

№ ФАРМ-16

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Северо-Осетинская государственная медицинская академия»
Министерства здравоохранения Российской Федерации
(ФГБОУ ВО СОГМА Минздрава России)

Кафедра Химии и физики

МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
по **ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

II семестр - Физическая химия

основной профессиональной образовательной программы высшего образования –
программы специалитета по специальности 33.05.01 Фармация,
утвержденной 31.08.2020 г.

Составители: Калагова Ф.В., Кубатиева З.А., Туриева А.А.

Владикавказ, 2020

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A - энергия Гельмгольца
a - активность
C - 1) молярная концентрация
 2) теплоемкость
 3) вариантность системы
E - 1) энергия
 2) ЭДС
 3) электродный потенциал
E* - энергия активации
e - элементарный заряд
F - число Фарадея
f - 1) коэффициент активности
 2) осмотический коэффициент
G - энергия Гиббса
H - энтальпия
i - изотонический коэффициент
K - 1) константа равновесия
 2) коэффициент распределения
 3) число независимых компонентов
k - 1) константа скорости
 2) константа Больцмана
L - удельная теплота фазового перехода
M - молярная масса
m - 1) масса
 2) молярная концентрация
Me - металл
N - молярная концентрация эквивалента
 N_A - число Авогадро
n - количество вещества (в молях)
p - давление
Q - количество теплоты
R - универсальная газовая постоянная
S - энтропия
T - температура
t - время
V - 1) объем
 2) разведение
 χ - мольная (молярная) доля
U - внутренняя энергия системы
v - скорость реакции
W - термодинамическая вероятность
w - работа
z - заряд иона

α - степень диссоциации
 κ (каппа) - удельная электрическая проводимость
 λ - эквивалентная электрическая проводимость
 λ_{∞} - эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разведении
 μ - химический потенциал
 π - 1) геометрическая константа
2) осмотическое давление
 ν - число ионов в одной молекуле
 Φ - 1) фотохимическая эффективность
2) число фаз в системе
 φ - объемная доля
 ω - массовая доля

ВВЕДЕНИЕ

Учебно-методическое пособие «Практикум по физической химии» включает в себя подробные описания хода выполнения 9 лабораторных работ, в том числе методик физико-химических измерений (с использованием рН-метров, калориметров), проведения соответствующих расчетов и графического представления результатов эксперимента.

В пособие включены также принятые обозначения, элементарные сведения из математики и физики, типовые задачи, вопросы и задачи для самоподготовки студентов к зачетам по блокам тем и семинарам.

Лабораторные работы сгруппированы в пять тем в соответствии с Программой по физической химии. В начале каждого раздела кратко описывается его прикладное значение и роль в процессе подготовки провизора и при изучении смежных дисциплин. Далее приводится перечень знаний, умений и навыков, которыми должен овладеть студент при изучении данной темы. Заключают методические указания справочные данные и перечень рекомендуемой литературы.

ЗАНЯТИЕ 1. ВВОДНОЕ ЗАНЯТИЕ.

Общие указания по технике безопасности и правила поведения в лаборатории

Перед началом работы в новом семестре студенты проходят инструктаж по технике безопасности у ведущего преподавателя и расписываются в специальном журнале.

1. В учебной лаборатории студенту необходимо занять определенное для выполнения текущей работы место и пройти в лаборантскую для получения оборудования и реактивов.

2. Лабораторные работы выполняются студентом в застегнутом (включая рукава) халате и включенной тяге.

3. Запрещается включать аппаратуру и производить химические опыты до получения инструктажа и разрешения преподавателя.

4. Перед началом работы студент обязан внимательно прочитать её описание. Возникшие затруднения необходимо разрешать с преподавателем.

5. Собрав прибор или подготовив аппаратуру для выполнения лабораторной работы, студент должен до начала работы пригласить преподавателя или лаборанта для проверки правильности и безопасности эксплуатации собранной установки. После этого разрешается приступать к работе.

6. Все лабораторные работы должны производиться в последовательности, предусмотренной в разделе «Проведение опыта». Студент обязан четко выполнять распоряжения и указания преподавателя и дежурного лаборанта, касающиеся выполнения работы.

7. При работе в лаборатории необходимо соблюдать тишину и порядок, выключить мобильную связь, поддерживать чистоту на рабочем месте.

8. При использовании реактивов необходимо обращать внимание на надписи на этикетках. Отмерять растворы следует отдельными пипетками.

9. Не допускать попадания кислот, щелочей, фенолов, органических растворителей, растворов солей на кожные покровы. При попадании - смыть под обильной струей воды. При попадании в глаза - промыть водой и обратиться в лечебное учреждение.

10. В лаборатории категорически запрещается использовать открытое пламя, употреблять пищу и напитки, нарушать порядок проведения лабораторной работы. Все манипуляции с летучими, огнеопасными, остро пахнущими веществами (кислоты, органические растворители, фенолы) следует проводить только под тягой.

11. После выполнения лабораторных работ студент обязан показать результаты преподавателю и привести в порядок свое рабочее место, а именно: выключить из сети электрические приборы; вымыть и ополоснуть дистиллированной водой посуду своего комплекта, помыть руки; проверить выключение воды и газа; сдать свое рабочее место дежурному студенту или лаборанту.

12. Перед началом занятий в семестре староста группы назначает дежурных, фамилии которых преподаватель отмечает в кафедральном журнале. Дежурные студенты обычно получают у лаборанта необходимое для всей группы оборудование и литературу, а после окончания занятия - сдают их; принимают рабочие места у студентов после окончания занятия; приводят в порядок лабораторию после занятия и сдают её лаборанту.

Требования к оформлению лабораторных работ

При оформлении лабораторных работ к ним предъявляются следующие требования.

1. Под датой четко пишется и подчеркивается название работы, цель работы, целевые задачи, методика выполнения эксперимента.

2. Таблицы экспериментальных данных заполняются четко, без помарок и исправлений.

3. Если графики выполнены на отдельном листе они вклеиваются в журнал таким образом, чтобы не закрывать имеющийся на этой странице текст.

4. Все расчеты по уравнениям, включая промежуточные результаты, обязательно должны быть приведены после описания методики эксперимента.

5. Работа должна завершаться формулируемым студентом выводом, кратко и четко отражающим приобретенные знания, умения и навыки.

Правила табулирования величин, элементарные математические сведения и физико-химические константы

Экспериментальные данные для удобства обработки заносятся в таблицы (табулируются). При этом следует руководствоваться следующими правилами:

- В заголовки столбцов должны быть четко вписаны названия и размерности приводимых величин.
- Данные, относящиеся к растворам одного и того же вещества различной концентрацией, *следует располагать сверху вниз в порядке возрастания концентрации*. Название растворителя следует располагать в первой строке столбца.
- Если в одной графе приводятся величины с одинаковым десятичным множителем, его удобнее вынести в заголовок столбца. При этом знак степени, в которую возводится число 10, меняется на противоположный (табличное равенство $a \times 10^2 = 1,7$ подразумевает, что $a = 1,7 \times 10^{-2}$). Пример равнозначной записи данных приведен в таблице. При этом *степень точности* характеризуется числом значащих цифр (ноль впереди или после других чисел не является значащей цифрой, т.е. в числе 0,00239 только *три* значащих цифры - 2, 3 и 9, а в числе 23,9800 - четыре). Например, если число 456,395 необходимо представить с точностью до двух значащих чисел, то пишут $4,56 \times 10^2$. До четырех - $4,564 \times 10^2$ и т.д. Если в требованиях по представлению чисел содержится фраза «до двух значащих цифр *после запятой*», то пишут, соответственно, $4,56 \times 10^2$. Т.е. следует различать понятия общего числа значащих цифр и их же числа, но после запятой.

a	a	$a \times 10^2$
0,017	$1,7 \times 10^{-2}$	1,7
0,38	$3,8 \times 10^{-2}$	3,8
0,45	$4,5 \times 10^{-2}$	4,5
0,069	$6,9 \times 10^{-2}$	6,9

- При любых математических операциях с числами следует сохранять число значащих цифр после запятой, как у числа с минимальным их количеством

(т.е. при сложении, например, $124,8+18,456+0,00456$, результат следует записывать не так: $143,26056$, а так: $143,3$).

- Необходимо соблюдать правила округления - если стоящая за округляемой цифра больше «5», то округляемая цифра увеличивается на единицу ($24,77 > 24,8$); меньше «5» - не изменяется ($24,44 > 24,4$); равна «5» - стоящая перед округляемой цифрой *нечетная* цифра повышается на единицу ($24,75 > 24,8$), а *четная* - уменьшается на единицу ($2,65 \rightarrow 2,6$).
- Если действия проводятся с числами в степенной форме, удобнее, если количество значащих цифр до запятой должно будет равно одному (пример неправильной операции - $34,5 \cdot 10^{-3} \times 0,234 \cdot 10^4$, пример правильной операции - $3,45 \cdot 10^{-2} \times 2,34 \cdot 10^3$). Также числа могут преобразовываться так, чтобы показатели степени были одинаковыми ($34,5 \times 10^3 + 0,234 \times 10^4 = 34,5 \times 10^3 + 2,34 \times 10^3 = (34,5 + 2,34) \cdot 10^3 = 3,684 \times 10^4$).
- Напоминаем, что логарифм - это показатель степени, в которую надо возвести основание логарифма, чтобы получить данное число. Пример: $10^3 = 1000$ - логарифм тысячи по основанию десять равен трем; $\ln 10 = 2,303$ - логарифм десяти по натуральному основанию равен 2,303.

ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ

Число Авогадро	N_A	$6,02252 \times 10^{23}$ моль ⁻¹
Число Фарадея	F	96487 Кл/моль
Константа Больцмана	k	$1,3804 \times 10^{-23}$ Дж/К
Универсальная газовая постоянная	R	8,314 Дж/моль·К 1,98725 кал/моль·К 0,082057 л·атм/моль·К

Правила построения графиков

В большинстве лабораторных работ по физической химии для получения необходимых для расчетов величин используется графический метод. Поскольку точность численных величин, определяемых этим методом, зависит от правильности построения графика, рекомендуется руководствоваться следующими правилами:

- график строится, как правило, на миллиметровой (координатной) бумаге.

