Рис. 4 – Экстракция в делительной воронке

При равновесии компонент А переходит из первой фазы во вторую и обратно в равном количестве: $A_{1ф} \leftrightarrow A_{2ф}$, поэтому химические потенциалы этого компонента в двух фазах одинаковы: $\mu(A)_{1ф} = \mu(A)_{2ф}$.

Закон распределения Нернста: отношение активностей распределяемого вещества между несмешивающимися между собой жидкостями при данной температуре есть величина постоянная.

$$K_T = \frac{\alpha_{A2}}{\alpha_{A1}}, \text{ где } K_T \text{ – термодинамическая константа распределения,}$$

зависит только от температуры, α – активность.

Так как при экстракции мы имеем дело с малыми концентрациями, поэтому коэффициент активности равен 1.

$$\alpha = \gamma \cdot c, \text{ где } c \text{ – концентрация, } \gamma \text{ – коэффициент активности.}$$

$$\alpha_{A1} = [A_1]; \quad \alpha_{A2} = [A_2].$$

$$K_c = \frac{[A]_2}{[A]_1}, \text{ где } K_c \text{ – концентрационная константа распределения.}$$

Последнюю формулу используют только для идеальных случаев. Вещество А должно быть в одной и той же молекулярной форме. Но на практике условия не соблюдаются. Вещество может подвергаться диссоциации, ассоциации, образовывать молекулярные комплексы, причем эти процессы могут протекать в первой и второй фазах поразному. Поэтому на практике используют коэффициент распределения (D_c), который равен отношению суммарных равновесных концентраций всех форм вещества А в обеих фазах.

$$D_c = C_{A2} / C_{A1}.$$

Коэффициент распределения зависит от физико-химических свойств распределяемых веществ, от свойств растворителей (жидкостей), от температуры, от условий экстракции и других факторов и не зависит от равновесных концентраций и объема фаз.

Вещество А может распределяться между растворителями неравномерно, то есть количество вещества при равновесии может оказаться в одной из фаз значительно больше, чем в другой. Это позволяет с помощью экстракции извлекать вещества из одной жидкости в другую. Чем больше D_c , тем больше вещества А окажется во второй фазе.

Эффективность экстракции (E)

Допустим необходимо извлечь вещество А из водной фазы в органическую. Чем больше вещества А перейдет в органическую фазу, тем выше эффективность экстракции (E). То есть эффективность экстракции равна отношению концентрации вещества А в органической фазе к суммарной концентрации вещества А в первой и второй фазах:

$$E = \frac{C_{A2}}{C_{A1} + C_{A2}}.$$

Эффективность экстракции показывает, какая доля вещества А от общего количества перешла в органическую фазу. E измеряется в долях или в %.

Эффективность экстракции связана с коэффициентом распределения:

$$E = \frac{C_{A_2}}{C_{A_1} + C_{A_2}}, \quad D_c = \frac{C_{A_2}}{C_{A_1}}, \quad C_{A_2} = D_c \cdot C_{A_1}$$

$$E = \frac{D_c \cdot C_{A_1}}{C_{A_1} + D_c \cdot C_{A_1}} = \frac{D_c \cdot C_{A_1}}{C_{A_1} \cdot (1 + D_c)} = \frac{D_c}{1 + D_c}$$

$$E = D_c / (1 + D_c)$$

Дробная (многоступенчатая) экстракция. Теоретический расчет массы экстрагируемого вещества, оставшегося в водной фазе после проведения первой ступени экстракции производится по формуле:

$$m_{\text{в.ф.}} = \frac{m_{\text{исх.}}}{D_c \cdot \frac{V_{\text{орг.ф.}}}{V_{\text{в.ф.}}} + 1}, \quad \text{где } m_{\text{исх.}} - \text{исходная масса вещества, } m_{\text{в.ф.}} - \text{масса}$$

вещества, оставшегося в водной фазе, V – объемы водной и органической фазы.

Для увеличения полноты извлечения экстрагирование следует проводить последовательно (дробно) небольшими порциями экстрагента. При этом берут не сразу весь объем растворителя, а делят его на несколько раз (например, на три раза). Расчет массы экстрагируемого вещества, оставшегося в водной фазе после проведения трех ступеней экстракции (m''') производится по формуле:

$$m'''_{\text{в.ф.}} = \frac{m_{\text{исх.}}}{\left(D_c \cdot \frac{V_{\text{орг.ф.}}}{V_{\text{в.ф.}}} + 1\right)^3}$$

3.1. Лабораторная работа № 5

Тема: Экстракция. Жидкостная экстракция пикриновой кислоты.

Дробная (многоступенчатая) экстракция

Цель работы: приобрести навыки осуществления процесса экстракции и проведения расчетов для определения коэффициента распределения и эффективности экстракции.

Оборудование и реактивы: делительные воронки или пенициллиновые флаконы, пипетки, бюретка для титрования, колбочки для титрования, фенолфталеин, пикриновая кислота, 0,05 н раствор NaOH, хлороформ, дистиллированная вода.

Методические рекомендации к выполнению лабораторной работы

Приготовление водного раствора пикриновой кислоты ($C_6H_2(OH)(NO_2)_3$): 0,8 г ПК растворить в 100 мл дистиллированной воды.

Задание 1. Определение концентрации и массы пикриновой кислоты (ПК) в исходном водном растворе ($C_{ПК_{исх.}}$).

10 мл исходного раствора ПК помещают в колбочку для титрования, добавляют 1 – 2 капли фенолфталеина и титруют 0,05 н раствором NaOH до изменения окраски от желтой до красной.

По закону эквивалентов ($C_{эқв.}(ПК_{исх.}) \cdot V(ПК) = C_{эқв.}(NaOH) \cdot V(NaOH)$) рассчитывают исходную концентрацию пикриновой кислоты. Используя полученный результат, определяют массу ПК по формуле:

$$m_{ПК_{исх.}} = C_{ПК_{исх.}} \cdot M_{ПК} \cdot V_{ПК}, \quad (M_{ПК}=229 \text{ г/моль}).$$

Задание 2. Проведение экстракции пикриновой кислоты хлороформом.

К 10 мл раствора ПК в пенициллиновом флаконе (или в делительной воронке) прибавляют 5 мл хлороформа, энергично встряхивают в течение 1 мин и оставляют для разделения фаз. Затем нижнюю хлороформную и верхнюю водную фазу отделяют друг от друга. Водную фазу, содержащую ПК, помещают в колбочку для титрования.

Задание 3. Определение концентрации ПК, оставшейся в водной фазе после экстракции ($C_{в.ф.}$).

Раствор ПК после экстракции титруют (предварительно добавив 1-2 капли фенолфталеина) и определяют ее концентрацию также, как описано выше в задании 1.

Выполните следующие расчеты:

1. Определение концентрации ПК, перешедшей в органическую фазу ($C_{орг.ф.}$). Рассчитывают $C_{орг.ф.}$ по формуле:

$$C_{ПК_{орг.ф.}} = (C_{ПК_{исх.}} - C_{ПК_{в.ф.}}) \frac{V_{в.ф.}}{V_{орг.ф.}}.$$

2. Определение коэффициента распределения (D_c), эффективности экстракции (E) и массы ПК, оставшейся в водной фазе после экстракции ($m_{в.ф.}$).

Указанные параметры экстракции ПК хлороформом рассчитывают, используя следующие формулы:

$$D_c = \frac{C_{ПК_{орг.ф.}}}{C_{ПК_{в.ф.}}}; \quad E = \frac{D_c}{1 + D_c}; \quad m_{ПК_{в.ф.}} = \frac{m_{ПК_{исх.}}}{D_c \cdot \frac{V_{орг.ф.}}{V_{в.ф.}} + 1}.$$

Теоретический расчет массы ПК, оставшейся в водной фазе после проведения трех ступеней экстракции с использованием каждый раз по 1,65 мл хлороформа ($m_{ПК_{в.ф.}}^{III}$).

Рассчитывают $m_{ПК_{в.ф.}}^{III}$ по формуле:

$$m_{в.ф.}^{III} = \frac{m_{исх.}}{(D_c \cdot \frac{V_{орг.ф.}}{V_{в.ф.}} + 1)^3}.$$

Все полученные экспериментальные и расчетные данные заносят в таблицу 4 и делают вывод о процессе экстракции ПК хлороформом.

СПК _{исх.}	СПК _{в.ф.}	СПК _{орг.ф.}	D _c	E	m ^I _{ПК_{в.ф.}}	m ^{III} _{ПК_{в.ф.}}

Рекомендуемая литература:

Ершов Ю.А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для вузов / Ю.А. Ершов и др.; под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высшая школа, 2003. – 560 с.

Слесарев В.И. Химия. Основы химии живого: учеб. для вузов /В.И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2007. – 784 с.

Физическая и коллоидная химия: учебник / Под ред. проф. А.П.Беляева. – М.: ГЭОТАР – Медиа, 2008. – 704 с.

4. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия – наука, изучающая взаимосвязь между химическими и электрическими явлениями.

В зависимости от типа носителей электричества различают проводники 1-го и 2-го рода. Проводниками 1-го рода являются металлы, в них перенос электричества осуществляется электронами. Проводниками 2-го рода являются растворы и расплавы электролитов, в них перенос электричества осуществляется ионами.

Для организма важную роль играет электрическая проводимость растворов электролитов биологических тканей организма.

Электролитическая подвижность ионов (u) – средняя скорость направленного движения ионов в растворе при напряженности электрического поля $E=1\text{В/м}$.

$$u = \frac{v}{E} \left[\frac{\text{м}^2}{\text{с} \cdot \text{В}} \right]$$

Величина электролитической подвижности ионов зависит от природы ионов, природы растворителя, ионной силы раствора, температуры раствора, концентрации ионов.

Предельная электролитическая подвижность ионов u^0 – это средняя скорость направленного движения ионов в бесконечно разбавленном растворе при напряженности электрического поля $E=1\text{В/м}$.

Предельная подвижность ионов H^+ и OH^- намного выше, чем предельная подвижность других ионов, за счет эстафетного механизма перемещения.

Величина, обратная сопротивлению раствора, называется электрической проводимостью (L).

$$L = \frac{1}{R} \left[\frac{1}{\text{Ом}} = \text{Ом}^{-1} = \text{См}(\text{Сименс}) \right]$$

Удельная электрическая проводимость раствора (χ) – это величина, обратная удельному сопротивлению раствора: $\chi=1/\rho$

$$\left[\frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{м}} = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \frac{\text{См}}{\text{м}} \right].$$

Физический смысл χ – это количество электричества, перенесенное всеми ионами через поперечное сечение раствора площадью 1 м^2 на расстояние 1 м за секунду при $E=1\text{В/м}$.

Удельная электрическая проводимость зависит от природы электролита, его концентрации (разведения) и температуры. Самая высокая удельная электрическая проводимость у сильных кислот, несколько ниже – у щелочей и самая низкая – у слабых электролитов. С увеличением разведения удельная электрическая проводимость сначала возрастает: у слабых электролитов – за счет увеличения степени диссоциации, у сильных – за счет уменьшения межионного взаимодействия, а затем уменьшается и у сильных и у слабых электролитов из-за уменьшения количества ионов в единице объема раствора.

Молярная электрическая проводимость (λ_c) – это проводимость 1 моль электролита, находящегося в растворе между параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м , при $E=1\text{В/м}$.

$$\lambda_c = \frac{\chi}{c \cdot 1000} \left[\frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}} \right].$$

Молярная электрическая проводимость при разбавлении может только возрастать, так как увеличивается общее число ионов у слабых электролитов за счет возрастания степени диссоциации, а у сильных электролитов – уменьшение межионного взаимодействия.

При бесконечном разведении молярная электрическая проводимость перестает зависеть от концентрации и достигает максимального значения, называемого предельной молярной электрической проводимостью (λ^0).

$$\Lambda_c = \frac{\chi}{c \cdot 1000} \left[\frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}} \right]^{-1}$$

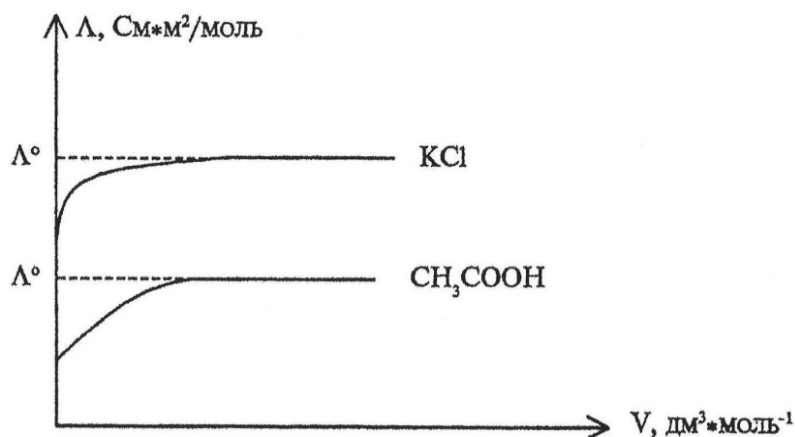


Рис. 5 – Зависимость молярной электрической проводимости от разведения ($V=1/c$) при $t=\text{const}$

При бесконечном разведении предельная молярная электрическая проводимость данного электролита равна сумме предельных молярных электрических проводимостей ионов, входящих в состав этого электролита (закон Кольрауша): $\lambda_{\text{КтАн}}^0 = \lambda_{\text{Кт}}^0 + \lambda_{\text{Ан}}^0$

Закон Кольрауша позволяет рассчитать:

а) степень диссоциации слабого электролита: $\alpha = \lambda_c / \lambda^0$; $\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}$

б) константу диссоциации слабого электролита: $K_d = \frac{c \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)}$

в) молярную концентрацию и растворимость вещества:

$$S = c = \frac{\chi}{\lambda^0 \cdot 1000}$$

4.1. Лабораторная работа № 6

Тема: Электрическая проводимость

Цель работы: научиться измерять удельную электрическую проводимость растворов с помощью кондуктометра; выявить зависимость удельной электрической проводимости от концентрации растворов.

Оборудование и реактивы: кондуктометр; бюретка; 10% раствор NH_3 ; колбы на 100 мл; дистиллированная вода.

Методические рекомендации к выполнению лабораторной работы

Задание 1. Приготовить растворы гидроксида аммония заданной концентрации.

Заданные растворы гидроксида аммония с концентрациями: 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; 0,05 моль/л готовят из исходного раствора NH_3 . Для этого исходную концентрацию NH_3 , массовая доля которого составляет 10% ($\rho=0,957$ г/мл), пересчитывают на молярную концентрацию:

$$C(x)_{\text{исх}} = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M}$$

Далее рассчитывают объемы ($V(x)$) исходного раствора NH_3 , необходимые для приготовления 100 мл растворов заданной концентрации ($C(x)$), используя формулу: $V(x) = \frac{C(x) \cdot 100}{C(x)_{\text{исх}}}$.

Полученные данные заносят в таблицу 5.

Таблица 5

$C(x)$	$C(x)_{\text{исх}}$	$V(x)_{\text{исх}}$, мл	$C(x)$	$C(x)_{\text{исх}}$	$V(x)_{\text{исх}}$, мл
0,5			0,2		
0,4			0,1		
0,3			0,05		

Рассчитанные объемы исходных растворов вносят в мерные колбы вместимостью 100 мл, объем раствора доводят до метки водой и перемешивают.

Задание 2. Измерить удельную электрическую проводимость и рассчитать константу диссоциации гидроксида аммония.

Приготовленные растворы NH_3 заданной концентрации используют для измерения удельной электрической проводимости (χ) с помощью кондуктометра. Для этого каждый раствор NH_3 помещают в ячейку кондуктометра, предварительно сполоснув ячейку исследуемым раствором, и измеряют χ . Измерение начинают с растворов NH_3 меньшей концентрации. Полученные данные в мкСм/см, равные $\text{См/м} \cdot 10^{-4}$, используют для расчета молярной электрической проводимости, предельной электрической проводимости, степени и константы диссоциации гидроксида аммония. Предельные

электрические проводимости NH_4^+ и OH^- ионов соответственно равны $73,5 \cdot 10^{-4}$ и $198,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу 6.

Таблица 6

$C(x)$	χ	λ_c	λ^0	a	K_b
0,5					
0,4					
0,3					
0,2					
0,1					
0,05					

Сделать выводы к лабораторной работе.

Рекомендуемая литература:

Беляев А.П. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям: учебное пособие / А.П. Беляев и др.; под ред. А.П. Беляева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012. – 320 с.

Ершов Ю.А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для вузов / Ю.А. Ершов и др.; под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высшая школа, 2003. – 560 с.

Слесарев В.И. Химия. Основы химии живого: учеб. для вузов / В.И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2007. – 784 с.

Физическая и коллоидная химия: учебник / Под ред. проф. А.П.Беляева. – М.: ГЭОТАР – Медиа, 2008. – 704 с.

5. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. ЛИОФОБНЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Многообразие веществ, составляющих живую и неживую природу, представлено в виде растворов или в виде дисперсных систем.

Дисперсная система – это гетерогенная система, в которой одна из фаз представлена мелкими частицами, равномерно распределенными в объеме другой однородной фазы. Дисперсная система состоит из дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Дисперсную фазу составляют мелкораздробленные частицы, равномерно распределенные в дисперсной системе.

Дисперсионную среду образует однородная непрерывная фаза, в которой распределены частицы дисперсной фазы.

Дисперсные системы отличаются огромным разнообразием, поэтому их классифицируют по разным признакам (таблицы 7, 8, 9, 10).

