

Ульяновский государственный университет
Экологический факультет

Физическая и коллоидная химия

Методические указания
для выполнения лабораторных работ и самостоятельной работы студентов
специальности 33.05.01 Фармация

Ульяновск, 2021

Рекомендовано к введению в образовательный процесс решением Ученого совета Института медицины, экологии и физической культуры Протокол № 9/209 от 15. 05. 2019 г

Рецензент – к.х.н., доцент кафедры химии УлГПУ Кафиятуллина А.Г.

Физическая и коллоидная химия: для выполнения лабораторных работ и самостоятельной работы студентов специальности 33.05.01 Фармация / Л.А. Иванова, О.Ю. Шроль – Ульяновск: УлГУ, 2021. – 73 с.

Методическое пособие по дисциплине «Физическая и коллоидная химия » предназначено в помощь студентам, обучающимся по специальности 33.05.01 Фармация, для самостоятельного изучения отдельных разделов курса. Методические указания включают в себя требования к результатам освоения дисциплины, тематический план дисциплины, методические указания для выполнения лабораторных работ, список рекомендуемой литературы, контрольные вопросы к экзамену.

© Ульяновский государственный университет, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

1. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ
2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОПОП
3. ПЕРЕЧЕНЬ ПЛАНИРУЕМЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ
4. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ
5. РАЗДЕЛЫ ДИСЦИПЛИНЫ И ВИДЫ УЧЕБНЫХ ЗАНЯТИЯ
6. ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН ДИСЦИПЛИНЫ
7. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ
8. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ ПО ТЕМАМ КУРСА
9. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

Целью освоения дисциплины «Физическая и коллоидная химия» является формирование системных знаний, которые необходимы студентам при рассмотрении физико-химической сущности и механизмов процессов, происходящих в организме человека на молекулярном и клеточном уровнях; формирование умений выполнять в необходимых случаях рас четы параметров этих процессов, что позволит более глубоко понять функции отдельных систем организма и организма в целом, а также его взаимодействие с окружающей средой.

Задачи освоения дисциплины: Основные задачи изучения дисциплины состоят в освещении ключевых вопросов программы; материал лекций призван стимулировать студентов к последующей самостоятельной работе; формировании умений и навыков для решения проблемных и ситуационных задач; формировании практических навыков постановки и выполнения экспериментальной работы.

2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОПОП:

Дисциплина относится к Блоку Дисциплины (модули) базовой части учебного плана, базируется на знаниях и умениях, выработанных при прохождении предшествующих курсов (неорганическая химия, математика и др.).

В результате изучения этих дисциплин, обучающиеся должны обладать водными знаниями и умениями, необходимыми для освоения курса «Физическая и коллоидная химия»:

владеть знаниями о строении, свойствах и классификации химических веществ, свойствах растворов низко- и высокомолекулярных соединений

иметь представление о структуре и основных физических свойствах тел

владеть навыками приготовления растворов

уметь проводить титриметрический, потенциометрический, гравиметрический и др. анализы,

метрологическую обработку результатов эксперимента

уметь дифференцировать, интегрировать, проводить обработки прямых и косвенных измерений, рассчитывать доверительный интервал, знать способы выражения концентрации веществ;

принципы работы оптических и электрических приборов.

Данная дисциплина изучается на 2-3 курсах во 2 и 3 семестрах.

3. ПЕРЕЧЕНЬ ПЛАНИРУЕМЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ, СООТНЕСЕННЫХ С ПЛАНИРУЕМЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ ОСВОЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ

Изучение дисциплины «Физическая и коллоидная химия» в рамках освоения ОПОП 33.05.01 - Фармация направлено на формирование у обучающихся следующих компетенций:

Код и наименование реализуемой компетенции	Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (модулю), соотнесенных с индикаторами достижения компетенций
<p>ОПК-1 Способен использовать основные биологические, физико-химические, химические, математические методы для разработки, исследований и экспертизы лекарственных средств, изготовления лекарственных препаратов</p> <p>ИД 1</p> <p>Применяет основные биологические методы анализа для разработки, исследований и экспертизы лекарственных средств и лекарственного растительного сырья</p> <p>ИД-2</p> <p>Применяет основные физико-химические и химические методы анализа для разработки, исследований и экспертизы лекарственных средств, лекарственного растительного сырья и биологических объектов</p> <p>ИД-3</p> <p>Применяет основные методы физико-химического анализа в изготовлении лекарственных препаратов</p> <p>ИД-4</p> <p>Применяет математические методы и осуществляет математическую обработку данных, полученных в ходе разработки лекарственных средств, а также исследований и экспертизы лекарственных средств, лекарственного растительного сырья и биологических объектов</p>	<p><u>Знать:</u></p> <p>Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории с химическим лабораторным оборудованием и измерительными приборами (ИД-1, ИД-2)</p> <p>основные законы физики и химии, физико-химические явления и закономерности, используемые в физической и коллоидной химии; основы физико-химического анализа (ИД-1, ИД-2);</p> <p><u>Уметь:</u></p> <p>Пользоваться лабораторным оборудованием, собирать и использовать установки для проведения лабораторных исследований (ИД-2, ИД-3)</p> <p>анализировать полученные экспериментальные данные, интерпретировать полученные экспериментальные результаты (ИД-4),</p> <p><u>Владеть:</u></p> <p>Методологией выбора метода анализа в зависимости от задач анализа и объекта анализа (ИД-1, ИД-2, ИД-3)</p> <p>техникой выполнения основных операций при качественном и количественном анализе вещества (ИД-1, ИД-2, ИД-3)</p> <p>Навыками анализа и интерпретации результатов проведенных экспериментов и наблюдений (ИД-4)</p>

4. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

а) Список рекомендуемой литературы

Основная :

Беляев А.П. Физическая и коллоидная химия : учебник / А.П. Беляев, В.И. Кучук; Беляев А.П.; Кучук В.И. - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2014. - 752 с. - URL: <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970427668.html>. - Режим доступа: ЭБС "Консультант студента"; по подписке. - ISBN ISBN 978-5-9704-2766-8.

Дополнительная

1. Миняева О. А. Физическая и коллоидная химия. Лабораторные работы : учебное пособие / О. А. Миняева, Н. Н. Ножкина, Е. В. Симонян; О. А. Миняева, Н. Н. Ножкина, Е. В. Симонян. - Челябинск : ЧелГМА, 2010. - 48 с.

2. Беляев, А. П. Физическая и коллоидная химия. Задачник : учеб. пособие для вузов / А. П. Беляев, А. С. Чухно, Л. А. Бахолдина, В. В. Гришин; под ред. А. П. Беляева. - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2018. - 288 с. : ил. - 288 с. - ISBN 978-5-9704-4684-3. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970446843.html>. - Режим доступа : по подписке.

3. Ершов, Ю. А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем : учеб. для студентов учреждений высш. проф. образования, обучающихся по специальности 060301. 65 "Фармация" по дисциплине "Физ. и коллоид. химия" / Ершов Ю. А. - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2014. - 352 с. - ISBN 978-5-9704-2860-3. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970428603.html>. - Режим доступа : по подписке

Учебно-методическая

1. Беляев, А. П. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям : учебное пособие / Под ред. А. П. Беляева - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2012. - 320 с. - ISBN 978-5-9704-2207-6. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970422076.html>. - Режим доступа : по подписке.

в) профессиональные базы данных, информационно-справочные системы

1. Электронно-библиотечные системы:

1.1. IPRbooks : электронно-библиотечная система : сайт / группа компаний Ай Пи Ар Медиа. - Саратов, [2021]. – URL: <http://www.iprbookshop.ru>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. - Текст : электронный.

1.2. ЮРАЙТ : электронно-библиотечная система : сайт / ООО Электронное издательство ЮРАЙТ. – Москва, [2021]. - URL: <https://urait.ru>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. - Текст : электронный.

1.3. Консультант студента : электронно-библиотечная система : сайт / ООО Политехресурс. – Москва, [2021]. – URL: <https://www.studentlibrary.ru/cgi-bin/mb4x>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. – Текст : электронный.

1.4. Консультант врача : электронно-библиотечная система : сайт / ООО Высшая школа организации и управления здравоохранением-Комплексный медицинский консалтинг. – Москва, [2021]. – URL: <https://www.rosmedlib.ru>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. – Текст : электронный.

1.5. Большая медицинская библиотека : электронно-библиотечная система : сайт / ООО Букап. – Томск, [2021]. – URL: <https://www.books-up.ru/ru/library/>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. – Текст : электронный.

1.6. Лань : электронно-библиотечная система : сайт / ООО ЭБС Лань. – Санкт-Петербург, [2021]. – URL: <https://e.lanbook.com>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. – Текст : электронный.

1.7. **Znanium.com** : электронно-библиотечная система : сайт / ООО Знаниум. - Москва, [2021]. - URL: <http://znanium.com> . – Режим доступа : для зарегистрир. пользователей. - Текст : электронный.

1.8. Clinical Collection : коллекция для медицинских университетов, клиник, медицинских библиотек // EBSCOhost : [портал]. – URL: <http://web.b.ebscohost.com/ehost/search/advanced?vid=1&sid=9f57a3e1-1191-414b-8763-e97828f9f7e1%40sessionmgr102> . – Режим доступа : для авториз. пользователей. – Текст : электронный.

1.9. Русский язык как иностранный : электронно-образовательный ресурс для иностранных студентов : сайт / ООО Компания «Ай Пи Ар Медиа». – Саратов, [2021]. – URL: <https://ros-edu.ru>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. – Текст : электронный.

2. КонсультантПлюс [Электронный ресурс]: справочная правовая система. /ООО «Консультант Плюс» - Электрон. дан. - Москва : КонсультантПлюс, [2021].

3. Базы данных периодических изданий:

3.1. База данных периодических изданий : электронные журналы / ООО ИВИС. - Москва, [2021]. – URL: <https://dlib.eastview.com/browse/udb/12>. – Режим доступа : для авториз. пользователей. – Текст : электронный.

3.2. eLIBRARY.RU: научная электронная библиотека : сайт / ООО Научная Электронная Библиотека. – Москва, [2021]. – URL: <http://elibrary.ru>. – Режим доступа : для авториз. пользователей. – Текст : электронный

3.3. «Grebennikon» : электронная библиотека / ИД Гребенников. – Москва, [2021]. – URL: <https://id2.action-media.ru/Personal/Products>. – Режим доступа : для авториз. пользователей. – Текст : электронный.

4. Национальная электронная библиотека : электронная библиотека : федеральная государственная информационная система : сайт / Министерство культуры РФ ; РГБ. – Москва, [2021]. – URL: <https://нэб.рф>. – Режим доступа : для пользователей научной библиотеки. – Текст : электронный.

5. SMART Imagebase // EBSCOhost : [портал]. – URL: <https://ebco.smartimagebase.com/?TOKEN=EBSCO-1a2ff8c55aa76d8229047223a7d6dc9c&custid=s6895741>. – Режим доступа : для авториз. пользователей. – Изображение : электронные.

6. Федеральные информационно-образовательные порталы:

6.1. **Единое окно доступа к образовательным ресурсам** : федеральный портал / учредитель ФГАОУ ДПО ЦРГОП и ИТ. – URL: <http://window.edu.ru/> . – Текст : электронный.

6.2. **Российское образование** : федеральный портал / учредитель ФГАОУ ДПО ЦРГОП и ИТ. – URL: <http://www.edu.ru>. – Текст : электронный.

7. Образовательные ресурсы УлГУ:

7.1. Электронная библиотека УлГУ : модуль АБИС Мега-ПРО / ООО «Дата Экспресс». – URL: <http://lib.ulsu.ru/MegaPro/Web>. – Режим доступа : для пользователей научной библиотеки. – Текст : электронный.

5. РАЗДЕЛЫ ДИСЦИПЛИНЫ И ВИДЫ УЧЕБНЫХ ЗАНЯТИЙ

Название разделов и тем	Всего	Виды учебных занятий					Форма текущего контроля знаний
		Аудиторные занятия			Занятия в интерактивной форме	Самостоятельная работа	
		Лекции	Практические занятия, семинары	Лабораторные работы, практикумы			
Раздел I Физическая химия							
Тема 1. Химическая термодинамика		3	-	9	-	6	Тесты, решение ситуационных задач
Тема 2. Термодинамика химического равновесия		3	-	9	-	6	Тесты, решение ситуационных задач
Тема 3. Химическая кинетика и катализ.		3	-	9	9	6	Тесты
Тема 4. Теория растворов и растворителей. Коллигативные свойства растворов. Растворы электролитов.		3	-	9		6	Тесты
Тема 5. Окислительно-восстановительные процессы. Стандартный и реальный электродный потенциал.		3	-	9		6	Тесты
Тема 6. Гетерогенные системы. Термодинамика фазовых равновесий.		3	-	9		6	Тесты
Раздел II Коллоидная химия							
Тема 1. Основные понятия коллоидной химии, объекты и цели изучения.		1	-	-		1	Тесты, решение ситуационных задач
Тема 2. Термодинамика поверхностных явлений		1	-	3		1	Тесты
Тема 3. Капиллярные явления		1	-	3		1	Тесты

Тема 4. Поверхностные явления и механические свойства твердых тел		2	-	3		1	Тесты
Тема 5. Адсорбция на поверхности раздела фаз		2	-	3		1	Тесты
Тема 6. Электроповерхностные явления в дисперсных системах		2	-	3		2	Тесты
Тема 7. Лиофобные системы		2	-	3		1	Тесты
Тема 8. Лиофильные дисперсные системы		2	-	3		1	Тесты
Тема 9. Эмульсии, пены аэрозоли		1	-	3	3	1	Тесты
Тема 10. Седиментационная устойчивость		1	-	3		2	Тесты
Тема 11. Агрегативная устойчивость		1	-	3		2	Тесты
Тема 12. Коагуляция золь электролитами		1	-	3		2	Тесты
Тема 13. Основы физико-химической механики		1	-	3		2	Тесты
Экзамен	36		-			36	
ИТОГО	216	36	-	90	12	90	

6. ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН ДИСЦИПЛИНЫ

Раздел I Физическая химия

Тема 1. Химическая термодинамика Макроскопические системы и термодинамический метод их описания. Теплота и работы различного рода. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Теплота сгорания. Теплоты образования. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.

Расчеты тепловых эффектов реакций. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах. Второй закон термодинамики и его различные формулировки. Энтропия. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии при различных процессах. Изменение энтропии изолированных процессов и направление процесса. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Методы вычисления энергии Гиббса. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов

Тема 2. Термодинамика химического равновесия. Закон действия масс. Константа равновесия. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца равновесного процесса. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Расчет константы равновесия с помощью стандартных термодинамических величин. Влияние факторов на смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.

Тема 3. Химическая кинетика и катализ. Основные понятия химической кинетики. Определение скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Определение константы скорости и порядка реакции. Кинетический закон действия масс и область его применимости. Составление кинетических уравнений для известного механизма реакции. Уравнение Аррениуса. "Эффективная" и "истинная" энергии активации. Определение констант скорости из опытных данных. Сложные реакции. Принцип независимости элементарных стадий. Методы составления кинетических уравнений. Обратимые реакции первого порядка. Определение элементарных констант из опытных данных.

Определение катализа. Общие принципы катализа. Роль катализа в химии. Основные промышленные каталитические процессы. Примеры механизмов каталитических процессов. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа.

Тема 4. Теория растворов и растворителей. Коллигативные свойства растворов. Растворы электролитов. Различные способы выражения состава раствора. Термодинамические и молекулярно – кинетические условия образования растворов. Предельно разбавленные растворы. Законы Генри, Дальтона, Сеченова.

Общее рассмотрение коллигативных свойств растворов. Изменение температуры затвердевания различных растворов. Изменение температуры кипения растворов. Осмотические явления. Уравнения Вант-Гоффа, его термодинамический вывод и область применимости. Давление насыщенного пара жидких растворов. Закон Рауля и его термодинамический вывод. Криоскопический, эбуллиоскопический или осмотический способ определения молярных масс.

Основные положения теории Аррениуса. Недостатки этой теории. Протонная теория Бренстеда – Лоури. Современные теории диссоциации слабых электролитов (Льюиса, Измайлова). Коллигативные свойства растворов электролитов. Понятия средней активности и среднего коэффициента активности; их связь с активностью и коэффициентом активности отдельных ионов. Основные допущения теории Дебая - Гюккеля. Потенциал ионной атмосферы.

Тема 5. Окислительно – восстановительные процессы. Стандартный и реальный электродный потенциал. Условия электрохимического равновесия на границах раздела фаз и в электрохимической цепи. Связь ЭДС со свободной энергией Гиббса. Уравнения Нернста и Гиббса - Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Классификация электродов и электрохимических цепей. Определение коэффициентов активности и чисел переноса на основе измерений ЭДС.

Стандартный и реальный электродный потенциал. Стандартный водородный электрод и водородная шкала потенциалов. Потенциалы металлических, газовых и окислительно – восстановительных потенциалов. Гальванические элементы. Аккумуляторы. Электродвижущая сила и ее измерение. Потенциалы металлических, газовых и окислительно – восстановительных потенциалов.

Уравнение Нернста-Петерса и направление окислительно-восстановительного процесса. Сравнительная сила окислителей и восстановителей.

Тема 6. Гетерогенные системы. Термодинамика фазовых равновесий. Понятие фазы, компонента, степени свободы. Правило фаз Гиббса и его вывод. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона - Клаузиуса и его применение к различным фазовым переходам первого рода.

Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем и их анализ на основе правила фаз. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии. Равновесие жидкость - пар в двухкомпонентных системах. Равновесные составы пара и жидкости. Различные виды диаграмм состояния. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком

и твердом состоянии. Термический анализ. Значение фазовых диаграмм для фармации. Разделение неограниченно растворимых жидкостей путем простой перегонки. Фракционная перегонка. Ректификация. Методы разделения азеотропных жидкостей. Ограниченно растворимые жидкости. Взаимно нерастворимые жидкости. Третий компонент в системе из двух взаимно нерастворимых жидкостей. Закон распределения. Экстракция. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.

Раздел II Коллоидная химия

Тема 1. Основные понятия коллоидной химии, объекты и цели изучения.

Классификация дисперсных систем. Особенности ультрамикрорегетерогенного состояния. Коллоидные частицы и коллоидные системы; коллоидное (дисперсное) состояние вещества. Количественное определение дисперсности: дисперсность и удельная поверхность кривизна поверхности частиц дисперсной фазы. Роль поверхностных явлений в процессах, протекающих в дисперсных системах. Взаимосвязь коллоидной химии с другими химическими дисциплинами, с физикой, биологией, геологией, медициной.

Тема 2. Термодинамика поверхностных явлений

Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия. Поверхностное натяжение, силовая и энергетическая трактовки. Метод избыточных термодинамических функций поверхностного слоя (Гиббс). Понятие о поверхности разрыва и разделяющей поверхности. Обобщенное уравнение первого и второго законов термодинамики для поверхности раздела фаз.

Изменение поверхностного натяжения жидкости на границе с собственным паром в зависимости от температуры, критическая температура по Менделееву.

Поверхность раздела между двумя конденсированными фазами. Правило Антонова; условия его применения.

Тема 3. Капиллярные явления

Капиллярное давление. Закон Лапласа и его следствия.

Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Закон Томсона.

Капиллярная конденсация. Изотермическая перегонка вещества.

Смачивание. Краевой угол. Закон Юнга (силовой и энергетический выводы).

Соотношение между работами когезии и адгезии при смачивании. Капиллярное поднятие жидкости, уравнение Жюрена, капиллярная постоянная жидкости. Избирательное смачивание как метод характеристики поверхностей твердых тел (лиофильных и лиофобных). Полное смачивание (термодинамическое условие).

Методы измерения поверхностного натяжения жидкостей и поверхностной энергии твердых тел.

Тема 4. Поверхностные явления и механические свойства твердых тел

Разрушение и измельчение (диспергирование) твердых тел как физико-химический процесс образования новой поверхности.

Эффект Ребиндера: изменение прочности и пластичности как следствие снижения поверхностной энергии твердых тел. Основные формы проявления эффекта: пластифицирование, возникновение хрупкости, самопроизвольное диспергирование.

Термодинамические условия проявления эффекта Ребиндера. Влияние химической природы твердых тел и жидкостей на возможность его проявления. Электрокапиллярный эффект. Проявление эффекта Ребиндера в природных и технологических процессах (примеры).

Тема 5. Адсорбция на поверхности раздела фаз

Адсорбция как самопроизвольное концентрирование на поверхности раздела фаз веществ, снижающих межфазное натяжение. Поверхностно-активные и -инактивные вещества (примеры). Относительность понятия "поверхностная активность" (зависимость от природы контактирующих фаз).

Термодинамика процесса адсорбции. Уравнение адсорбции Гиббса.

Органические поверхностно-активные вещества (ПАВ). Классификация ПАВ по молекулярному строению (анионо- и катионоактивные, неионогенные, амфолитные); области применения ПАВ. Высокомолекулярные ПАВ (примеры, отличия от низкомолекулярных ПАВ). Проблема биоразлагаемости ПАВ. Классификация ПАВ по механизму их действия (смачиватели, диспергаторы, стабилизаторы, моющие вещества). Понятие о гидрофильно-липофильном балансе (ГЛБ) молекул ПАВ.

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ. Уравнение Шишковского. Поверхностная активность, ее изменение в гомологических рядах ПАВ. Термодинамическое обоснование правила Траубе - Дюкло. Методы оценки поверхностной активности органических ПАВ. Работа адсорбции. Динамический характер адсорбционного равновесия на поверхности раздела раствор ПАВ - газ. Уравнение Лэнгмюра, его связь с уравнениями Гиббса, Шишковского и Фрумкина.

Адсорбция ПАВ из растворов на поверхности твердых тел. Правило уравнивания полярностей Ребиндера. Модифицирующее действие ПАВ: гидрофилизация и гидрофобизация твердой поверхности.

Тема 6. Электроповерхностные явления в дисперсных системах

Двойной электрический слой (ДЭС). Причины образования ДЭС. Термодинамическое равновесие поверхности раздела фаз с учетом электрической энергии.

Электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос, потенциалы течения и оседания; теория Гельмгольца - Смолуховского. Электрокинетический потенциал; граница скольжения. Методы определения электрокинетического потенциала.

Строение мицеллы гидрофобного золя. Влияние концентрации и природы электролита на величину и знак заряда коллоидных частиц. Основы ионного обмена. Лиотропные ряды. Изоэлектрическое состояние в дисперсных системах; методы определения изоэлектрической точки. Практические приложения электрокинетических явлений.

Тема 7. Лиофобные системы

Диспергационные методы получения дисперсных систем (золей, эмульсий, пен, аэрозолей). Роль ПАВ в процессах получения дисперсных систем. Связь работы диспергирования с поверхностной энергией твердых тел. Использование эффекта Ребиндера для уменьшения работы диспергирования. Процессы диспергирования в природе и технике.

Конденсационные способы получения дисперсных систем. Образование зелей в процессе химических реакций.

Образование частиц дисперсной фазы в процессах кристаллизации из растворов, конденсации пересыщенного пара, кипения. Методы регулирования размеров частиц в дисперсных системах.

Основные методы очистки зелей (диализ и ультрафильтрация).

Коллоидно-химические свойства ВМС.

Методы определения концентрации и размеров частиц зелей.

Тема 8. Лиофильные дисперсные системы

Мицеллообразование в растворах ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), основные методы определения ККМ. Эмпирические закономерности изменения ККМ и минимального значения поверхностного натяжения на границе раздела раствор ПАВ - воздух в гомологических рядах ПАВ. Строение прямых и обратных мицелл при различных концентрациях ПАВ.

Термодинамика мицеллообразования: тепловые эффекты, роль гидрофобных взаимодействий, диаграмма фазовых состояний, температурная зависимость ККМ; точка Крафта.

Соллюбилизация (коллоидное растворение органических веществ в прямых мицеллах). Относительная соллюбилизация, зависимость от температуры и концентрации. Соллюбилизация в неводных средах.

Тема 9. Эмульсии, пены, аэрозоли

Эмульсии. Классификация, определение степени дисперсности. Эмульгаторы, принципы выбора ПАВ для стабилизации прямых и обратных эмульсий. Роль гидрофильно-липофильного баланса молекулы ПАВ в стабилизации эмульсий. Эмульсионные пленки; их строение и факторы, влияющие на устойчивость эмульсионных пленок. Обращение фаз в эмульсиях. Твердые эмульгаторы. Методы разрушения эмульсий. Практическое применение эмульсий.

Пены. Строение пен и их классификация. Кратность пен. Пенообразователи, эффективность их влияния и связь с гидрофильно-липофильным балансом используемых ПАВ. Влияние электролитов на пенообразующую способность ПАВ. Пенные пленки, строение, факторы устойчивости.

Аэрозоли. Классификация аэрозолей по агрегатному состоянию частиц дисперсной фазы. Методы получения и измерения размеров аэрозольных частиц. Молекулярно-кинетические свойства аэрозолей (высоко- и грубодисперсных).