- для обозначения осей координат должны использоваться общепринятые обозначения величин с обязательным указанием их размерности (если она имеется). Значение независимой переменной откладывается по оси абсцисс, зависимой - по оси ординат.

- масштаб выбирается так, чтобы изображение (собственно график) по возможности занимало все координатное поле.

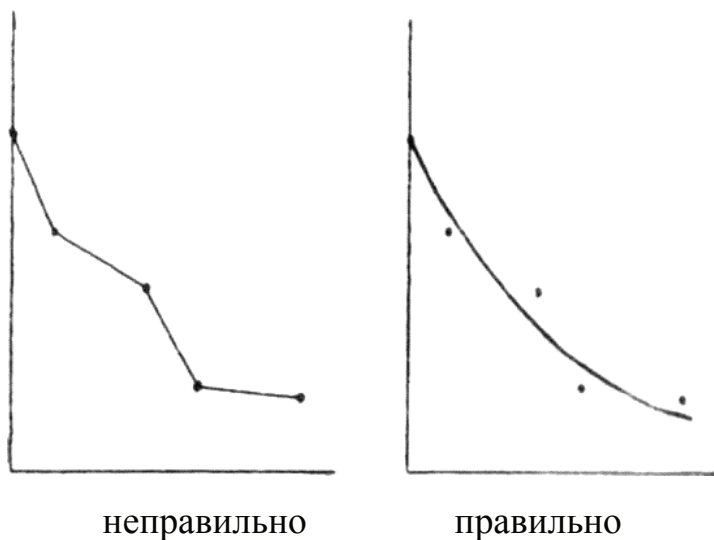
- на осях координат ставятся через равные промежутки отметки, соответствующие кратным масштабным числам. Во избежание неточностей при отсчете и загромождения графика на осях координат не отмечаются точки, соответствующие экспериментальным данным.

- экспериментальные точки наносятся на координатное поле остро заточенным карандашом. Они должны быть ясно видны, даже если на них накладывается линия. При необходимости точки, принадлежащие разным функциям, могут быть выделены цветом, конфигурацией (например, \square , \circ) и т. п. Как правило, точки не соединяются посторонними линиями с осями координат.

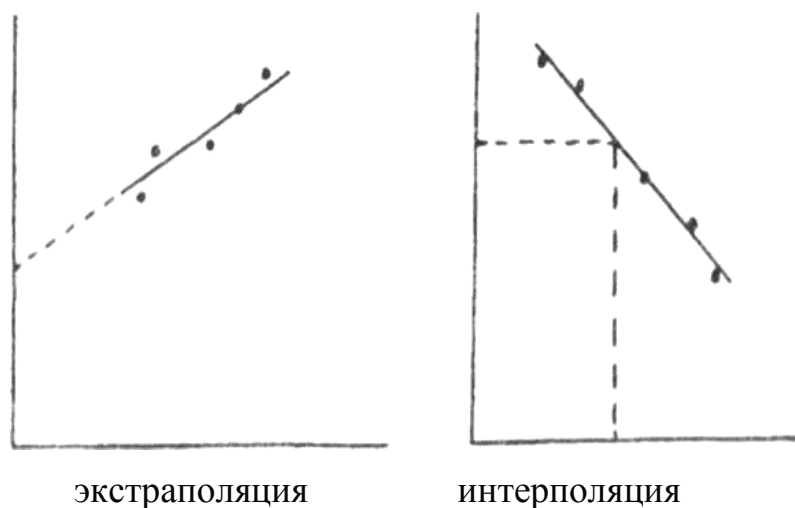
Если это специально не оговорено или не диктуется характером исследуемой зависимости, экспериментальные точки соединяются плавными усредняющими кривыми, проводимыми с помощью лекал, или усредняющими прямыми, проводимыми по линейке. Если есть возможность,

то при достаточном числе точек линия может быть проведена с помощью обработки данных на ЭВМ.

Пример построения графика зависимости поверхностного натяжения раствора от концентрации поверхностно-активного вещества (изотерма поверхностного натяжения):



Если искомая величина находится *экстраполяцией* прямолинейного графика, то линия продолжается до пересечения с осью координат по линейке пунктиром. Если она определяется *интерполяцией*, то исходная и искомая точки соединяются с графиком также пунктиром.



ЗАНЯТИЕ 2. ТЕРМОХИМИЯ

Значение темы для фармации: Большинство промежуточных продуктов и лекарственных веществ получают синтетическим путем. Обычно химические реакции и фазовые переходы сопровождаются поглощением или выделением теплоты. Выделение действующих веществ из природного сырья также включает в себя стадии, сопровождаемые тепловыми эффектами. Знание качественных и количественных характеристик тепловыделения и теплообмена в ходе реакции или процесса помогает повысить выход целевых продуктов или сдвинуть равновесие химической реакции в желаемом направлении.

Термохимические измерения являются базой для расчета термодинамических функций химических реакций, в том числе и протекающих в организме. Поэтому они служат важнейшим средством для проверки теоретических предсказаний во многих областях физической химии, в том числе в учении о химических и фазовых равновесиях, в теории растворов.

Изучив данную тему и выполнив лабораторные работы, относящиеся к ней, **студент должен знать:**

- закон Гесса и его следствия;
- виды тепловых эффектов при химических реакциях и растворении;
- связь величины и знака теплового эффекта с химическим строением и кристаллической структурой веществ;
- экспериментальные и расчетные способы определения тепловых эффектов;
- устройство и принцип действия калориметра.

студент должен уметь:

- собирать простейшую калориметрическую установку, определять её тепловое значение и проводить термохимические измерения;

- графически определять изменение температуры в ходе процесса;
- рассчитывать тепловой эффект растворения, теплоту гидратации (сольватации), теплоту нейтрализации.

студент должен приобрести или закрепить навыки:

- приготовления и отмеривания растворов;
- измерения температуры;
- табулирования данных, построения и анализа графиков;
- использования справочной литературы.

Калориметрические измерения

В основе калориметрических измерений лежат законы Гесса и Кирхгоффа.

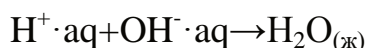
Калориметрия используется для: измерения тепловых эффектов химических реакций и физико-химических процессов; измерения теплоёмкостей систем различного состава; установления зависимости тепловых эффектов от параметров состояния.

Практически студентами измеряются теплота растворения и теплота нейтрализации.

Теплота растворения $\Delta H_{p-я}$, кристаллического вещества складывается из теплоты *поглощаемой* при разрушении кристаллической решетки $\Delta H_{реш}$ с удалением образовавшихся частиц на расстояния, отвечающие объёму раствора, и теплоты *выделяемой* при гидратации $\Delta H_{гидр}$ освободившихся молекул или ионов, т.е. $\Delta H_{p-я} = \Delta H_{реш} + \Delta H_{гидр}$. Знак суммарного теплового эффекта растворения зависит от того, какое из двух слагаемых больше по абсолютной величине.

Интегральной теплотой растворения $\Delta H_{p-я(m)}$ называется теплота, выделяющаяся (поглощаемая) при растворении 1 моля вещества в такой массе растворителя, чтобы получился раствор одномоляльной концентрации m (выражаемой в молях растворенного вещества на килограмм растворителя).

Теплота нейтрализации. Установлено, что реакция нейтрализации одного моля любой сильной одноосновной кислоты (соляной, азотной) сильными основаниями в достаточно разбавленных растворах сопровождается почти одинаковым экзотермическим тепловым эффектом, приблизительно равным $-55,9$ кДж/моль при температуре 298К. Этот тепловой эффект сопровождает реакцию образования моля жидкой воды из гидратированных ионов водорода (гидроксония) и гидроксил-аниона:



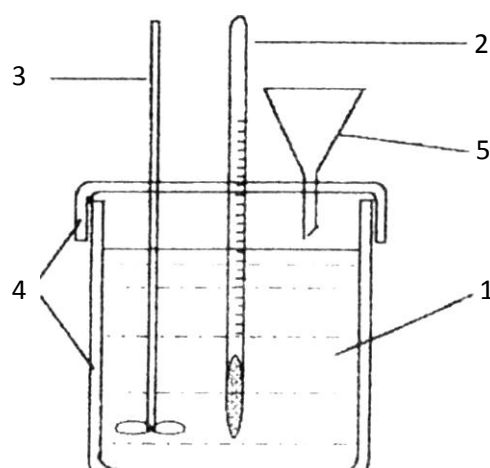
Нейтрализация слабой кислоты сильным основанием (или слабого основания сильной кислотой) сопровождается одновременной диссоциацией слабого электролита с тепловым эффектом $\Delta H_{\text{дисс}}$ (теплота диссоциации). Вследствие этого теплота нейтрализации в данном случае отличается от теплоты реакции образования воды из ионов на величину $\Delta H_{\text{дисс}}$. Теплоту диссоциации можно вычислить по уравнению:

$$\Delta H_{\text{дисс}} = \Delta H_{\text{сильн}} - \Delta H_{\text{слаб}},$$

где $\Delta H_{\text{слаб}}$ и $\Delta H_{\text{сильн}}$ - соответственно теплоты нейтрализации слабого и сильного электролита (кислоты или основания).

Для измерений тепловых эффектов служат **калориметры**. Обычно калориметр включает в себя следующие составные части:

1. Калориметрический сосуд (в котором помещается изучаемая система).
2. Термометр.
3. Мешалка.
4. Термоизолирующая оболочка.
5. Воронка для заливания реакционной смеси.



Температура калориметрической системы во время опыта изменяется как за счет теплоты процесса, так и вследствие теплообмена со средой (для сведения которого к минимуму служит термоизолирующая оболочка).