Таблица 7 – Классификация дисперсных систем по размеру частиц дисперсной фазы

Размеры частиц, м	Название систем	Основные признаки	
		Прозрачность	Прохождение частиц через фильтры
$10^{-6} - 10^{-4}$	Микрогетерогенные: суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли	Мутные	Не проходят через бумажный фильтр
$10^{-9} - 10^{-6}$	Ультрамикрогетерогенные: коллоидные растворы	Прозрачные, опалесцируют при боковом освещении	Проходят через бумажный фильтр, но не проходят через животные и растительные мембраны
$10^{-10} - 10^{-9}$	Молекулярно-дисперсные: истинные растворы низкомолекулярных веществ	Прозрачные	Проходят через животные и растительные мембраны

Таблица 8 – Классификация ДСи по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Название дисперсной системы	Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Обозначение
Дымы, пыли	твердая	газ	т/г
Туманы, аэрозоли	жидкая	газ	ж/г
Суспензии, коллоидные растворы	твердая	жидкая	т/ж
Эмульсии	жидкая	жидкая	ж/ж
Пены	газ	жидкая	г/ж
Таблетки, сплавы	твердая	твердая	т/т

Таблица 9 – Классификация ДСи по характеру взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды

Лиофобные системы: коллоидные растворы со стабилизатором (золи), суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли	Лиофильные системы: коллоидные растворы ПАВ и ВМС
Слабое взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой Образуются за счет затраты энергии Термодинамически неустойчивы Необходим стабилизатор	Сильное взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой Образуются самопроизвольно Термодинамически устойчивы Стабилизатор не требуется

Таблица 10 – Классификация ДСи по структурно-механическим свойствам

Свободнодисперсные системы (дисперсная фаза подвижна): лиозоли, суспензии, эмульсии, кровь, аэрозоли.	Связнодисперсные системы (дисперсная фаза практически неподвижна): лиогели, студни, волокнистые и пористые капиллярные системы).
---	--

Лиофобные коллоидные растворы

Лиофобные коллоидные растворы – растворы частиц труднорастворимых в воде. Существуют в присутствии стабилизатора.

Получение лиофобных коллоидных растворов. Коллоидные растворы можно получать двумя путями: измельчением крупных частиц до размеров коллоидных в присутствии стабилизатора – *диспергационные методы* или объединением молекул и ионов в истинных растворах в более крупные коллоидные частицы – *конденсационные методы*.

Истинный раствор $d < 10^{-9}$ м $\xrightarrow{\text{конденсирование}}$ Коллоидный раствор $10^{-9} < d < 10^{-6}$ м $\xleftarrow{\text{диспергирование}}$ Грубодисперсная система $d > 10^{-6}$ м

В основе конденсационных методов лежат, главным образом, химические реакции, в результате которых образуется малорастворимое вещество в виде микрокристаллов. К конденсационным методам относится также метод замены «хорошего» растворителя на «плохой» для данного вещества.

Очистка коллоидных растворов осуществляется с помощью: фильтрации, ультрафильтрации, диализа, электродиализа.

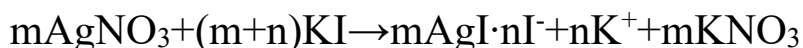
Строение мицелл в лиофобных коллоидных растворах

Коллоидные частицы – это образования со сложной структурой.

Мицеллой лиофобной коллоидной системы называется гетерогенная микросистема, которая состоит из микрокристалла дисперсной фазы, окруженного сольватированными ионами стабилизатора.

Рассмотрим образование мицеллы коллоидного раствора иодида серебра при взаимодействии разбавленных водных растворов нитрата серебра и иодида калия, взятого в избытке, ионы которого Γ и K^+ выполняют роль стабилизатора.

Реакция протекает по уравнению:



В присутствии стабилизатора процесс образования AgI ограничивается возникновением незаметных на глаз микрокристаллов этого вещества. Рост агрегата не происходит, поскольку на поверхности кристаллика (агрегата) AgI , в соответствии с правилом Паннета-Фаянса-Пескова, избирательно адсорбируются ионы Γ . Эти ионы сообщают агрегату n отрицательных зарядов, поэтому называются *потенциалопределяющими* ионами. Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляет ядро мицеллы, ее твердую фазу: $mAgI \cdot nI^-$. Вблизи заряженной поверхности ядра вследствие электростатического притяжения группируются противоположно заряженные ионы стабилизатора K^+ , называемые *противоионами*. Они частично компенсируют положительный заряд и находятся в жидкой фазе. Таким образом, в мицелле имеется двойной электрический слой.

Для полной компенсации n отрицательных зарядов необходимо такое же количество положительных зарядов, то есть n катионов K^+ . Часть противоионов, $(n-x) K^+$, благодаря адсорбционным и электростатическим силам плотно прилегает к поверхности ядра мицеллы, частично компенсируя заряд. Эти ионы называются «связанными» или «неподвижными» и вместе с ядром образуют гранулу: $\{mAgI \cdot nI^- \cdot (n-x)K^+\}^{x-}$.

Знак заряда гранулы обусловлен знаком заряда потенциалопределяющих ионов. Остальные противоионы, xK^+ , необходимые для полной компенсации заряда гранулы, благодаря

диффузии располагаются вокруг гранулы рыхло, диффузно. Они образуют диффузный слой.

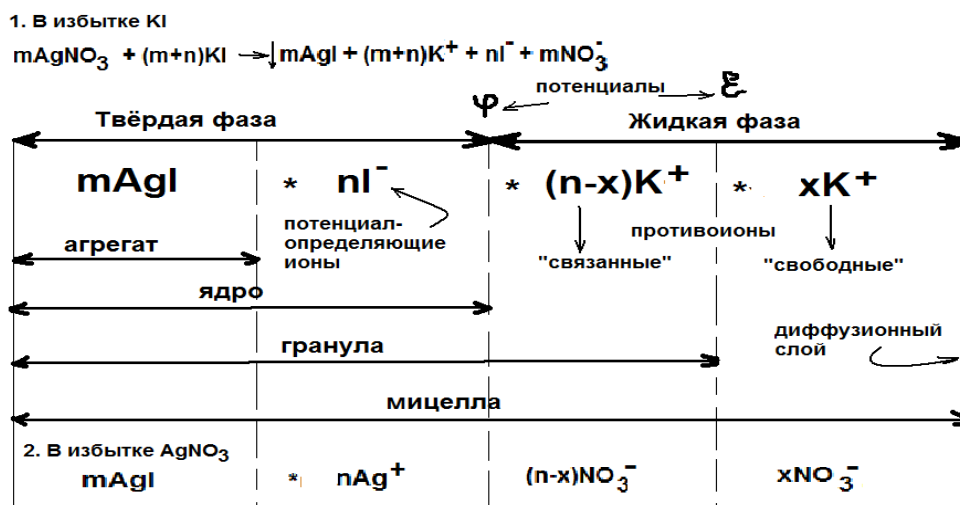


Рис. 6 – Схемы строения мицеллы коллоидного раствора иодида серебра, полученного 1) при избытке KI, 2) при избытке AgNO₃.

В мицелле с ионным стабилизатором различают два потенциала: межфазный ($\varphi_{\text{м.ф.}}$) и ζ -потенциал (дзета-потенциал).

Межфазным потенциалом называется потенциал ДЭС на границе раздела между твердой и жидкой фазами в мицелле.

Электрокинетическим потенциалом (ζ -потенциалом) называется потенциал на границе скольжения между адсорбционной и диффузионной частями ДЭС мицеллы.

Значение межфазного потенциала зависит от природы твердой фазы. Значение ζ -потенциала определяется толщиной диффузионного слоя: чем она меньше, тем меньше ζ -потенциал.

Устойчивость коллоидных растворов – это их способность сохранять свои свойства и состояние неизменными во времени.

В дисперсных системах различают седиментационную и агрегативную устойчивость.

Седиментационная устойчивость – это способность частиц дисперсной фазы находиться во взвешенном состоянии и не оседать под действием сил тяжести.

Агрегативная устойчивость – это способность частиц дисперсной фазы противодействовать их слипанию между собой.

Коллоидные растворы обычно представляют собой седиментационно устойчивые системы, что обусловлено малыми размерами частиц и их интенсивным броуновским движением.

Агрегативная устойчивость коллоидных растворов с ионным стабилизатором обусловлена наличием на поверхности частиц «рыхлой» ионной атмосферы из гидратированных противоионов, которая увеличивает сродство коллоидных частиц к дисперсионной среде и препятствует их слипанию (коагуляции). На коллоидные частицы действуют две противоположно направленные силы: вандерваальсовы силы межмолекулярного притяжения и электростатические силы отталкивания, которые возникают между одноименно заряженными частицами. Агрегация частиц не наступает из-за так называемого расклинивающего давления. Оно складывается из трех основных составляющих: электростатическое отталкивание одноименно заряженных частиц; расклинивание за счет упругих свойств гидратных оболочек, окружающих противоионы; расклинивание за счет осмотического всасывания молекул растворителя в область большого скопления противоионов.