Электрические свойства аэрозолей, причины возникновения заряда на поверхности частиц. Агрегативная устойчивость аэрозолей. Способы и особенности разрушения аэрозолей.

Тема 10. Седиментационная устойчивость

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем. Диффузия в коллоидных системах. Закон Эйнштейна.

Седиментационный анализ полидисперсных систем. Константа седиментации. Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам; интегральная кривая; построение их из данных по кинетике накопления осадка.

Седиментационно-диффузионное равновесие. Метод Перрена определения числа Авогадро. Применение ультрацентрифуг для измерения массы ультрадисперсных частиц и макромолекул (Думанский, Сведберг).

Тема 11. Агрегативная устойчивость

Теория устойчивости гидрофобных золей (теория ДЛФО). Термодинамика тонких пленок. Расклинивающее давление по Дерягину. Молекулярная составляющая расклинивающего давления. Учет молекулярной природы контактирующих фаз, для тонких пленок и сферических частиц. Электростатическая составляющая расклинивающего давления. Зависимость энергии взаимодействия частиц дисперсной фазы от расстояния между ними. Основные факторы, влияющие на агрегативную устойчивость дисперсных систем. Эффективная упругость тонких пленок. Гидродинамические особенности утоньшения пленок.

Структурно-механический барьер (теория Ребиндера). Реологические свойства адсорбционных слоев ПАВ - стабилизаторов коллоидов коллоидных систем. Защитные коллоиды.

Тема 12. Коагуляция золей электролитами

Порог коагуляции; зависимость критической концентрации электролита от размера и заряда коагулирующего иона (правило Шульце - Гарди). Антагонизм и синергизм в действии электролитов на процесс коагуляции.

Коагуляция сильно и слабо заряженных золей (концентрационная и нейтрализационная коагуляция). Обоснование правила Шульце - Гарди и критерия Эйлера - Корфа в теории ДЛФО.

Флокуляция, гетерокоагуляция, адагуляция (определения, примеры).

Кинетика коагуляции. Теория быстрой коагуляции (Смолуховский); основные положения теории медленной коагуляции (Н.Фукс). Обратимость процесса коагуляции. Пептизация.

Тема 13. Основы физико-химической механики

Закономерности течения свободно-дисперсных систем под действием приложенного давления. Закон Ньютона. Влияние концентрации и формы частиц дисперсной фазы на закономерности течения (закон Эйнштейна).

Структурообразование в дисперсных системах. Возникновение и развитие пространственных структур. Природа контактов между элементами структур. Периодические структуры. Образование и свойства гелей.

Коагуляционные структуры. Условия образования, механические свойства; явление тиксотропии.

Кристаллизационные структуры. Механические свойства кристаллизационных структур.

Описание дисперсных систем на основе реологических моделей (Максвелла, Кельвина, Бингама, Шведова). Полная реологическая кривая.

Физико-химические методы регулирования структурно-механических свойств дисперсных систем на различных стадиях их формирования как основная задача физико-химической механики.

7. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Раздел I Физическая химия

Тема 1. ТЕМА 1. ПОСТУЛЯТИВНЫЕ ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Работа 1-1. Определение теплоты растворения соли

Изменение энтальпии в ходе растворения 1 моля вещества при $P = 1$ атм. в таком количестве растворителя, которое соответствует получению раствора с моляльностью m , называется стандартной моляльной теплотой растворения $\Delta H^{\circ(m)}_{\text{раств.}}$.

Задача работы: ознакомление с калориметрическим методом определения теплового эффекта физико-химического процесса и установление характера зависимости стандартной моляльной теплоты растворения соли от концентрации раствора.

Оборудование, реактивы: калориметр, мерный цилиндр, термометр Бекмана, термометр ртутный от 0 до 50° С, секундомер, соли KCl и K₂SO₄ (можно NaCl, KNO₃, Na₂SO₄ и др., по указанию преподавателя).

Выполнение работы

1. Подготавливают к работе калориметр, изображенный на рис. 1-1.

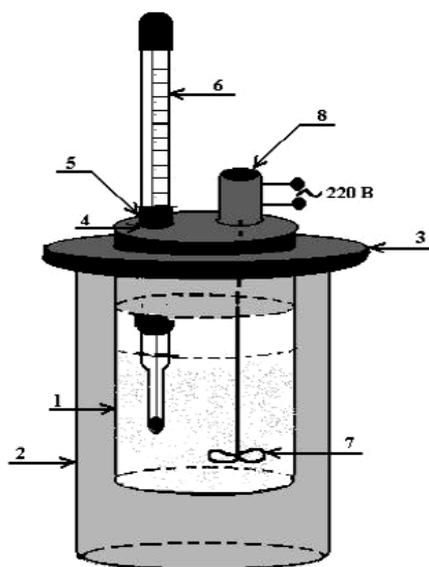


Рис.1-1. Устройство калориметра для определения тепловых эффектов.

Стакан (1), вставленный в изотермическую оболочку (2), закрывается крышкой (3). Отверстие (4), предназначенное для введения навески соли, закрывается пробкой (5), сквозь которую пропущен особо чувствительный (0,01°/дел) ртутный термометр Бекмана (6). Для перемешивания раствора служит мешалка (7), соединенная с электродвигателем (8).

Определение теплоты любого физико-химического процесса, протекающего в калориметре при $P = 1$ атм., базируется на формуле:

$$\Delta H^\circ = C_k \cdot \Delta T, \quad (1-1)$$

где C_k - постоянная калориметра, а ΔT - изменение температуры в ходе процесса.

2. Для нахождения C_k калориметр предварительно калибруют, измеряя ΔT в процессе, тепловой эффект которого заранее известен. Так, при растворении навески $g = 10$ г KCl в 400 мл воды величина ΔH° составляет 2,58 кДж (при 20 °С) и 2,37 кДж (при 25 °С). Чтобы выбрать одно из этих значений, в стакан калориметра наливают данное количество воды и обычным термометром измеряют его температуру.

3. На аналитических весах берут навеску KCl $g = 10$ г.

4. Вводят в калориметр термометр Бекмана. При помощи лаборанта настраивают его таким образом, чтобы уровень столбика ртути располагался несколько выше середины условной температурной шкалы. Включают мешалку и в течение 5-6 мин через каждые 30 секунд фиксируют показания термометра Бекмана.

5. Аккуратно приподняв термометр Бекмана, через отверстие (4) высыпают в стакан заранее отмеренную на аналитических весах навеску хлорида калия. Быстро вставляют термометр и, не выключая мешалки, продолжают регистрировать изменение температуры раствора. Вначале произойдет резкое понижение температуры, которая, спустя 5-10 минут, стабилизируется или даже начнет несколько повышаться. Заканчивают эксперимент, выключают мешалку, выливают раствор KCl, ополаскивают стакан калориметра дистиллированной водой.

6. Строят зависимость температуры (в условной шкале) от времени опыта, которая должна иметь вид, изображенный на рис. 1-2.

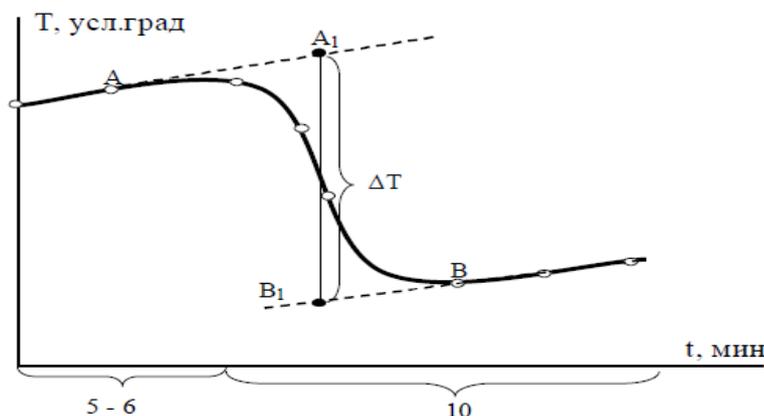


Рис. 1-2. Температурная кривая процесса растворения KCl.

Проводят касательные к начальному и конечному участку кривой, делят отрезок AB пополам и между точками A_1 и B_1 определяют величину ΔT . Вычисляют C_k по (1-1).

7. Отмеряют на аналитических весах две навески в 5 и 10 г K_2SO_4 (или иной соли).

8. Заливают в калориметр 400 мл дистиллированной воды и повторяют измерения по п.п. 4 - 6, используя вместо хлорида калия навеску K_2SO_4 $g = 5$ г. Отметим, что форма температурной кривой может уже быть иной. Подставляя полученное значение ΔT и найденное C_k в (1-1), определяют величину $\Delta H^\circ_{расп}$ навески массой 5г K_2SO_4 в 400 мл

ВОДЫ.

9. Рассчитывают стандартную молярную теплоту растворения соли, используя формулу:

$$\Delta H_{\text{раст}}^{0(m)} = \Delta H_{\text{раст}}^0 \cdot \frac{1000}{(400 \cdot \rho + g)} \quad (1-2)$$

где ρ - плотность воды при температуре опыта. Обычно принимают $\rho = 1 \text{ г/см}^3$.

10. Проводят вновь определение $\Delta H_{\text{раст}}^{0(m)}$ по п.п. 8 - 9, но с навеской $g = 10 \text{ г}$ K_2SO_4 .

11. Формулируют выводы, касающиеся знака теплового эффекта растворения соли и характера его зависимости от концентрации раствора. Оформляют работу.

Работа 1-2. Определение теплового эффекта процесса диссоциации слабой кислоты

Изменение энтальпии в процессе диссоциации 1 моля одноосновной слабой кислоты RH на R⁻ и H⁺ при P = 1 атм называется стандартной молярной теплотой диссоциации $\Delta H^{0(c)}$ дисс.

Задача работы: ознакомление с калориметрическим методом определения теплового эффекта физико-химического процесса. Расчет стандартной молярной теплоты диссоциации слабой одноосновной кислоты по стандартным молярным теплотам нейтрализации этой кислоты и какой-либо сильной кислоты (такой же концентрации) одним и тем же раствором сильного основания:

$$\Delta H^{0(c)}_{\text{дисс.}} = \Delta H^{0(c)}_{\text{нейтр. слаб.}} - \Delta H^{0(c)}_{\text{нейтр. сильн.}} \quad (1-3)$$

Оборудование, реактивы: калориметр, мерный цилиндр, пробирка, термометр Бекмана, термометр ртутный от 0 до 50°C, секундомер, 0,1 М растворы слабой и сильной кислот (например, CH_3COOH и HCl), 4 М раствор NaOH , крист. соль KCl .

Выполнение работы

1. Подготавливают к работе калориметр. Определяют его постоянную C_k согласно пп. 1-6 работы 1.
2. Наливают в калориметр 400 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты, а в пробирку - 10 мл 4М раствора NaOH . Перестраивают термометр Бекмана так, чтобы уровень столбика ртути располагался внизу условной температурной шкалы, т.к. процесс нейтрализации кислоты экзотермический.
3. Включают мешалку и проводят снятие полной температурной кривой, вливая в кислоту раствор основания. Расчет $\Delta H^{0(c)}_{\text{нейтр. слаб.}}$ ведут по формуле (1-1). Полученная величина характеризует эффект нейтрализации ν молей кислоты.

Для перехода к молярной теплоте растворения составляют пропорцию:

$$\Delta H^{0(c)}_{\text{нейтр. слаб.}} - \nu \text{ МОЛЬ}$$

$$\Delta H^{0(c)}_{\text{нейтр. слаб.}} - 1 \text{ МОЛЬ}$$

В данном случае $\nu = C \cdot V = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \cdot 0,4 \text{ дм}^3 = 0,04 \text{ моль}$, поэтому

$$\Delta H^{0(c)}_{\text{нейтр. слаб.}} = 25 \Delta H^{0(c)}_{\text{нейтр. слаб.}} \quad (1-4)$$

4. Наливают в калориметр 400 мл 0,1 М раствора HCl и проводят определение молярной теплоты нейтрализации сильной кислоты $\Delta H^{0(c)}_{\text{нейтр. сильн.}}$ согласно п.п. 2 и 3 данной работы.
5. Рассчитывают $\Delta H^{0(c)}_{\text{дисс.}}$ по уравнению (1-3). Анализируют результат, формулируют выводы и оформляют работу.

Работа 1-3. Измерение теплового эффекта процесса гидратообразования

Стандартной молярной теплотой $\Delta H^{0(c)}_{\text{гидр.}}$ гидратообразования называют изменение энтальпии в процессе присоединения к 1 молю безводной кристаллической соли соответствующего количества кристаллизационной воды при P = 1 атм. с образованием устойчивого кристаллогидрата.

Задача работы: ознакомление с калориметрическим методом определения теплового эффекта физико-химического процесса и нахождение стандартной молярной теплоты гидратообразования по стандартным молярным теплотам растворения безводной кристаллической соли $\Delta H^{0(c)}_{\text{раств. (б/в)}}$ и ее кристаллогидрата $\Delta H^{0(c)}_{\text{раств. (крист.гидр)}}$:

$$\Delta H^{0(c)}_{\text{гидр.}} = \Delta H^{0(c)}_{\text{раств. (б/в)}} - \Delta H^{0(c)}_{\text{раств. (крист.гидр)}} \quad (1-5)$$

Оборудование, реактивы: калориметр, термометр Бекмана, термометр ртутный от 0 до 50°C, секундомер, соли CuSO₄ и CuSO₄*5H₂O (можно иные пары безводной соли и ее кристаллогидрата по указанию преподавателя), соль KCl.

Выполнение работы

1. Подготавливают к работе калориметр и определяют его теплоемкость C_k согласно п.п. 1-6 работы 1.
2. Берут на аналитических весах навеску $g = 10$ г безводной соли CuSO₄, которую предварительно нужно прокалить. Эта навеска содержит $\nu = g/M$ моль соли, причем $M = 160$ г/моль - молярная масса безводного сульфата меди.
3. Заливают в калориметр 400 мл дистиллированной воды. Включают мешалку и проводят снятие полной температурной кривой процесса растворения, используя вместо хлорида калия навеску сульфата меди. Подставляя полученное значение ΔT и найденное C_k в формулу (1-1), определяют величину $\Delta H^0_{\text{раств. б/в}}$. Для перехода к стандартной молярной теплоте растворения соли составляют пропорцию:

$$\Delta H_{\text{раств. (б/в)}} - \nu \text{ МОЛЬ}$$

$$\Delta H^{0(c)}_{\text{раств. (б/в)}} - 1 \text{ МОЛЬ,}$$

откуда

$$\Delta H^{0(c)}_{\text{раств. (б/в)}} = \Delta H^0_{\text{раств. (б/в)}} * M/g \quad (1-6)$$

4. Отмеряют навеску $g = 10$ г CuSO₄*5H₂O и проводят вновь измерения по п.3. При этом в калориметр наливают 396,4 мл воды, учитывая воду, имеющуюся в кристаллогидрате. Находят $\Delta H^0_{\text{раств (крист. гидр)}}$ кристаллогидрата сульфата меди, а по (1-6) рассчитывают $\Delta H^{0(c)}_{\text{раств (крист. гидр)}}$. Надо лишь учесть, что теперь $M=250$ г/моль - молярная масса кристаллогидрата.
5. Используя (1-5), рассчитывают $\Delta H^{0(c)}_{\text{гидр.}}$. Формулируют выводы, оформляют работу.

Работа 1-4. Определение теплоты смачивания и удельной поверхности порошка калориметрическим методом

Важной характеристикой поверхности твердого тела является степень ее гидрофильности. Применительно к порошкам зачастую определяют величину *коэффициента гидрофильности β* - отношение удельной теплоты смачивания порошка водой к удельной теплоте смачивания неполярной жидкостью (углеводородом). Поверхность считается гидрофильной, если $\beta > 1$, и гидрофобной, если $\beta < 1$. Теплоту смачивания обычно относят к единице поверхности (или массы) смачиваемого вещества и выражают в Дж/м² или в Дж/кг.

Задача работы: определить теплоту смачивания порошка, рассчитать коэффициент гидрофильности β и удельную поверхность порошка.

Оборудование, реактивы: калориметрическая установка, термометр Бекмана, секундомер, мерный цилиндр, конические колбы на 250-400 мл с пробками; дистиллированная вода, активированный уголь (можно оксид цинка, мел, прокаленный силикагель, крахмал, агар-агар, и т. д.), бензол (можно толуол, н-гептан, н-гексан).

Выполнение работы

1. Подготавливают к работе калориметр и определяют его постоянную C_k согласно пп. 1-6 работы 1.
2. В двух бюксах на технических весах берут две навески исследуемого порошка массой 5-10 г (по выбору преподавателя). Порошок должен быть предварительно доведен в

сушильном шкафу до постоянной массы.

- С помощью мерной колбы отбирают 200 мл дистиллированной воды и такой же объем неполярной жидкости. Рассчитывают массы жидкостей по уравнению: $g = \rho \cdot 200$, где ρ - плотность соответствующей жидкости (г/мл) при температуре опыта.
- Воду выливают в калориметр, куда помешают настроенный термометр Бекмана (см. п.1), включают мешалку и в течение 5-6 минут через каждые 30 с фиксируют значения температуры. По окончании этого времени, не прекращая перемешивание, через отверстие в крышке в калориметр вносят первую навеску порошка. Отверстие закрывают и продолжают записывать температуру с тем же интервалом еще 10-12 минут. По полученным результатам строят зависимость $T = f(t)$, определяют ΔT , рассчитывают теплоту смачивания $\Delta H_{смач}$ порошка на 1г:

$$\Delta H_{смач} = \frac{\Delta T (C_{кк} + g_1 C_1 + g_2 C_2)}{g_1} \quad (1-7)$$

где g_1 и g_2 - массы порошка и смачивающей жидкости соответственно, C_1 и C_2 - значения их удельных теплоемкостей (Дж/гК). Значения удельных теплоемкостей приведены в таблице.

- Пользуясь значением теплоты смачивания в расчете на единицу площади поверхности (табл.1-2) и, взяв отношение рассчитанной величины $\Delta H_{смач}$ к табличной, определяют удельную поверхность порошка $S_{уд}$.
- Опыт повторяют с углеводородом. Рассчитывают коэффициент

$$\beta = \frac{\Delta H_{смач}^{вода}}{\Delta H_{смач}^{углеводород}}, \text{ делают вывод о гидрофильности исследуемого порошка.}$$

Оформляют работу.

Вещество	С, Дж/ гК	Теплота смачивания			β
		водой, Дж/см ² * 10 ⁴	водой, Дж/г	углеводородом, Дж/ г	
Активирован. уголь (БАУ)	0,84	0,035	31,80	93,30	0,34
SiO ₂ прокален.	0,74	0,10	38,10	18,40	2,10
Крахмал	1,30	2,41	96,2	5,40	17,80
Агар-агар	1,37	4,42	146,0	4,20	34,80

ТЕМА 2. РАСТВОРЫ. ХИМИЧЕСКОЕ И ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

Работа 2-1. Определение молярной массы неэлектролита криоскопическим методом

Температура $T_{кр}$, при которой начинается кристаллизация (замерзание) раствора ниже, чем растворителя $T_{кр(1)}$. Для разбавленных растворов неэлектролитов понижение температуры кристаллизации раствора связано с моляльной концентрацией m (моль/кг) соотношением:

$$\Delta T_{кр} = T_{кр} - T_{кр(1)} = K_{кр} * m \quad (2-1)$$

где $K_{кр}$ - криоскопическая постоянная растворителя. Для воды $K_{кр} = 1,86$ кг К/ моль.

В свою очередь, моляльность раствора находится по формуле:

$$m = \frac{1000 \cdot g_2}{M_2 \cdot g_1} \quad (2-2)$$

где g_1 - масса растворителя, а g_2 и M_2 - масса и молярная масса (в г/моль) растворенного вещества. Сочетание (2-1) и (2-2) позволяет найти M_2 :

$$M_2 = K_{кр} \frac{1000 \cdot g_2}{\Delta T_{кр} \cdot g_1} \quad (2-3)$$

Задача работы: ознакомление с криоскопическим методом определения молярной массы растворенного в воде вещества, определение молярной массы неэлектролита.

Оборудование, реактивы: криоскоп, термометр Бекмана, пипетка на 25 или 50 мл, глюкоза, мочеви́на или иной растворимый в воде неэлектролит, лед.

Выполнение работы

1. Собирают криоскоп (рис. 2-1), состоящий из стеклянного сосуда (1), закрытого крышкой (2), в которую вставляется пробирка (3) и мешалка (4). Пробирку закрывают пробкой (5), сквозь которую пропущен термометр Бекмана (0,01 °/дел) (6) и мешалка (7) в форме кольца, охватывающего термометр.

2. Сосуд (1) примерно на 2/3 объема заполняют охлаждающей смесью из льда (или снега), воды и хлорида натрия.

3. С помощью лаборанта настраивают термометр Бекмана таким образом, чтобы уровень столбика ртути располагался в верхней части условной температурной шкалы, примерно между 4 и 5 делениями шкалы.

4. В пробирку вводят навеску $g_1 = 25$ г дистиллированной воды, отмеряя требуемый объем пипеткой. Вставляют в пробирку термометр Бекмана и кольцеобразную мешалку, погружают пробирку в охлаждающую смесь.

5. Перемешивая охлаждающую смесь и, одновременно медленно покачивая мешалку (7), наблюдают за понижением температуры растворителя. Появление первых кристалликов льда отвечает повышению температуры воды на 0,2 – 0,3 градуса. В ходе последующего интенсивного перемешивания растворителя должно наблюдаться увеличение количества кристаллов и их рост, температура же остается неизменной. Эта температура и будет искомой температурой кристаллизации растворителя $T_{кр(l)}^{Бекм}$, выраженной в градусах условной шкалы термометра Бекмана.

6. Вынимая пробирку вместе с термометром из криостата, нагревают ее рукой, но лишь до момента полного исчезновения кристаллов льда. **ВНИМАНИЕ!** Столбик термометра Бекмана не должен при этом выйти за пределы шкалы! Вновь вводят пробирку с растворителем в криостат и повторяют опыт по п. 5.

7. Отмеряют на аналитических весах навеску изучаемого вещества $g_2 = 0,2 - 0,3$ г. Извлекают пробирку с термометром Бекмана из криоскопа, добиваются исчезновения кристаллов льда (см. п.6) и вводят навеску в растворитель. Дают веществу полностью раствориться.

8. Определяют температуру кристаллизации раствора $T_{кр(l)}^{Бекм}$ согласно указаниям п.п. 5 и 6. Находят средние значения температуры кристаллизации растворителя ($T_{кр(l)}^{Бекм}$) и раствора ($T_{кр}^{Бекм}$).

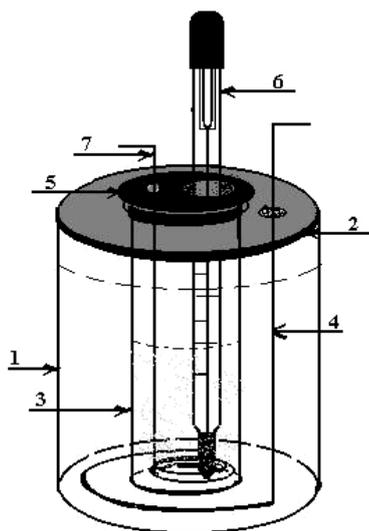


Рис. 2-1. Криоскоп

9. Температуры кристаллизации растворителя $T_{кр(1)}$ и раствора $T_{кр}$, измеренные в шкале Кельвина и в условной температурной шкале термометра Бекмана, связаны соотношением:

$$T_{кр(1)} = T_{кр(1)}^{Бекм} + a, \quad (2-4)$$

$$T_{кр} = T_{кр}^{Бекм} + a, \quad (2-5)$$

где a - некий постоянный параметр, зависящий от условий настройки термометра. Учитывая (2-1), (2-4) и (2-5), определяют $\Delta T_{кр}$:

$$\Delta T_{кр} = T_{кр(1)}^{Бекм} - T_{кр}^{Бекм} \quad (2-6)$$

10. Подставляют $\Delta T_{кр}$ в (2-3), рассчитывают молярную массу M_2 изучаемого вещества. Зная его истинный химический состав, оценивают погрешность криоскопических измерений. Формулируют выводы, оформляют работу.

Работа 2-2. Определение степени электролитической диссоциации криоскопическим методом

Температура $T_{кр}$, при которой начинается кристаллизация (замерзание) раствора электролита ниже, чем раствора неэлектролита той же концентрации. Для разбавленных растворов электролитов понижение температуры кристаллизации связано с моляльной концентрацией m (моль/кг) соотношением:

$$\Delta T_{кр} = T_{кр} - T_{кр(1)} = i \cdot K_{кр} \cdot m, \quad (2-7)$$

Здесь $K_{кр}$ - криоскопическая постоянная растворителя ($K_{кр} = 1,86$ кгК/ моль - для H_2O), а i - изотонический коэффициент:

$$i = 1 + (v - 1)\alpha, \quad (2-8)$$

где $v = v^+ + v^-$ - число катионов и анионов, образующихся при диссоциации молекулы электролита, α - степень диссоциации. Моляльность раствора m рассчитывают по формуле (2-2).