Весь опыт делят на три периода:

- предварительный, длящийся не менее 5 минут (установление теплового равновесия между частями калориметра);
- главный (проведение исследуемого процесса или реакции) с продолжительностью, зависящей от скорости процесса и интенсивности перемешивания;
- заключительный, продолжающийся также не менее 5 минут.

Главная цель термохимического эксперимента - измерение изменения температуры системы ΔT в главном периоде (подробно изложено в описании работы).

Теплота растворения рассчитывается с помощью ΔT и особой поправки (т.н. **теплового значения калориметра** w , представляющего собой количество теплоты, необходимое для нагревания калориметра на 1 градус). Значение w определяется при определении теплового эффекта, сопровождающего растворение стандартной соли (обычно KCl) с заведомо известной теплотой растворения. Величина w позволяет также сравнивать данные, получаемые на разных приборах.

Вопросы для самоподготовки

1. Предмет физической химии. Значение её для фармации, биологии, медицины Место физической химии среди других химических дисциплин. Краткий исторический очерк развития физической химии.

2. Разделы физической химии. Методы исследования, используемые в ней. Химическая термодинамика. Предмет и теоретическая база. Особенности законов термодинамики.

3. Термодинамические системы. Определение и классификация. Внутренняя энергия. Определение, составляющие, размерность.

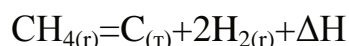
4. Параметры состояния. Факторы. Термодинамический процесс. Функция состояния. Температура. Теплообмен и работа, как формы передачи энергии. Сходство и различие между теплотой и работой.

5. Нулевое начало термодинамики.
6. Первое начало термодинамики. Различные формулировки. Математическое выражение и его анализ.
7. Термохимия. Калориметрические измерения. Термохимические уравнения. Тепловой эффект химической реакции. Знак теплового эффекта и экзо- или эндотермичность реакции.
8. Связь изохорного теплового эффекта с изменением внутренней энергии. Энтальпия. Связь изобарного теплового эффекта с энтальпией.
9. Теплота сгорания. Расчет тепловых эффектов реакций с использованием теплот сгорания.
10. Теплота образования. Расчет тепловых эффектов реакций с использованием теплот образования.
11. Закон Гесса - основной закон термохимии. Формулировка и иллюстрация на примерах.
12. Следствия закона Гесса.
13. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Вывод уравнения Кирхгоффа для малого интервала температур. Теплоёмкость.
14. Уравнение Кирхгоффа для больших интервалов температур.
15. Интегральная и дифференциальная теплоты растворения. Калориметрическое определение теплоты растворения и теплоты гидратации.
16. Обратимые и необратимые реакции. Критерии самопроизвольности протекания процессов. Термодинамическая вероятность состояния системы.
17. Энтропия. Её связь с термодинамической вероятностью. Уравнение Больцмана. Закон возрастания энтропии.
18. Второе начало термодинамики. Различные формулировки и математическое выражение.
19. Третье начало термодинамики. Постулат Планка. Абсолютное значение энтропии. Расчет энтропии для химических реакций.

20. Энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца. Вывод математического выражения. Связь с максимальной и максимальной полезной работой. Критерий химического сродства.

Типовые задачи

Задача 1. Для реакции крекинга метана

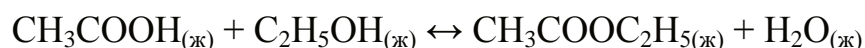


с помощью таблиц термодинамических величин рассчитать $\Delta H_{\text{г}}^{\circ}$, $\Delta H_{\text{г}}^{\circ}$, $\Delta S_{\text{г}}^{\circ}$, $\Delta G_{\text{г}}^{\circ}$, $\Delta A_{\text{г}}^{\circ}$. Определить, экзо- или эндо-термична данная реакция; возможно ли самопроизвольное протекание её при температуре 298К.

Задача 2. Вычислите тепловое значение калориметра, если при растворении 1,898 г хлорида калия наблюдается снижение температуры на 2,5°C, а ΔH растворения KCl равна 17,47 кДж/моль.

Задача 3. Вычислите теплоту нейтрализации 15 мл 1М раствора HCl таким же объемом 1М раствора NaOH, если в калориметре отмечено при этом повышение температуры на 4,7°. Тепловое значение калориметра равно -0,178 кДж/град.

Задача 4. Вычислите при стандартных условиях 1) тепловой эффект, 2) изменение энтропии, 3) константу равновесия и 4) теоретический выход продуктов равновесной реакции



$\Delta H_{\text{г}}^{\circ}$, кДж/моль	-277,0	-484,9	-469,5	-285,84
S° , Дж/моль·К	160,7	159,8	259,0	69,96

если исходные количества реагентов равны:

а) по 2 моля спирта и уксусной кислоты;

б) 1 моль спирта и 2 моля кислоты.

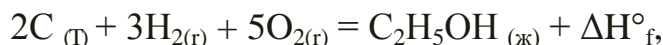
Задача 5. Вычислите изменение внутренней энергии системы при испарении 0,054 кг воды, если теплота испарения ее 40,66 кДж/моль, а работа расширения равна 1,3 кДж/моль.

Задача 6. Вычислите изменение энтропии при испарении 0,18 кг воды при 100°C. Теплота испарения воды равна 40660 Дж/моль.

Задача 7. На испарение некоторого количества воды требуется затратить 10,01 кДж энергии. При этом работа расширения пара составляет 0,32 кДж. Рассчитайте, сколько воды (в молях) подвергается испарению и каково при этом изменение внутренней энергии системы.

Ответ: 0,246 моля; 9,69 кДж.

Задача 8. Рассчитайте мольную теплоту (энтальпию) образования этанола из простых веществ по реакции:



используя данные о стандартных теплотах сгорания веществ, участвующих в реакции.

Вещество	ΔH°_c , Дж/моль
Этанол	-1366,74
Водород	-285,77
Углерод	-393,50

Ответ: - 277,57 кДж/моль.

Задача 9. Рассчитайте тепловой эффект реакции образования метана из простых веществ при постоянном объеме, если при постоянном давлении он равен -74,85 кДж/моль.

Ответ: -77,327 кДж/моль.

Задача 10. Константа равновесия реакции
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

при 25°C равна 4. Рассчитайте равновесный выход этилацетата и воды (в молях), если в реакцию введены 1 моль уксусной кислоты и 2 моля этанола.

Ответ: по 0,845 моля

Задача 11. Константа равновесия K_p реакции $2\text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}_2$ при 1100К равна $1,39 \times 10^{-3}$. Рассчитайте равновесный выход продуктов реакции (в молях), если в реакцию вступает 1,5 моля HBr.

Ответ: по 0,054 моля.

ЗАНЯТИЕ 3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

«Калориметрическое определение тепловых эффектов химических реакций»

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Все разновидности химических и физиологических процессов - химические реакции, растворение и кристаллизация, фазовые переходы, ионизация — сопровождаются различными энергетическими эффектами: выделением теплоты, излучением, возникновением электрического тока, совершением механической работы. Различные виды энергии переходят в тепловую энергию. Поэтому для общей энергетической характеристики химических процессов целесообразно измерять или рассчитывать теплоты процессов, равные изменению энтальпии ΔH в изобарных условиях.

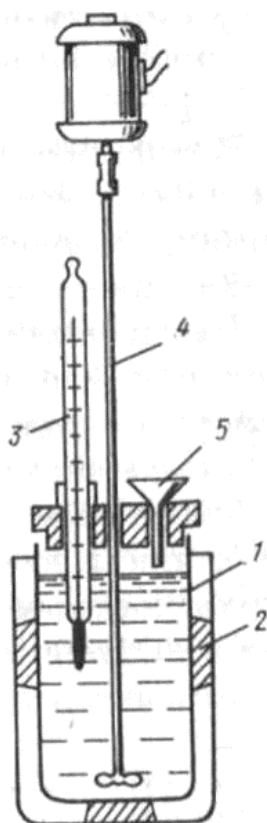
Стандартное измерение энтальпии ΔH° относится к превращению веществ в количествах, заданных уравнением реакции (процесса), при следующих условиях: $p = 101,3$ кПа, $T = 298$ К.

Для определения теплот процессов служат специальные приборы, называемые *калориметрами*. Калориметр состоит из сосуда для проведения химической реакции, погруженного в емкость с водой, которой передается большая часть выделяющейся при реакции теплоты. По изменению температуры воды, ее массе и удельной теплоемкости вычисляют общее количество переданной теплоты Q . Затем количество теплоты пересчитывают на 1 моль или на иное количество вещества n , соответствующее уравнению реакции. Это и дает величину $\Delta H^\circ = Q/n$.

Часто применяют калориметр, в котором для проведения реакции служит толстостенный, герметически закрывающийся металлический сосуд — калориметрическая бомба. В подобных калориметрах определяют обычно теплоты сгорания веществ и, в частности, всевозможных

органических веществ. В сосуд помещают пробу вещества и кислород под давлением в избытке. Реакция в смеси инициируется искрой, создаваемой электрическим разрядом. Этим методом, в частности, определяют калорийность или теплотворную способность различных пищевых продуктов.

Рис. 1. Схема калориметра



Несколько другие типы калориметров (рис. 1) применяют для измерения теплот реакций, протекающих в водных растворах. В этом случае теплота реакции передается в основном воде (или, наоборот, забирается у воды) как растворителю. Потери теплоты в калориметре по возможности уменьшают, помещая сосуд с раствором 1 во внешнюю оболочку 2. Целесообразно применение в качестве калориметра сосуда Дьюара. Калориметр снабжается точным термометром 3, мешалкой 4 для быстрого достижения однородности раствора и воронкой 5 для введения в сосуд реагирующих веществ. Теплоту, выделяющуюся в калориметре, рассчитывают по общей теплоемкости C_m всех частей калориметра и изменению ΔT температуры: $Q = C_m \Delta T$. Массу реагирующих веществ

и воды подбирают таким образом, чтобы изменение температуры было невелико и процесс мог считаться изотермическим.