Величина расклинивающего давления зависит от заряда твердой фазы, то есть от значения межфазного потенциала и от толщины ионной атмосферы, главным образом диффузного слоя, то есть от значения ζ -потенциала.

Коагуляция – это процесс слипания коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов из-за потери коллоидным раствором агрегативной устойчивости. В результате коагуляции укрупненные частицы дисперсной фазы теряют агрегативную устойчивость и легко седиментируют.

Коагуляцию можно вызвать различными внешними воздействиями: добавлением небольших количеств электролита, концентрированием коллоидного раствора, изменением температуры, действием электрозвука, электромагнитного поля и т.п.

Коагуляция смесями электролитов

На практике в биологических системах коагуляция часто вызывается действием смеси электролитов. Коагуляцию коллоидного

раствора может вызвать любой электролит. Однако для каждого электролита необходима своя минимальная концентрация, называемая порогом коагуляции ($c_{пк}$).

Порогом коагуляции называется минимальное количество электролита, которое надо добавить к коллоидному раствору, чтобы вызвать явную коагуляцию (заметную на глаз) – помутнение раствора или изменение его окраски.

Порог коагуляции рассчитывается по формуле:

$$c_{пк} = \frac{c_{эл} \cdot V_{эл}}{V_{кол.р.} + V_{эл}}, \text{ где}$$

$c_{эл}$ – исходная концентрация раствора электролита; $V_{эл}$ – объем раствора электролита, добавленного к коллоидному раствору; $V_{кол.р.}$ – объем коллоидного раствора.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующим действием (γ): $\gamma = 1/c_{пк}$

Существует три возможных варианта взаимодействия между электролитами: аддитивное действие, антагонизм и синергизм.

Аддитивность – это суммирование коагулирующего действия ионов, вызывающих коагуляцию. Наблюдается в тех случаях, когда электролиты, содержащие коагулирующие ионы, не взаимодействуют между собой. Например: KCl и NaNO₃.

Антагонизм – это ослабление коагулирующего действия одного электролита в присутствии другого. Наблюдается в тех случаях, когда в результате химической реакции между электролитами коагулирующие ионы связываются в нерастворимое соединение либо в прочный комплекс, который не обладает коагулирующей способностью. Пр: коагулирующее действие Pb²⁺ по отношению к отрицательно заряженным гранулам ослабляется в присутствии NaCl, так как протекает реакция в результате которой уменьшается концентрация коагулирующих ионов Pb²⁺ в растворе из-за выпадения в осадок PbCl₂.

Синергизм – это усиление коагулирующего действия одного электролита в присутствии другого. Наблюдается, когда между электролитами происходит химическое взаимодействие, в результате

которого образуется многозарядный ион, обладающий очень высокой коагулирующей способностью. Пр: коагулирующее действие FeCl_3 и KCNS по отношению к положительно заряженным гранулам (коагулирующие ионы Cl^- и CNS^-) усиливается во много раз, так как происходит реакция в результате которой образуются многозарядные анионы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CNS})_6]$ проявляющие высокую коагулирующую способность.



Гетерокоагуляция – это коагуляция коллоидных растворов, содержащих разнородные частицы, отличающиеся по химической природе, знаку или величине заряда. Частным случаем гетерокоагуляции является *взаимная коагуляция* – слипание разноименно заряженных гранул коллоидных растворов.

Пептизацией называется процесс обратный коагуляции – превращение осадка, образовавшегося в результате коагуляции, в устойчивый коллоидный раствор. Пептизация может проводиться двумя путями, каждый из которых приводит к увеличению агрегативной устойчивости за счет восстановления рыхлых ионных атмосфер у мицелл. 1. Промывание коагулянта чистым растворителем (дисперсионной средой), что приводит к вымыванию из системы ионов, вызвавших коагуляцию. 2. Добавлением специального электролита-пептизатора, ионы которого, адсорбируясь на поверхности частиц коагулянта, восстанавливают рыхлые ионные атмосферы вокруг этих частиц.

Однако не всякий полученный при коагуляции осадок поддается пептизации. Важнейшие условия успешной пептизации: 1) осадок должен быть свежеполученным; 2) необходимо добавление небольших количеств электролита-пептизатора, иначе может вновь наступить коагуляция; 3) пептизации способствуют перемешивание и нагревание.

Процесс пептизации лежит в основе лечения ряда заболеваний: рассасывания атеросклеротических бляшек на стенках кровеносных сосудов, почечных и печеночных камней или тромбов в кровеносных сосудах под действием антикоагулянтов. При этом необходимо

учитывать своевременность введения лекарственных средств, так как застарелые подобные образования практически не пептизируются.

Коллоидной защитой называется повышение агрегативной устойчивости лиофобных зольей при добавлении к ним ВМС. Механизм защитного действия заключается в образовании адсорбционных оболочек из гибких молекул ВМС, благодаря которым мицеллы приобретают дополнительный фактор агрегативной устойчивости.

Лабораторная работа № 7

Тема: Получение лиофобных коллоидных растворов(зольей) и их характеристика

Цель работы: экспериментально освоить методы получения лиофобных коллоидных растворов; научиться определять знак заряда частиц зольей; наблюдать оптические свойства зольей.

Оборудование и реактивы: электрическая плита; спиртовка; кювета с плоскопараллельными стенками; проекционный фонарь; стеклянная палочка; фильтр; капилляр; колба на 25 мл; колба на 250 мл; пробирки; 1% спиртовой раствор канифоли (парафина, мастики); 2% раствор хлорида железа (+3); 1 М раствор FeCl_3 ; 10% раствора аммиака; насыщенный (50%) раствор FeCl_3 ; 0,005 н FeCl_3 ; 0,005 н $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; 1,5% раствор KMnO_4 ; 1% раствора тиосульфата натрия; дистиллированная вода.

Методические рекомендации к выполнению лабораторной работы

Задание 1. Получить несколько зольей, для каждого написать уравнение реакции, формулу мицеллы; отметить цвет и степень опалесценции.

1.1. Получение суспензии методом замены растворителя. К 1 мл 1% спиртового раствора канифоли (парафина, мастики) в колбе на 25 мл добавить при встряхивании 10 мл воды.

1.2. Получение золя гидроокиси железа (+3) методом гидролиза. Нагреть до кипения 10 мл дистиллированной воды. Добавить 2 мл (небольшой избыток) 2% раствора хлорида железа (+3) и кипятить еще несколько минут. Мицелла образуется за счет адсорбции ионов FeO^+ ,

получившихся в результате гидролиза на поверхности частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Противоионами служат ионы Cl^- .

1.3. Получение золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ методом пептизации. К 5 мл 1 М FeCl_3 в колбе на 250 мл добавить 100 мл воды. Осадить Fe^{3+} небольшим избытком (2мл) 10% раствора аммиака. Колбу заполнить водой до метки 250 мл. Дать осадку отстояться. Осадок многократно декантировать до исчезновения запаха NH_3 . Объем раствора довести до 150 мл. Добавить пептизатор – 15 – 20 капель насыщенного (50%) раствора FeCl_3 . Нагреть раствор на водяной бане (опустив колбу с раствором в воду), взбалтывая. Если осадок останется, то добавить еще несколько капель пептизатора, продолжая нагревание. (Золь оставить для следующей лабораторной работы).

1.4. Получение золь берлинской лазури с различными зарядами. Приготовить в двух пробирках коллоидные растворы берлинской лазури из 0,005 н. FeCl_3 и 0,005 н. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ в следующих соотношениях: а) 3 мл FeCl_3 и 1 мл $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; б) 3 мл $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и 1 мл FeCl_3 . Проверить заряды частиц на фильтровальной бумаге методом капиллярного анализа. Написать формулу мицеллы для обоих золь.

Определение знака заряда частиц. В окрашенных золях знак заряда частиц можно определить методом капиллярного анализа. Он основан на том, что целлюлозные стенки капилляров фильтровальной бумаги заряжаются отрицательно, а пропитывающая бумагу вода – положительно. На листок бумаги нанести каплю исследуемого золя. После всасывания капли золь (синего цвета) с положительно заряженными частицами адсорбируется на бумаге и дает окрашенное в центре и бесцветное по краям пятно; золь (зеленого цвета) с отрицательно заряженными частицами не адсорбируется бумагой и образует равномерно окрашенное пятно.

1.5. Получение золя двуокиси марганца. Перманганат калия восстанавливается тиосульфатом натрия до двуокиси марганца.



Потенциалопределяющие ионы MnO_4^- , противоионы K^+ .

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

Задание 2. Наблюдение светорассеяния золей. Золь налить в кювету с плоскопараллельными стенками. Пропустить через него световой луч от проекционного фонаря. Наблюдать сбоку светорассеяние (конус Тиндаля). Параллельно тот же опыт поставить с водой. Отметить разницу в светорассеянии обоими растворами.