Задача работы: ознакомление с криоскопическим методом определения изотонического коэффициента и определение степени диссоциации электролита.

Оборудование, реактивы: криоскоп, термометр Бекмана, пипетка на 25 или 50 мл, соли $NaCl$, $NaNO_3$, Na_2SO_4 , $AlCl_3$ или иные (по указанию преподавателя), лед.

Выполнение работы

1. Собирают криоскоп и готовят его к работе, используя указания пп. 1-3 работы 1.

2. В пробирку вводят навеску $g_1 = 25$ г дистиллированной воды. Определяют температуру ее кристаллизации $T_{кр(1)}^{Бекм}$ согласно пп. 4-6 работы 1.

3. Отмеряют на аналитических весах навеску выбранной соли g_2 с тем расчетом, чтобы концентрация полученного раствора не превышала 0,1 моль/л. Извлекают пробирку с термометром Бекмана из криостата, добиваются исчезновения кристаллов льда. Вводят навеску в растворитель, дают веществу полностью раствориться.

4. Производят определение температуры кристаллизации раствора электролита $T_{кр}^{Бекм}$ по (2-6). Из средних значений $T_{кр}^{Бекм}$ и $T_{кр(1)}^{Бекм}$ определяют $\Delta T_{кр}$. По (2-2) рассчитывают моляльность раствора соли и, пользуясь формулой (2-7), находят величину изотонического коэффициента i .

5. Зная химическую формулу соли и учитывая, что для сильных электролитов $\alpha \rightarrow 1$, рассчитывают i по выражению (2-8). Сопоставляют полученное значение с данными эксперимента. Формулируют выводы, оформляют работу.

Работа 2-3. Построение диаграммы растворимости в системе соль - вода

Частным случаем диаграммы состояния двухкомпонентной системы при $P = const$ является диаграмма плавкости, которая строится в координатах «температура кристаллизации ($T_{кр}$) - состав расплава (X)», где X - мольная доля растворенного компонента. Однако для систем типа "соль-вода" полную диаграмму плавкости построить невозможно,

т. к. нельзя приготовить устойчивую смесь из воды и расплавленной соли. Поэтому практически изучают лишь часть диаграммы плавкости, отвечающей высокому содержанию воды и низкому - соли. Такая диаграмма называется диаграммой растворимости (рис. 2-2).

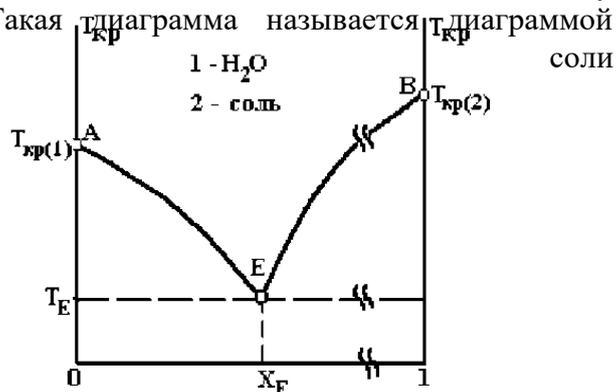


Рис.2-2. Диаграмма растворимости соли

Она состоит из ветви AE кристаллизации воды из раствора и ветви EB - кристаллизации соли. Точка E отвечает эвтектической температуре T_E и эвтектическому составу X_E . В приближении идеального раствора кривые кристаллизации (линии ликвидуса) AE и EB можно рассчитать по уравнению Шредера:

$$T_{кр} = \frac{T_{кр(i)}}{\left[1 - \left(RT_{кр} / \Delta H_{пл(i)}^0 \right) \ln X_{(i)} \right]} \quad (2-9)$$

причем $i=1$ или 2 соответственно для растворителя и растворенного вещества.

Характеристики ряда солей и их водных эвтектик даны в таблице 2-1.

Для воды $T_{кр(1)} = 273$ К, $M_1 = 18$ г/моль. $\Delta H_{пл(1)}^0 = 6,0$ кДж/ моль.

Задача работы: изучение кристаллизации в водно-солевой системе, построение диаграммы растворимости соли, сопоставление ее с расчетной.

Таблица 2-1.

Соль	M_2 , г/моль	$T_{пл(2)}$, К	$\Delta H^\circ_{пл(2)}$, кДж/моль	T_E , К	X_E
Na_2SO_4	142	1157	24,30	271,8	$5,05 \cdot 10^{-3}$
K_2SO_4	174	1343	36,65	271,4	$9,50 \cdot 10^{-3}$
KNO_3	101	607	11,70	271,1	$2,13 \cdot 10^{-2}$

Оборудование, материалы: криоскоп, термометр Бекмана, пипетка на 25 или 50 мл, соль Na_2SO_4 (или K_2SO_4 , KNO_3), лед.

Выполнение работы

1. Собирают криоскоп и готовят его к работе в соответствии с пп. 1-3 работы 1.
2. В пробирку вводят навеску $g_1 = 10$ г дистиллированной воды, отмеряя объем пипеткой. Используя указания пп. 4-6 работы 1, определяют температуру кристаллизации растворителя $T_{кр(1)}^{Бекм}$ в условных градусах шкалы термометра Бекмана.
3. Отмеряют на аналитических весах 4 одинаковых навески $g_2 = 0,125$ г соли Na_2SO_4 (для K_2SO_4 , $g_2 = 0,280$ г, для KNO_3 $g_2 = 0,36$ г).
4. Извлекают пробирку с термометром Бекмана из раствора, нагревают ее рукой до исчезновения кристалликов льда. ВНИМАНИЕ! Столбик ртути не должен выйти за пределы условной температурной шкалы! Вводят первую навеску в пробирку, дают веществу раствориться.
5. Производят определение температуры кристаллизации $T_{кр}^{Бекм}$ раствора.
6. Вновь извлекают пробирку, добиваются исчезновения кристаллов льда. Последовательно вводят в раствор вторую, третью и четвертую навески, определяя в каждом случае температуру кристаллизации.
7. Рассчитывают молярную долю второго компонента в растворах по формуле:

$$X = X_2 = \frac{g_2 / M_2}{g_2 / M_2 + g_1 / M_1} \quad (2-10)$$

принимая во внимание, что g_2 – суммарная навеска соли.

8. Комбинация выражений (2-4) и (2-5) приводит к соотношению:

$$T_{кр} = T_{кр(1)} + (T_{кр}^{Бекм} - T_{кр(1)}^{Бекм}) \quad (2-11)$$

Подставляя в (2-11) полученные на опыте значения $T_{кр}^{Бекм}$ и $T_{кр(1)}^{Бекм}$ и учитывая, что $T_{кр(1)} = 273$ К, определяют $T_{кр}$ в шкале Кельвина. Строят зависимость $T_{кр} - X$, представляющую диаграмму растворимости в системе соль-вода.

9. Привлекая данные табл. 2-1, рассчитывают обе ветви этой зависимости для воды и соли по (2-6). Значение $\Delta H^\circ_{пл}$ воды равно 5,983 кДж/моль. Сопоставляют полученные данные с экспериментальными. Формулируют выводы, оформляют работу.

Работа 2-4. Определение коэффициента распределения и степени извлечения йода при однократной и дробной экстракции

Экстракцией называют процесс извлечения вещества растворенного в одном растворителе, другим растворителем (экстрагентом), который не смешивается с первым.

Если к двум жидким фазам, находящимся в равновесии при P , $T = \text{const}$, добавить третий компонент, то он распределится между обеими фазами, но в разном количестве. При этом отношение концентраций третьего компонента в двух жидких фазах является величиной постоянной и не зависит от общего содержания компонента в системе:

$$K_{\text{расп.}} = \frac{c_i^{(I)}}{(c_i^{(II)})^\alpha} \quad (2-12)$$

где c_i - концентрация распределяемого компонента в (I) и во (II) фазах соответственно, α - показатель, характеризующий свойства всех компонентов в системе. При этом коэффициент распределения $K_{\text{расп.}}$ зависит от температуры и природы веществ и не зависит от начальной концентрации экстрагируемого вещества.

Экстракция может быть *однократной*, когда экстрагент добавляют в один прием и *дробной* - если экстрагент добавляют порциями. Массу вещества, оставшуюся после экстрагирования, рассчитывают по формуле:

$$g_{i,n} = g(0) \left(\frac{V_1}{K_{\text{расп.}} V_2 + V_1} \right)^n \quad (2-13)$$

где $g(0)$ - исходное количество экстрагируемого вещества; V_1 - объем раствора, из которого извлекается компонент, V_2 - объем порции экстрагента, n - кратность экстрагирования. Понятно, что полнота извлечения вещества при дробной экстракции выше, чем при однократной.

Экстракционное извлечение компонентов используют в процессе получения антибиотиков, галеновых препаратов, а также при анализе лекарственных форм.

Задача работы: провести одно- и трехкратную экстракцию йода из водного раствора, вычислить коэффициент распределения, оценить эффективность одно- и трехкратной экстракции.

Оборудование, реактивы: установка для встряхивания; колбы с притертыми пробками на 200 мл - 5 шт.; бюретка на 25 мл - 2 шт.; колбы для титрования - 5 шт.; пипетки на 5,0; 10,0 и 25,0 мл; делительные воронки с притертыми пробками вместимостью 200 мл - 5 шт. Исходный водный раствор йода с концентрацией $c(1/2 I_2)=0,1$ моль/л; хлороформ или тетрахлорид углерода; водный раствор тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 и 0,01 моль/л; свежеприготовленный раствор крахмала с массовой долей 1%.

Выполнение работы

1. Устанавливают точную концентрацию водного раствора йода. Для этого в чистую колбу для титрования отбирают пипеткой аликвоту исследуемого раствора объемом 10,0 мл. Добавляют 20-25 мл холодной дистиллированной воды и титруют 0,1 М раствором тиосульфата натрия до светло-желтой (соломенной) окраски. Затем к полученному раствору добавляют ~ 1 мл раствора крахмала и продолжают титрование до перехода окраски из синей (голубой) в бесцветную. Опыт повторяют несколько раз до получения трех сходящихся (т.е. отличающихся не более чем на 0,02 мл) результатов. Концентрацию йода вычисляют по уравнению:

$$c_{I_2} = \frac{c_{Na_2S_2O_3} \cdot \bar{V}_{Na_2S_2O_3}}{V_{\text{пробы}}} \quad (2-14)$$

где $\bar{V}_{Na_2S_2O_3}$ - среднее арифметическое из полученных сходящихся результатов титрования; $V_{\text{пробы}}$ - объем пробы, взятой для титрования без учета количества добавленной воды (т.е. 10,0 мл).

2. Для работы готовят четыре смеси из исходного водного раствора йода, воды и экстрагента (хлороформ или тетрахлорид углерода), помещают их в чистые и сухие колбы вместимостью 200 мл с притертыми пробками (резиновые пробки для этой цели не подходят). Состав смесей указан в таблице 1.

3. Приготовленные смеси встряхивают в течение 10 минут (можно вручную или на аппарате для встряхивания). Интенсивность встряхивания должна быть достаточной для перемешивания водного и органического слоя, однако при этом жидкости не должны эмульгировать. По окончании встряхивания содержимое колб перенести в делительные воронки и оставить на 5-7 мин до расслаивания жидкостей. Затем отделить водный слой от органического.

Таблица 2-2.

Составы используемых смесей

№ пробы	Объем исходного раствора йода, мл	Объем воды, мл	Объем экстрагента, мл	Концентрация йода $c(1/2 I_2)$, моль/л
1	100	-	30	0,100
2	50	50	30	0,050
3	25	75	30	0,025
4	10	90	30	0,010

4. Определяют содержание йода в обоих слоях по результатам титрования пробы тиосульфатом натрия. Тиосульфатом натрия можно оттитровать йод только в водном слое. Поэтому при определении концентрации йода в органической фазе к титруемой пробе органической жидкости необходимо добавлять воду. Йод постепенно экстрагируется в водный слой, где и восстанавливается тиосульфатом. Для определения концентрации йода в органическом слое отбирают аликвоту объемом 5 мл и переносят ее в колбу для титрования, содержащую 25 мл дистиллированной воды и 1 мл раствора крахмала. Титрование проводят 0,05 М раствором $Na_2S_2O_3$. В процессе титрования колбу все время встряхивают, чтобы облегчить экстракцию йода в водный слой, а титрант прибавляют медленно. Титрование продолжается до момента обесцвечивания водного и органического слоев. Опыт повторяют 3 раза. Концентрацию йода вычисляют по уравнению (5), при этом $V_{\text{пробы}} = 5,0$ мл. Содержание йода в водном слое определяют так же, как при установлении концентрации I_2 в исходном растворе. Титрант - 0,01 М $Na_2S_2O_3$.

5. Рассчитывают коэффициент распределения йода по уравнению (2-12), считая фазой (1) - органический, а фазой (2) - водный слой и $\alpha = 1$.

Вычисляют массу йода в исходных водных растворах ($g_{I_2}(0)$):

$$g_{I_2}(0) = \frac{C_{I_2} \cdot 100 \cdot 127}{1000}, (2)$$

и массу не извлеченного йода по уравнению (2-13), учитывая, что V_1 - объем водного слоя, V_2 - объем органического слоя, а n равно 1. Степень (полноту) извлечения рассчитывают по уравнению:

$$\beta_1 = \frac{g_{I_2}(0) - g_{I_2}(1)}{g_{I_2}(0)} \cdot 100\%$$

6. Многократная экстракция. В колбу емкостью 200 мл с притертой пробкой помещают 100 мл исходного раствора йода и добавляют 10,0 мл экстрагента. Смесь встряхивают в течение 10 минут и переносят в делительную воронку, где оставляют стоять 5 минут. Органический и водный слои разделяют, причем водный слой вновь помещают в чистую колбу емкостью 200 мл с притертой пробкой. К водному слою опять добавляют 10,0 мл экстрагента; экстракцию повторяют. Отделяют органический слой. Опыт повторяют в третий раз. Определяют содержание йода в каждой порции экстрагента

так же, как описано в пп. 4-5. Рассчитывают массу йода (г) в органическом слое:

$$g_{I_2}^{орг} = \frac{C_{I_2}^{орг} \cdot 127 \cdot 10}{1000}$$

общую массу извлеченного в ходе трехкратной экстракции йода (сумма полученных результатов) $g_{I_2,3}$ и массу йода, оставшегося в водном слое по уравнению (4) или как разницу $(g_{I_2}(0) - g_{I_2,3})$.

Вычисляют полноту извлечения:

$$\beta_3 = \frac{g_{I_2,3}}{g_{I_2}(0)} \cdot 100\%$$

Проводят сравнительную оценку степени извлечения йода в ходе однократной и трехкратной экстракции. Делают вывод, оформляют работу.

Работа 2-5. Определение коэффициента распределения и степени извлечения дибазола экстракционно-фотометрическим методом

Применение фотометрического метода анализа требует получения окрашенных растворов. Дибазол (dibasolum) - 2-бензилбензимидазол гидрохлорид - способен легко образовывать окрашенное комплексное соединение с красителем бромтимоловым синим (БТС) в соотношении 1:1, который хорошо извлекается хлороформом, окрашивая его в желтый цвет. Оптимальные условия для экстракции следующие: pH водного раствора ~ 5,0; соотношение объемов водной и органической фаз 2:1, максимальное поглощение при $\lambda = 417-421$ нм (синий светофильтр). Раствор БТС устойчив в воде, а сам БТС не извлекается хлороформом.

Задача работы: провести экстракционное извлечение дибазола из его водного раствора хлороформом (растворы 3-4 концентраций), вычислить степень извлечения, рассчитать среднее значение коэффициента распределения.

Оборудование, реактивы: фотоэлектроколориметр типа КФК-2 или ФЭК-56М; колбы с притертыми пробками объемом 50 и 100-200 мл; водный раствор дибазола с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (~122 мкг/л); раствор дибазола в хлороформе с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (~245 мкг/л); хлороформ, водный 0,03 М раствор БТС; 0,015 М водный раствор хлористоводородной кислоты.

Выполнение работы

1. Построение градуировочного графика. Готовят серию стандартных растворов с различным содержанием дибазола. В 5-6 колб с притертыми пробками (резиновые не подходят) отбирают пипеткой 0,2; 0,4; 0,6 ...мл исходного раствора дибазола в хлороформе. В каждую колбу добавляют по 0,2 мл раствора HCl и по 0,8 мл раствора БТС. Колбу закрывают пробкой и встряхивают около 30 секунд, а затем добавляют хлороформ таким образом, чтобы общий объем раствора составлял 20,0 мл. Полученные растворы вновь тщательно перемешивают и через 1-2 минуты измеряют оптическую плотность окрашенного органического слоя на фотоэлектроколориметре при длине волны 400-440 нм (КФК-2) или со светофильтром №3 (ФЭК-56М). Толщина поглощающего слоя 1,0 см. В качестве раствора сравнения используют чистый хлороформ. Измерения оптической плотности (A) каждого раствора проводят не менее 3 раз, рассчитывают среднее значение A для каждого раствора и строят график в координатах: оптическая плотность (A) - концентрация дибазола (мкг/мл) (зависимость $A=f(c)$ обязательно должна быть линейной).

2. Экстракционное извлечение дибазола хлороформом. В четыре колбы с притертыми пробками отбирают пипеткой 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 мл исходного водного раствора дибазола. К каждой пробе прибавляют по 0,2 мл раствора HCl и 0,8 мл раствора БТС. Объем водной фазы доводят до 40,0 мл. К каждой смеси добавляют по 10 мл хлороформа,

колбы закрывают и встряхивают в течение 5 минут. Затем раствор из каждой колбы переносят в делительную воронку и оставляют на 5 минут для четкого разделения слоев. Органическую фазу отделяют и измеряют оптическую плотность растворов также, как в п.1. Определяют содержание хлороформа в органической фазе по градуировочному графику. По разности исходной концентрации в водной фазе и равновесной концентрации в органической рассчитывают равновесное содержание дибазола, оставшегося в водном слое после экстракции. По уравнению (2-12) вычисляют коэффициент распределения для всех исследуемых растворов. Находят его среднее значение, рассчитывают степень извлечения дибазола. Формулируют выводы, оформляют работу.

ТЕМА 3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

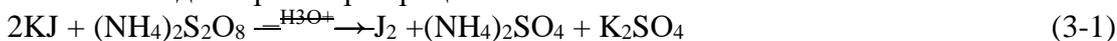
Работа 3-1. Гомогенно-каталитическое окисление иодида калия персульфатом аммония

Катализ - это увеличение скорости химической реакции в присутствии веществ (катализаторов), которые не входят в стехиометрическое уравнение и после реакции химически не изменяются. Различают гомогенный и гетерогенный катализ. В первом случае реагирующие вещества и катализатор образуют одну фазу, а во втором - реакция происходит на границе раздела фаз.

Используемые катализаторы имеют общие свойства:

- не влияют на величину константы равновесия, а лишь ускоряют процесс достижения равновесия;
- обладают избирательным действием, т.е. увеличивают скорость только некоторых реакций;
- небольшие количества катализатора могут в значительной степени увеличивать скорость, поскольку снижают величину энергии активации реакции E_a , входящую в показатель степени в уравнении для const скорости: $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$.

В кислом водном растворе процесс



являющийся примером ионных окислительно-восстановительных реакций, протекает медленно и практически необратимо. Однако его можно заметно ускорить введением в реагирующую смесь ионов Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} или Cd^{2+} , выступающих в качестве катализаторов реакции. Механизм каталитического действия данных ионов весьма сложен и здесь обсуждаться не будет. Об изменении скорости реакции (3-1) удобно судить по количеству выделившегося в единицу времени иода, оттитровывая его раствором тиосульфата натрия:



в присутствии индикатора (крахмала). Завершение реакции (3-3) устанавливается по исчезновению изначально синей окраски йодсодержащего раствора, вызванной взаимодействием йода с крахмалом. Возникающее вновь спустя какое-то время слабое синее окрашивание пробы во внимание не принимают.

Задача работы: качественное изучение зависимости скорости гомогенной реакции окисления йодид-иона от наличия, природы и концентрации катализатора.

Оборудование, материалы: лед, термометр, 4 конических колбы на 200 - 250 мл и одна - на 500 мл. Бюретка для титрования, колбы для титрования, свежеприготовленный раствор крахмала, пипетки на 10, 25 и 50 мл или небольшой мерный цилиндр. Растворы: 0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 0,02M KI; 0,5M H_2SO_4 ; 0,0025M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 0,025M CuSO_4 .

Выполнение работы

1. Колбу на 500 мл заливают H_2O (дист.) и ставят на лед для охлаждения. Бюретку заполняют раствором тиосульфата натрия.

2. Колбы на 250 мл заполняют, как показано в табл. 3-1. Измеряют температуру смесей. Опыт начинают лишь после выравнивания температуры во всех

колбах. При наличии термостата или водяной бани эксперимент удобнее вести при более высокой, чем комнатная, температуре, например 30-35 °С.

3. В первую колбу вводят 20 мл раствора KI (0,02M), встряхивают колбу и начинают отсчет времени. Спустя 5 минут после начала опыта отбирают пипеткой 10 мл реакционной смеси, вливают ее в колбу для титрования, куда предварительно добавлено 20 мл охлажденной дистиллированной воды (для остановки реакции (3-1)) и несколько капель раствора крахмала. Вливая из бюретки по каплям раствор Na₂S₂O₃, титруют пробу до исчезновения синей окраски. Молярную концентрацию иода определяют по формуле:

$$c_{I_2} = \frac{c_{Na_2S_2O_3} \cdot V_x}{10} \quad (3-4)$$

где V_x - объем (в мл) раствора тиосульфата натрия, затраченного на титрование. Результаты заносят в табл. 3-2.

Таблица 3-1

№ колбы	Объем, мл				
	H ₂ O	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	H ₂ SO ₄	CuSO ₄	Всего
1	60	20	20	0	100
2	55	20	20	5	100
3	50	20	20	10	100
4	40	20	20	20	100

Таблица 3-2

t, мин	0	5	10	20	30	40	60
V _x , мл	0						
c _{I₂} , моль/л	0						

4. Выливают реакционную смесь из колбы для титрования, ополаскивают ее. Через 10 мин от момента добавления KI колбу для титрования вновь заполняют охлажденной дистиллированной водой (20 мл). Отбирают следующую пробу и титрованием определяют в ней концентрацию йода и т.д.

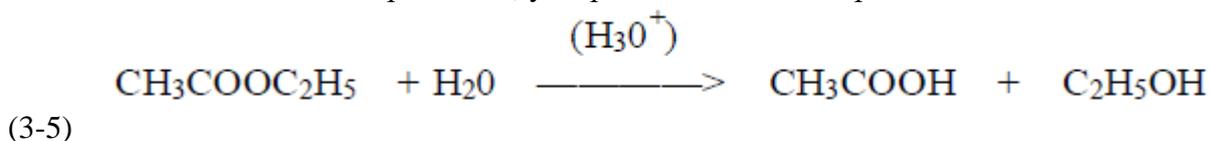
5. Со второй, третьей и четвертой реакционными смесями проделывают те же операции, результаты фиксируют в таблицах типа (3-2). Для экономии времени рекомендуется все четыре эксперимента вести параллельно. Число бюреток для титрования при необходимости может быть увеличено.

6. Строят зависимость c_{I₂} от времени для всех четырех изученных систем. Анализируют результаты, формулируют выводы, оформляют работу.

Работа 3-2. Изучение кинетики гидролиза уксусно-этилового эфира в кислой среде*

Форма проведения - выполнение исследовательских работ частично-поискового характера

Гидролиз сложного эфира, например этилацетата, является бимолекулярной гомогенно-каталитической реакцией, ускоряемой ионами гидроксония



Однако в избытке воды этот процесс описывается кинетическим уравнением реакции псевдо-первого порядка

$$-\frac{dc_{\text{эф}}(t)}{dt} = k_I \cdot c_{\text{эф}}(t), \quad (3-6)$$

которое после интегрирования имеет вид:

$$k_I = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{\text{эф}}(0)}{c_{\text{эф}}(t)} \quad (3-7)$$

В (3-6) и (3-7) $c_{\text{эф}}(0)$ и $c_{\text{эф}}(t)$ - исходная и текущая молярные концентрации эфира. За ходом реакции (3-5) удобно следить по накоплению в среде уксусной кислоты, оттитровывая ее щелочью. При этом:

$$c_{\text{эф}}(0) = \alpha [V_{\infty} - V(0)] \quad (3-8)$$

$$c_{\text{эф}}(t) = \alpha [V_{\infty} - V(t)]. \quad (3-9)$$

Здесь $V(0)$, $V(t)$ и V_{∞} , - объем щелочи, пошедшей на титрование пробы в начальный момент времени, в процессе гидролиза и после его полного завершения, а α - некий коэффициент пропорциональности. С учетом (3-8) и (3-9) уравнение (3-7) легко преобразуется к виду:

$$\ln \frac{V_{\infty} - V(0)}{V_{\infty} - V(t)} = k_I t \quad (3-10)$$

Задача работы: установить кинетический порядок процесса гидролиза уксусно-этилового эфира в кислой среде при избытке воды, определить константу скорости реакции.