Определение теплоты реакции нейтрализации

Цель. Приобрести навыки калориметрического определения теплот химических реакций и обработки данных эксперимента. Проверить зависимость теплот реакций нейтрализации от природы реагирующих кислот и оснований.

Оборудование. Калориметр, состоящий из двух стаканов различного объема (например, 0,1 и 0,25 л), вставленных один в другой, пробки с отверстиями для термометра, мешалки и воронки, мерные цилиндры — 2 шт., термометр с ценой деления 0,1°, воронка, мешалка с мотором.

Реактивы. Растворы соляной кислоты, азотной кислоты, уксусной кислоты, калия гидроксида, натрия гидроксида, аммиака с концентрацией в пределах 0,5-1 моль/л.

Выполнение эксперимента. Получите у преподавателя и запишите в лабораторный журнал задание для выполнения лабораторной работы — конкретные пары реагентов кислота — основание.

Например, определите теплоту реакции нейтрализации соляной кислоты растворами калия и натрия гидроксидов и раствором аммиака или для следующих пар кислота — основание: соляная кислота — натрий гидроксид, азотная кислота — калий гидроксид, уксусная кислота — калий гидроксид.

Подготовьте для работы калориметр: проведите внешний осмотр его, чтобы убедиться в исправности всех деталей; ополосните дистиллированной водой внутренний стакан; проверьте работу мешалки и настройте ее на небольшую скорость вращения.

Запишите в лабораторном журнале исходные данные:

Исходные данные

Масса внутреннего стакана калориметра m_1 , г

Объемы растворов регулирующих веществ V , мл.....

Концентрация растворов c , моль/л.....
 Плотность растворов ρ , г/мл.....
 Удельная теплоемкость растворов (воды) $C_m(H_2O)$ — 4,184 Дж/(г·К).....
 Удельная теплоемкость стекла $C_m(ст)$ — 0,753 Дж/(г·К).....

Мерными цилиндрами отмерьте равные объемы растворов кислоты и основания (0,03—0,10 л, по указанию преподавателя). Температуру одного из растворов, например основания, измерьте непосредственно в цилиндре термометром, вынутым из калориметра. После этого термометр ополосните дистиллированной водой и снова вставьте в калориметр. Раствор кислоты перелейте через воронку во внутренний стакан калориметра и также запишите его температуру. Раствор щелочи быстро прилейте в калориметр к раствору кислоты, перемешайте в течение нескольких секунд и наблюдайте за столбиком ртути термометра. Запишите самое высокое показание. Повторите опыт с этой же парой кислоты и основания. Затем проведите по два параллельных опыта с другими парами кислот и оснований. Полученные экспериментальные данные запишите в таблицу по форме:

Измеренные и вычисленные величины	Реагирующие вещества		
	HCl + NaOH	HNO ₃ + KOH	CH ₃ COOH + KOH
Температура раствора кислоты T_k Температура раствора основания T_o Начальная температура опыта $T_1 = 0,5 (T_k + T_o)$ Наивысшая температура после смешения T_2 $\Delta T = T_2 - T_1$ Q , кДж ΔH_k , кДж/моль			

Обработка результатов эксперимента. Для вычисления по экспериментальным данным теплоты реакций нейтрализации сначала рассчитайте общую теплоемкость калориметра C_m , учитывая теплоемкость раствора и теплоемкость внутреннего стакана:

$$C_m = C_m(\text{ст}) \cdot m(\text{ст}) + C_m(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{р-р}),$$

где $m(\text{р-р})$ — масса раствора в калориметре, вычисляемая по объему раствора и плотности. Плотность может быть принята равной 1 г/мл.

Затем вычислите выделившуюся в калориметре теплоту:

$$Q = C_m \Delta T$$

Эта теплота постепенно по мере выравнивания температуры передается в окружающую среду и может быть принята равной по абсолютному значению изменению энтальпии системы (калориметра):

$$\Delta H_K = -Q.$$

Для расчета теплоты реакции $\Delta H_{\text{р-я}}$ найденное значение теплоты необходимо пересчитать на 1 моль реагирующей кислоты или основания, что соответствует 1 моль образующейся воды:

$$\Delta H_{\text{р-я}} = \frac{\Delta H_K}{n} = \frac{\Delta H_K}{cV},$$

где n - количество одного из веществ, участвующих в реакции.

Рассчитайте стандартные энтальпии изученных реакций, используя термодинамические свойства веществ и сравните с полученными значениями. Найдите отклонения найденных значений из расчетных. Объясните вероятные причины отклонений. Укажите зависимость теплоты реакции от природы реагирующих кислот и оснований.

Вопросы к защите работы

1. Каковы основные источники ошибок в проведенном эксперименте?
2. На какие промежуточные стадии можно разделить процесс нейтрализации слабой кислоты сильным основанием?
3. Чем объясняется постоянство теплот реакций нейтрализации для разных сильных кислот и оснований?
4. Какие результаты опыта по определению теплоты реакции нейтрализации можно ожидать при замене 1 моль/л соляной кислоты таким же объемом 0,5 моль/л серной кислоты?

5. Как повлияет на точность определения теплоты реакции нейтрализации уменьшение концентрации растворов кислоты и щелочи?

ЗАНЯТИЕ 4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

«Калориметрический метод определения теплоты растворения солей и теплоты гидратообразования».

Цель. Приобрести навыки калориметрического определения теплот химических реакций и обработки соответствующих экспериментальных данных.

Оборудование. Калориметр, состоящий из двух стаканов различного объема (например, 0,5 и 0,7 л), крышки с отверстиями для термометра, мешалки и воронки, мерный цилиндр, бюксы — 2 шт., термометр с ценой деления $0,1^\circ$, воронка, мешалка с мотором, шпатель, теххимические весы.

Реактивы. Натрий карбонат безводный, натрий карбонат декагидрат, вода дистиллированная.

Выполнение эксперимента. Подготовьте для работы калориметр: проведите внешний осмотр его, чтобы убедиться в исправности всех деталей; ополосните дистиллированной водой внутренний стакан; проверьте работу мешалки и настройте ее на небольшую скорость вращения.

В лабораторном журнале запишите исходные данные:

Исходные данные

Масса внутреннего стакана калориметра $m_{СТ}$, г

Объемы растворов регулирующих веществ V , мл.....

Удельная теплоемкость стекла $C_m(ст)$ — $0,753$ Дж/(г·К).....

Удельная теплоемкость воды $C_m(H_2O)$ — $4,184$ Дж/(г·К).....

Взвесьте две навески измельченного безводного натрия карбоната на теххимических весах по $7,00$ г (с точностью до $0,01$ г). В калориметрический стакан налейте 300 мл дистиллированной воды, Приподняв для этого пробку с термометром и воронкой (зачем?). Запишите показание термометра T_1 . Включите мешалку и через воронку всыпьте навеску вещества. Через каждые 15 с записывайте показание термометра до начала

понижения температуры. После этого раствор вылейте, ополосните калориметрический стакан и повторите опыт со второй навеской.

Далее взвесьте на теххимических весах две навески кристаллогидрата натрия карбоната по 15,0 г и проведите калориметрические опыты так же, как с безводной солью. В этих опытах запись температуры производите через каждые 15 с до начала ее повышения. После окончания приведите, как обычно, в порядок место и приступайте к обработке результатов.

Обработка результатов эксперимента. Во всех опытах определите изменение температуры в калориметре — ΔT . На миллиметровой бумаге постройте график изменения температуры в зависимости от времени — на оси абсцисс отложите время, на оси ординат — температуру. Если температура в процессе реакции повышалась, получается кривая, подобная представленной на рис. 1. Через точку 1 проведите прямую, параллельную оси времени.

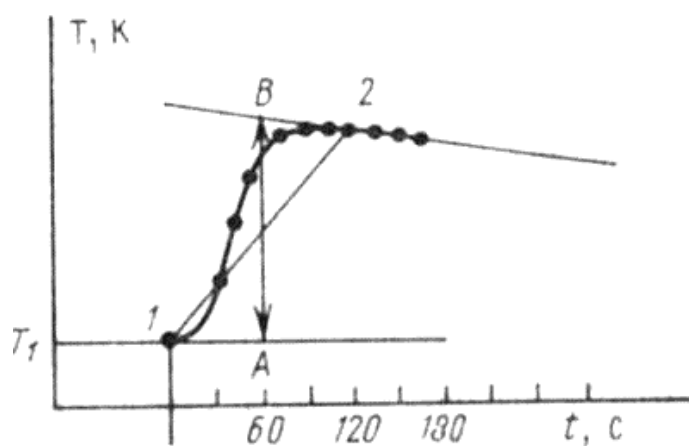


Рис. 1. Зависимость изменения температуры от времени в калориметрическом опыте

Через точки заключительного периода опыта, когда температура понижается, также проведите прямую линию. Соедините точку 1 с точкой 2 — первой точкой, лежащей на линии

понижения температуры. Отрезок 1—2 разделите пополам. Через середину

отрезка проведите прямую, параллельную оси температуры, до пересечения ее с прямыми, проведенными ранее. Отрезок AB и будет искомым значением ΔT . Определите средние значения ΔT в опытах по растворению безводной соли и кристаллогидрата.

Обработка результатов эксперимента. Для вычисления по экспериментальным данным теплоты реакций нейтрализации сначала рассчитайте

общую теплоемкость калориметра C_m , учитывая теплоемкость раствора и теплоемкость внутреннего стакана:

$$C_m = C_m(\text{ст}) \cdot m(\text{ст}) + C_m(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{р-р}),$$

где $m(\text{р-р})$ — масса раствора в калориметре, вычисляемая по объему раствора и плотности. Плотность может быть принята равной 1 г/мл.