Лабораторная работа № 8

Тема: Определение порога коагуляции лиофобного коллоидного раствора (золя) гидроокиси железа

Цель работы: приобрести умения и навыки определения порога коагуляции лиофобного коллоидного раствора; научиться определять коагулирующие ионы; наблюдать действие правила Шульце-Гарди.

Оборудование и реактивы: пробирки; штатив для пробирок; раствор $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (приготовленный в предыдущей лабораторной работе); 2 М раствор KI ; 0,05 М раствор K_2SO_4 ; 0,005 М раствор $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; дистиллированная вода.

Методические рекомендации к выполнению лабораторной работы

Задание. 1) Определить порог коагуляции золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при действии KI , K_2SO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. 2) Рассчитать отношение порогов коагуляции. 3) Проверить правило Шульце-Гарди.

Выполнение работы. Использовать золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ приготовленный в предыдущей лабораторной работе, и растворы 2 М KI , 0,05 М K_2SO_4 , 0,005 М $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Подготовить три серии пробирок по 8 пробирок в каждой. Налить в четыре пробирки по 5 мл золя, в другие четыре пробирки – соответствующие количества дистиллированной воды и раствора электролита (таблицы 1, 2, 3).

Смешать попарно, встряхивая раствор электролита и золя. Получить четыре раствора, в которых концентрация золя одинакова, а концентрация электролита в каждой следующей пробирке больше, чем в предыдущей, в два раза.

Через 30 минут отметить, в каких пробирках произошла явная коагуляция (помутнение). При помутнении поставить в таблице знак «+».

Таким же образом проделать опыт с двумя другими электролитами.

Объемы золя, растворов солей и воды отмеряют из бюреток. Пробирки с одним и тем же электролитом размещать в штативах в ряд от более низкой концентрации к более высокой. Отметить минимальную концентрацию, необходимую для коагуляции. Вычислить порог коагуляции (ммоль/л) по уравнению:

$$c_{\text{пк}} = c_{(x)} V_{\text{эл}} \cdot 1000 / V_{\text{общ}} ,$$

где $c_{(x)}$ – молярная концентрация раствора электролита, моль/л;

$c_{\text{пк}}$ – порог коагуляции, моль/л;

$V_{\text{эл}}$ – минимальный объем электролита, вызывающий коагуляцию данного золя, мл;

$V_{\text{общ}}$ – суммарный объем золя, исходного раствора электролита и воды, мл.

Наименьший объем исходного раствора электролита, вызывающий коагуляцию золя, находят как среднее значение по уравнению:

$$V_{\text{мин}} = (V_i + V_{i+1}) / 2 , \text{ где}$$

V_i – объем исходного электролита в пробирке, в которой произошла коагуляция, мл;

V_{i+1} – объем исходного раствора электролита в соседней пробирке, в которой коагуляция не произошла, мл.

Указать коагулирующие ионы и соблюдение правила Шульце-Гарди.

Таблица 11.

Номер пробы	Золь, мл	Вода, мл	Электролит (KI), мл	Помутнение через 30 минут
1	5	4,5	0,5	
2	5	4	1	
3	5	3	2	
4	5	1	4	

Таблица 12.

Номер пробы	Золь, мл	Вода, мл	Электролит (K ₂ SO ₄), мл	Помутнение через 30 минут
1	5	4,5	0,5	
2	5	4	1	
3	5	3	2	
4	5	1	4	

Таблица 13.

Номер пробы	Золь, мл	Вода, мл	Электролит ($K_3Fe(CN)_6$), мл	Помутнение через 30 минут
1	5	4,5	0,5	
2	5	4	1	
3	5	3	2	
4	5	1	4	

Рекомендуемая литература:

Беляев А.П. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям: учебное пособие / А.П. Беляев и др.; под ред. А.П. Беляева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012. – 320 с.

Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем / Ю.А. Ершов. – М.: ГЭОТАР – Медиа, 2013. – 352с.

Слесарев В.И. Химия. Основы химии живого: учеб. для вузов /В.И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2007. – 784 с.

Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: Альянс, 2004. – 463 с.

6. ЛИОФИЛЬНЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

К лиофильным коллоидным растворам относятся растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) и высокомолекулярных соединений (ВМС) в «хороших» растворителях. Характерной особенностью строения ПАВ, а также некоторых ВМС является дифильность их молекул, то есть наличие в молекуле гидрофильного и гидрофобного фрагментов.

При малых концентрациях дифильных молекул в воде они образуют истинный раствор, но с увеличением концентрации до определенного значения (критической концентрации мицеллообразования (ККМ)), молекулы объединяются между собой и образуют мицеллы, которые составляют новую фазу. При этом образуется лиофильный коллоидный раствор.

Мицеллами лиофильных коллоидных растворов называются ассоциаты из молекул ПАВ и ВМС, возникающие самопроизвольно при концентрации, равной или большей ККМ, и образующие в растворе новую фазу.

В полярной дисперсионной среде (H_2O) возникают мицеллы, поверхность которых образована полярными фрагментами, а ядро – гидрофобными фрагментами молекул ПАВ. В случае неполярной дисперсионной среды наблюдается обратная ориентация дифильных молекул. Ядро молекул формируется из полярных групп, а ее поверхность из гидрофобных фрагментов молекул ПАВ. Подобная структура мицелл обеспечивает сильное взаимодействие с дисперсионной средой, что делает коллоидную систему лиофильной, термодинамически устойчивой и не требующей стабилизаторов.

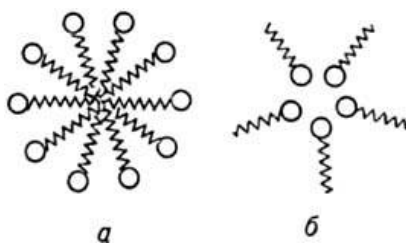


Рис. 7 – Структура мицелл ПАВ в полярной (а) и неполярной (б) среде

Устойчивость лиофильных коллоидных растворов. Являясь термодинамически устойчивыми системами, такие системы не имеют склонности к самопроизвольному разрушению и не требуют стабилизаторов. Разрушение лиофильных коллоидов связано с десольватацией мицелл под действием электролитов или других веществ, связывающих дисперсионную среду (растворитель). При этом для разрушения коллоидных растворов ПАВ или ВМС требуется достаточно большое количество электролита, поскольку он расходуется на связывание свободного растворителя, а затем на взаимодействие с сольватными оболочками мицелл, то есть со связанным растворителем.

Высаливание – это разрушение лиофильных коллоидных растворов в результате практически полной десольватации мицелл, сопровождающееся выделением ПАВ или ВМС в виде хлопьев. Высаливающее действие на лиофильные коллоидные растворы оказывают все ионы, независимо от знака заряда и знака заряда поверхности их мицелл, в отличие от коагуляции лиофобных растворов. Помимо электролитов высаливающее действие на водные растворы оказывают органические вещества, например этанол, ацетон, молекулы которых способны сильно связывать воду.

Солюбилизация – одно из характерных свойств лиофильных коллоидных растворов. Солюбилизацией называется проникновение в структуру мицелл молекул различных веществ. Процесс солюбилизации включает две стадии: 1) диффузию молекул солюбилизируемого вещества (солюбилизата) к поверхности мицеллы; 2) проникновение этого вещества в структуру мицеллы. Процесс солюбилизации носит самопроизвольный и обратимый характер.

Солюбилизация является одним из звеньев обмена веществ в организме, она лежит в основе самопроизвольного эмульгирования жиров солями жирных кислот при их усвоении организмом. Солюбилизация широко используется при получении фармацевтических препаратов, а также является важнейшим фактором моющего действия ПАВ.

7. ГРУБОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

К грубодисперсным системам относятся суспензии, эмульсии, пены, порошки, аэрозоли. Размеры частиц 10^{-6} – 10^{-4} м. Грубодисперсные системы – это микрогетерогенные системы.

Эмульсии. Эмульсиями называются микрогетерогенные системы из несмешивающихся жидкостей, состоящие из мельчайших капелек одной жидкости (дисперсная фаза), распределенных в объеме другой жидкости (дисперсионной среды). Пример: молоко, сливки, сметана, майонез и т.п. Эмульсии образуются из двух несмешивающихся жидкостей сильно различающихся по полярности. Практически всегда одной из жидкостей является вода (полярная жидкость), а другой – неполярная жидкость, обычно называемая маслом (растительные и нефтяные масла, бензол, хлороформ и т.п.).

Эмульсии бывают двух типов: прямые и обратные. Прямые эмульсии (первого типа) – это масло в воде (М/В); обратные эмульсии (второго типа) – вода в масле (В/М).

В зависимости от концентрации дисперсной фазы различают эмульсии разбавленные (не более 1%), концентрированные (не более 75%) и высококонцентрированные, или кремы (более 75%).