Оборудование, материалы: лед, пипетки на 2 и 5 мл мерный цилиндр, две конические колбы на 100 - 200 мл, колба на 500 мл, колба для титрования, термометр. Растворы: этилацетат, 0,5 М и 1,0 М HCl; 0,5 М NaOH, фенолфталеин.

Выполнение работы

1. Заполнить колбу на 500 мл дистиллированной водой, поставить ее на лед для охлаждения.

2. В две колбы на 100-200 мл залить по 50 мл раствора соляной кислоты с концентрациями 0,5 и 1,0 М соответственно. Измерить температуру растворов. опыты можно вести и при более высокой, чем комнатная, температуре, однако это требует наличия термостата (или водяной бани) и обратного холодильника.

3. С помощью мерной пипетки вводят 2 мл эфира в одну из колб с кислотой, встряхивают и закрывают пробкой. Момент вливания эфира принимают за время начала реакции гидролиза. Спустя какое-то время вводят 2 мл эфира в другую колбу с соляной кислотой, также фиксируют момент начала реакции.

4. Поочередно, в среднем через каждые 10 минут, отбирают пипеткой из каждой колбы с реакционной смесью пробы по 5 мл и выливают их в колбы для титрования. В них предварительно заливают 20 см³ охлажденной дистиллированной воды для того, чтобы максимально затормозить процесс гидролиза. Колбу с реакционной смесью после отбора пробы следует сразу же закрыть пробкой. Момент t вливания пробы в колбу для титрования фиксируют. Титрование проводят в присутствии фенолфталеина (1-2 капли). Объем щелочи V , пошедший на нейтрализацию кислоты, заносят в табл. 3-3.

Напомним, что опыты по гидролизу эфира с разной концентрацией катализатора (0,5 и 1,0 М HCl) ведутся параллельно, поэтому данные опытов заносят в две разные таблицы. В них естественно следует указывать истинное время, прошедшее от начала каждого опыта до взятия пробы, которое может не совпадать с приведенным в таблице для ориентировки.

Таблица 3-3

t, мин	0	10	20	30	60	...	120	∞
V, мл								

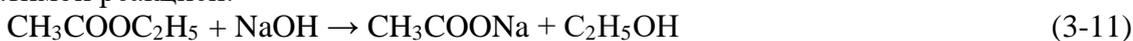
5. Для установления V_{∞} оставляют закрытые колбы с реакционной смесью до следующего занятия. Можно принудительно ускорить процесс гидролиза, нагревая колбы по завершению опыта до 50-60 °С в течение 30 минут, после чего провести отбор пробы с последующим титрованием.

6. Для определения $V(0)$ наливают в две колбы по 50 мл 0,5 и 1,0 М раствора HCl, но добавляют в них, вместо эфира, по 2 мл дистиллированной воды. Отбирая пробы по 5 мл, вводят их в колбы для титрования с 20 мл дистиллированной воды и титруют щелочью.

7. После заполнения обеих таблиц строят зависимости $\ln\{[(V_{\infty} - V(0))] / [V_{\infty} - V(t)]\}$ от t . Определяют степень их линейности, что является критерием порядка реакции. Из наклона линейного участка определяют величину константы скорости гидролиза k_I эфира при данной концентрации катализатора. Анализируют результаты, формулируют выводы, оформляют работу.

Работа 3-3. Изучение кинетики омыления уксусноэтилового эфира в щелочной среде

Омыление сложного эфира, например, этилацетата, является бимолекулярной необратимой реакцией:



За ее скоростью удобно следить по изменению концентрации исходных веществ во времени. При этом процесс описывается кинетическим уравнением реакции II порядка:

$$-\frac{dc_{\text{ш}}(t)}{dt} = k_{\text{II}} \cdot c_{\text{эф}}(t) \cdot c_{\text{ш}}(t), \quad (3-12)$$

в котором $c_{\text{эф}}(t)$ и $c_{\text{ш}}(t)$ - текущие концентрации эфира и щелочи. Если концентрации щелочи $c_{\text{ш}}(0)$ и эфира $c_{\text{эф}}(0)$ в момент начала реакции различны, причем $c_{\text{ш}}(0) > c_{\text{эф}}(0)$, то после интегрирования (3-12) приобретает вид:

$$k_{\text{II}} = \frac{1}{[c_{\text{ш}}(0) - c_{\text{эф}}(0)]t} \cdot \ln \frac{c_{\text{эф}}(0) \cdot [c_{\text{ш}}(0) - c_{\text{ш}}(t)]}{c_{\text{ш}}(0) \cdot [c_{\text{эф}}(0) - c_{\text{эф}}(t)]}. \quad (3-13)$$

Подчеркнем, что $c_{\text{ш}}(0) \neq c_{\text{эф}}^0$, а $c_{\text{эф}}(0) \neq c_{\text{эф}}^0$, где $c_{\text{эф}}^0$ и $c_{\text{ш}}^0$ - исходные концентрации реагентов. Последние при образовании реакционной смеси меняются. Пусть $V(0)$, $V(t)$, V_{∞} - объемы кислоты с исходной концентрацией $c_{\text{к}}^0$, которые пошли на титрование щелочи в пробе объемом $V_{\text{пр}}$ соответственно в момент начала реакции (3-11), в ходе процесса и по его полному завершению. Тогда из условия эквивалентности следует, что:

$$c_{\text{ш}}(0) = c_{\text{к}}^0 \frac{V(0)}{V_{\text{пр}}}; \quad c_{\text{ш}}(t) = c_{\text{к}}^0 \frac{V(t)}{V_{\text{пр}}}; \quad c_{\text{ш}}^{\infty} = c_{\text{к}}^0 \frac{V_{\infty}}{V_{\text{пр}}} \quad (3-14)$$

Концентрация эфира в пробе в момент начала реакции определяется соотношением:

$$c_{\text{эф}}(0) = c_{\text{к}}^0 \frac{V(0) - V_{\infty}}{V_{\text{пр}}} \quad (3-15)$$

Подставляя (3-14) и (3-15) в (3-13), приходим к выражению:

$$k_{\text{II}} = \frac{V_{\text{пр}}}{c_{\text{к}}^0 V_{\infty}} \cdot \ln \frac{V(t) \cdot [V(0) - V_{\infty}]}{V(0) \cdot [V(t) - V_{\infty}]} \quad (3-16)$$

Для графической обработки экспериментальных данных (3-16) удобнее представить в виде:

$$\ln \frac{V(t)}{[V(t) - V_{\infty}]} = \ln \frac{V(0)}{[V(0) - V_{\infty}]} + k_{\text{II}} \frac{c_{\text{к}}^0 V_{\infty}}{V_{\text{пр}}} t \quad (3-17)$$

Видно, что если расчет k_{II} по (3-16) требует знания V_{∞} , $V(t)$ и $V(0)$, то при определении k_{II} из графика зависимости $\ln(V(t)/[V(t)-V_{\infty}])$ от t необходимо знать лишь V_{∞} и $V(t)$.

Задача работы: установить кинетический порядок процесса омыления уксусно-этилового эфира в щелочной среде, определить константу скорости реакции.

Оборудование, материалы: лед, пипетка на 2 мл, мерный цилиндр, две конические колбы на 100 мл и одна на 250 мл, бюретка, химический стакан, термометр. Растворы: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (0,02 М); NaOH (0,05 М); HCl (0,1 М), фенолфталеин. Для приготовления одного литра раствора этилацетата нужной концентрации необходимо 2 мл эфира растворить в 100 мл этилового спирта, а затем довести объем до 1000 мл дистиллированной водой.

Выполнение работы

1. Заполнить колбу на 250 мл дистиллированной водой и поставить на лед для охлаждения.
2. В одну из колб на 100 мл ввести 20-25 мл раствора этилацетата (0,02 М), в другую - точно такое же количество раствора щелочи (0,05 М). Измерить температуру растворов, после чего закрыть колбы стеклянными или корковыми пробками. Эксперимент можно вести и при температуре, отличной от комнатной, но это потребует использования термостата или водяной бани.
3. В стаканчик для титрования наливают 20 мл H_2O и вводят пробу щелочи объемом 2 мл. Титрованием соляной кислотой с концентрацией $c_{\text{к}}^0 = 0,1\text{М}$ в присутствии фенолфталеина уточняют истинную исходную концентрацию щелочи $c_{\text{щ}}^0$. В ходе приготовления реакционной смеси исходная концентрация щелочи снижается, поэтому $c_{\text{ш}}(0) = 1/2 \cdot c_{\text{щ}}^0$. Привлекая первое из соотношений (3-14), по значениям $c_{\text{к}}^0$, $c_{\text{ш}}(0)$ и $V_{\text{пр}}$ находят расчетным путем $V(0)$.
4. Вливают раствор щелочи в эфир, отмечая время вливания. Этот момент принимают за начало реакции омыления. Реакционная смесь должна быть постоянно закрыта пробкой, что в какой-то мере предотвращает испарение эфира.
5. Спустя примерно 10 минут после начала реакции быстро отбирают пипеткой пробу объемом в 2 мл реакционной смеси и вводят ее в стаканчик для титрования, куда предварительно налито 20 мл охлажденной дистиллированной воды. Момент вливания t

точно фиксируют; титрованием находят объем кислоты $V(t)$, затраченной на нейтрализацию щелочи.

6. Повторяют определение текущей концентрации щелочи в смеси, отбирая для титрования пробы по 20 мл с периодичностью 10-15 минут в течение 1,5-2 часов. Данные заносят в табл. 3-4.

Таблица 3-4

t, мин	0	10	20	...	∞
V, мл					

Для установления V_{∞} оставляют закрытую колбу с реакционной смесью до следующего занятия. Можно принудительно ускорить омыление эфира, нагревая колбу (после завершения опытов) до 50-60°C в течение 30 минут, после чего провести отбор пробы с последующим титрованием.

7. После заполнения таблицы рассчитывают по (3-16) величину k_{II} для всех $t \neq 0$, находят среднее значение. Строят также зависимость $\ln (V(t)/[V(t)-V_{\infty}])$ от t , определяют степень ее линейности, что является критерием второго порядка реакции. Из наклона линейного участка также определяют константу скорости омыления эфира k_{II} в щелочной среде. Анализируют результаты, формулируют выводы, оформляют работу.

Работа 3-4. Изучение кинетики окисления иодида водорода пероксидом водорода в присутствии катализатора

Реакция окисления иодида водорода в кислой среде в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ является примером гомогенного катализа. Экспериментально процесс осуществляют следующим образом: к реакционной смеси $\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ при заданной температуре добавляют определенный объем пероксида водорода и тиосульфата натрия одинаковой концентрации. При этом последовательно протекают следующие реакции:



Реакции (3-18) и (3-19) протекают очень быстро, поэтому скорость всего процесса в целом определяется скоростью медленной стадии (3-20). Поскольку иодид натрия регенерируется в ходе взаимодействия иода с тиосульфатом натрия, то содержание NaI и HI практически постоянно и, следовательно, скорость реакции (3-18) определяется только концентрацией пероксида водорода. В этих условиях процесс (3-18) описывается кинетическим уравнением реакции I порядка:

$$k_I = \frac{2,3}{t} \lg \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}(0)}{n_{\text{H}_2\text{O}_2}(t)} \quad (3-21)$$

Расход пероксида водорода определяют по количеству выделенного иода (реакция (3-18)), который оттитровывают раствором тиосульфата натрия (реакция (3-28)). Уравнение (3-21) при этом можно представить в форме:

$$k_I = \frac{2,3}{t} \lg \left(\frac{V_{\text{H}_2\text{O}_2}(0)}{V_{\text{H}_2\text{O}_2}(0) - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}(t)} \right) \quad (3-22)$$

где $V_{\text{H}_2\text{O}_2}(0)$ - исходный объем пероксида водорода, взятый для опыта,
 $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}(t)$ - объем тиосульфата натрия добавленный в реакционную смесь на момент времени t .

Задача работы: определить константу скорости реакции окисления иодида водорода пероксидом водорода без и в присутствии катализатора; оценить энергию

активации реакции.

Оборудование, реактивы: колбы с притертыми пробками на 200-250 мл; колбы для титрования вместимостью 50 мл; бюретка; секундомер; термометр от 0 до 100°C; термостат; раствор иодида натрия с массовой долей 0,4 %; раствор серной кислоты с концентрацией $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л; растворы пероксида водорода и тиосульфата натрия с концентрацией 0,025 моль/л; раствор молибдата аммония с концентрацией 1 моль/л; раствор крахмала.

Выполнение работы

1. В колбу вместимостью 200-250 мл наливают 100 мл раствора иодида натрия и 5 мл раствора серной кислоты. В другую колбу вместимостью 50 мл помещают 15 мл раствора пероксида водорода. Колбы помещают в термостат с определенной температурой (от 18 до 40 °C). Бюретку заполняют раствором тиосульфата натрия. Когда растворы в термостате примут одинаковую температуру (~ 10 минут), их сливают и добавляют из бюретки 1 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 5 капель раствора крахмала. Содержимое колбы перемешивают, включают секундомер и отмечают время появления синего окрашивания раствора (t_1). Быстро добавляют еще 1 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, перемешивают и вновь отмечают время появления синей окраски (t_2 - от начала опыта). Не выключая секундомер, операцию добавления $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по 1мл повторяют еще 4 раза.

2. Опыт проводят аналогичным образом при другой температуре (указывает преподаватель).

3. Для каждого момента времени ($t_1 \dots t_N$) и температуры вычисляют константы скорости реакции по уравнению (3-30). Рассчитывают среднее значение константы скорости реакции (3-27) для двух температур k_{T1} и k_{T2} . Вычисляют значение энергии активации E_a процесса по уравнению:

$$\lg \frac{\bar{k}_{T_2}}{\bar{k}_{T_1}} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{2,3RT_1T_2}$$

указывают размерность рассчитанной величины.

4. Опыт и расчеты повторяют (п.п. 1 - 3) для этих же температур, но в исходную смесь $\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ вводят 0,1 мл раствора молибдата аммония в качестве катализатора.

Делают вывод о влиянии катализатора на скорость процесса и величину энергии активации. Оформляют работу.

ТЕМА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Работа 4-1. Определение предельной молярной электропроводности

сильного электролита

Электропроводность растворов находят кондуктометрическим методом, определяя сопротивление $R_{яч}$ двухэлектродной ячейки с платиновыми электродами, включенной в мостовую схем у переменного токовых измерений (рис. 4-1).

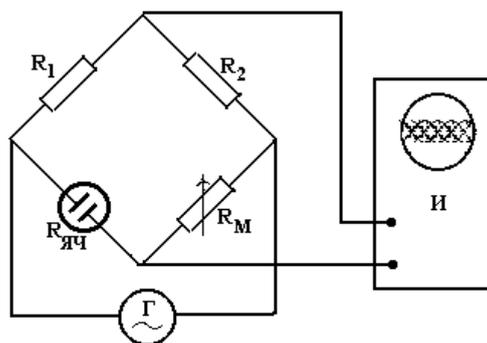


Рис. 4-1. Мостовая схема определения электропроводности

В диагонали моста включены осциллографический индикатор *И*, генератор переменного тока *Г*, сопротивления *R₁* и *R₂* обычно одинаковы. Мост сбалансирован, когда $R_{\text{Яч}} = R_{\text{М}}$, что устанавливается по исчезновению периодического сигнала на экране осциллографа. Удельную электропроводность раствора (κ) находят по формуле:

$$\kappa = \frac{K_{\text{Яч}}}{R_{\text{Яч}}} \quad (\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}), \quad (4-1)$$

где $K_{\text{Яч}}$ - постоянная данной ячейки. Затем рассчитывают молярную электропроводность (λ) раствора 1-1 валентного электролита с концентрацией c (моль/л):

$$\lambda_c = \frac{\kappa \cdot 1000}{c} \quad (\text{см}^2/\text{Ом моль}). \quad (4-2)$$

Задача работы: ознакомление с кондуктометрическим методом измерения электропроводности, определение молярной электропроводности бесконечно разбавленного раствора сильного электролита.

Оборудование, материалы: установка для кондуктометрических измерений, ячейка, термометр, мерная посуда, 0,02М раствор KCl, 0,1М раствор HCl (можно HNO₃, NaOH, KNO₃ или иной сильный 1-1 электролит по указанию преподавателя).

Выполнение работы

1. Устанавливают частоту генератора тока в интервале 0,3-2 кГц, амплитуду сигнала не более 1,5 В. Проверяют работоспособность мостовой схемы, включая вместо ячейки дополнительный магазин сопротивлений.

2. Заполняют ячейку раствором хлорида калия (0,02 М) с известной удельной электропроводностью (табл. 4-1).

Таблица 4-1.

t, °C	15	17	19	21	23	25
$\kappa, \text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$2,243 \cdot 10^{-3}$	$2,345 \cdot 10^{-3}$	$2,449 \cdot 10^{-3}$	$2,532 \cdot 10^{-3}$	$2,659 \cdot 10^{-3}$	$2,765 \cdot 10^{-3}$

3. Определяют температуру этого раствора и находят его сопротивление R_{KCl} . Меняя раствор в ячейке, повторяют эксперимент еще 2-3 раза. Находят среднее значение R и, пользуясь данными табл. 4-1, рассчитывают постоянную ячейки $K_{яч}$.

4. Последовательным разбавлением 0,1М раствора HCl готовят растворы с концентрацией 0,05; 0,02; 0,01; 0,005; 0,002 и 0,001 М.

5. Ополаскивают ячейку дистиллированной водой и, последовательно заполняя ее растворами HCl разных концентраций, производят измерение сопротивления ячейки. Данные заносят в таблицу 4-2. Две нижние графы заполняют, проводя расчеты по формулам (4-1) и (4-2) с использованием найденного значения $K_{яч}$.

Таблица 4-2

C_{HCl} , моль/л	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001
$R_{яч}$, Ом							
κ , Ом ⁻¹ см ⁻¹							
λ , см ² /Ом*моль							

6. Проверяют справедливость эмпирического соотношения Онзагера

$$\lambda_c = \lambda^{\circ}_c * \text{const} \sqrt{c} \quad (4-3)$$

откладывая на графике значения λ_c (по оси y) и $\sqrt{C_{HCl}}$ (по оси x). При наличии линейности методом линейной экстраполяции к $C_{HCl} \rightarrow 0$ находят $\lambda^{\circ}(HCl)$ - молярную электропроводность раствора соляной кислоты при его бесконечном разбавлении.

7. Сопоставляют полученное значение λ°_c с табличным, найденным по правилу аддитивности Кольрауша:

$$\lambda^{\circ}_c (HCl) = \lambda^{\circ}(H^+) * \lambda^{\circ}(Cl^-) \quad (4-4)$$

Значения предельных ионных подвижностей ряда однозарядных ионов при 298К приведены в табл. 4-3.

Таблица 4-3

Ион	H ⁺	OH ⁻	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	CH ₃ COO ⁻
λ° , см ² /Ом*моль	349,8	198,3	73,55	50,14	76,30	71,46	73,55	40,9

Формулируют выводы, оформляют работу.

Работа 4-2. Изучение диссоциации слабого электролита
кондуктометрическим методом

Задача работы: ознакомление с кондуктометрическим методом измерения электропроводности, нахождение константы и степени диссоциации раствора слабого электролита.

Оборудование, материалы: установка для кондуктометрических измерений, ячейка, термометр, мерная посуда, 0,02 М раствор КСl, 0,5 М раствор CH_3COOH , NH_4OH или иного слабого электролита по указанию преподавателя.

Выполнение работы

1. Используя указания к работе 1, ознакомиться с общим принципом проведения кондуктометрических измерений переменноточковым методом по мостовой схеме.

2. Определяют постоянную $K_{яч}$ ячейки для измерений электропроводности, проводя измерения по п.п 1-3 работы 1.

3. Последовательным разбавлением их 0,5 М раствора уксусной кислоты готовят серию растворов с концентрацией 0,25; 0,1; 0,025 и 0,01 моль/л.

4. Ополаскивают ячейку дистиллированной водой и, последовательно заполняя ее растворами CH_3COOH разных концентраций, производят измерение сопротивления ячейки. Данные заносят в табл. 4-4. Расчет α и λ_c осуществляют по (4-1) и (4-2), используя найденное ранее значение $K_{яч}$.

Таблица 4-4

$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, моль/л	0,01	0,05	0,1	0,25	0,5
$R_{яч}$, Ом					
κ , Ом ⁻¹ см ⁻¹					
λ , см ² /Ом*моль					
α					

5. Привлекая табличные данные для предельных молярных ионных подвижностей (табл. 4-3), рассчитывают молярную электропроводность уксусной кислоты, используя правило аддитивности Кольрауша:

$$\lambda_c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda^\circ(\text{CH}_3^+) * \lambda^\circ(\text{COOH}^-) \quad (4-5)$$

6. Определяют степень диссоциации α растворов разных концентраций:

$$\alpha = \lambda_c / \lambda_c^\circ \quad (4-6)$$

7. Используя закон разбавления Оствальда:

$$K_c = (\alpha^2 * C) / (1 - \alpha) \quad (4-7)$$

вычисляют концентрационную константу диссоциации для каждого раствора уксусной кислоты, находят среднее значение, сопоставляют его с табличным, равным $1,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Формулируют выводы, оформляют работу.

Работа 4-3. Определение содержания лекарственного вещества в таблетке прямым кондуктометрическим методом с химическим воздействием на систему

Многие лекарственные препараты являются слабыми электролитами, либо содержат их в своем составе. К сожалению, прямое кондуктометрическое определение концентрации слабого электролита осуществляется с очень большой погрешностью, а зачастую вообще не возможно. Если же препараты внести в раствор реагента, который с ним взаимодействует, то при определенных условиях изменение электропроводности раствора будет пропорционально концентрации внесенного вещества. Такой метод называют прямой кондуктометрией с химическим воздействием на систему. Он сочетает быстроту прямой кондуктометрии и кондуктометрического титрования. Для успешного проведения анализа взаимодействие должно идти быстро и до конца, продукты реакции и реагент должны иметь максимально различающиеся значения молярных электропроводностей.

Если в качестве препарата взять слабое основание ВОН, то в качестве реагента нужно использовать раствор сильной кислоты НА известной концентрации $C_{НА}^{ИСХ}$. Удельная электропроводность такого раствора $\alpha_{НА}^{ИСХ}$. После добавления слабого электролита с концентрацией $C_{ВОН}$ и при условии, что $C_{ВОН} < C_{НА}$, происходит полная нейтрализация основания: $НА + ВОН = ВА + Н_2О$. Теперь в растворе находится образовавшаяся соль ВА в концентрации $C_{ВА} = C_{ВОН}$ и избыток сильной кислоты в концентрации $C_{НА}^{ОСТ} = C_{НА}^{ИСХ} - C_{ВОН}$. На основании правила аддитивности удельная электропроводность полученного раствора (без учета проводимости растворителя) $\alpha = \alpha_{ВА} + \alpha_{НА}^{ОСТ}$, а изменение электропроводности при нейтрализации:

$$\Delta \alpha = \alpha_{НА}^{ОСТ} - \alpha = \alpha_{НА}^{ИСХ} - \alpha_{НА}^{ОСТ} - \alpha_{ВА} \quad (4-8)$$

Поскольку $\alpha_{НА}^{ИСХ} = C_{НА} \cdot \lambda_{НА} \cdot 10^{-3}$, $\alpha_{НА}^{ОСТ} = C_{НА}^{ОСТ} \cdot \lambda_{НА} \cdot 10^{-3}$ и $\alpha_{ВА} = C_{ВА} \cdot \lambda_{ВА} \cdot 10^{-3} = C_{ВОН} \cdot \lambda_{ВА} \cdot 10^{-3}$, а для сильных электролитов $\lambda_{НА} = (\lambda_{Н^+} - \lambda_{А^-})$ и $\lambda_{ВА} = (\lambda_{В^+} - \lambda_{А^-})$, то после некоторых преобразований:

$$\Delta \alpha = C_{ВОН}(\lambda_{Н^+} - \lambda_{В^+}) \cdot 10^{-3} \quad (4-9)$$

В ходе реакции нейтрализации количество образовавшейся соли эквивалентно количеству израсходованной кислоты, поэтому общее число ионов не изменяется. При этом разность $(\lambda_{Н^+} - \lambda_{В^+})$ остается постоянной, т.е. не зависит от концентрации анализируемого слабого основания (уравнение (4-9)). К аналогичному выводу можно прийти, взяв в качестве препарата раствор слабой кислоты, а в качестве реагента - раствор щелочи:

$$\Delta \alpha = C_{НА} \cdot (\lambda_{ОН^-} - \lambda_{А^-}) \cdot 10^{-3} \quad (4-10)$$

Таким образом, внося в раствор реагента различные массы g_i анализируемого вещества и определяя $\Delta\alpha$, получают зависимость $\Delta\alpha = f(g_i)$, пользуясь которой можно оценить количество данного вещества в лекарственном препарате.