Затем вычислите выделившуюся в калориметре теплоту:

$$Q = C_m \Delta T$$

Эта теплота постепенно по мере выравнивания температуры передается в окружающую среду и может быть принята равной по абсолютному значению изменению энтальпии системы (калориметра):

$$\Delta H_K = -Q.$$

Для расчета теплоты реакции $\Delta H_{\text{р-я}}$ найденное значение теплоты необходимо пересчитать на 1 моль реагирующей кислоты или основания, что соответствует 1 моль образующейся воды:

$$\Delta H_{\text{р-я}} = \frac{\Delta H_K}{n} = \frac{\Delta H_K}{cV},$$

где n - количество одного из веществ, участвующих в реакции.

Рассчитайте по закону Гесса теплоту гидратации безводной соли в соответствии со схемой (рис. 2.).

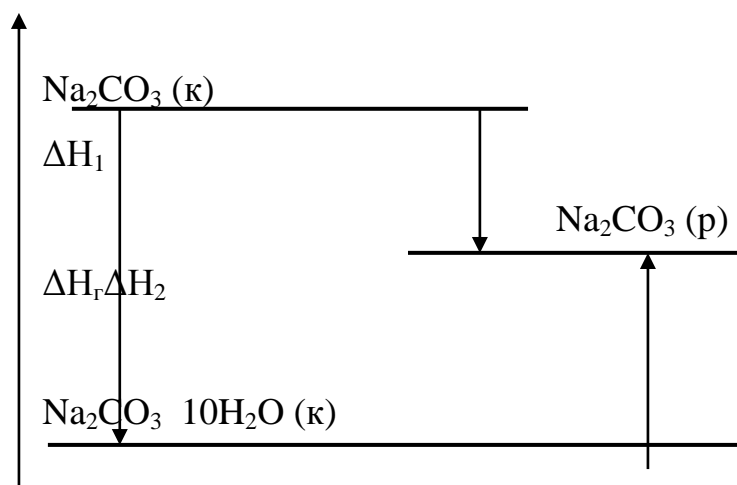


Рис. 2. Энергетическая диаграмма для расчета теплоты гидратации безводного натрия карбоната: ΔH_1 – теплота растворения безводной соли; ΔH_2 – теплота растворения кристаллогидрата; ΔH_r – теплота гидратации

Рассчитайте отклонения найденных значений теплот гидратации и растворения от табличных значений и объясните возможные причины отклонений. Укажите зависимость теплот растворения от природы растворяемых веществ и возможность применения закона Гесса для расчета теплот реакций.

Вопросы к защите работы

1. Каковы основные источники ошибок в проведенном эксперименте?
2. Как повлияло бы на точность измерения теплот растворения уменьшение навесок вещества?
3. Почему безводная соль растворяется с выделением теплоты, а кристаллогидрат - с поглощением?
4. Безводный аммония нитрат растворяется с поглощением теплоты. Не противоречит ли это результату опытов с безводным натрия карбонатом?

ЗАНЯТИЕ 5. ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ. РАСЧЕТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ΔS И ΔG ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

Второе начало термодинамики

Некоторые положения, связанные со вторым началом, были высказаны еще М.В.Ломоносовым и, независимо от него, С.Карно (1824). Окончательно стало понятно, что второе начало термодинамики является одним из наиболее общих законов природы, в середине XIX в. после работ Р.Э.Клаузиуса, У.Томсона (Кельвина) и др. Как и первое начало термодинамики, второе может быть выражено несколькими различными формулировками, каждая из которых дополняет другие:

1. Теплота не может самопроизвольно передаваться от более холодного тела к более горячему.

2. Энергия различных видов стремится перейти в теплоту, а теплота стремится рассеяться.

3. Никакая совокупность процессов не может сводиться к передаче теплоты от холодного тела к горячему, тогда как передача теплоты от горячего тела к холодному может быть единственным результатом процессов (Р.Э.Клаузиус).

4. Никакая совокупность процессов не может сводиться только к превращению теплоты в работу, тогда как превращение работы в теплоту может быть единственным результатом процессов (У.Томсон).

5. Невозможно построить циклически работающую машину, которая превращала бы теплоту в работу, не производя при этом никаких других изменений в окружающих телах (т. н. вечный двигатель второго рода) (В.Оствальд).

Исторически сложилось так, что исследования, посвященные второму началу термодинамики, были связаны с изучением работы тепловых машин. Поэтому иногда может сложиться впечатление, что этот закон применим только к этим механизмам. Однако уже Р.Клаузиусом было показано, что это не так и второе начало термодинамики носит всеобщий характер. Тем не менее, исходным пунктом для многих термодинамических построений

являются положения и закономерности, полученные при рассмотрении баланса теплоты и работы тепловых двигателей и, в частности, цикл Карно, достаточно подробно описанный в курсах физики и общей термодинамики.

Для необратимого цикла Карно можно записать:

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

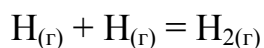
где Q_1 - начальный запас теплоты в системе, Q_2 - количество теплоты, оставшееся в системе после прохождения в ней какого-либо процесса, T_1 и T_2 - соответственно начальная и конечная температура системы, η - коэффициент полезного действия процесса.

Это равенство является математическим выражением второго начала термодинамики.

Обратимые и необратимые процессы. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы

Некоторые явления происходят спонтанно (самопроизвольно), другие - нет. При этом во многих случаях самопроизвольность тесно связана с необратимостью процессов. Вот некоторые примеры. Горячее тело охлаждается до температуры окружающей среды, но самопроизвольно не становится горячее, чем среда. Реакция нейтрализации между сильной кислотой и щёлочью самопроизвольно приводит к образованию соли и воды, но эта соль, растворённая в воде, самопроизвольно не даст сильной кислоты и щёлочи. Сжигание алмаза приводит к горячей двуокиси углерода, но нагревание или охлаждение CO_2 не приводит к образованию из неё алмаза.

Все природные процессы самопроизвольны и, как правило, необратимы. Чтобы вернуть систему в первоначальное состояние после протекания в ней спонтанного процесса требуется какое-то воздействие извне. Например, реакция образования молекулярного водорода из атомарного



протекает самопроизвольно с экзотермическим тепловым эффектом. Для того чтобы провести эту реакцию в обратном направлении и вернуть водород в исходное состояние, в систему надо ввести энергию, необходимую для разрыва связи $\text{H}-\text{H}$. Однако при проведении этого и подобных процессов

неизбежно будут вызваны изменения и в каких-то других системах. В рассматриваемом примере - в электрической батарее, питающей дуговой разряд, в котором происходит диссоциация молекул H_2 . Вернуть же батарею в исходное состояние можно только за счет каких-то изменений в других системах и т. д.

С точки зрения термодинамики процесс называется обратимым только в том случае, если любую часть рассматриваемой системы можно вернуть к исходному состоянию, не вызывая изменений в других системах и (или) в окружающей среде.

В ходе термодинамического процесса не только величина работы, но и величина других форм энергии могут рассматриваться как произведение двух величин - **фактора интенсивности** ("обобщённая сила") и **фактора экстенсивности или ёмкости** ("обобщенная координата").

В качестве таких факторов обычно рассматриваются разности значений каких-либо параметров системы, в свою очередь делящихся на экстенсивные (значения которых зависят от количества вещества, например, объём и масса) и интенсивные (значения которых не зависят от количества вещества, например, температура, давление, плотность, концентрация).

Движущей силой процесса служит фактор интенсивности, т. е. различие значений какого-либо интенсивного параметра в разных частях системы (разность температур, перепад давлений, разность концентраций и т. п.). При этом самопроизвольный процесс может идти только в сторону усреднения интенсивного параметра.

Энтропия

Одной из главных причин, определяющих направление спонтанного изменения, является рассеяние энергии. Чтобы выяснить, в каком направлении пойдет процесс, надо определить, в каком случае рассеяние энергии будет больше. Для этого необходимо иметь количественную меру рассеяния энергии.

Такой мерой является функция, существование которой было открыто Р.Э. Клаузиусом (1865); он же дал ей название "энтропия".

Рассеяние энергии среди компонентов системы может быть вычислено методами статистической термодинамики. Это приводит к статистическому определению энтропии. Согласно упомянутому ранее положению о том, что направление самопроизвольного изменения соответствует направлению

увеличения термодинамической вероятности, можно заключить, что рассеяние энергии, а значит, и энтропия связаны с ней. Эту связь доказал в 1872 г. Л.Больцман. Она выражается уравнением Больцмана

$$S = k \ln W, \quad (3.1)$$

где k - константа Больцмана.

Согласно статистической точке зрения, энтропия является мерой беспорядка в системе. Это связано с тем, что чем больше в системе участков, в которых имеется пространственное упорядочение в расположении частиц или неравномерное распределение энергии (которое тоже считается упорядочением энергии), тем меньше термодинамическая вероятность. При хаотическом перемешивании частиц, а также при равномерном распределении энергии, когда частицы нельзя различить по их энергетическому состоянию, термодинамическая вероятность, а, следовательно, и энтропия, возрастают.

Следует отметить ограниченность статистического подхода, так как он может быть применён к расчётам энтропии только в случае идеальных газов, когда рассеяние энергии можно отождествить с пространственным распределением молекул, обладающих приблизительно одинаковой кинетической энергией.

Расчёт изменения энтропии для различных процессов

Приведём способы вычисления энтропии для различных физико-химических процессов, которые используются в химической и фармацевтической технологии. Процессы, указанные в разделах 3.6.1 - 3.6.3, относятся, скорее, к теме "Фазовое равновесие", однако описывающие их уравнения используются и при расчётах химических равновесий, сопровождающихся изменением фазового состава систем..

Изменение энтропии в ходе химической реакции ΔS°_r , можно рассчитать как разность между суммами энтропии продуктов и исходных веществ, взятых с соответствующими стехиометрическими коэффициентами. Для стандартных условий:

$$\Delta S^{\circ}_r = \Sigma(n_i S^{\circ}_i)_{\text{прод}} - \Sigma(n_i S^{\circ}_i)_{\text{исх}}$$

Для расчётов берутся абсолютные значения энтропии индивидуальных веществ, а не их изменения, как при вычислении других термодинамических

функций. Причины этого будут объяснены при рассмотрении третьего начала термодинамики).