Получают эмульсии обычно диспергированием одной жидкости в другую в присутствии эмульгатора. Эмульсии относятся к лиофобным дисперсным системам, поэтому они требуют присутствия специального стабилизатора, который называется *эмульгатором*. Хорошими эмульгаторами являются ПАВ и некоторые ВМС, дифильные молекулы которых, ориентируясь в соответствии с правилом уравнивания полярностей, образуют прочный слой, который увеличивает сродство дисперсной фазы к дисперсионной среде, то есть лиофилизует эмульсию. ПАВ ориентируется гидрофобным хвостом к неполярной фазе (маслу), а гидрофильным – к полярной (воде).

ПАВ являются эмульгаторами, которые бывают трех типов: 1-го, 2-го и 3-го. Эмульгаторы 1-го типа имеют геометрическое строение молекул в виде усеченного конуса, у которых площадь поперечного сечения гидрофильной части молекулы больше площади поперечного сечения гидрофобной части молекулы. Это молекулы с одним

гидрофобных хвостом. Такие эмульгаторы стабилизируют эмульсии 1-го типа (М/В). Частицы масла будут удерживаться эмульгатором от слипания.

Другим критерием эмульгаторов 1-го типа являются высокие значения гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), который характеризует соотношение полярных (гидрофильных) и неполярных (гидрофобных) частей молекул ПАВ. Чем больше значение ГЛБ, тем больше доля полярной части молекулы. ГЛБ рассчитывается по формуле Дэвиса:

$$\text{ГЛБ} = \sum n_i \Delta_i + 7, \text{ где}$$

Δ_i – группы атомов разной полярности; n_i – количество групп.

Таблица 14 – Значения полярностей различных групп атомов

Гидрофильные группы	Δ_i	Гидрофобные (липофильные)	Δ_i
– COONa	19,1	–CH ₃	- 0,475
–COOH	2,1	– CH ₂ –	
–OH	1,9	= CH –	
–OSO ₃ Na	38,7		

Фактически ГЛБ отражает растворимость ПАВ в воде и масле.

Эмульгаторы 2-го типа имеют геометрическое строение молекул тоже в виде усеченного конуса, но у них площадь поперечного сечения гидрофильной части молекулы меньше площади поперечного сечения гидрофобной части молекулы. Молекулы таких эмульгаторов имеют два гидрофобных хвоста. Эмульгаторы 2-го типа стабилизируют эмульсии 2-го типа (В/М).

Эмульгаторы 3-го типа являются плохими эмульгаторами. У них площадь поперечного сечения гидрофильной части молекулы примерно равна площади поперечного сечения гидрофобной части.

Существует несколько способов определения типа эмульсии.

- 1) Добавление красителя (водорастворимого или маслорастворимого).
- 2) Нанесение эмульсии на гидрофильную или гидрофобную поверхность.
- 3) Разбавление эмульсии полярной или неполярной жидкостью.
- 4) Измерение электрической проводимости эмульсии. Эмульсия первого типа хорошо проводит электрический ток, в отличие от эмульсии второго типа.

Процесс разрушения эмульсии называется деэмульгированием.

Применение эмульсий. Многие лекарства готовят в виде эмульсий для маскировки неприятного запаха, смягчения раздражающего действия, облегчения приема вязких масел. Как правило, внутрь принимают эмульсии первого типа, а наружно используют эмульсии второго типа.

Суспензии. Суспензиями называются микрогетерогенные дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является жидкость, а дисперсная фаза представлена твердыми частицами с размерами $10^{-6} - 10^{-4}$ м.

Суспензии отличаются от коллоидных растворов значительно большими размерами частиц дисперсной фазы, и этим обусловлены различия в их свойствах. Суспензии при прямом освещении мутные, в них отсутствует броуновское движение, диффузия и осмос. Суспензии являются седиментационно неустойчивыми. Агрегативная устойчивость суспензий, как и у коллоидных растворов, обеспечивается расклинивающим давлением между частицами. Лиофильные суспензии являются агрегативно устойчивыми и существуют без стабилизатора. Например: суспензия целлюлозных волокон или зерен крахмала в воде. В лиофобных суспензиях необходимо присутствие стабилизатора, роль которого могут играть ионы электролитов в малых концентрациях, ПАВ и ВМС.

В медицине при лечении кожных заболеваний используют суспензии, а также пасты – предельно концентрированные суспензии. Высокая концентрация частиц дисперсной фазы в пастах обеспечивает их седиментационную устойчивость.

Пены – гетерогенные системы, в которых пузырьки газа распределены в жидкой дисперсионной среде, они не стабильны, поэтому необходимы пенообразователи (стабилизаторы пен).

Аэрозоли – дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является газ (воздух), а дисперсная фаза представлена твердыми или жидкими частицами с размерами $10^{-7} - 10^{-4}$ м. Аэрозоли с жидкой ДФ называются туманами, а с твердой ДФ – дымами (10^{-7} –

10^{-6} м) и пылями ($10^{-6} - 10^{-4}$ м). Если в качестве ДФ присутствуют и твердые и жидкие частицы, то это смоги.

Свойства аэрозолей. Диффузия и броуновское движение происходят очень быстро из-за низкой вязкости и плотности газовой дисперсионной среды. Электрические свойства у аэрозолей сильно отличаются от систем с жидкой дисперсионной средой. Для аэрозолей характерно светорассеяние, но оно значительно ярче, чем у коллоидных растворов. Молекулярно-кинетические свойства аэрозолей имеют ряд особенностей, которые связаны с сильно разреженной газовой фазой, представляющей ДС. Для аэрозолей характерны явления термофореза, фотофореза, термопреципитации.

Термофорез – движение частиц аэрозоля в направлении от теплового источника. *Фотофорез* – направленное движение аэрозольных частиц под действием светового излучения. *Термопреципитация* – осаждение аэрозольных частиц на холодных поверхностях вследствие потери ими кинетической энергии при соприкосновении с такими поверхностями.

Аэрозоли – системы не стабильные, так как частицы могут осаждаться, а также они способны к коагуляции и коалесценции. Агрегативная устойчивость аэрозолей гораздо ниже, чем у коллоидных растворов из-за отсутствия сольватных оболочек. Однако, аэрозоли седиментационно более устойчивы, чем коллоидные растворы. Многие лекарственные препараты изготовлены в виде аэрозолей.

Порошки – свободнодисперсные системы с газообразной ДС и твердыми частицами в качестве ДФ. Получают порошки путем диспергирования с применением измельчительных механизмов стирающего и раздавливающего действия. В зависимости от размеров частиц среди порошков различают: песок (до 10^{-3} м), пыль (до 10^{-5} м), пудра (до 10^{-6} м).

Свойства порошков: сыпучесть; гигроскопичность; способность к гранулированию. Гранулы также являются лекарственной формой. Кроме того, они служат промежуточным продуктом при изготовлении таблеток методом прессования.

Лабораторная работа № 9

Тема: Получение и определение типа эмульсии

Цель работы: приобрести навыки получения эмульсий прямого и обратного типов; научиться определять тип эмульсии различными способами.

Оборудование и реактивы: микроскоп; предметное стекло; пробирки; пипетки; машинное масло; ацетон; 2% водный раствор олеата натрия; бензол; красный краситель судан III; 2% раствор CaCl_2 ; пергаментная бумага; краситель метиленовый синий; дистиллированная вода.

Методические рекомендации к выполнению лабораторной работы

Задание 1. Получить разбавленную эмульсию методом замены растворителя.

Приготовить раствор машинного или очищенного растительного масла в ацетоне. Для этого в пробирку налить 5 мл ацетона и добавить 2 капли масла, тщательно перемешать. Образуется истинный раствор. К 30 мл воды добавить по каплям 0,5 мл этого раствора, интенсивно встряхивая. Масло в воде не растворяется и образуется разбавленная эмульсия.

Задание 2. Получить эмульсию бензола в воде.

Налить в пробирку 5 мл 2% водного раствора олеата натрия или калийного мыла и столько же бензола, окрашенного в красный цвет красителем судан III. В другую пробирку налить столько же воды и окрашенного бензола. Пробирки закрыть пробками и энергично встряхнуть около 20 раз. Сделать вывод о роли эмульгатора (олеата натрия). Устойчивую эмульсию использовать для следующего опыта.

Задание 3. Определить характер дисперсионной среды.

Каплю устойчивой эмульсии поместить на предметное стекло и рассмотреть ее под микроскопом при небольшом увеличении (ДФ (бензол) окрашивается в красный цвет). Зарисовать вид эмульсии. Сделать вывод о ее типе.

Задание 4. Проследить обращение фаз эмульсии при добавлении ионов металлов.

Разделить устойчивую эмульсию на две части.

К одной части добавить постепенно 1 мл 2% раствора CaCl_2 , сильно встряхивая. Происходит обращение фаз. Зарисовать микроскопическую картину обратной эмульсии.

Задание 5. Определить тип эмульсии.