Задача работы: получить зависимость изменения удельной электропроводности от количества исследуемого вещества и определить содержание данного вещества в таблетке.

Оборудование и реактивы: установка для определения электрической проводимости, кондуктометрическая ячейка, конические колбы с пробками ~ 100 мл, бюретка или пипетка Мора на 50 мл; 0,02 М раствор хлорида калия; 0,02 М раствор реагента - хлористоводородной кислоты; ступка; одно из перечисленных ниже веществ в чистом виде и в таблетке:

- Стрептоцид (streptocidum) – п-аминобензсульфамид;
 - Амидопирин (amidopyrinum) - 1-фенил-2,3-диметил-4-диметиламинопиразолон;
 - Сульгин (sulgin) – п-аминобензолсульфогуанидин;
 - Бензоат натрия;
- } слабые основания
- Сульфадимезин (sulfadimezinum) – 2-(п-аминобензолсульфаминдо)-4,6-диметилпиредин;
 - Панангин (panangin) – аспарагиновая кислота
- } слабые кислоты

Выполнение работы

1. Построение градуировочного графика. В 5-6 конических колб вносят точные массы чистого фармакопейного препарата (выбирает преподаватель) и прибавляют по 50,0 мл 0,02 М раствора HCl. Массы вещества рассчитывают таким образом, чтобы отношение масс определяемого вещества и кислоты находилось в пределах 0,40 - 0,95. Колбы закрывают, тщательно перемешивают и спустя 1-2 минуты измеряют сопротивление анализируемых растворов, а также сопротивление исходного раствора соляной кислоты без добавок (измерение сопротивления раствора описано в работе 1). По полученным результатам строят зависимость $1/R = f(g_i)$.

2. Таблетку с неизвестным содержанием лекарственного вещества взвешивают на аналитических весах, растирают в ступке, вносят в 50,0 мл раствора соляной кислоты, полностью растворяют. Если раствор получается мутным (из-за наличия нерастворимых примесей), то его фильтруют через бумажный фильтр.

Измеряют сопротивление полученного раствора и, пользуясь градуировочным графиком, определяют содержание вещества в таблетке. Оформляют работу.

Работа 4-4. Стекланный электрод

Если два раствора разделены физической границей конечной толщины, избирательно пропускающей частицы различного сорта, то такая граница является мембраной. На основе полупроницаемых мембран, обладающих повышенной избирательностью к определенным ионам, созданы т.н. ионселективные электроды. С

определенным допущением к ионселективным электродам с твердой мембраной относят стеклянный электрод, селективный по отношению к ионам H_3O^+ . Как правило, он имеет форму тонкостенного шарика (1), изготовленного из особых сортов стекла, обладающего высокой гигроскопичностью и относительно хорошей электрической проводимостью (рис. 4-5).

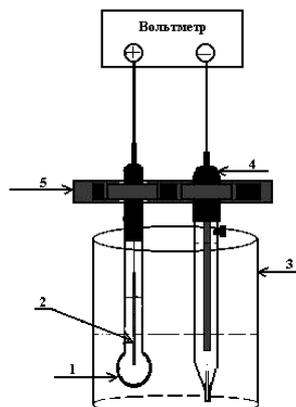


Рис. 4-2. Гальваническая цепь для измерения потенциала стеклянного электрода

Внутри шарика помещен хлорсеребряный электрод сравнения (2) и залит раствор, содержащий ионы Cl^- и H_3O^+ . Обычно это раствор соляной кислоты, в котором активность ионов гидроксония сохраняется неизменной.

Погрузим стеклянный электрод в раствор, активность ионов гидроксония в котором не известна. Между ионами H_3O^+ , находящимися в обоих растворах, а также на внутренней и внешней границах стеклянной мембраны, устанавливается цепочка равновесий. Как показывает теоретический анализ, если $\text{pH}_a < 12$, то потенциал стеклянного электрода описывается формулой:

$$E_{\text{ст}} = E'_{\text{ст}} + \frac{2.3RT}{F} \lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} = E'_{\text{ст}} - 0.059 \text{pH}_a \quad (4-11)$$

В этом выражении $E'_{\text{ст}}$ является константой для данного электрода, т. к. зависит от сорта стекла, типа электрода сравнения и ряда иных факторов.

Задача работы: изучение степени обратимости ионных реакций, определяющих потенциал мембранного стеклянного электрода, нахождение кислотности контрольного раствора.

Оборудование, материалы: стеклянный электрод с H^+ - функцией, хлорсеребряный электрод сравнения, термометр на 50°C , набор стандартных растворов для рН-метрии (или 0,1М раствор HCl), раствор Вейбеля, мерная посуда, рН-метр.

Выполнение работы

1. Стекланный электрод, обычно хранящийся в разбавленном растворе HCl, промывают дистиллированной водой и высушивают фильтровальной бумагой.

2. Составляют гальваническую цепь для измерения потенциала стекланныго электрода. Для этого в стаканчик (3) емкостью 50 - 100 мл, помимо стекланныго электрода, вводят хлорсеребряный электрод сравнения (4). Электроды закрепляют в штативе (5) (см. рис. 4-5). Выводы от электродов подключают к вольтметру, в качестве которого удобно использовать рН-метр в режиме измерения напряжения.

3. Заполняют стакан стандартным буферным раствором для рН-метрии, измеряют его температуру. Производят измерение напряжения гальванического элемента, результаты заносят в табл. 4-5.

Таблица 4-5

C_{HCl}, M	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05
$f_{\pm(HCl)}$						

4. При отсутствии стандартных растворов для рН-метрии из 0,1 М HCl последовательным разбавлением готовят серию растворов с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-5}$ М и 0,05 М раствор тетрабората натрия с рН = 9,18. Кислотность растворов HCl рассчитывают по формуле $pH_a = -\lg(f_{\pm(HCl)} \cdot c_{(HCl)})$,

где C_{HCl} - молярная концентрация, а $f_{\pm(HCl)}$ - молярный средний ионный коэффициент активности соляной кислоты, приведенный в таблице 4-6.

Таблица 4-6

рН а					
Е изм, В					

5. Аккуратно сливают буферный раствор стаканчика в ту посуду, где он хранится в лаборатории, при использовании растворов HCl это делать необязательно. Промывают стекланный электрод дистиллированной водой, подсушивают фильтровальной бумагой.

6. Последовательно производят измерение потенциала стекланныго электрода в каждом из приготовленных растворов различной кислотности.

7. Строят зависимость $E_{изм}$ от рНа. Проверяют ее линейность, находят наклон линейного участка $dE_{изм}/d(pH_a) = \Delta E_{изм}/\Delta(pH_a)$. Сопоставляют полученное значение с теоретическим, равным $2,3 RT/F$ (или 0,058 В при 298 К).

8. Заливают в стаканчик контрольный раствор, например раствор Вейбеля, для которого рНа = 2,04. Измеряют напряжение гальванического элемента, определяют по графику кислотность контрольного раствора. Анализируют результаты, формулируют выводы, оформляют работу.

Работа 4-5. Определение константы и степени диссоциации электролита потенциометрическим методом

Типичным примером слабого электролита являются органические кислоты - уксусная, лимонная, бензойная и т.д. Диссоциация одноосновной слабой кислоты НА в водной среде происходит по уравнению:



и характеризуется концентрационной константой равновесия, называемой константой диссоциации:

$$K_d^{(c)} = \frac{\alpha^2 c_{\text{НА}}}{1 - \alpha} \quad (4-13)$$

Здесь $\alpha = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{НА}}}$ - степень диссоциации кислоты, а $c_{\text{НА}}$ - ее молярная концентрация. Если $\alpha \ll 1$, то выражение $E_{\text{ХГ}} = E_{\text{изм}} + E_{\text{ХСЗ}}$, представляющее закон Оствальда, можно преобразовать следующим образом

$$\text{pH}_a = \frac{1}{2} \text{p}K_d^{(c)} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{НА}} \quad (4-14)$$

Определение $K_d^{(c)}$ сводится, таким образом, к измерению кислотности серии растворов слабой кислоты.

Задача работы: проверка справедливости закона Оствальда, расчет $K_d^{(c)}$ слабой кислоты по данным потенциометрических измерений pH_a со стеклянным электродом.

Оборудование, материалы: стеклянный электрод с H^+ - функцией, хлорсеребряный электрод сравнения, ртутный термометр, набор стандартных растворов для рН-метрии (или 0,05М раствор HCl), 0,5 М раствор уксусной кислоты, мерная посуда, рН-метр или вольтметр.

Выполнение работы

1. Используя указания пп. 1 и 2 работы 4, составляют гальваническую цепь (рис.4-2) для проведения измерений потенциала стеклянного электрода.
2. Согласно пп. 3-7 этой же работы производят измерение напряжения гальванического элемента в серии водных растворов известной кислотности pH_a . Строят калибровочный график зависимости $E_{\text{см}}$ от pH_a .
3. Из 0,5 М раствора уксусной кислоты последовательным разбавлением готовят по 100 мл растворов с $c_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 0,1; 0,05; 0,01; 0,005$ и $0,001$ М.
4. Поочередно заливая растворы в стаканчик, измеряют потенциалы стеклянного электрода. Используя калибровочный график, находят рН растворов уксусной кислоты, данные заносят в табл. 4-7.

Таблица 4-7

$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}, \text{M}$	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
$\lg c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$						
$E_{\text{изм}}, \text{В}$						
pH_a						

5. Строят зависимость pH_a от $\lg c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, проверяют ее линейность.

Находят наклон линейного участка $d(\text{pH}_a) / d \lg c = \Delta(\text{pH}_a) / \Delta(\lg c)$. Сопоставляют полученное значение с теоретическим, равным -0,5 в соответствии с выражением (4-14).

6. Экстраполируя линейный участок этого графика на значение $\lg c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0$, по отрезку на оси pH_a определяют величину $\frac{1}{2} \text{pK}_d^{(c)}$, откуда находят $K_d^{(c)}$. Используя (4-13), рассчитывают величину α для каждого раствора.

Анализируют результаты, формулируют выводы, оформляют работу.

Работа 4-6. Определение константы и степени гидролиза соли потенциометрическим методом

Химическое взаимодействие соли с водой называется гидролизом. Если взята соль МА сильной кислоты НА и слабого основания МОН (например - NH_4Cl), то реакция гидролиза:



Концентрационная константа равновесия (константа гидролиза $K_d^{(c)}$) определяется законом разбавления Оствальда:

$$K_d^{(c)} = \frac{\alpha_{\Gamma}^2 c_{\text{МА}}}{1 - \alpha_{\Gamma}}$$

в котором $c_{\text{МА}}$ - молярная концентрация соли и $\alpha_{\Gamma} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{МА}}}$ - степень гидролиза.

Если $\alpha_{\Gamma} \ll 1$, то (4-13) можно преобразовать следующим образом:

$$\text{pH}_a = \frac{1}{2} \text{pK}_d^{(c)} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{МА}} \quad (4-16)$$

Для соли слабой кислоты и сильного основания (например - CH_3COOK) равновесие гидролиза выражается уравнением:



при этом выражение для $K_2^{(c)}$ остается справедливым. Однако теперь $\alpha_2 = C_{\text{A}^-} / C_{\text{MA}} = C_{\text{OH}^-} / C_{\text{MA}}$, поэтому результат преобразования при $\alpha_2 \ll 1$ иной:

$$\text{pH}_a = \text{pK}_w - \frac{1}{2} \text{pK}_r^{(c)} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{MA}} \quad (4-18)$$

Здесь $\text{pK}_w = -\lg K_w$, а $K_w = 10^{-14}$ - ионное произведение воды при 298 К. Таким образом, определение $K_r^{(c)}$ в обоих случаях сводится к измерению кислотности серии водных растворов солей.

Задача работы: проверка справедливости закона Оствальда применительно к процессу гидролиза, расчет $K_2^{(c)}$ и степени гидролиза соли сильной кислоты и слабого основания по данным потенциометрических измерений со стеклянным электродом.

Оборудование, материалы: стеклянный электрод с H^+ - функцией, набор стандартных растворов для рН-метрии, высокоомный вольтметр, хлорсеребряный электрод сравнения, 0,1 М раствор HCl , 0,5 М раствор NH_4Cl , хромовая смесь, мерная посуда, термометр.

Выполнение работы

1. Составляют гальваническую цепь (рис. 4-2) для проведения измерений потенциала стеклянного электрода, используя при этом указания пп. 1 и 2 работы 4.
2. Измеряют напряжение гальванического элемента $E_{ст}$ в серии водных растворов известной кислотности pH_a согласно пп. 3-7 работы 4. Строят калибровочный график зависимости $E_{ст}$ от pH_a .
3. Из 0,5 М раствора NH_4Cl последовательным разбавлением готовят по 50 мл растворов с $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,2; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01$ и $0,005$ М.
4. Поочередно заливая эти растворы в стаканчик, измеряют напряжение гальванического элемента. Используя калибровочный график, находят pH_a растворов хлорида аммония, данные заносят в табл. 4-8.

Таблица 4-8

$C_{\text{NH}_4\text{Cl}}, \text{M}$	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
$\lg C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$							
$E_{ст.}, \text{В}$							
α_r							

5. Строят зависимость pH_a от $\lg C_{NH_4Cl}$, проверяют ее линейность, находят наклон линейного участка $d(pH)/d(\lg C) \sim \Delta(pH)/\Delta(\lg C)$. Сопоставляют полученное значение наклона с теоретическим, равным $-0,5$ в соответствии с выражением (4-16).

6. Экстраполируя линейный участок прямой на значение $\lg C_{NH_4Cl} = 0$, по отрезку на оси pH_a определяют величину $-0,5 \cdot \lg K_2^{(c)}$, откуда находят $K_2^{(c)}$. Используя выражение для $K_2^{(c)}$, рассчитывают величину α_2 для каждого раствора. Анализируют результаты, формулируют выводы, оформляют работу.

Примечание: вместо хлорида аммония можно использовать ацетат натрия. В этом случае расчет $K_2^{(c)}$ необходимо вести по формуле (4-18).

Работа 4-7. Буферные растворы. Определение буферной емкости

Буферным называют раствор, способный поддерживать определенное значение pH при добавлении некоторого количества сильной кислоты или основания, а также при разбавлении.

Буферным действием обладают смеси слабых кислот и их солей с сильным основанием, слабых оснований и их солей с сильной кислотой. Кроме того, буферный раствор можно приготовить из смеси солей многоосновной кислоты (например, $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$).

Значение pH буферных растворов, состоящих из кислоты и ее соли, рассчитывают следующим образом:

$$pH = pK_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} \quad (4-19)$$

где $pK_{\text{кисл}} = -\lg K_{\text{кисл}}$ - показатель константы диссоциации слабой кислоты, $C_{\text{кисл}}$ и $C_{\text{соли}}$ - молярные концентрации кислоты и соли в буферном растворе.

Понятно, что значение pH зависит от соотношения концентраций компонентов раствора и не зависит от разбавления.

Для буферного раствора, состоящего из слабого основания и его соли, pH рассчитывается по уравнению:

$$pH = 14 - pK_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}} \quad (4-20)$$

Величину буферного действия характеризует буферная емкость раствора β . Она определяется количеством сильной кислоты или основания (в расчете на молярную массу эквивалента), которое можно добавить к 1 л буферного раствора для изменения его pH на единицу. Значение β зависит от природы компонентов буферного раствора и от соотношения их концентраций. Чем выше концентрация компонентов и ближе к единице их соотношение, тем больше величина буферной емкости. Если же соотношение

концентраций больше 10 или меньше 0,1, то такая смесь буферным действием практически не обладает из-за крайне малого значения β .

Таким образом, из выбранной пары кислоты и соли (или основания и соли) можно приготовить буферные растворы, значения рН которых лежат в пределах $pK \pm 1$.

Если a и b - число молярных масс эквивалентов соответственно сильной кислоты и основания, то

$$\beta = \frac{a}{\Delta pH} = \frac{c_{к-ты} \cdot V_{к-ты} \cdot 1000}{V_{буфер} \cdot \Delta pH}$$

или

$$\beta = \frac{b}{\Delta pH} = \frac{c_{осн} \cdot V_{осн} \cdot 1000}{V_{буфер} \cdot \Delta pH}, \quad (4-22)$$

где ΔpH - изменение рН при добавлении данного количества сильной кислоты или сильного основания; $c_{к-ты}$ и $c_{осн}$ - молярная концентрация эквивалента сильного электролита, добавляемого к буферному раствору.

Задача работы: приготовление буферного раствора и определение его буферной емкости.

Оборудование, материалы: рН-метр или милливольтметр типа ЭВ-74, индикаторный стеклянный электрод и электрод сравнения (лучше хлорсеребряный); магнитная мешалка, стаканчик для титрования объемом 50-100 мл; градуированные пипетки на 5,0 и 25,0 мл; бюретка; конические колбы; стандартные растворы для рН - метрии; растворы HCl; NaOH; CH₃COOH и CH₃COONa с концентрацией 0,1 М.

Выполнение работы

1. Используя указания к работе 4, составляют гальваническую цепь (рис.4-2) и проводят измерение напряжения этой цепи в серии водных растворов с известным значением рН_а.

Если серии стандартных буферных растворов нет, то последовательным разбавлением готовят серию растворов HCl с концентрацией 0,1; $1 \cdot 10^{-2}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л и стандартный 0,05 М раствор Na₂B₄O₇ (тетрабората натрия), рН которого равен 9,18.

2. По полученным результатам строят зависимость $E = f(pH_a)$. Проверяют ее линейность, оценивают наклон $\Delta E / \Delta pH$, сопоставляют его значение с теоретическим, делают вывод об обратимости данного стеклянного электрода по отношению к H⁺ - ионам.

3. Из исходных растворов уксусной кислоты и ацетата натрия готовят по 20 мл буферных смесей с рН, равным 3,75; 4,75 и 5,75. В приготовленных растворах измеряют напряжение гальванического элемента, составленного из стеклянного и хлорсеребряного электродов. По имеющейся зависимости $E = f(pH_a)$ определяют рН_а этих растворов и сравнивают его с теоретически ожидаемой величиной. К каждому раствору добавляют по

10,0 мл дистиллированной воды и повторяют определение pH_a . Делают вывод о влиянии разбавления на величину pH буферного раствора.

4. К каждому полученному раствору добавляют по 5,0 мл 0,1 М раствора HCl , вновь определяют pH . По уравнению (4-22) рассчитывают буферную емкость растворов.

Оформляют работу.

Работа 4-8. Изучение зависимости буферной емкости от соотношения $c_{к-ты}/c_{соли}$ по результатам потенциометрического титрования

Зависимость буферной емкости от соотношения концентраций удобно изучать по интегральным кривым потенциометрического титрования раствора слабой кислоты раствором сильного основания. Сущность метода потенциометрического титрования состоит в том, что конечная точка титрования устанавливается не за счет изменения окраски индикатора, а по резкому изменению потенциала индикаторного электрода. При этом потенциал индикаторного электрода должен быть связан нернстовской зависимостью с концентрацией анализируемого вещества или титранта.

Для потенциометрического кислотно-основного титрования в качестве индикаторного выбирают электрод, потенциал которого зависит от pH раствора, например - стеклянный электрод.

Зависимость потенциала стеклянного электрода (или напряжения гальванического элемента, составленного из стеклянного электрода и электрода сравнения) описывается уравнением (4-19), тогда зависимость потенциала от добавленного объема сильного основания выглядит следующим образом:

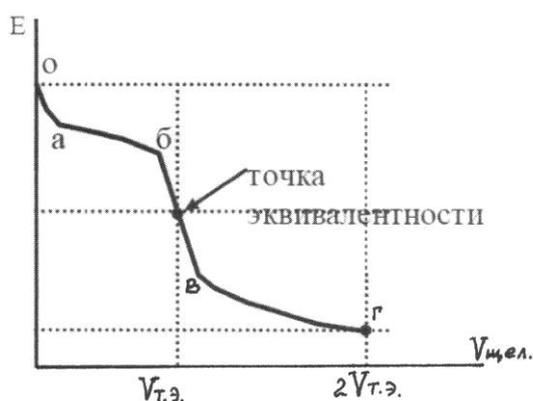


Рис. 4-3. Зависимость потенциала стеклянного электрода от объема сильного основания.

На начальном отрезке $оа$ потенциал стеклянного электрода, а соответственно и pH раствора, изменяется достаточно резко, что связано с уменьшением концентрации H_3O^+ ионов при добавлении небольшого количества щелочи. Слабое изменение потенциала (pH) на участке $аб$ обусловлено буферным действием смеси слабой кислоты и соли,

образовавшейся в ходе нейтрализации. С приближением к точке эквивалентности буферная емкость стремится к минимуму, а концентрация H_3O^+ становится столь малой, что ее изменение вызывает резкое падение потенциала (увеличение рН) на участке бв. При этом в точке эквивалентности рН раствора всегда >7 , поскольку соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием, подвергается гидролизу по аниону.

Задача работы: провести потенциометрическое титрование раствора слабой кислоты сильным основанием, оценить влияние соотношения концентрации $c_{\text{кисл}}/c_{\text{соль}}$ на величину буферной емкости раствора.

Оборудование, материалы: рН-метр или милливольтметр типа ЭВ-74, индикаторный стеклянный электрод и электрод сравнения (лучше хлорсеребряный); магнитная мешалка, стаканчик для титрования объемом 50-100 мл; градуированные пипетки на 5,0 и 25,0 мл; бюретка; стандартные растворы для рН - метрии; стандартные растворы HCl ; NaOH ; CH_3COOH с концентрацией 0,1 М.

Выполнение работы

1. Используя указания к работе 4, составляют гальваническую цепь (рис.4-2) и проводят измерение напряжения этой цепи в серии водных растворов с известным значением pH_a .

Если серии стандартных буферных растворов нет, то последовательным разбавлением готовят серию растворов HCl с концентрацией 0,1; $1 \cdot 10^{-2}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л и стандартный 0,05 М раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (тетрабората натрия), рН которого равен 9,18.

2. По полученным результатам строят калибровочную зависимость $E = f(\text{pH}_a)$. Проверяют ее линейность, оценивают наклон $\Delta E/\Delta \text{pH}$, сопоставляют его значение с теоретическим, делают вывод об обратимости данного стеклянного электрода по отношению к H^+ - ионам.

3. В стаканчик для титрования наливают 20,0 мл исходного раствора уксусной кислоты, опускают электроды и измеряют напряжение гальванического элемента. Бюретку заполняют стандартным раствором гидроксида натрия. Проводят титрование, добавляя по 1,0 мл щелочи и измеряя напряжение (в ходе титрования раствор должен перемешиваться!) гальванического элемента в каждой точке титрования. Когда рН раствора будет близок к 6 (ориентируются по зависимости $E = f(\text{pH})$) щелочь добавляют порциями по 0,2 мл вплоть до резкого изменения напряжения (на 0,2 - 0,3 В). Затем фиксируют еще 2-3 точки, добавляя титрант по 1,0 мл.

4. В каждой точке титрования определяют pH_a по имеющейся калибровочной зависимости для стеклянного электрода. По полученным результатам строят интегральную ($\text{pH} = f(V)$) и дифференциальную ($\Delta \text{pH}/\Delta V = f(V)$) кривые титрования (рис.4-4). По максимуму на дифференциальной кривой титрования (рис.4-4 б) определяют объем в точке эквивалентности $V_{\text{т.э.}}$. Зная эту величину, выбирают точки, соответствующие 10; 25; 50; 70 и 80 % нейтрализации, и наносят их на интегральную кривую титрования (рис. 4-4 а).

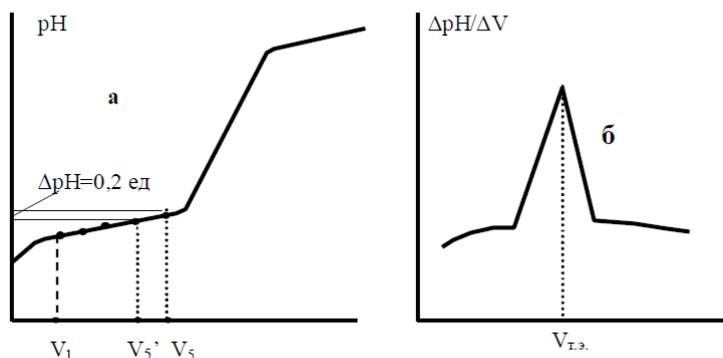


Рис. 4-4. Кривые титрования

Данным точкам соответствуют объемы $V_1 - V_5$. От выбранных точек отмеряют вниз отрезки равные 0,2 ед рН (можно в пределах 0,1-0,3), проводят параллельные оси абсцисс линии и находят объемы $V_1' - V_5'$. Зная объем щелочи, пошедшей на изменение рН на 0,2 единицы ($\Delta V_1 = V_1 - V_1'$ и т.д.), по уравнению (4-22) рассчитывают β .