Третье начало термодинамики. Постулат Планка.

Абсолютная энтропия

Поскольку энтропия - величина экстенсивная, её значение для вещества при каждой данной температуре T является суммой значений, соответствующих каждой температуре в интервале от 0 К до T . Если в уравнении (3.5) принять нижнюю температуру интервала интегрирования равной абсолютному нулю, то

$$\int_1^2 dS = C_p \int_0^{T_2} \frac{dT}{T}$$

Следовательно, зная значение энтропии при абсолютном нуле, с помощью этого уравнения можно было бы получить значение энтропии при любой температуре.

Тщательные измерения, проведённые в конце XIX века, показали, что при приближении температуры к абсолютному нулю теплоёмкость любых веществ C_p стремится к нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0$$

Это значит, что величина C_p/T конечна или равна нулю и, следовательно, разность $S_T - S_0$ всегда положительна или равна нулю. На основании этих рассуждений М.Планк (1912) предложил постулат:

При абсолютном нуле температуры энтропия любого вещества в виде идеального кристалла равна нулю.

Этот постулат Планка является одной из формулировок III начала термодинамики. Его можно пояснить на основе представлений статистической физики: для идеально упорядоченного кристалла при абсолютном нуле температуры, когда тепловое движение частиц отсутствует, термодинамическая вероятность W равна 1. Значит, в соответствии с уравнением Больцмана (3.1), его энтропия равна нулю:

$$S_0 = k \ln 1 = 0$$

Из постулата Планка можно сделать вывод о том, что энтропия любого вещества при температурах, отличающихся от абсолютного нуля, является конечной и положительной. В соответствии с этим энтропия является единственной термодинамической функцией состояния, для которой можно определить абсолютное значение, а не только изменение в каком-либо процессе, как в случае других функций состояния (например, внутренней энергии и энтальпии).

Из вышеприведённых уравнений следует также, что при температуре, приближающейся к абсолютному нулю, от охлаждаемого тела становится невозможным отнять какие-либо, даже очень малые, количества теплоты из-за бесконечно малой теплоёмкости. Иными словами,

с помощью конечного числа операций невозможно понизить температуру тела до абсолютного нуля.

Это выражение носит название принципа недостижимости абсолютного нуля температуры и наряду с постулатом Планка является одной из формулировок третьего начала термодинамики. (Отметим, что в настоящее время в эксперименте удалось понизить температуру до 0,00001 К).

Принцип недостижимости абсолютного нуля температуры связан и с тепловой теоремой В.Нернста (1906), согласно которой ***при приближении к абсолютному нулю величины ΔH и $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$ (G - энергия Гиббса, о которой будет говориться ниже) сближаются, то есть при $T=0$ должно иметь место равенство***

$$\Delta G = \Delta H.$$

Энергия Гельмгольца. Энергия Гиббса. Критерий достижения химического равновесия

Любая система (например, сосуд с реакционной смесью), находясь в контакте с источником теплоты, в результате теплообмена будет принимать какое-то количество теплоты. В случае бесконечно малого необратимого процесса это количество теплоты будет равно δQ . Увеличение энтропии dS при этом будет больше, чем приведённая теплота:

$$dS > \delta Q/T,$$

откуда получаем

$$TdS > \delta Q$$

и, следовательно,

$$\delta Q - TdS < 0.$$

Если при этом из всех видов работы совершается только работа расширения, то в соответствии с первым началом термодинамики

$$\delta Q > dU + pdV.$$

Значит,

$$dU + pdV - TdS < 0 \quad (3.6)$$

Если при протекании данного процесса не происходит изменения температуры и объём сохраняется постоянным ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$), это выражение переходит в неравенство

$$d(U - TS)_{V,T} < 0$$

или

$$d(U - TS)_{T,V} < 0$$

Величина $U - TS = A$ называется изохорно-изотермическим потенциалом или свободной энергией при постоянном объёме или **энергией Гельмгольца**. Часто её называют также и функцией Гельмгольца.

Если же процесс проводится при постоянных давлении и температуре ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$), то неравенство (3.6) можно переписать так:

$$d(U + pV - TS)_{T,p} < 0$$

или, поскольку $U + pV = H$,

$$d(H - TS)_{T,p} < 0.$$

Величина $H - TS = G$ называется изобарно-изотермическим потенциалом, или свободной энергией при постоянном давлении, или **энергией Гиббса** (функцией Гиббса).

Размерность СИ энергии Гиббса и энергии Гельмгольца - Дж/моль.

Таким образом, в необратимых процессах при постоянной температуре энергия Гиббса системы, как и энергия Гельмгольца убывает:

$$(dG)_{T,p} < 0$$

$$(dA)_{T,V} < 0$$

Если же рассматриваемый процесс является обратимым, то в вышеприведённых уравнениях знаки неравенства меняются на знаки равенства:

$$(dG)_{T,p}=0$$

$$(dA)_{T,v}=0$$

Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса, являются термодинамическими функциями состояния, иначе называемыми термодинамическими потенциалами, так как они характеризуют работу, совершаемую системой, учитывая при этом одновременно изменение энтропии (в виде величины $T\Delta S$) и тепловой энергии (ΔU или ΔH соответственно).

Согласно полученным уравнениям энергия Гельмгольца (в изохорных условиях) и энергия Гиббса (в изобарных условиях) являются критерием направления самопроизвольного процесса, а также критерием достижения равновесия. А именно:

1) в самопроизвольном процессе энергия Гиббса G и энергия Гельмгольца A системы уменьшаются. Иными словами, процесс возможен, если для него соблюдается условие

$$\Delta G < 0 \quad \text{и} \quad \Delta A < 0.$$

(В случае химических реакций принято считать, что процесс термодинамически возможен, если $\Delta G < -40$ кДж/моль, так как эта величина представляет собой минимальную энергию образования химической связи).

2) При равновесии в системе её G и A достигают какого-то минимального значения и дальнейшего уменьшения их не происходит:

$$G = \min \quad \text{и} \quad A = \min,$$

$$\Delta G = 0 \quad \text{и} \quad \Delta A = 0.$$

Резюмируя, можно вывести уравнения, характеризующие взаимосвязь энергии Гельмгольца и энергии Гиббса с другими термодинамическими функциями:

$$dA = dU - TdS \quad (3.7)$$

$$dG = dH - TdS \quad (3.8)$$

После интегрирования уравнений (3.7) и (3.8) получаются выражения, более удобные при практических расчётах:

$$\begin{aligned} \Delta A &= \Delta U - T\Delta S \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S, \end{aligned} \quad (3.9)$$

или для процессов, идущих при стандартных условиях:

$$\begin{aligned} \Delta A^\circ &= \Delta U^\circ - T\Delta S^\circ \\ \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \end{aligned}$$

Отрицательное значение ΔG° может быть получено в случае отрицательного значения ΔH° или положительного значения ΔS° , что означает уменьшение энергии и увеличение неупорядоченности. Если значение $T\Delta S^\circ$ по абсолютной величине намного меньше, чем ΔH° , знак ΔG° будет определяться знаком ΔH° (и наоборот).

В любом случае самопроизвольный процесс приводит к минимально возможному значению $H - TS$ для системы при постоянных температуре и давлении.

Стандартное изменение энергии Гиббса системы в ходе химической реакции ΔG_r° , может быть рассчитано с использованием справочных значений ΔG_f° (относящихся к образованию 1 моля данного соединения из простых веществ) по уравнениям:

$$\Delta G_r^\circ = \sum(n_i \Delta G_{fi}^\circ)_{\text{прод}} - \sum(n_i \Delta G_{fi}^\circ)_{\text{исх}}$$

или, с учётом уравнения (3.9), по стандартным изменениям энтальпии и энтропии в ходе реакции ΔH_r° и $T\Delta S_r^\circ$:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ \quad (3.10)$$

Стандартное изменение энергии Гельмгольца системы в ходе химической реакции ΔA_r° требуется реже и, как правило, вычисляется по уравнению, устанавливающему взаимосвязь ΔA° и ΔG° :

$$\Delta A^\circ = \Delta G^\circ - \Delta nRT,$$

где Δn - изменение числа молей газообразных веществ при протекании реакции.

Свободная и связанная энергия

Уравнение (3.9) может быть написано следующим образом:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S,$$

или, для внутренней энергии и энергии Гельмгольца

$$\Delta U = \Delta A + T\Delta S.$$

Такая форма записи показывает, что тепловой эффект процесса — при постоянном давлении ΔH или при постоянном объеме ΔU - складывается из двух составляющих. При взаимодействии рассматриваемой системы с другой системой часть энергии, обозначаемая ΔG или ΔA , может быть преобразована в работу. Этой части энергии системы Г. Гельмгольц дал название "**свободная энергия**". Принято различать свободную энергию при постоянном объеме (ΔA) и свободную энергию при постоянном давлении или свободную энтальпию (ΔG). Другая часть энергии, обозначаемая $T\Delta S$, не может быть переведена в работу и в ходе процесса рассеивается в окружающей среде в виде теплоты. Эта часть энергии получила название "**связанная энергия**".

Вопросы для самоподготовки:

1. Обратимые и необратимые в термодинамическом смысле процессы.
2. Максимальная работа процесса. Полезная работа.
3. Энтропийная формулировка второго начала термодинамики. Энтропия - функция состояния системы. Изменение энтропии при изотермических процессах и изменении температуры.
4. Статистический характер второго начала термодинамики. Энтропия и ее связь с вероятностью состояния системы. Формула Больцмана.
5. Третье начало термодинамики.
6. Абсолютная энтропия. Стандартная энтропия.
7. Термодинамические потенциалы. Энергия Гельмгольца. Энергия Гиббса. Изменение энергии Гельмгольца и энергии Гиббса в самопроизвольных процессах. Термодинамика химического равновесия.