а) Капнуть прямую и инвертную эмульсии отдельно друг от друга на пергаментную бумагу. Капля инвертной эмульсии (вода в масле) в отличие от прямой эмульсии (масло в воде) растекается на парафиновой пластинке (пергаментной бумаге);

б) Поместить каплю прямой и обратной эмульсии поочередно на предметное стекло. Капля прямой эмульсии, помещенная на предметное стекло, сливается с каплей воды, капля обратной эмульсии сливается с каплей масла;

в) Добавить воды к прямой и обратной эмульсии. Эмульсия типа М/В не расслаивается при добавлении воды, она разбавляется, а эмульсия типа В/М с водой не смешивается, она расслаивается;

г) Налить в пробирку 1 мл 2% водного раствора олеата натрия или калийного мыла и столько же бензола. Добавить краситель метиленовый синий. Гидрофильная среда (вода) окрашивается в голубой цвет. Наблюдать под микроскопом.

Рекомендуемая литература:

Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем / Ю.А. Ершов. – М.: ГЭОТАР – Медиа, 2013. – 352с.

Слесарев В.И. Химия. Основы химии живого: учеб. для вузов /В.И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2007. – 784 с.

Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: Альянс, 2004. – 463 с.

8. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ВМС)

ВМС (полимеры) – соединения с большой молекулярной массой $> 5000 - 10000$ г/моль, молекулы которых имеют более 1000 химически связанных атомов. ВМС являются структурной основой всех живых организмов. ВМС: белки, нуклеиновые кислоты (ДНК, РНК), полисахариды (целлюлоза, крахмал). Существуют смешанные ВМС, например: липопротеины, гликопротеины, фосфопротеины, липополисахариды.

Классификация ВМС.

1. По реакциям получения (по происхождению)

1.1. Путем биосинтеза (природные ВМС)

1.2. Реакции полимеризации и поликонденсации (все ВМС и природные и синтетические).

2. По характеру ионогенных групп (способности к диссоциации)

2.1. Катионактивные ВМС

2.2. Анионактивные ВМС

2.3. Неионогенные ВМС

3. По химической природе

3.1. Органические ВМС

3.2. Неорганические ВМС (пр: силикаты, в частности, поликремниевая кислота).

3.3. Элементорганические ВМС (атомы С замещаются другими элементами: Si, Fe, S и др.)

4. По пространственной структуре

4.1. Линейные полимеры

4.2. Разветвленные

4.3. Лестничные

4.4. Сетчатые или сшитые

Полимеры, содержащие в одной макромолекуле несколько типов мономерных звеньев, называются *сополимеры*. Существуют гомополимеры и гетерополимеры. Гомополимеры содержат мономеры одного типа. Гетерополимеры содержат разные мономеры.

Особенности растворов ВМС.

1. Растворы ВМС представляют собой гомогенные равновесные системы, они являются истинными растворами, но могут быть и коллоидными.

2. Растворы ВМС образуются самопроизвольно, с уменьшением энергии Гиббса. Они представляют собой термодинамически устойчивые системы, способны существовать без стабилизаторов неограниченное время в больших массовых и молярных концентрациях.

3. Растворы ВМС, подобно растворам низкомолекулярных соединений (НМС), могут быть молекулярными, ионными, а также образовывать коллоидные растворы (если создать гидрофобную среду).

4. Являясь истинными растворами, растворы ВМС отличаются от растворов НМС, благодаря огромным размерам молекул, которые определяют большинство физико-химических свойств ВМС, отличных от НМС.

5. Для молекул полимеров важной характеристикой является гибкость цепи, то есть способность молекул изменять пространственную форму путем перехода от одной конформации к другой.

Конформации – энергетически равноценные пространственные формы, возникающие при повороте мономерных звеньев полимерной цепи без разрыва полимерных связей. Ферменты могут менять свою конформацию и пристраиваться к субстрату. Различают конформацию свободносочлененной цепи и в виде глобулы. Конформация в виде глобулы является более энергетически выгодной.

Свойства растворов ВМС. Набухание и растворение ВМС.

При контакте ВМС и растворителя происходит набухание ВМС, которое затем может закончиться его растворением. *Набухание* – процесс проникновения растворителя в полимерное вещество в результате чего увеличивается объем и масса полимера. При набухании растворитель проникает между молекулами.

В отличие от процесса растворения низкомолекулярных соединений, где осуществляется диффузия НМС в растворитель, в процессе набухания и растворения ВМС происходит диффузия

молекул растворителя в ВМС. Процесс проникновения молекул растворителя в макромолекулы ВМС приводит к тому, что при набухании объем полимера всегда увеличивается, а объем системы не равен сумме объемов полимера и растворителя. Уменьшение объема системы при набухании называется *контракцией*. Это объясняется тем, что при набухании небольшие молекулы растворителя проникают в пространство между макромолекулами, вследствие чего компактность упаковки молекул увеличивается. Контракция наблюдается так же при смешивании воды и спирта, так как спирт проникает между молекулами воды.

Таким образом, на первой стадии взаимодействия ВМС и НМС вначале образуются гетерогенные системы, состоящие из ВМС и свободного растворителя. Эта система при дальнейшем поглощении НМС (жидкости – растворителя) превращается в гомогенную однофазную систему. Суммарный тепловой эффект при набухании ВМС обычно положительный. Различают 2 вида набуханий: неограниченное и ограниченное.

Неограниченное набухание – набухание, последовательно переходящее в полное растворение ВМС. *Ограниченное набухание* – набухание, не переходящее в полное растворение, а останавливающееся на определенной стадии (желатин, целлюлоза в воде). Увеличение температуры ведет к увеличению растворимости ВМС и даже к полному его растворению. Пример: желатин (белок) при комнатной температуре набухает ограниченно, а при повышении температуры набухает неограниченно, то есть растворяется полностью.

Количественно набухание характеризуется степенью набухания (α).

$$\alpha_v = \frac{V - V_0}{V_0} \quad \text{или} \quad \alpha_v = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad \text{где}$$

V (m) – объем (масса) набухшего полимера;

V_0 (m_0) – объем (масса) исходного полимера.

Факторы, влияющие на процесс набухания: природа полимера, природа растворителя, присутствие электролитов, рН среды, температура, возраст полимера.

Природа полимера. Степень набухания (α) зависит от жесткости полимерных цепей. У жестких полимеров с большим числом поперечных связей степень набухания невелика.

Природа растворителя. Полярные биополимеры (белки, НК, крахмал) лучше набухают в воде, чем в менее полярных растворителях (спирте, ацетоне), и наоборот (пр: каучук в бензоле набухает хорошо, а в воде – плохо).

Присутствие электролитов в водных растворах. Катионы и анионы могут увеличивать или уменьшать степень набухания. Это связано со способностью ионов гидратироваться (лиотропные ряды). Чем сильнее гидратируются ионы, тем меньше идет процесс набухания, и наоборот (происходит конкуренция между полимером и ионами за молекулы воды). Считают, что на степень набухания в большей степени оказывают влияние анионы.

Влияние рН среды проявляется, когда ВМС имеют положительный или отрицательный заряд. В этом случае наблюдается разрыхление структуры ВМС из-за электростатического отталкивания одноименных зарядов и увеличивается степень набухания. Если заряд у ВМС отсутствует, то конформация плотная и склонность к набуханию минимальная. Наиболее ярко влияние рН наблюдается при набухании белков. Значение рН, при котором ВМС не имеет заряда, называется изоэлектрической точкой (рI). Степень набухания белка минимальна в изоэлектрической точке.

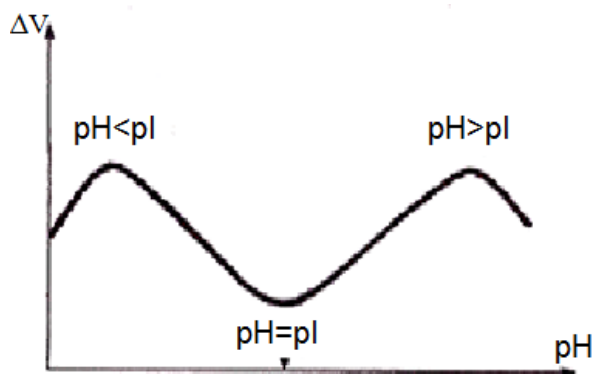


Рис. 8 – Влияние рН среды на набухание белка.

Температура. При увеличении температуры, увеличивается степень набухания.

Возраст полимера. Чем моложе полимер, тем степень набухания больше.

Степень набухания (α): у эмбриона человека – 95%; у новорожденного – 70 – 75%; у взрослого человека – 60%; в старом возрасте < 60%.

Давление набухания (p_n или Π) равно такому внешнему давлению, которое могло бы остановить увеличение объема ВМС.

$$P_n (\Pi) = K \cdot c^n,$$

где K – константа, учитывающая природу ВМС и растворителя; n – эмпирическая константа = 3; c – концентрация ВМС (кг/м³).