5. Строят зависимость $\beta = f(c_{к-ты}/c_{соли})$, при этом расчет молярных концентраций кислоты и соли ведут по уравнениям:

$$c_{NaAc} = \frac{V_{NaOH} \cdot c_{NaOH}}{V_{HAc} + V_{NaOH}} \quad \text{и} \quad c_{HAc} = \frac{V_{HAc} \cdot c_{HAc} - V_{NaOH} \cdot c_{NaOH}}{V_{HAc} + V_{NaOH}}$$

где V_{NaOH} - объемы щелочи в выбранных точках ($V_1 - V_5$). Делают вывод о зависимости β от соотношения концентрации электролитов. Оформляют работу.

Работа 4-9. Определение содержания лекарственного вещества
потенциометрическим титрованием в апротонном растворителе

Если анализируемое вещество представляет собой слабую кислоту (или основание), плохо растворимые в воде или имеющие константу диссоциации $< 1 \cdot 10^{-8}$, то для анализа таких соединений и их смесей используют неводное титрование. При этом решающее значение имеет выбор растворителя. Подходящим является тот, в котором наиболее легко и глубоко протекает реакция нейтрализации. Глубина протекания процесса нейтрализации определяется отношением константы диссоциации кислоты или основания к ионному произведению растворителя.

$$K = \frac{K_{HA}^{(c)}}{K_S}$$

Растворители, обладающие сильным сродством к протону, называются протофильными. В их среде кислотные свойства растворенных веществ усиливаются, а значит условия титрования кислот улучшаются, поскольку константа равновесия K

реакции нейтрализации $HA + OH^- = A^- + H_2O$ в таком растворителе может быть на несколько порядков выше, чем в чистой воде.

Из протопфильных растворителей чаще всего применяют диметилформамид (ДМФА), характеризующийся достаточно высоким значением диэлектрической проницаемости

$\epsilon = 36,7$ и малым значением ионного произведения $K_s = 2 \cdot 10^{-26}$. Известно, что в среде ДМФА стеклянный электрод сохраняет свою H^+ -функцию. Титрантами могут быть растворы NaOH или KOH в этаноле или этанольно-бензольной смеси, а электродом сравнения - хлорсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором хлорида калия в этаноле.

Задача работы: провести неводное потенциометрическое титрование слабой кислоты при помощи стеклянного электрода.

Оборудование, реактивы: рН-метр или милливольтметр типа ЭВ-74; магнитная мешалка; стеклянный электрод с Н-функцией, хлорсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором хлорида калия в этаноле; стакан для титрования с крышкой; полумикробюретка на 5,0 мл; 0,1 М раствор KOH в этаноле или этанольно-бензольной смеси (1:5); стандартный раствор бензойной кислоты в ДМФА; 3 конические колбы объемом

50 мл; раствор тимолового синего в этаноле с массовой долей 1 %; раствор сульфадимезина (может быть заменен по указанию преподавателя на раствор барбитала, фталазола, метилурацила и т.д.).

Сульфадимезин (sulfadimezinum), или же 2-(п-аминобензолсульфамидо)-4,6-диметилпиредин, является слабой кислотой.

Выполнение работы

1. Устанавливают точную концентрацию раствора KOH по стандартному раствору бензойной кислоты в ДМФА с индикатором тимоловым синим. Для этого в сухую коническую колбу отбирают 10,0 мл стандартного раствора бензойной кислоты и добавляют 2-3 капли индикатора тимолового синего. Бюретку заполняют раствором KOH и титруют до перехода окраски раствора из желтой в синюю. Опыт повторяют дважды. Результаты параллельных титрований не должны отличаться более чем на 0,5 %. Концентрацию раствора KOH рассчитывают по уравнению:

$$c_{\text{KOH}} = \frac{c_{\text{к-ты}} \cdot V_{\text{к-ты}}}{V_{\text{KOH}}} \quad (4-23)$$

где $c_{\text{к-ты}}$ - концентрация стандартного раствора бензойной кислоты; $V_{\text{к-ты}}$ - объем пробы, взятой для титрования (в нашем случае 10,0 мл); V_{KOH} - средний объем титранта, затраченный на титрование.

2. Таблетку сульфадимезина (или иного препарата) взвешивают на аналитических весах. Готовят анализируемый раствор растворением таблетки

лекарственного препарата в 100,0 мл ДМФА. Небольшая опалесценция раствора из-за наличия нерастворимых примесей - наполнителя - анализу не мешает.

3. Собирают гальванический элемент, как показано на рис. 4-2. Отбирают аликвоту раствора сульфадимезина объемом 20,0 мл в стакан для титрования. Включают мешалку и проводят титрование анализируемого раствора раствором КОН, добавляя титрант порциями по 0,5 мл и фиксируя значение напряжения гальванического элемента. Определяют область резкого изменения напряжения. Опыт повторяют с той разницей, что вначале титрант добавляют по-прежнему по 0,5 мл, а в области скачка на кривой титрования - по 0,1 мл.

4. По полученным результатам строят интегральную и дифференциальную кривую титрования, определяют объем титранта в точке эквивалентности, рассчитывают массу сульфадимезина (г) по уравнению:

$$g = C_{\text{КОН}} * V_{\text{КОН}} * M * 10^{-3},$$

где M - молярная масса сульфадимезина, равная 246 г/моль.

Определяют содержания сульфадимезина в таблетке в масс. долях. Оформляют работу.

ТЕМА 5. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Работа 5-1. Получение коллоидных растворов и их коагуляция

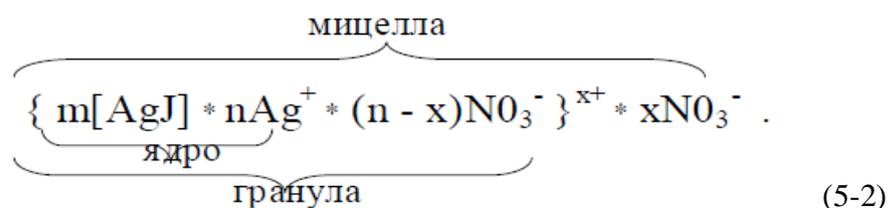
По среднему размеру частиц дисперсной фазы (10^{-9} - 10^{-7} м) коллоидные растворы (*золи*) занимают промежуточное положение между истинными и микродисперсными. Одним из основных методов получения коллоидных систем является конденсационный. В ходе химической конденсации получают вещество в дисперсном состоянии при помощи какой-либо химической реакции (гидролиза, окисления-восстановления и т.д.), продуктом которой является трудно растворимое соединение. Примером может служить реакция гидролиза:



После достижения необходимой степени дисперсности коллоидное состояние необходимо стабилизировать, чтобы предотвратить объединение микрокристаллических частиц в более крупные образования (коагуляцию). Стабилизация осуществляется путем формирования вокруг микрокристаллической частицы ионной оболочки, образующей двойной электрический слой.

Основной структурной единицей коллоидного раствора является мицелла. Строение мицеллы вкратце рассмотрим на примере золя серебра, возникающего при добавлении KI в раствор AgNO_3 .

В центральной части мицеллы находится трудно растворимый агрегат из m "молекул" AgI , что отражается в т. н. коллоидно-химической формуле:



На поверхности агрегата избирательно сорбируется слой из n катионов Ag^+ , образующих внутреннюю обкладку двойного слоя. Так образуется ядро мицеллы. Электростатическими силами с катионами связано $(n-x)$ анионов NO_3^- , образующих внешнюю обкладку плотной части двойного слоя. Ядро мицеллы вместе с внешней обкладкой плотной части двойного слоя называется гранулой. Обычно из-за теплового движения частиц внешняя обкладка размыта, поэтому x анионов NO_3^- расположено в диффузной части двойного слоя. Все гранулы несут в среднем одинаковый заряд, в данном случае положительный ($n > x$), что и предотвращает коагуляцию коллоидного раствора. Мицелла же в целом электронеутральна.

Электролитическую коагуляцию коллоидного раствора вызывают ионы, заряд которых противоположен заряду гранулы. Коагулирующее действие таких ионов тем выше, чем больше их зарядовое число (правило Шульце - Гарди).

Задача работы: получение коллоидного раствора гидроксида железа, изучение его электролитической коагуляции.

Оборудование, материалы: термостойкая коническая колба на 200 - 250 мл, три колбы на 100 мл, пипетка на 10 мл, мерный цилиндр, бюретка для титрования. Растворы: FeCl_3 (0,3 М); $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($1 \cdot 10^{-4}$ М); NaCl (2 М); Na_2SO_4 (10^{-2} М).

Выполнение работы

1. Заливают в термостойкую колбу 100 мл дистиллированной воды и доводят ее до кипения.
2. Отбирают пипеткой 10 мл раствора FeCl_3 (0,3 М) и постепенно, небольшими порциями, вводят его в кипящую воду при энергичном помешивании. Кипячение ведут не менее 5 минут. Охлаждают полученный по реакции (5-1) коллоидный раствор гидроксида железа. Составляют коллоидно-химическую формулу мицеллы.
3. В три колбочки вводят по 10,0 мл коллоидного раствора. Поочередно титруют их, приливая к золю из бюретки порциями по 0,1 мл растворы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Na_2SO_4 и NaCl соответственно. Титрование ведут до начала коагуляции, фиксируемой по возникновению мути. Записывают объем V электролитов, пошедших на титрование. Опыты необходимо дублировать 2-3 раза.
4. Пересчитывают объем V каждого из приливаемых электролитов на объем V' этого же электролита, но при концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ М. Для этого используют формулу:

$$V' = V \cdot \frac{c_{\text{эл-та}}}{1 \cdot 10^{-4}}, \quad (5-3)$$

где $c_{\text{эл-та}}$ - молярная концентрация титранта.

Сопоставляя зарядовые числа анионов соли ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; SO_4^{2-} и Cl^-) с соответствующими значениями V' , проверяют правило Шульце - Гарди. Анализируют результаты, формулируют выводы, оформляют работу.

Работа 5-2. Адсорбция поверхностно-активных веществ
на границе вода - воздух

Самостоятельный изотермический процесс накопления вещества на границе раздела фаз называется адсорбцией. Зачастую под адсорбцией понимают также поверхностную концентрацию Γ вещества (адсорбента). Адсорбция связана с активностью a вещества в объеме и поверхностной энергией (поверхностным натяжением) σ межфазной границы уравнением Гиббса дифференциальной изотермы адсорбции:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da}. \quad (5-4)$$

Данное уравнение применимо к границам раздела любых фаз, находящихся в состоянии термодинамического равновесия. Для не слишком концентрированных растворов вместо активности можно использовать молярную концентрацию c . Расчет Γ по (5-4) ограничен системами, в которых можно непосредственно измерить зависимость a от c , например жидкость - газ.

Установлено, что при адсорбции ряда поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границе раздела вода-воздух зависимость a от c описывается эмпирическим правилом Шишковского:

$$\sigma(c) = \sigma(0) - b \ln(1 + kc), \quad (5-5)$$

где b и k - постоянные параметры для данного ПАВ.

Дифференцируя (5-5) и подставляя $d\sigma/dc$ в (5-1), приходим к выражению:

$$\Gamma = \frac{b \cdot k \cdot c}{RT \cdot (1 + kc)}. \quad (5-6)$$

Формально (5-6) полностью совпадает с уравнением интегральной изотермы адсорбции Ленгмюра, полученным для случая монослойной недиссоциативной адсорбции на энергетически однородной поверхности в отсутствие какого - либо взаимодействия между частицами адсорбата:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{k \cdot c}{1 + kc}. \quad (5-7)$$

Следует лишь принять, что $b = RT\Gamma_{\infty}$, где Γ_{∞} - предельное значение адсорбции с образованием монослоя, а k имеет смысл константы адсорбционного равновесия.

Уравнение (5-7) удобно преобразовать к следующему виду:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} kc}. \quad (5-8)$$

Это позволяет, перестроив зависимость $\Gamma = \Gamma(c)$ в координатах $1/\Gamma$ от $1/c$, найти как Γ_{∞} , так и k . По величине Γ_{∞} можно оценить площадь S_0 , приходящуюся на одну молекулу ПАВ в монослое:

$$S_0 = \frac{1}{N_A \Gamma_\infty}, \quad (5-9)$$

где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ част./моль - число Авогадро. Зная молярную массу M поверхностно-активного вещества и его плотность d , несложно найти и толщину монослоя δ , т.е. средний размер молекулы ПАВ при ее вертикальной ориентации:

$$\delta = \frac{M \cdot \Gamma_\infty}{d} \quad (5-10)$$

Задача работы: определение поверхностного натяжения серии водных растворов ПАВ, расчет адсорбции ПАВ на границе вода - воздух, проверка применимости уравнений Ленгмюра и Шишковского.

Оборудование, материалы: прибор для измерения поверхностного натяжения жидкости (сталагмометр), термометр, набор мерной посуды для приготовления растворов, 5 колб на 50 - 100 мл, раствор CH_3COOH (2М).

Выполнение работы

1. Готовят последовательным разбавлением по 50 мл водных растворов CH_3COOH с концентрацией: 0,25; 0,50; 1,00 и 1,50 М. По указанию преподавателя в качестве ПАВ могут быть использованы и спирты - этиловый, пропиловый, бутиловый или амиловый. Для них концентрации следует уменьшить в 2-3 раза. Измеряют температуру растворов.

2. Заполняют сталагмометр (рис.5-1) дистиллированной водой. Для этого следует, опустив кончик капиллярной трубки (1) в стакан с H_2O (дист.), поднять воду с помощью резиновой груши (2) выше метки (3), после чего перекрыть кран (4). Винтовой зажим (5) при этом закрыт.

3. Осторожно открывая зажим (5), необходимо добиться медленного вытекания воды из капилляра - не более 1 капли в 2 секунды, и провести отсчет числа капель, отвечающего прохождению уровня воды между метками (3) и (6). Повторив опыт 2-3 раза, находят среднее число капель воды n_0 .

4. Промыв сталагмометр наиболее разбавленным раствором ПАВ, повторяют отсчет капель (положение зажима 5 при этом не изменяют). Определяют среднее число капель n для каждого раствора.

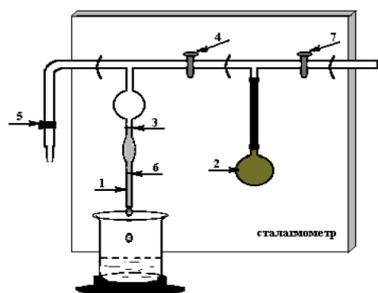


Рис. 5-1. Устройство сталагмометра

5. Опыт повторяют с каждым из имеющихся растворов ПАВ. Данные заносят в табл. 5-1.

Таблица 5-1

С _{ПАВ} , М	0	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00
n						
σ, мДж/м ²						

6. Рассчитывают поверхностное натяжение каждого раствора по формуле:

$$\sigma = \sigma(0) \cdot \frac{n_0 \cdot d}{n \cdot d_0} = \sigma(0) \cdot \frac{n_0}{n} \quad (5-11)$$

Здесь d_0 и d - плотности растворителя (воды) и раствора, которые полагают близкими. Необходимое для расчетов значение $\sigma(0)$ при температуре опыта берут из табл. 5-2.

Таблица 5-2

T, К	283	288	293	298	303
σ (0), мДж /м ²	74,01	73,20	72,53	71,78	71,03

7. Строят зависимость $\sigma = \sigma(c)$. Проводят ее графическое дифференцирование, для чего необходимо провести к полученной кривой пять касательных при пяти используемых в опыте концентрациях (см. рис. 5-2). Определяют $\Delta \sigma / \Delta c$.

8. Используя уравнение (5-4), вычисляют пять значений Γ , полагая, что $\Delta \sigma / \Delta c = d \sigma / dc$ Для получения значений Γ в моль/м² в уравнении (5-4) следует ввести множитель 10^{-3} . Строят изотерму адсорбции $\Gamma = \Gamma(c)$.

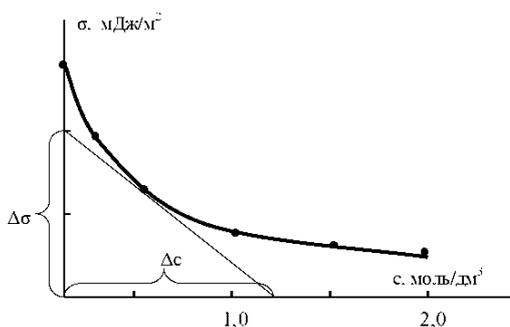


Рис. 5-2. Пример графической обработки σ, c - зависимости

9. Перестраивают полученную зависимость в координатах $1/\Gamma - 1/c$. Проверяют ее линейность, выносят суждение о применимости изотермы Ленгмюра для описания адсорбции уксусной кислоты на границе вода - воздух.

10. Экстраполируют полученную зависимость к значению $1/c \rightarrow 0$, определяют Γ_∞ по отрезку, отсекаемому на оси ординат. Зная Γ_∞ , из наклона зависимости определяют k . Используя (5-9) и (5-10), находят S_0 и σ для молекулы CH_3COOH .

10. Строят зависимость σ от $\ln(1+kc)$, проверяют ее линейность. Экстраполяцией зависимости на $\ln(1+kc) \rightarrow 0$ определяют $\sigma(0)$, сопоставляют с табличным значением. Формулируют выводы, оформляют работу.

Работа 5-3. Изучение адсорбции ПАВ на угле

Вещества, накапливающиеся на границе раздела фаз и уменьшающие поверхностную энергию, называются поверхностно-активными веществами (ПАВ). Адсорбция ПАВ играет важную роль в технологии производства многих лекарственных средств: мазей, эмульсий, суспензий и т.д.

При поглощении растворенных веществ твердыми адсорбентами количество адсорбированного вещества (адсорбата) можно определить по изменению его концентрации в растворе. Количество вещества, адсорбированного единицей массы адсорбента, называется удельной адсорбцией $\Gamma_{уд}$. Эта величина и равновесная концентрация адсорбата в растворе c при $T = const$ связаны между собой уравнением,

называемым изотерма адсорбции. Известно, что адсорбция ПАВ на углях хорошо описывается изотермой адсорбции Фрейндлиха:

$$\Gamma_{уд} = Kc^n = X/g. \quad (5-12)$$

Здесь X - количество адсорбированного вещества (моль), g - масса адсорбента; K - константа адсорбции, зависящая от природы ПАВ и адсорбента; n - эмпирическая константа, обычно изменяющаяся от 0,1 до 1,0. Для нахождения значений K и n уравнение (5-12) логарифмируют, приводя к виду:

$$\lg(X/g) = \lg K + n \lg c. \quad (5-13)$$

Зная g и определив экспериментально X при разных c , строят график в координатах $\lg(X/g) = f(\lg c)$. Если полученная зависимость линейна, то полагают, что процесс адсорбции ПАВ подчиняется изотерме Фрейндлиха. При этом отрезок, отсекаемый полученной прямой на оси ординат, есть $\lg K$, а тангенс угла наклона прямой даст величину n .

Следует иметь в виду, что значение и размерность удельной адсорбции зависят от способа выражения концентрации c . Для растворов органических соединений ее обычно выражают в единицах молярности - моль/л.

Если в качестве ПАВ используется какая-либо слабая кислота, то удобным методом определения ее концентрации в растворе является объемное титрование с цветным индикатором.

Задача работы: рассчитать удельную адсорбцию ПАВ (CH_3COOH) на угле, построить изотерму адсорбции, определить константу адсорбции по уравнению Фрейндлиха.

Оборудование, реактивы: весы аналитические; конические колбы вместимостью 100 мл с пробками; стеклянные воронки; пипетки градуированные вместимостью 25 и 10 мл; бумажные фильтры; раствор уксусной кислоты с концентрацией 0,5 М; раствор фенолфталеина; активированный уголь марки БАУ или таблетки карболена.

Выполнение работы

1. Последовательным разбавлением готовят 6 растворов уксусной кислоты объемом по 100 мл с концентрациями 0,3; 0,2; 0,1; 0,05; 0,025 и 0,0125 моль/л.

2. На аналитических весах отвешивают шесть навесок угля по 1,5 г каждая (масса навески может быть изменена от 1 до 4 г). В шесть пронумерованных колб вводят навески угля и по 50 мл приготовленных растворов кислоты. Колбы интенсивно взбалтывают и оставляют стоять на 20-30 минут для установления равновесия, периодически взбалтывая содержимое. Необходимо следить, чтобы при перемешивании частицы угля не оставались на стенках колбы.

3. Определяют исходную концентрацию приготовленных растворов. Для этого в коническую колбу отбирают аликвоту 5,0 мл одного из приготовленных рабочих растворов, добавляют 2-3 капли раствора фенолфталеина. Бюретку заполняют 0,2 М раствором NaOH и титруют пробу до перехода окраски раствора из бесцветной в ярко-розовую. Эксперимент повторяют 2-3 раза до получения сходящихся (т.е. отличающихся не более чем на 0,1 мл) результатов. Исходную концентрацию раствора вычисляют по уравнению:

$$c_{исх} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / V_{\text{пробы}},$$

где V_{NaOH} - среднее значение объема щелочи, затраченной на титрование данной пробы; $V_{\text{пробы}}$ - объем аликвоты кислоты (в данном случае 5,0 мл). Аналогичным образом определяют исходную концентрацию других приготовленных растворов.

4. Подготавливают 6 чистых и сухих конических колб и 6 воронок с бумажными

фильтрами, смоченными водой. Растворы кислоты с углем отфильтровывают, отбросив первые порции (3-5 мл) фильтрата, поскольку содержание кислоты в них может быть меньше из-за адсорбции кислоты фильтровальной бумагой. Концентрацию с кислоты, оставшейся в равновесном растворе после адсорбции, определяют так же, как описано выше (п.3). Но для первых трех растворов объем аликвоты берут равным 10,0 мл, а для остальных - по 20,0 мл.

Количество адсорбированной кислоты в расчете на единицу массы угля (т.е. X/g) рассчитывают:

$$\frac{X}{g} = \frac{(c_{\text{исх}} - c)}{g_{\text{угля}} \cdot 1000} \cdot 50,$$

где $g_{\text{угля}}$ - масса навески угля; 50 - объем раствора кислоты, взятой для опыта.

5. По полученным результатам строят логарифмическую изотерму адсорбции $\lg(X/g) = f(\lg c)$. Определяют область линейности данной зависимости, т.е. область применимости уравнения Фрейндлиха. Рассчитывают величины K и n . Оформляют работу.

Работа 5-4. Получение и свойства эмульсий*

Форма проведения - выполнение исследовательских работ частично-поискового характера

Эмульсией называют дисперсную систему, образованную двумя взаимно нерастворимыми жидкостями. Эмульсии можно получить методами конденсации и диспергирования. Для придания эмульсии агрегативной устойчивости к коалесценции в систему вводят поверхностно-инактивные вещества или высокодисперсные порошки, исполняющие роль стабилизаторов эмульсий - эмульгаторов. Эффективная стабилизация очень важна при получении фармацевтических эмульсий, поскольку это увеличивает срок их годности и усиливает терапевтический эффект.

В зависимости от характера применяемого эмульгатора оказывается устойчивой эмульсия одного из двух типов:

- прямая, т.е. масло-вода (м/в);
- обратная, т.е. вода-масло (в/м).

В первой капле масла (дисперсная фаза) распределены в воде (дисперсионной среде). Во второй дисперсионной средой является масло, а дисперсионной фазой - вода.

Получение прямых и обратных эмульсий зависит, в основном, от природы эмульгатора. Гидрофильные эмульгаторы стабилизируют эмульсии типа м/в. Гидрофобные (жирорастворимые) эмульгаторы применяют для стабилизации эмульсий типа в/м.

Тип эмульсии определяют разными методами: разбавления; окрашивания непрерывной фазы; растекания капли.

Метод разбавления. Если в воду внести каплю эмульсии и осторожно встряхнуть, то эмульсия типа м/в равномерно распределится в объеме. Эмульсия типа в/м с водой не смешивается.

Метод окрашивания непрерывной фазы. Каплю эмульсии помещают на предметное стекло рядом с несколькими кристаллами водорастворимого красителя, например, метиленовая синь или метиловый оранжевый. Добиваются соприкосновения красителя и капли эмульсии, после чего ее рассматривают под микроскопом. Если окрашена непрерывная фаза, то эмульсия типа м/в. В противном случае опыт повторяют с жирорастворимым красителем (фуксин, Судан III), чтобы убедиться, что это эмульсия типа

в/м.

Метод растекания капли. Предметное стекло покрывают тонким слоем парафина и наносят каплю эмульсии. Эмульсия типа м/в не растекается по поверхности.