Типовые задачи:

Задача 1. Рассчитайте изменение энтропии в процессах: а) нагревания 108 г воды от 20°C до 100°C, б) испарения воды при кипении при 100°C, в) нагревания пара до 120°C и г) суммарное изменение энтропии.

Средняя теплоёмкость C_p : жидкой воды 75,31, пара 33,56 Дж/моль·К; теплота испарения воды $\Delta H_{\text{исп}}$ 40660 Дж/моль; мольная энтропия S° : жидкой воды 69,96, пара 188,74 Дж/моль·К.

Ответ: а) 482,98; б) 606,0; в) 1059,14; г) 2148,12 Дж/К.

Задача 2. С помощью стандартных теплот образования веществ вычислите тепловой эффект, изменение энергии Гиббса и константу равновесия K_p реакции $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(г)} = \text{C}_2\text{H}_{4(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ при температуре 298К.

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(г)}$	$\text{C}_2\text{H}_{4(г)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$
ΔH°_f , кДж/моль	-235,3	52,0	-241,81
S° , Дж/моль·К	282,0	219,4	33,56

Ответ: $\Delta H^\circ_{298}=45,74$ кДж; $\Delta S^\circ=126,14$ Дж/(моль·К); $\Delta G^\circ_{298}=8,15$ кДж; $K_p=0,037$.

ЗАНЯТИЕ 6. МОДУЛЬНАЯ КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА №1

«Основы химической термодинамики. Термохимия».

Вопросы для подготовки:

1. Законы идеальных газов.
2. Системы: изолированные, закрытые и открытые. Состояние системы. Функция состояния.
3. Процессы: изобарные, изотермические, изохорные и адиабатические.
4. Внутренняя энергия системы. Работа. Теплота.
5. Первое начало термодинамики. Математическое выражение 1-го начала.
6. Энтальпия.
7. Закон Гесса. Термохимические уравнения. Стандартные теплоты образования и сгорания веществ. Расчет стандартной теплоты химических реакций по стандартным теплотам образования и сгорания веществ. Теплоты нейтрализации, растворения, гидратации.
8. Второе начало термодинамики.
9. Обратимые и необратимые в термодинамическом смысле процессы.
10. Максимальная работа процесса. Полезная работа.
11. Энтропийная формулировка второго начала термодинамики. Энтропия - функция состояния системы. Изменение энтропии при изотермических процессах и изменении температуры.
12. Статистический характер второго начала термодинамики. Энтропия и ее связь с вероятностью состояния системы. Формула Больцмана.
13. Третье начало термодинамики.
14. Абсолютная энтропия. Стандартная энтропия.
15. Термодинамические потенциалы. Энергия Гельмгольца. Энергия Гиббса. Изменение энергии Гельмгольца и энергии Гиббса в самопроизвольных процессах. Термодинамика химического равновесия.

ЗАНЯТИЕ 7. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3
«СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ПРИ
ИЗМЕНЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТОВ».

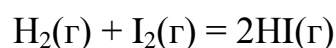
КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Понятие «химическое равновесие» применимо только к обратимым реакциям. Химическим равновесием называют такое состояние реагирующей системы, при котором скорость прямой реакции \vec{v} равна скорости обратной реакции \bar{v} . Равенство $\vec{v} = \bar{v}$ является кинетическим условием химического равновесия.

Химическое равновесие характеризуется постоянством величины энергии Гиббса системы G_T . Равенство $\Delta G_T = 0$ является термодинамическим условием химического равновесия.

Химическое равновесие характеризуется постоянным для данных условий соотношением равновесных концентраций всех веществ, участвующих во взаимодействии.

Величина, равная отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов, называется константой равновесия. Для обратимой реакции



константа равновесия имеет вид

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$$

Константа равновесия зависит от природы реагентов, температуры и не зависит от исходной концентрации веществ в системе.

Константа равновесия связана со стандартной энергией Гиббса данной

реакции (ΔG^0_T) следующим соотношением:

$$\Delta G^0_T = -RT \ln K_c,$$

где R - универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К)); T - абсолютная температура, К; K_c - константа равновесия.

Химическое равновесие остается неизменным до тех пор, пока постоянны параметры, при которых оно установилось. При изменении условий равновесие нарушается. Через некоторое время в системе вновь наступает равновесие, характеризующееся новым равенством скоростей и новыми равновесными концентрациями всех веществ.

Равновесие смещается в ту или иную сторону потому, что изменение условий по-разному влияет на скорости прямой и обратной реакций. Равновесие смещается в сторону той реакции, скорость которой при нарушении равновесия становится больше. Например, если при изменении внешних условий равновесие нарушается так, что скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции ($\vec{v} > \bar{v}$), то равновесие смещается вправо.

В общем случае направление смещения равновесия определяется принципом ЛеШателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия.

ОПЫТ 1. Смещение химического равновесия при изменении концентрации реагентов

Цель работы - изучение влияния различных факторов на химическое равновесие и расчет константы равновесия.

В данном опыте изучают обратимую реакцию взаимодействия трихлорида железа с тиоцианатом аммония. Тритиоцианат железа $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ придает раствору красную окраску. По изменению

интенсивности окраски можно судить об изменении концентрации $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ т.е. о смещении равновесия в ту или иную сторону.

В четыре микропробирки внесите по 5-10 капель разбавленных растворов трихлорида железа FeCl_3 и тиоцианата аммония NH_4NCS . Легким встряхиванием пробирок размешайте растворы. Поставьте все пробирки в штатив.

В одну из пробирок микрошпателем добавьте несколько кристаллов трихлорида железа, в другую - тиоцианата аммония, в третью - хлорида аммония, четвертую пробирку оставьте для сравнения.

Растворы размешайте энергичным встряхиванием или стеклянной палочкой.

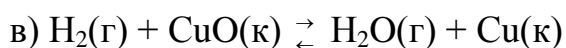
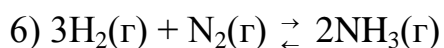
При оформлении отчета отметьте изменение интенсивности окраски в каждом случае; запишите уравнение реакции между FeCl_3 и NH_4NCS и выражение константы равновесия данной реакции.

В каком направлении смещается равновесие и как изменяется концентрация каждого компонента в случае добавления: а) трихлорида железа; б) тиоцианата аммония; в) хлорида аммония?

Вопросы для самоподготовки и типовые задачи:

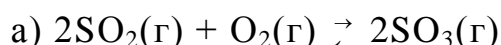
1. Какое состояние обратимой реакции называют химическим равновесием?

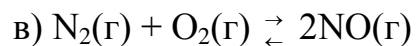
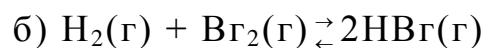
2. Напишите уравнение константы равновесия для каждого из следующих обратимых процессов:



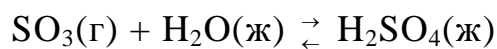
Как сместится равновесие в каждом из указанных случаев при увеличении давления?

3. В каком направлении сместится равновесие при повышении температуры в следующих обратимых реакциях (тепловой эффект реакции рассчитайте по данным приложения IV):



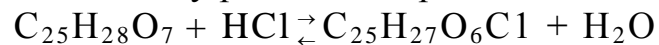


4. Вычислите константу равновесия реакции, используя данные приложения IV:



Ответ: $3,14 \cdot 10^{14}$.

5. Рассчитайте константу равновесия реакции



если для ее проведения смешали 12 мл 10^{-2}M раствора $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_7$ и 15 мл 10^{-2}M раствора HCl . Полученную смесь разбавили водой до 50 мл. Равновесная концентрация $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{Cl}$ оказалась равной $2,03 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

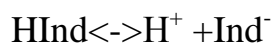
Ответ: $3,14 \cdot 10^5$.

ЗАНЯТИЕ 8. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4
«СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ
ДИССОЦИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ИНДИКАТОРА»

Цель работы: применение метода спектрофотометрии для определения константы диссоциации индикатора.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Кислотно основными индикаторами, называются вещества, которые изменяют свою окраску в зависимости от pH раствора. Кислотно-основными индикаторами обычно являются органические красители, проявляющие или слабокислотные свойства (HInd) или слабощелочные (IndOH):



Из этих уравнений видно, что равновесие диссоциации зависит от pH раствора.

Индикаторы бывают двухцветными и одноцветными. У двухцветных индикаторов недиссоциированные молекулы (HInd или IndOH) и органические ионы (Ind⁺ или Ind⁻) обладают разными окрасками. Примером двухцветных индикаторов является метилоранж, имеющий красную окраску в кислой среде, где он находится в виде HInd и желтую — в щелочной среде, когда он присутствует в форме Ind⁻.

У одноцветных индикаторов окраской обладают или недиссоциированные молекулы или органические ионы. Примером одноцветных индикаторов может служить фенолфталеин, бесцветный в кислой среде и обладающий красной окраской в щелочной среде.

Настоящая работа посвящена определению константы диссоциации фенолфталеина, у которого окраской обладает анион Ind⁻.

Рассмотрим константу диссоциации индикатора $K_{a, \text{инд}}$ выраженную через активности. Если индикатор является слабой кислотой, то

$$K_{a, \text{инд}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Ind}^-}}{a_{\text{HInd}}}, \quad (1)$$

где a_{Ind^-} , a_{HInd} - активности анионов и недиссоциированных молекул,

$$K_{a, \text{инд}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot [\text{Ind}^-] \cdot f_{\text{Ind}^-}}{[\text{HInd}] \cdot f_{\text{HInd}}},$$

где $[\text{Ind}^-]$, $[\text{HInd}]$ концентрация анионов и недиссоциированных молекул; f_{Ind^-} , f_{HInd} - соответствующие коэффициенты активности.

Для разбавленных растворов коэффициент активности недиссоциированных молекул можно принять равным единице; а $a_{\text{H}^+} \approx [\text{H}^+]$. Тогда

$$K_{a, \text{инд}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \cdot f_{\text{Ind}^-} = K_{\text{инд}} \cdot f_{\text{Ind}^-}, \quad (2)$$

где $K_{\text{инд}}$ — константа диссоциации индикатора, выраженная через концентрации.