Вязкость (внутреннее трение) – это свойство жидкости оказывать сопротивление перемещению одной ее части относительно другой.

$$\eta_{\text{ВМС}} > \eta_{\text{НМС}} \text{ при } C_{\text{ВМС}} = C_{\text{НМС}}$$

Вязкость ВМС зависит от молярной массы, формы, размеров и конформации молекул ВМС. Изменение вязкости ВМС от концентрации, температуры, давления не подчиняется обычным закономерностям. При $p_H = p_J$ (для ионогенных) $\eta_{\text{ВМС}}$ минимальная, так как молекула компактно упакована (так как при $p_H = p_J$ молекула нейтральна).

Для ВМС определяют *характеристическую вязкость* $[\eta]$, которая пропорциональна молекулярной массе полимера. Для некоторых лекарственных средств очень важным показателем является $[\eta]$.

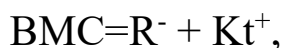
Осмотическое давление ВМС (π) так же как и $\eta_{\text{ВМС}}$ не подчиняется закономерностям НМС. Для расчета осмотического давления используют уравнение Галлера:

$$\pi_{\text{ВМС}} = \frac{C \cdot R \cdot T}{M_{\text{ВМС}}} + \beta \cdot C^2$$

где β – константа, учитывающая конформацию ВМС, а именно для глобулярного белка $\beta = 0$.

В биологической системе $\pi_{осм}$ складывается из $\pi_{осм}$ электролитов, $\pi_{осм}$ неэлектролитов, $\pi_{осм}$ белков ($\pi_{осм}$ белков (онкотическое давление) = 4 кПа).

Эффект Гиббса-Доннана. Многие ВМС могут быть ионогенными.



где R^- - макроион (ион ВМС), Kt^+ - низкомолекулярный ион.

Так как макроион (R^-) не может диффундировать через мембрану, поэтому и низкомолекулярные ионы (Kt^+) не равномерно распределяются по обе стороны мембраны. Это предсказал Гиббс, а экспериментально доказал Доннан (эффект Гиббса-Доннана).

Мембрана клетки проницаема для низкомолекулярных ионов и не проницаема для высокомолекулярных ионов. Вследствие законов диффузии низкомолекулярные ионы (Kt^+ и An^-) будут проникать через мембрану внутрь клетки и наружу до тех пор, пока произведение концентраций низкомолекулярных ионов внутри клетки не будет равно концентрации низкомолекулярных ионов снаружи. Это называется мембранное равновесие Доннана.

В данном случае Kt^+ будут проникать внутрь больше, так как внутри присутствует отрицательно заряженный высокомолекулярный ион (R^-).

$\pi_{осм}$ внутри > $\pi_{осм}$ снаружи.

Лабораторная работа № 10

Тема: Определение изоэлектрической точки желатина методом вязкости

Цель работы: приобрести навыки работы с вискозиметром и потенциометром; научиться определять изоэлектрическую точку желатина методом вязкости.

Оборудование и реактивы: потенциометр; вискозиметр; термостат; 1,5% раствор желатина; 0,3 н HCl; 0,025 н HCl; 0,003 н HCl; 0,05 н NaOH; 0,2 н NaOH; дистиллированная вода.

Методические рекомендации к выполнению лабораторной работы

Задание 1. Определить относительную вязкость растворов желатина с различными значениями рН.

Задание 2. По минимуму вязкости найти изоэлектрическую точку (ИЭТ).

Выполнение работы. В шесть пробирок налить по 10 мл 1,5% раствора желатина и по 5 мл следующих растворов: 1) 0,3 н НСl, 2) 0,025 н НСl, 3) 0,003 н НСl, 4) дистиллированной воды, 5) 0,05 н NaOH и 6) 0,2 н NaOH.

Измерить рН полученных растворов на потенциометре. Определить время истечения растворов вискозиметром Оствальда в термостате при 35⁰С. При той же температуре определить время истечения воды. Рассчитать относительную вязкость. Результаты занести в таблицу.

Таблица 15.

Состав раствора	Время истечения воды, т, с.	Время истечения раствора, т, с.	рН	$\eta_{отн}$
0,3 н. НСl + желатин				
0,025 н. НСl + желатин				
0,003 н. НСl + желатин				
Дистиллированная вода + желатин				
0,05 н. NaOH + желатин				
0,2 н. NaOH + желатин				

$$\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau\rho}{\tau_0\rho} = \frac{\tau}{\tau_0}$$

Построить кривую «вязкость – рН», откладывая по оси абцисс рН, по оси ординат – относительную вязкость. По минимуму вязкости определить ИЭТ.

Методика определения времени истечения растворов с помощью вискозиметра Оствальда.

Для определения вязкости применяют вискозиметр Оствальда, который представляет собой U-образную трубку с двумя расширениями (резервуарами): в нижней части широкого колена 1 и в верхней части узкого колена 2 (рис. 9). Резервуар узкого колена переходит в капилляр. Выше и ниже этого резервуара нанесены метки 3.

Вискозиметр тщательно промывают. Для этого наливают растворитель в широкое колено и затем, переводя его с помощью резиновой груши в узкое колено (на 1 – 2 см выше верхней метки), дают жидкости свободно перейти в широкое колено. Операцию повторяют, затем растворитель выливают. Закрепляют вискозиметр в штатив строго вертикально. Перегиб вискозиметра, защищенный резиновой прокладкой, должен находиться на основании штатива. Определяют время истечения растворителя через капилляр вискозиметра (t_0). Для этого в широкое колено наливают мерным цилиндром такой объем растворителя, чтобы резервуар широкого колена был заполнен наполовину. С помощью резиновой груши переводят растворитель в узкое колено вискозиметра так, чтобы нижний край мениска был на 1 – 2 см выше верхней метки, дают жидкости свободно перетекать в широкое колено. Как только нижний край мениска коснется верхней метки узкого колена вискозиметра, включают секундомер, а когда мениск коснется нижней метки — выключают его. Проводят не менее трех измерений.

Описанным способом измеряют время истечения через капилляр вискозиметра растворов, начиная с раствора наименьшей концентрации. Объем растворов должен быть таким же, как и объем растворителя. Переходя к раствору более высокой концентрации, нужно тщательно удалить из вискозиметра прежний раствор и сполоснуть вискозиметр новым раствором. После окончания работы вискозиметр 2 – 3 раза промывают растворителем.

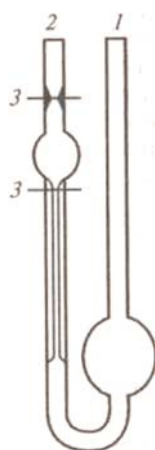


Рисунок 9 – Вискозиметр

Рекомендуемая литература:

Беляев А.П. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям: учебное пособие / А.П. Беляев и др.; под ред. А.П. Беляева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012. – 320 с.

Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем / Ю.А. Ершов. – М.: ГЭОТАР – Медиа, 2013. – 352с.

Слесарев В.И. Химия. Основы химии живого: учеб. для вузов /В.И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2007. – 784 с.

Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: Альянс, 2004. – 463 с.

Список использованной и рекомендуемой литературы:

Беляев А.П. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям: учебное пособие / А.П. Беляев и др.; под ред. А.П. Беляева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012. – 320 с.

Горшков В.И. Основы физической химии [Электронный ресурс]: учебник /В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М., Лаборатория знаний, 2017. – 417 с.

Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия: Учебник для фармацевтических вузов и факультетов / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. – М.: Высшая школа, 1990. – 487 с.

Ершов Ю.А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для вузов / Ю.А. Ершов и др.; под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высшая школа, 2003. – 560 с.

Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем / Ю.А. Ершов. – М.: ГЭОТАР – Медиа, 2013. – 352с.

Зимон А.Д. Физическая химия /А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. –М.: Химия, 2000–315с.

Зимон А.Д. Коллоидная химия / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. – М.: Атар, 2001. –317с.

Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия: курс лекций. Учеб. для вузов / Н.Н. Мушкамбаров. – М.: ГЕОТАР-МЕД, 2001.– 384 с.

Практикум по физической и коллоидной химии. Под ред. Евстратовой К.М. – М.: Высшая школа, 1990. –254с.

Слесарев В.И. Химия. Основы химии живого: учеб. для вузов /В.И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2007. – 784 с.

Физическая и коллоидная химия: учебник / Под ред. проф. А.П.Беляева. – М.: ГЭОТАР – Медиа, 2008. – 704 с.

Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: Альянс, 2004. – 463 с.

Харитонов, Ю.Я. Физическая химия: учебник/ Ю.Я. Харитонов. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 608 с.

СОКОЛЕНКО О.А.

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
Учебно-методическое пособие

Подписано в печать 01.04.19. Формат бумаги 60x84/16. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Гарнитура Таймс. Усл. п.л. 4,4. Тираж 300. Заказ 010.

Отпечатано с готового оригинал-макета
на участке оперативной полиграфии
ИП Кучеренко В.О. 385008, г. Майкоп, ул. Пионерская, 403/33.
Тел. для справок 8-928-470-36-87. E-mail: slv01.maykop.ru@gmail.com