Практически необходимым бывает выделение из эмульсии составных частей. К этому приводят три процесса: седиментация, коалесценция и инверсия (обращение фаз).

Седиментация - оседание или всплывание капель дисперсной фазы, (*например, отделение сливок от молока*). При этом эмульсия разрушается не полностью, а образуются две: более и менее концентрированная.

Коалесценция - полное разрушение эмульсии, приводящее к образованию двух чистых фаз.

Инверсия - превращение эмульсии одного типа в другой добавлением большого количества эмульгатора другого рода. При этом дисперсная фаза становится дисперсионной средой.

Эмульгирующую способность эмульгаторов оценивают:

- по предельному объему эмульгированной дисперсной фазы ($V_{пр}$), приходящейся на 1 см эмульгатора;
- по объемной доле дисперсной фазы ($\varphi_{дф}$);
- по кратности эмульсии (n).

$$V_{пр} = \frac{V_{дф}}{V_э} \quad (5-14)$$

$$\varphi_{дф} = \frac{V_{пр}}{V_{пр} + V_э} \cdot 100 \quad (5-15)$$

$$n = \frac{V_{дф}}{V_{дс}}, \quad (5-16)$$

где $V_{дф}$ - объем дисперсной фазы; $V_э$ - объем эмульгатора; $V_{дс}$ - объем дисперсионной среды (если дисперсионная среда состоит из эмульгатора и другой жидкости, то их объемы складывают).

По концентрации дисперсной фазы эмульсии подразделяют на:

- разбавленные - с объемной долей дисперсной фазы не выше 0,1 %;
- концентрированные - объемная доля дисперсной фазы < 74 %;
- высококонцентрированные или пенообразные - 74-95%;
- предельно концентрированные - максимально-возможное в данных условиях содержание дисперсной фазы.

Задача работы: приготовить предельно концентрированную эмульсию типа м/в и в/м; рассчитать ее концентрацию и кратность. Произвести разбавление и обращение фаз.

Оборудование, реактивы: установка для эмульгирования; оптический микроскоп; покровные стекла, фильтровальная бумага, пипетки градуированные, бюретки, раствор гидрофобного эмульгатора в углеводороде (например, раствор олеата кальция в бензоле с массовой долей 10%); красители Судан III и метиленовый синий (или метиловый оранжевый); водный раствор гидрофильного эмульгатора, например олеата натрия ($\omega = 10\%$); водный раствор хлорида кальция ($\omega = 5\%$); углеводород (октан, керосин, гептан, толуол или др.).

Выполнение работы

1. Получение предельно концентрированной эмульсии.

Эмульсия типа в/м. В сухой цилиндр объемом 100 мл пипеткой вводят 1,0 мл раствора гидрофобного эмульгатора и добавляют из бюретки каплю воды. Смесь тщательно растирают круговыми движениями металлической спиральной мешалки по дну цилиндра до образования густой однородной массы. (Необходимо следить за тем,

чтобы мешалка не выходила за пределы эмульсии и не размазывала ее по стенкам). Таким же способом диспергируют еще несколько капель воды. По мере увеличения объема эмульсии переходят от кругообразных к возвратно-поступательным движениям мешалки вдоль оси цилиндра. Каждую последующую каплю воды добавляют только после того, как полностью эмульгирована предыдущая. Воду добавляют до тех пор, пока последняя порция воды (объемом не более 0,5 мл) не перестанет эмульгироваться. Определяют суммарный объем воды $V_{\text{эф}}$ во взятом объеме эмульгатора. Поскольку $V_3=1\text{ см}^3$, то $V_{\text{эф}} = V_{\text{пр}}$. По результатам эксперимента рассчитывают объемную долю дисперсной фазы каждой эмульсии, предельный объем дисперсной фазы на 1 мл эмульгатора, кратность эмульсии по уравнениям (5-14) - (5-16).

Эмульсия типа м/в. В сухой цилиндр вводят пипеткой 1,0 мл раствора олеата натрия с $\omega = 10\%$. Из бюретки по каплям добавляют эмульгирующую жидкость (углеводород). Приготовление эмульсии и расчеты аналогичны описанным выше.

2. Установление типа эмульсий методом разбавления.

В два стакана помещают по 3 мл полученных смесей. Одну порцию, предположительно эмульсии м/в, разбавляют водой, а другую - предположительно в/м - углеводородом. Жидкости для разбавления вводят медленно при осторожном перемешивании кругообразными движениями. Эмульсия типа м/в должна хорошо разбавляться водой, а в/м - углеводородом.

3. Обращение фаз эмульсии.

В пробирку наливают 2 мл углеводорода, окрашенного красителем Судан III, добавляют такой же объем воды и сильно встряхивают. Убеждаются, что эмульсия очень неустойчива и быстро расслаивается. Добавляют 5 мл водного раствора олеата натрия с $\omega = 10\%$, вновь сильно встряхивают. Убеждаются, что теперь эмульсия вполне устойчива. Каплю помещают на предметное стекло и рассматривают под микроскопом. По окраске фаз определяют тип эмульсии. Затем добавляют 1 мл раствора хлорида кальция и 3 мл углеводорода, смесь встряхивают. Помещают каплю под микроскоп и убеждаются, что произошло обращение фаз.

Зарисовывают микроскопическую картину эмульсий, растушевывая области, соответствующие углеводороду. Схематически изображают строение слоя эмульгатора на поверхности дисперсионной фазы, поясняют механизм обращения фаз.

Работа 5-5. Коллоидная защита зольей растворами ВМС

Явление повышения порога коагуляции гидрофобного золя при добавлении в него раствора высоко молекулярного вещества (ВМС) называют коллоидной защитой. Обратное действие раствора ВМС носит название сенсбилизации.

Коллоидная защита чрезвычайно важна для фармации, поскольку с ростом дисперсности и устойчивости лекарственного препарата повышается его терапевтический эффект. Например, суспензию сульфата бария стабилизируют полисахаридами, колларгол - белком.

Защитное действие зависит от лиофильности высокомолекулярного соединения и его сродства к дисперсной фазе. Количественно стабилизирующее действие ВМС выражают защитным числом m_{10} , представляющим минимальную массу сухого ВМС, достаточного для защиты 10 мл данного золя от коагуляции при добавлении к нему 1 мл водного раствора хлорида натрия с $\omega = 10\%$.

Задача работы: приготовить заданный золь и растворы ВМС (желатина, поливиниловый спирт, крахмал). Сравнить их защитное действие.

Оборудование, реактивы: штатив с пробирками; конические колбы объемом 150-200 мл - 5 шт.; мерные колбы на 100 мл - 3 шт.; мерные цилиндры на 100 мл; воронка; бумажные фильтры; водные растворы коагуляторов: NaCl ($\omega = 10\%$); FeCl₃ ($\omega = 47\%$); K₄[Fe(CN)₆] ($\omega = 20\%$); раствор щавелевой кислоты (0,15 М); защитные вещества в

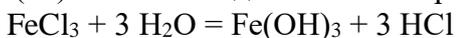
порошкообразном состоянии (желатина, крахмал, поливиниловый спирт).

Выполнение работы

1. Приготовление золя и растворов ВМС.

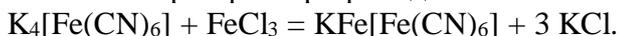
По выбору преподавателя готовят золь гидроксида железа или берлинской лазури.

а) К 100 мл кипящей дистиллированной воды прибавляют 0,5 мл раствора хлорида железа (III) с массовой долей 47 %. В результате реакции:



образуется золь гидроксида железа вишнево-красного цвета.

б) К 100 мл дистиллированной воды добавляют 3,8 мл раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с массовой долей 20 % и 6 капель раствора FeCl_3 с массовой долей 47 %. Выпавший осадок переносят на фильтр и промывают водой. После этого воронка с фильтром, содержащим осадок, помещается в чистую колбу и промывается раствором щавелевой кислоты с концентрацией 0,15 М. Осадок пептизируется кислотой за счет адсорбции оксалат ионов и через фильтр проходит синий золь берлинской лазури:



2. Составляют структурную формулу мицеллы полученного коллоидного раствора, определяют заряд гранулы.

3. Готовят по 100 мл растворов желатины, крахмала и поливинилового спирта с массовой долей 0,5 %. Для этого навески по 0,5 г ВМС вносят в конические колбы, добавляют по 80 мл дистиллированной воды и дают набухнуть в течение 20-30 минут. В ходе набухания из ВМС происходит растворение примесей, для удаления которых, воду после набухания сливают в мерный цилиндр и заменяют свежей такого же объема, как и удаленный.

Далее колбы нагревают на водяной бане при 50 °С до полного растворения ВМС. Растворы охлаждают, переносят в мерные колбы емкостью по 100 мл и доводят водой до метки. (Смесь набухшего крахмала доводят до кипения при энергичном размешивании).

4. Установление влияния концентрации и природы ВМС на величину порога коагуляции.

Берут 5 пронумерованных пробирок. В четыре из них (№ 2-5) наливают по 1 мл воды. В пробирки № 1 и 2 помещают по 1 мл раствора одного из ВМС. Смесь в пробирке № 2 тщательно перемешивают стеклянной палочкой, отбирают 1 мл полученного раствора и переносят его в пробирку № 3. Содержимое перемешивают, вновь отбирают 1 мл жидкости и переносят в пробирку № 4, откуда после перемешивания 1 мл раствора отбрасывают. Получают по 1 мл растворов ВМС с массовой долей 0,5 (1 пробирка); 0,25 (2 пробирка); 0,125 (3 пробирка) и 0,0625 % (4 пробирка) соответственно. В пробирке № 5 содержится только вода.

Во все пробирки добавляют по 5 мл приготовленного золя и встряхивают. Затем определяют пороги коагуляции, начиная с незащищенного золя в пробирке №5. Предварительно в отдельной пробирке смешивают 1 мл воды и 5 мл имеющегося золя, приготавливая контрольный раствор. В пробирку № 5 добавляют из бюретки раствор NaCl ($\omega = 10 \%$), а в контрольную пробу - такой же объем дистиллированной воды. В ходе титрования обе пробирки встряхивают, каждый раз сравнивая титруемый золь с контрольным раствором. Отмечают визуальные признаки коагуляции (появление мути или образование хлопьев), фиксируют объем электролита, пошедший на коагуляцию. Порог коагуляции вычисляют по уравнению:

$$c_{\text{к}} = \frac{c_0 \cdot V_{\text{к}}}{(5 + V_{\text{к}})},$$

где c_0 - концентрация электролита, вызывающего коагуляцию, моль/л; $V_{\text{к}}$ - объем электролита, пошедший на коагуляцию. Повторяют опыт с растворами в пробирках № 1-4,

вычисляя для них значения c_k .

5. Выливают растворы из пробирок, промывают их водой, высушивают фильтровальной бумагой и готовят растворы следующих ВМС. Определяют для них значение c_k аналогичным образом.

По вычисленным в п.п. 4-5 порогам коагуляции строят зависимость $c_k = f(c_{ВМС})$. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует порогу коагуляции незащищенного золя. Если защитное действие ВМС не проявляется, то получим прямую параллельную оси абсцисс. Если раствор ВМС проявляет защитное действие, то на соответствующей зависимости появится восходящий участок. Делают вывод о влиянии концентрации и природы ВМС на величину порога коагуляции.

6. Определяют защитные числа растворов ВМС.

Берут 10 пронумерованных пробирок, в 9 из них (№ 2-10) наливают по 1 мл воды. В пробирки № 1 и 2 вносят по 1 мл исходного раствора ВМС. Затем из пробирки № 2 отбирают 1 мл раствора и переносят в пробирку № 3 и т.д. до пробирки № 9 (аналогично п.4). Из пробирки № 9 - 1 мл жидкости отбрасывают. Получают растворы ВМС с массовой долей (%), равной 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625; 0,0312; 0,0156; 0,0078; 0,0039 и 0,00195 соответственно. Затем в каждую пробирку наливают по 5 мл золя и тщательно перемешивают. После этого в первые девять вводят раствор хлорида натрия в объеме, соответствующем коагуляции незащищенного золя (объем определяют в п.4). В пробирку № 10 добавляют такой же объем воды - контрольный раствор. Записывают время добавления электролита и через 5 минут отмечают, в каких пробирках изменился цвет или мутность золя по сравнению с контрольным раствором.

Защитное число для 10 мл золя (m_{10}) определяют по результатам п.6 как удвоенное среднее арифметическое между массой ВМС, проявляющей защитные свойства и ближайшей к ней массой, не проявляющей защитного действия. Например, защитное действие проявляется, в растворах № 1- 4, а в остальных - отмечены признаки коагуляции. Тогда минимальная масса ВМС, необходимая для защиты 5 мл золя от коагуляции, соответствует массе ВМС в пробирке № 4. Массу ВМС ($g_{ВМС}$) рассчитывают, зная массовую долю соответствующего раствора и принимая массу раствора ВМС равной его объему:

в пробирке № 4 $g_{ВМС} = 0,0625/100 = 62,5 \cdot 10^{-5} \text{ г} = 0,625 \text{ мг}$. Ближайшая к ней наименьшая масса ВМС, не проявляющая защитного действия, соответствует пробирке № 5, т.е. 0,312 мг.

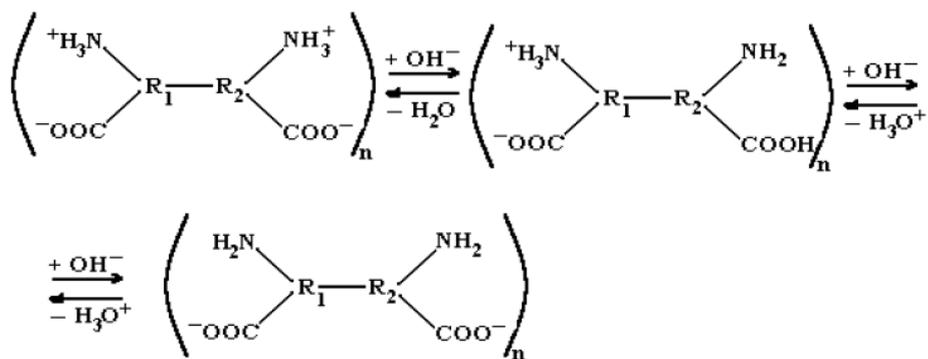
$$m_{10} = 2 \cdot \left(\frac{0.625 + 0.312}{2} \right) = 0.937 \text{ мг} .$$

7. Опыт и расчеты повторяют с другим ВМС.

Сравнивая результаты для различных ВМС, делают вывод об эффективности защитного действия. Оформляют работу.

Работа 5-6. Определение изоэлектрической точки белка по данным кинетики набухания

Белки построены из аминокислот, обладающих амфотерными свойствами. При этом в зависимости от рН в водной среде возможны равновесия:



Таким образом, изменяя рН среды, можно подобрать условия, при которых макромолекулы белка имеют суммарный заряд в растворе равный нулю. Такое состояние называют изоэлектрическим, а соответствующее значение рН - изоэлектрической точкой (ИЭТ).

Значение ИЭТ для конкретного белка определяется соотношением основных и кислотных групп в макромолекуле. Для белков различного вида эта величина не одинакова. В ИЭТ белок характеризуется минимальной набухаемостью и растворимостью и, кроме того, минимальной вязкостью образующихся растворов. Это связано с изменением эффективного размера макромолекул белка. В ИЭТ разноименно заряженные звенья притягиваются и сжимают молекулу. Напротив, вне ИЭТ в макромолекуле белка появляется больше одноименных зарядов, которые, отталкиваясь, распрямляют молекулу.

Набухание - физико-химический процесс проникновения малых молекул растворителя в образец ВМС, сопровождающийся увеличением его объема и массы.

Степенью набухания α_t называют отношение приращения массы набухшего образца m_t на момент времени t к его исходной массе m_0 :

$$\alpha_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (5-17)$$

Если процесс набухания подчиняется кинетическим закономерностям необратимой

реакции I порядка, то $\lg \left[1 - \frac{\alpha_t}{\alpha_\infty} \right] = -k_I t$. Здесь α_∞ - предельная степень набухания, отвечающая $t \rightarrow \infty$ (фактически достижима через 3-4 часа после начала опыта), а k_I - константа скорости процесса, определяющего кинетику набухания.

Как k_I , так и α_t зависят от природы растворителя, температуры, рН среды, присутствия посторонних электролитов и степени исходного измельчения образца.

Задача работы: установить кинетику набухания желатины в водных растворах с разным рН, определить значение изоэлектрической точки.

Оборудование, реактивы: образцы желатины в виде пластинок; пробирки, буферные растворы с рН от 1,68 до 9,18; торсионные весы, высокоомный вольтметр; фильтровальная бумага, проволока.

Выполнение работы

1. Взвешивают на торсионных весах поочередно 5-6 кусочков медной проволоки. Прикрепляют к ним с помощью нити кусочки сухой желатины и вновь взвешивают. По разности масс определяют массу каждого образца желатины (желательно, чтобы массы образцов были близки).
2. Если стандартные растворы для рН-метрии отсутствуют, то их можно заменить растворами HCl и NaOH (концентрации указывает преподаватель). Вычисляют рН используемых в работе растворов по уравнению,

приведенному в п.4 работы 4 темы 4.

3. Наливают в пробирку порции соответствующих растворов, затем в жидкость помещают на проволоке образцы желатины так, чтобы образец был полностью погружен в раствор. Через определенное время (например, 10, 20, 40, 60 и т.д. минут) вынимают образцы из пробирок, помещают на фильтр, впитывающий излишек влаги, и взвешивают.
4. По уравнению (5-17) рассчитывают степень набухания желатины α_t при различных рН и временах. Для разных рН строят графики зависимости в координатах

$$\lg\left(1 - \frac{\alpha_t}{\alpha_\infty}\right)$$

от t , убеждаются в их линейности. Из наклона этих зависимостей определяют значения k_t для разных рН. Строят зависимость $k_t = f(pH)$, из ее минимума определяют ИЭТ. Строят серию зависимостей $\alpha_t = f(pH)$ и также оценивают ИЭТ. Сравнивают результаты, формулируют выводы, оформляют работу.

8. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ ПО ТЕМАМ КУРСА

1. Что означают понятия «система», «окружающая среда»? Что такое система закрытая, открытая, изолированная, гомогенная, гетерогенная? Приведите примеры систем.
2. Что называют компонентом, фазой, системой, термодинамическими параметрами, термодинамическим процессом?
3. Что означают понятие «функция состояния системы»? Приведите примеры. Теплота и работа являются функциями состояния системы?
4. Какие формулировки первого закона термодинамики вам известны? Математическое выражение первого закона термодинамики. Укажите физический смысл каждой величины, входящей в уравнение. Какие величины, входящие в это уравнение, не являются функциями состояния?
5. Что называют теплотой (энтальпией) образования и теплотой сгорания вещества? Как рассчитывают тепловые эффекты химических реакций по этим величинам?
6. Почему закон Гесса можно считать частным случаем первого начала (закона) термодинамики? Что называют изобарным и изохорным тепловыми эффектами? Каково соотношение между ними? Как их теоретически рассчитать по уравнению химической реакции при стандартных условиях?
7. Как зависит тепловой эффект от температуры? Приведите и проанализируйте уравнение Кирхгофа.
8. Как применяют I закона термодинамики для расчета тепловых эффектов различных процессов. Приведите примеры.
9. Как определить тепловые эффекты процессов растворения, разбавления, концентрирования? Приведите пример расчёта теплового эффекта разбавления водой раствора любого вещества.
10. Какие формулировки второго закона термодинамики вам известны? Математическое выражение II начала (закона) термодинамики.
11. Каков физический смысл энтропии? В каких процессах энтропия увеличивается? Приведите примеры процессов.
12. Каково статистическое обоснование II закона термодинамики? Уравнение Больцмана.
13. Как изменяется энтропия вещества при нагревании, как изобразить эту зависимость графически?
14. Как рассчитать изменение энтропии вещества при изменении температуры без фазовых превращений?

15. Как рассчитать изменение энтропии вещества в процессе фазового превращения (испарения, плавления, возгонки)?
16. Как формулируется третий закон термодинамики? Каково его практическое применение?
17. Через какие величины, определяющие состав системы, можно выразить константу химического равновесия? Каковы соотношения между константами равновесия, выраженными различными способами: K_p , K_c , K_x ?
18. Как записать выражение для константы химического равновесия в гетерогенной системе? Покажите на примере любой обратимой химической реакции в гетерогенной системе.
19. Как по величине константы химического равновесия определить, в каком направлении преимущественно протекает обратимая химическая реакция?
20. Какие факторы влияют на константы химического равновесия: K_p , K_c , K_x ? В каких единицах они измеряются? 8. Что представляют собой уравнения изотермы химической реакции для изобарно-изотермического и изохорно-изотермического условий протекания процесса? Каково практическое применение уравнения изотермы?
21. Как зависит направление протекания химической реакции от исходных концентраций (парциальных давлений) реагирующих веществ? Приведите и проанализируйте уравнение изотермы химической реакции для изобарноизотермических условий.
22. Как влияет температура на константу химического равновесия? Уравнения изобары и изохоры, их анализ.
23. В каких координатах зависимость константы химического равновесия от температуры выражается прямой линией? Какой наклон имеет эта прямая в случае экзотермических и эндотермических реакций?
24. Какое уравнение соответствует основному закону фазового равновесия (правилу фаз Гиббса)? Охарактеризуйте каждую величину, входящую в уравнение.
25. Каково термодинамическое (химическое) условие равновесия компонента в двух фазах гетерогенной системы? Каково условие самопроизвольного перехода компонента из одной фазы в другую?
26. Какие фазовые равновесия выделяют в однокомпонентных системах? Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для процессов плавления. Его анализ.
27. В каком виде используют уравнение Клапейрона-Клаузиуса для процессов испарения или возгонки? Приведите анализ уравнения.
28. Что представляют собой фазовые диаграммы состояния? Охарактеризуйте диаграмму состояния воды при низких давлениях. Какова вариантность системы на плоскостях, линиях, в тройной точке?
29. Какой жидкий раствор называют идеальным? Каковы его основные признаки и при каких условиях он образуется? Приведите пример раствора, близкого к идеальному.
30. Как зависит давление насыщенного пара растворителя над раствором от концентрации нелетучего растворённого вещества? Чему равно относительное изменение давления пара растворителя над раствором при любой температуре?
31. Какие свойства растворов называют коллигативными, каково их практическое значение? Приведите соответствующие уравнения. Приведите примеры практического применения этих свойств.
32. Что называют активностью электролита? Как определить (рассчитать) активность сильного электролита (иона)?
33. Что такое ионная сила раствора? Как рассчитать величину ионной силы для любого электролита или смеси электролитов?

34. Что такое электрическая проводимость? Какие виды электрической проводимости выделяют? Как их определяют (рассчитывают)? Каковы единицы их измерения?
35. По каким признакам тот или иной электролит относят к сильным или слабым? Какому закону подчиняется раствор слабого электролита?
36. Что называют удельной электрической проводимостью? От каких факторов она зависит, каковы единицы ее измерения?
37. Какой вид имеют графики зависимости удельной электрической проводимости от концентрации для сильных и слабых электролитов? Чем обусловлено наличие максимума на кривой зависимости удельной электрической проводимости от концентрации для некоторых электролитов?
38. Что называют молярной (эквивалентной) электрической проводимостью? От каких факторов она зависит, каковы единицы ее измерения?
39. Какой вид имеют графики зависимости молярной электрической проводимости от концентрации для сильных и слабых электролитов?
40. Почему подвижность (электрическая проводимость) ионов H^+ и OH^- в водных растворах на порядок отличается от подвижностей остальных ионов?
41. Что называют коэффициентом электрической проводимости для сильных электролитов? Что такое электрофоретический и релаксационный эффекты?
42. Что называют скоростью химической реакции? По изменению концентраций каких веществ и как определяют скорость химических реакций?
43. Какие реакции называют простыми, и какие – сложными в химической кинетике?
44. В чем заключается основной закон (постулат) химической кинетики (закон действующих масс или закон Гульдберга - Вааге)?
45. Как применяется закон действующих масс к простым и сложным химическим реакциям?
46. Каков физический смысл константы скорости реакции? Каковы единицы измерения констант скоростей, от каких факторов они зависят?
47. Что такое молекулярность и порядок реакции? Какие значения они могут принимать? При каких условиях они совпадают?
48. Какова интегральная форма кинетических уравнений реакций I, II и III порядков? В каких координатах зависимость концентрации реагирующего вещества от времени является для реакций I, II и III порядков прямолинейной?
49. Какие методы используют для определения порядка реакции? Какие экспериментальные данные необходимы для определения порядка реакции?
50. Какие закономерности определяют зависимость скорости (константы скорости) химической реакции от температуры?
51. Что такое энергия активации химической реакции и от чего она зависит?
52. На основании каких данных и как рассчитывают энергию активации химических реакций аналитически и графически?
53. Каковы теоретические представления химической кинетики? Как трактует элементарный акт химической реакции теория активных столкновений (соударений) и теория активированного комплекса?
54. В чем сущность теории активных столкновений (соударений) Аррениуса?
55. Дайте определение и назовите объекты исследования коллоидной химии.
56. Охарактеризуйте значение коллоидной химии для развития промышленности, науки, охраны окружающей среды.
57. Третий период, который выделяют в истории коллоидной химии – это развитие современной коллоидной химии. Укажите два предыдущих периода и назовите основные этапы и имена ученых, с которыми связан третий период. Чему были посвящены их работы?
58. Каковы тенденции развития современной коллоидной химии?
59. Что такое коллоидное состояние вещества, и каковы его признаки?

60. Как Вы думаете, какой из признаков дисперсных систем является более универсальным: гетерогенность или дисперсность? Почему?
61. Продолжите ряд примеров материи в коллоидном состоянии: типографская краска, продукты питания, туман, паутина, почва, микроорганизмы, строительные материалы, ткани, раствор крахмала или яичного белка в воде...
62. Какова связь коллоидной химии с другими науками?
63. Что такое дисперсные системы? Приведите примеры дисперсных систем.
64. Какие дисперсные системы изучает коллоидная химия?
65. Являются ли объектами изучения коллоидной химии системы: а) мелкая галька на морском дне; б) сладкий чай в стакане; в) сорбент с открытой пористостью (поры связаны в единую систему); г) клеточная мембрана, т. е. оболочка клетки, которая состоит из двух или четырех слоев больших органических молекул липидов и белков?
66. К чему приведет неограниченное диспергирование гетерогенной дисперсной системы?
67. Чем определяется своеобразие свойств вещества в коллоидном состоянии?
68. Какие количественные характеристики дисперсности существуют?
69. Рассчитайте удельную поверхность частиц кубической формы с длиной ребра $l = 10^{-8}$ м, нитей с сечением $10^{-8} \times 10^{-8}$ м и пленки толщиной 10^{-8} м.
70. Найдите общую поверхность 1 кг сферических частиц угля, если средний диаметр частиц $7 \cdot 10^{-2}$ мм, а плотность угля $1,8 \cdot 10^3$ кг/м³. Удельная поверхность силикагеля равна $8,3 \cdot 10^3$ м²/кг. Рассчитайте средний диаметр частиц силикагеля, если его плотность равна $2,2$ г/см³.
71. Какими методами получают коллоидные системы?
72. В чем сущность диспергационных методов получения дисперсных систем?
73. Продолжите фразу: «В зависимости от вида внешней работы, которая совершается над грубодисперсной системой, диспергационные методы можно подразделить на...»
74. Перечислите процессы, которые имеют место при получении дисперсных систем по методу Г. Бредига.
75. Как Вы думаете, какой из диспергационных методов лучше применить для диспергирования крахмала, графита, серы?
76. Считается, что ультразвуковой метод диспергирования наиболее приемлем для получения суспензий лекарственных веществ. Как Вы думаете, почему?
77. К какому виду диспергирования относится пептизация? Что это за метод?
78. Насколько правильно относить пептизацию к диспергационным методам?
79. Какие виды пептизации Вам известны?
80. В основе производства помадных конфетных масс лежит резкое охлаждение сиропа, а в основе сахарного производства – резкое охлаждение пересыщенного раствора сахарозы. В результате какого процесса в этих случаях происходит образование частиц дисперсной фазы?
81. Облака относятся к дисперсным системам Т,Ж/Г и представляют собой взвешенные в воздушной среде капли и кристаллы воды. Какие процессы происходят в атмосфере при образовании облаков?
82. От чего и для чего очищают коллоидные системы?
83. Что такое диализ? Изобразите схему аппарата для проведения диализа.
84. Как можно ускорить диализ?
85. Что такое ультрафильтрация и чем она отличается от диализа? Дайте определение мембраны.
86. Что общего и в чем заключается особенность таких мембранных процессов, как диализ и ультрафильтрация?

87. Для каких дисперсных систем характерно проявление молекулярнокинетических свойств?
88. Какую роль играет флуктуация значений кинетической энергии молекул дисперсионной среды в проявлении молекулярно-кинетических свойств дисперсных систем?
89. Что такое частичная концентрация применительно к коллоидным системам?
90. Какие реальные процессы связаны с поверхностными свойствами веществ?
91. В чем заключается принципиальная особенность высокодисперсных систем?
92. Как изменяются термодинамические параметры в пределах фазы и в пределах поверхностного слоя?
93. Что такое внутреннее давление?
94. Дайте силовое и энергетическое определение поверхностного натяжения.
95. Поясните, за счет чего возникает поверхностное натяжение. Какие силы ответственны за его проявление?
96. На чем основано термодинамическое описание поверхности разрыва?
97. Поясните, в чем суть двух методов выражения термодинамических функций поверхностного слоя.
98. Выразите энергию Гельмгольца для дисперсной системы, следуя методу Гиббса и методу слоя конечной толщины.
99. Как зависит поверхностное натяжение от температуры?
100. Приведите термодинамическое выражение для величины σ .
101. Какие процессы, происходящие на границе конденсированных фаз с воздухом, могут вызывать понижение энергии гетерогенной системы?
102. Чем отличается хемосорбция от физической адсорбции?
103. Какие величины используются для количественного описания адсорбции?
104. Получите уравнение, связывающее полную адсорбцию с гиббсовской.
105. Что Вы знаете о классификации ПАВ?
106. Что такое изотерма поверхностного натяжения?
107. Какие уравнения, характеризующие адсорбцию, Вы знаете?
108. Что такое поверхностная активность? Как ее определяют по экспериментальным данным?
109. Что такое работа адсорбции?
110. Как определить параметры молекул ПАВ?
111. Взаимосвязь между какими характеристиками поверхностного слоя устанавливает уравнение Шишковского?
112. Будет ли отличаться ориентация молекул ПАВ при адсорбции из водных растворов на угле и силикагеле?
113. Какое правило установил П. Ребиндер для адсорбции из растворов?
114. К. Гедройц установил, что носителем обменной адсорбции в почве является почвенный поглощающий комплекс, который представляет собой высокодисперсную смесь нерастворимых в воде алюмосиликатных, органических и органоминеральных соединений. В обмене участвуют только катионы. Какой из перечисленных ионов вытесняет больше бария из образца черноземной почвы: Mg^{2+} , Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cu^{2+} ? Расположите эти ионы в порядке увеличения вытеснительной способности.
115. Поясните два возможных механизма формирования пленок на поверхности жидкости.
116. Для чего применяется прибор Ленгмюра? Опишите принцип его действия.
117. Как определить агрегатное состояние пленки из анализа изотермы ее поверхностного давления.
118. Приведите выражение Фольмера для поверхностного давления.
119. Что такое давление коллапса?

120. Как определить площадь поперечного сечения молекул ПАВ, образующих поверхностную пленку?
121. Приведите алгоритм определения молекулярной массы белков по изотерме поверхностного давления их пленок
122. Какие основные характеристики используются для оценки электрических свойств дисперсных систем?
123. Чему равен потенциал поля, образованного точечным зарядом и сферой?
124. Опишите современную модель строения мицеллы.
125. Что называют поверхностным и электрокинетическим потенциалами? В чем их различия?
126. Какие факторы влияют на ДЭС и значения потенциалов?
127. Возможно ли изменение знака заряда коллоидной частицы без изменения ϕ_0 -потенциала?
128. Почему экспериментально найденные и теоретически рассчитанные значения электрофоретической подвижности не совпадают?
129. Объясните причины, которые вызывают неустойчивость дисперсных систем и их постепенную эволюцию.
130. Какие два процесса вызывают уменьшение свободной энергии дисперсных систем?
131. Какой фактор обуславливает седиментационную неустойчивость дисперсных систем?
132. В чем заключается основное отличие коагуляции от коалесценции?
133. Приведите основные положения теории устойчивости гидрофобных зольей Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека (ДЛФО).
134. Что такое расклинивающее давление? Каков его физический смысл?

9. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ (ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ)

1. Макроскопические системы и термодинамический метод их описания.
2. Теплота и работы различного рода. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Теплота сгорания. Теплоты образования. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.
3. Расчеты тепловых эффектов реакций. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.
4. Второй закон термодинамики и его различные формулировки. Энтропия. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов.
5. Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии при различных процессах. Изменение энтропии изолированных процессов и направление процесса.
6. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Методы вычисления энергии Гиббса. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов
7. Закон действия масс. Константа равновесия. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца равновесного процесса. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Расчет константы равновесия с помощью стандартных термодинамических величин.
8. Влияние факторов на смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.
9. Основные понятия химической кинетики. Определение скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения.

10. Определение константы скорости и порядка реакции. Кинетический закон действия масс и область его применимости. Составление кинетических уравнений для известного механизма реакции.
11. Уравнение Аррениуса. "Эффективная" и "истинная" энергии активации. Определение констант скорости из опытных данных.
12. Сложные реакции. Принцип независимости элементарных стадий. Методы составления кинетических уравнений. Обратимые реакции первого порядка. Определение элементарных констант из опытных данных.
13. Определение катализа. Общие принципы катализа. Роль катализа в химии. Основные промышленные каталитические процессы. Примеры механизмов каталитических процессов. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа.
14. Различные способы выражения состава раствора. Термодинамические и молекулярно – кинетические условия образования растворов.
15. Предельно разбавленные растворы. Законы Генри, Дальтона, Сеченова.
16. Общее рассмотрение коллигативных свойств растворов. Изменение температуры затвердевания различных растворов. Изменение температуры кипения растворов.
17. Осмотические явления. Уравнения Вант-Гоффа, его термодинамический вывод и область применимости.
18. Давление насыщенного пара жидких растворов. Закон Рауля и его термодинамический вывод. Криоскопический, эбуллиоскопический или осмотический способ определения молярных масс.
19. Основные положения теории Аррениуса. Недостатки этой теории. Протонная теория Бренстеда – Лоури. Современные теории диссоциации слабых электролитов (Льюиса, Измайлова).
20. Коллигативные свойства растворов электролитов. Понятия средней активности и среднего коэффициента активности; их связь с активностью и коэффициентом активности отдельных ионов. Основные допущения теории Дебая - Гюккеля. Потенциал ионной атмосферы.
21. Условия электрохимического равновесия на границах раздела фаз и в электрохимической цепи. Связь ЭДС со свободной энергией Гиббса. Уравнения Нернста и Гиббса - Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи.
22. Понятие электродного потенциала. Классификация электродов и электрохимических цепей. Определение коэффициентов активности и чисел переноса на основе измерений ЭДС.
23. Стандартный и реальный электродный потенциал. Стандартный водородный электрод и водородная шкала потенциалов.
24. Гальванические элементы. Аккумуляторы. Электродвижущая сила и ее измерение. Потенциалы металлических, газовых и окислительно – восстановительных потенциалов.
25. Уравнение Нернста-Петерса и направление окислительно-восстановительного процесса. Сравнительная сила окислителей и восстановителей.
26. Понятие фазы, компонента, степени свободы. Правило фаз Гиббса и его вывод. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона - Клаузиуса и его применение к различным фазовым переходам первого рода.
27. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем и их анализ на основе правила фаз. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии.
28. Равновесие жидкость - пар в двухкомпонентных системах. Равновесные составы пара и жидкости. Различные виды диаграмм состояния

29. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии. Термический анализ. Значение фазовых диаграмм для фармации.
30. Разделение неограниченно растворимых жидкостей путем простой перегонки. Фракционная перегонка. Ректификация.
31. Методы разделения азеотропных жидкостей. Ограниченно растворимые жидкости. Взаимно нерастворимые жидкости.
32. Третий компонент в системе из двух взаимно нерастворимых жидкостей. Закон распределения. Экстракция. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.
33. Макроскопические системы и термодинамический метод их описания.
34. Теплота и работы различного рода. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Теплота сгорания. Теплоты образования. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.
35. Расчеты тепловых эффектов реакций. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.
36. Второй закон термодинамики и его различные формулировки. Энтропия. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов.
37. Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии при различных процессах. Изменение энтропии изолированных процессов и направление процесса.
38. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Методы вычисления энергии Гиббса. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов
39. Закон действия масс. Константа равновесия. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца равновесного процесса. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Расчет константы равновесия с помощью стандартных термодинамических величин.
40. Влияние факторов на смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.
41. Основные понятия химической кинетики. Определение скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения.
42. Определение константы скорости и порядка реакции. Кинетический закон действия масс и область его применимости. Составление кинетических уравнений для известного механизма реакции.
43. Уравнение Аррениуса. "Эффективная" и "истинная" энергии активации. Определение констант скорости из опытных данных.
44. Сложные реакции. Принцип независимости элементарных стадий. Методы составления кинетических уравнений. Обратимые реакции первого порядка. Определение элементарных констант из опытных данных.
45. Определение катализа. Общие принципы катализа. Роль катализа в химии. Основные промышленные каталитические процессы. Примеры механизмов каталитических процессов. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа.
46. Различные способы выражения состава раствора. Термодинамические и молекулярно – кинетические условия образования растворов.
47. Предельно разбавленные растворы. Законы Генри, Дальтона, Сеченова.
48. Общее рассмотрение коллигативных свойств растворов. Изменение температуры затвердевания различных растворов. Изменение температуры кипения растворов.
49. Осмотические явления. Уравнения Вант-Гоффа, его термодинамический вывод и область применимости.

50. Давление насыщенного пара жидких растворов. Закон Рауля и его термодинамический вывод. Криоскопический, эбуллиоскопический или осмотический способ определения молярных масс.
51. Основные положения теории Аррениуса. Недостатки этой теории. Протонная теория Бренстеда – Лоури. Современные теории диссоциации слабых электролитов (Льюиса, Измайлова).
52. Коллигативные свойства растворов электролитов. Понятия средней активности и среднего коэффициента активности; их связь с активностью и коэффициентом активности отдельных ионов. Основные допущения теории Дебая - Гюккеля. Потенциал ионной атмосферы.
53. Условия электрохимического равновесия на границах раздела фаз и в электрохимической цепи. Связь ЭДС со свободной энергией Гиббса. Уравнения Нернста и Гиббса - Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи.
54. Понятие электродного потенциала. Классификация электродов и электрохимических цепей. Определение коэффициентов активности и чисел переноса на основе измерений ЭДС.
55. Стандартный и реальный электродный потенциал. Стандартный водородный электрод и водородная шкала потенциалов.
56. Гальванические элементы. Аккумуляторы. Электродвижущая сила и ее измерение. Потенциалы металлических, газовых и окислительно – восстановительных потенциалов.
57. Уравнение Нернста-Петерса и направление окислительно-восстановительного процесса. Сравнительная сила окислителей и восстановителей.
58. Понятие фазы, компонента, степени свободы. Правило фаз Гиббса и его вывод. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона - Клаузиуса и его применение к различным фазовым переходам первого рода.
59. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем и их анализ на основе правила фаз. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии.
60. Равновесие жидкость - пар в двухкомпонентных системах. Равновесные составы пара и жидкости. Различные виды диаграмм состояния
61. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии. Термический анализ. Значение фазовых диаграмм для фармации.
62. Разделение неограниченно растворимых жидкостей путем простой перегонки. Фракционная перегонка. Ректификация.
63. Методы разделения азеотропных жидкостей. Ограниченно растворимые жидкости. Взаимно нерастворимые жидкости.
64. Третий компонент в системе из двух взаимно нерастворимых жидкостей. Закон распределения. Экстракция. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.
65. Классификация дисперсных систем. Особенности ультрамикрорегетерогенного состояния. Коллоидные частицы и коллоидные системы; коллоидное (дисперсное) состояние вещества.
66. Количественное определение дисперсности: дисперсность и удельная поверхность кривизна поверхности частиц дисперсной фазы. Роль поверхностных явлений в процессах, протекающих в дисперсных системах. Взаимосвязь коллоидной химии с другими химическими дисциплинами, с физикой, биологией, геологией, медициной.
67. Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия. Поверхностное натяжение, силовая и энергетическая трактовки.

68. Метод избыточных термодинамических функций поверхностного слоя (Гиббс). Понятие о поверхности разрыва и разделяющей поверхности. Обобщенное уравнение первого и второго законов термодинамики для поверхности раздела фаз. Изменение поверхностного натяжения жидкости на границе с собственным паром в зависимости от температуры, критическая температура по Менделееву.
69. Поверхность раздела между двумя конденсированными фазами. Правило Антонова; условия его применения.
70. Капиллярное давление. Закон Лапласа и его следствия. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Закон Томсона. Капиллярная конденсация. Изотермическая перегонка вещества.
71. Смачивание. Краевой угол. Закон Юнга (силовой и энергетический выводы). Соотношение между работами когезии и адгезии при смачивании. Капиллярное поднятие жидкости, уравнение Жюрена, капиллярная постоянная жидкости. Избирательное смачивание как метод характеристики поверхностей твердых тел (лиофильных и лиофобных). Полное смачивание (термодинамическое условие).
72. Влияние кривизны поверхности (размера частиц) на давление насыщенного пара и растворимость вещества. Изотермическая перегонка и капиллярная конденсация.
73. Методы измерения поверхностного натяжения и свободной поверхностной энергии твердых тел.
74. Разрушение и измельчение (диспергирование) твердых тел как физико-химический процесс образования новой поверхности.
75. Эффект Ребиндера: изменение прочности и пластичности как следствие снижения поверхностной энергии твердых тел. Основные формы проявления эффекта: пластифицирование, возникновение хрупкости, самопроизвольное диспергирование. Термодинамические условия проявления эффекта Ребиндера.
76. Влияние химической природы твердых тел и жидкостей на возможность его проявления. Электрокапиллярный эффект. Проявление эффекта Ребиндера в природных и технологических процессах (примеры).
77. Адсорбция как самопроизвольное концентрирование на поверхности раздела фаз веществ, снижающих межфазное натяжение. Поверхностно-активные и -инактивные вещества (примеры). Относительность понятия "поверхностная активность" (зависимость от природы контактирующих фаз).
78. Термодинамика процесса адсорбции. Уравнение адсорбции Гиббса.
79. Органические поверхностно-активные вещества (ПАВ). Классификация ПАВ по молекулярному строению (анионо- и катионоактивные, неионогенные, амфолитные); области применения ПАВ. Высокомолекулярные ПАВ (примеры, отличия от низкомолекулярных ПАВ). Проблема биоразлагаемости ПАВ. Классификация ПАВ по механизму их действия (смачиватели, диспергаторы, стабилизаторы, моющие вещества). Понятие о гидрофильно-липофильном балансе (ГЛБ) молекул ПАВ.
80. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ. Уравнение Шишковского. Поверхностная активность, ее изменение в гомологических рядах ПАВ. Термодинамическое обоснование правила Траубе - Дюкло. Методы оценки поверхностной активности органических ПАВ.
81. Работа адсорбции. Динамический характер адсорбционного равновесия на поверхности раздела раствор ПАВ - газ. Уравнение Лэнгмюра, его связь с уравнениями Гиббса, Шишковского и Фрумкина.
82. Адсорбция ПАВ из растворов на поверхности твердых тел. Правило уравнивания полярностей Ребиндера. Модифицирующее действие ПАВ: гидрофилизация и гидрофобизация твердой поверхности.

83. Двойной электрический слой (ДЭС). Причины образования ДЭС. Термодинамическое равновесие поверхности раздела фаз с учетом электрической энергии.
84. Электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос, потенциалы течения и оседания; теория Гельмгольца - Смолуховского. Электрокинетический потенциал; граница скольжения. Методы определения электрокинетического потенциала
85. Строение мицеллы гидрофобного золя. Влияние концентрации и природы электролита на величину и знак заряда коллоидных частиц. Основы ионного обмена. Лиотропные ряды. Изoeлектрическое состояние в дисперсных системах; методы определения изoeлектрической точки. Практические приложения электрокинетических явлений.
86. Диспергационные методы получения дисперсных систем (золей, эмульсий, пен, аэрозолей). Роль ПАВ в процессах получения дисперсных систем. Связь работы диспергирования с поверхностной энергией твердых тел. Использование эффекта Ребиндера для уменьшения работы диспергирования. Процессы диспергирования в природе и технике.
87. Конденсационные способы получения дисперсных систем. Образование зоей в процессе химических реакций.
88. Образование частиц дисперсной фазы в процессах кристаллизации из растворов, конденсации пересыщенного пара, кипения. Методы регулирования размеров частиц в дисперсных системах.
89. Основные методы очистки зоей (диализ и ультрафильтрация).
90. Коллоидно-химические свойства ВМС.
91. Методы определения концентрации и размеров частиц зоей.
92. Мицеллообразование в растворах ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), основные методы определения ККМ. Эмпирические закономерности изменения ККМ и минимального значения поверхностного натяжения на границе раздела раствор ПАВ - воздух в гомологических рядах ПАВ. Строение прямых и обратных мицелл при различных концентрациях ПАВ.
93. Термодинамика мицеллообразования: тепловые эффекты, роль гидрофобных взаимодействий, диаграмма фазовых состояний, температурная зависимость ККМ; точка Крафта.
94. Солюбилизация (коллоидное растворение органических веществ в прямых мицеллах). Относительная солюбилизация, зависимость от температуры и концентрации. Солюбилизация в неводных средах.
95. Эмульсии. Классификация, определение степени дисперсности. Эмульгаторы, принципы выбора ПАВ для стабилизации прямых и обратных эмульсий. Роль гидрофильнолипофильного баланса молекулы ПАВ в стабилизации эмульсий. Эмульсионные пленки; их строение и факторы, влияющие на устойчивость эмульсионных пленок. Обращение фаз в эмульсиях. Твердые эмульгаторы. Методы разрушения эмульсий.
96. Пены. Строение пен и их классификация. Кратность пен. Пенообразователи, эффективность их влияния и связь с гидрофильно-липофильным балансом используемых ПАВ. Влияние электролитов на пенообразующую способность ПАВ. Пенные пленки, строение, факторы устойчивости.
97. Аэрозоли. Классификация аэрозолей по агрегатному состоянию частиц дисперсной фазы. Методы получения и измерения размеров аэрозольных частиц. Молекулярно-кинетические свойства аэрозолей (высоко- и грубодисперсных).
98. Электрические свойства аэрозолей, причины возникновения заряда на поверхности частиц. Агрегативная устойчивость аэрозолей. Способы и особенности разрушения аэрозолей.

99. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем. Диффузия в коллоидных системах. Закон Эйнштейна.
100. Седиментационный анализ полидисперсных систем. Константа седиментации. Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам; интегральная кривая; построение их из данных по кинетике накопления осадка.
101. Седиментационно-диффузионное равновесие. Метод Перрена определения числа Авогадро. Применение ультрацентрифуг для измерения массы ультрадисперсных частиц и макромолекул (Думанский, Сведберг).
102. Теория устойчивости гидрофобных золь (теория ДЛФО). Термодинамика тонких пленок. Расклинивающее давление по Дерягину. Молекулярная составляющая расклинивающего давления. Учет молекулярной природы контактирующих фаз, для тонких пленок и сферических частиц. Электростатическая составляющая расклинивающего давления. Зависимость энергии взаимодействия частиц дисперсной фазы от расстояния между ними.
103. Основные факторы, влияющие на агрегативную устойчивость дисперсных систем. Эффективная упругость тонких пленок. Гидродинамические особенности утоньшения пленок.
104. Структурно-механический барьер (теория Ребиндера). Реологические свойства адсорбционных слоев ПАВ - стабилизаторов коллоидов коллоидных систем. Защитные коллоиды.
105. Порог коагуляции; зависимость критической концентрации электролита от размера и заряда коагулирующего иона (правило Шульце - Гарди). Антагонизм и синергизм в действии электролитов на процесс коагуляции.
106. Коагуляция сильно и слабо заряженных золь (концентрационная и нейтрализационная коагуляция). Обоснование правила Шульце - Гарди и критерия Эйлера - Корфа в теории ДЛФО.
107. Флокуляция, гетерокоагуляция, адагуляция (определения, примеры).
108. Кинетика коагуляции. Теория быстрой коагуляции (Смолуховский); основные положения теории медленной коагуляции (Н.Фукс). Обратимость процесса коагуляции. Пептизация.
109. Закономерности течения свободно-дисперсных систем под действием приложенного давления. Закон Ньютона. Влияние концентрации и формы частиц дисперсной фазы на закономерности течения (закон Эйнштейна).
110. Структурообразование в дисперсных системах. Возникновение и развитие пространственных структур. Природа контактов между элементами структур. Периодические структуры. Образование и свойства гелей.
111. Коагуляционные структуры. Условия образования, механические свойства; явление тиксотропии.
112. Кристаллизационные структуры. Механические свойства кристаллизационных структур. Описание дисперсных систем на основе реологических моделей (Максвелла, Кельвина, Бингама, Шведова). Полная реологическая кривая.
113. Физико-химические методы регулирования структурно-механических свойств дисперсных систем на различных стадиях их формирования как основная задача физико-химической механики.