Из уравнения (2) следует, что

$$[\text{H}^+] = K_{\text{инд}} \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad (3)$$

Это уравнение показывает, что соотношение между концентрациями недиссоциированной и диссоциированной частей индикатора, а значит, окраска раствора, определяется активностью ионов водорода.

После логарифмирования (3) получим

$$\lg [\text{H}^+] = \lg K_{\text{инд}} + \frac{\lg [\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

или

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{инд}} - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad (4)$$

Обозначим степень диссоциации индикатора при данном pH через α .

Тогда $[\text{Ind}^-] = c \cdot \alpha$, а $[\text{HInd}] = (1 - \alpha) \cdot c$, где c -общая начальная концентрация индикатора.

Тогда уравнение (4) примет вид

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{инд}} - \lg \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (5)$$

Таким образом, определение $K_{\text{инд}}$ сводится к нахождению степени диссоциации индикатора в растворе с известным pH, где индикатор обладает характерной окраской. Для этого можно применить спектрофотометрический метод.

Предположим, что имеется серия буферных растворов с возрастающими значениями pH. Добавим в эти растворы одинаковые количества индикатора.

Отношение

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (6)$$

определяется pH раствора.

Поскольку у фенолфталеина окраской обладает анион Ind^- , оптическая плотность D_i каждого раствора будет пропорциональна концентрации аниона Ind^- .

Так как концентрация индикатора очень мала ($\sim 10^{-5}$ моль/дм³), здесь применим закон Ламберта-Бера – Бугера,

$$D_i = k_\lambda \cdot d \cdot [\text{Ind}^-]. \quad (7)$$

Равновесие реакции диссоциации ($\text{HInd} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$) с возрастанием рН смещается вправо, и при некотором значении рН происходит полная диссоциация индикатора. Для раствора с таким рН концентрация Ind^- будет равна исходной концентрации $[\text{HInd}]_{\text{исход}}$ индикатора, а оптическая плотность будет предельной.

$$D_{\text{пред}} = k_{\lambda} \cdot d \cdot [\text{Ind}^-]_{\text{пред}} = k_{\lambda} \cdot d \cdot [\text{HInd}]_{\text{исход}} \quad (8)$$

Так как степень диссоциации α индикатора есть доля продиссоциировавших молекул индикатора при данном рН раствора от общего исходного числа, то получаем

$$\alpha_i = \frac{[\text{Ind}]_i}{[\text{HInd}]_{\text{исх}}} = \frac{D_i / k_{\lambda} d}{D_{\text{пред}} / k_{\lambda} d} = \frac{D_i}{d D_{\text{пред}}} \quad (9)$$

Таким образом, для каждого раствора может быть подсчитана степень диссоциации индикатора, а затем по уравнению (8.11) константа диссоциации.

Приборы и реактивы: спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, набор кювет, 12 стаканов емкостью 50 см^3 , бюретки на 5 см^3 , 2 пипетки на 20 см^3 , буферные растворы с рН от 8,0 до 10,0 с интервалом 0,2 рН, фенолфталеин, раствор КОН $c = 0,01$ и $0,001$ моль/ дм^3 .

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Приготовление растворов. Готовят серию буферных растворов с рН от 8,0 до 10,0 с интервалом 0,2 рН.

Готовят растворы КОН с концентрацией $0,01$ и $0,001$ моль/ дм^3 . В стаканы с помощью пипеток наливают по 20 см^3 буферных растворов и щелочи.

В каждый раствор пипеткой вводят $0,25 \text{ см}^3$ фенолфталеина.

Растворы оставляют в течение 15-20 мин для установления равновесия.

Снятие спектров поглощения.

1. Для одной из смесей среднего состава снимают спектр поглощения в интервале от 400 до 600 мкм через 20 мкм. Находят длину волны $\lambda_{\text{мах}}$, которой соответствует наибольшая оптическая плотность.

2. Для каждого раствора определяют оптическую плотность D_i при длине волны $\lambda_{\text{мах}}$. Определение повторяют 3-4 раза и берут среднее значение.

3. Строят график зависимости оптической плотности D_i от рН раствора и находят $D_{\text{пред}}$.

Спектр поглощения раствора с рН=

Спектр поглощения раствора с рН=

Таблица 1

λ , мкм	400	420	440	460	480	500	520	540	560	580	600
D											

$\lambda_{\text{мах}} = \dots$ мкм

Определение степени диссоциации и константы диссоциации

Таблица 2

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
р-ра											
рН											
D_1	1										
	2										
	3										
	4										

	сред											
$D_{\text{пред}}$												
α												
$K_{\text{инд}}$												

4. По уравнению (9) рассчитывают степень диссоциации индикатора в растворах с различными значениями pH.

По формуле (5) вычисляют константу диссоциации индикатора.

Экспериментальные данные вносят в таблицы 1,2.

Отчет должен содержать: краткое изложение теоретических основ работы, таблицу 1, график в координатах D_i -pH раствора, значение $D_{\text{пред}}$, таблицу 2, расчет степени диссоциации и константы диссоциации индикатора, вывод о проделанной работе.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. На каком принципе основано измерение оптических плотностей жидких веществ?
2. Как экспериментально определяют коэффициенты поглощения?
3. Как определяется область применимости закона Ламберта Бера-Бугера?
4. Что представляют собой кислотно-основные индикаторы?
5. На каких принципах основано спектрофотометрическое определение константы диссоциации кислотно-основного индикатора?

ЗАНЯТИЕ 9. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

«ЭКСТРАКЦИЯ – КАК МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ»

Значение темы для фармации:

В раздел «Фазовое равновесие» входят вопросы, связанные с качественным и количественным описанием всех видов фазовых переходов (испарение, кипение, сублимация, плавление, отвердевание, конденсация пара, растворение, кристаллизация из растворов, экстракция) в одно- и многокомпонентных системах.

Фазовые переходы сопровождают все стадии получения и стандартизации лекарственных средств. Термодинамика фазовых переходов является теоретической базой перегонки (простой, фракционной, ректификации, перегонки с водяным паром), жидкостной экстракции, получения настоек, вымораживания и других процессов, применяемых при получении лекарственных веществ из растительного сырья. Определение с помощью термического анализа температур плавления эвтектических смесей лекарственных веществ позволяет предусмотреть их физическую совместимость или несовместимость. Изучение диаграмм плавления и свойств эвтектических смесей, образующихся при отвердевании двойных смесей, позволяет улучшить качество лекарств, повысить их биодоступность.

Закон распределения третьего компонента между двумя несмешивающимися жидкостями лежит в основе жидкостной экстракции, используемой для выделения веществ из растворов, их концентрирования, разделения, очистки. Распределительная хроматография используется для качественного и количественного анализа.

Коэффициент распределения веществ между водой и *n*-октанолом (мера гидрофобности) являются важнейшими молекулярными дескрипторами при изучении всасывания лекарственных веществ и проникновения их сквозь клеточные мембраны.

Изучив данную тему и выполнив лабораторные работы, относящиеся к ней, **студент должен знать:**

- основные понятия теории фазовых равновесий (фаза, компонент, число независимых компонентов, вариантность);
- правило фаз Гиббса;
- виды фазовых диаграмм и принципы их построения;
- законы Нернста, Рауля, Коновалова, Дальтона, правило Алексеева;
- физико-химические основы экстракции и различных видов перегонки;
- причины образования и свойства азеотропных растворов и эвтектических смесей.

студент должен уметь:

- строить и анализировать диаграммы кипения, плавления, растворения;
- проводить жидкостную экстракцию;
- рассчитывать коэффициент распределения и степень ассоциации веществ в растворе;
- рассчитывать число операций экстрагирования, необходимых для достижения заданной степени извлечения растворенного вещества;
- определять температуру гетерогенизации и критическую температуру растворения жидкостных смесей;
- с помощью правила рычага определять соотношение масс различных фаз в гетерогенных системах;
- определять состав эвтектик и азеотропов и температуры их фазовых переходов;
- с помощью правила фаз рассчитывать вариантность (число степеней свободы) гетерогенных систем.

Студент должен приобрести или закрепить навыки:

- приготовления и отмеривания растворов;
- титрования;
- пользования термометрами;
- пользования справочной литературой;

- табулирования экспериментальных данных;
- построения и анализа графиков (диаграмм).

ЭКСТРАКЦИЯ – КАК МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

В химии для разделения смесей, содержащих растворимые в органических растворителях компоненты, применяют извлечение того или иного вещества из водного раствора с помощью органического растворителя (экстрагента), не смешивающегося с водой. Этот процесс называют экстрагированием или экстракцией.

Экстракция относится к химическим методам физической и аналитической химии и применяется как в качественном, так и в количественном анализе. В качестве экстрагентов обычно берутся органические вещества (хлороформ, эфиры, кетоны, спирты и т.д.)

При экстракции вещество, растворимое в воде и органическом растворителе, распределяется между двумя несмешивающимися слоями жидкости. При этом отношение активностей (a) или концентраций (c) в обеих жидкостях при данной температуре есть величина постоянная, называемая коэффициентом распределения:

$$K = \frac{c_1}{c_2} = \frac{a_1}{a_2}$$

Коэффициент распределения обычно мало зависит от абсолютного количества растворенного вещества. Кроме того, растворенное вещество распределяется между двумя несмешивающимися жидкостями независимо от присутствия в растворе посторонних веществ.

В экстракционной системе из объема ($V_{\text{мл}}$) водного раствора извлекается вещество в гораздо меньший объем ($V_{1 \text{ мл}}$). Концентрация вещества в этом случае повышается.

Экстрагирование позволяет выделить микрокомпонент из раствора при отношении концентраций $1:10^8$. Так, например, при экстракции 5 мл

экстрагента можно выделить 10^{-8} г вещества из 1-2 л раствора, т.е. повысить концентрацию в 200-400 раз.

Чаще всего экстрагируют примеси от основного вещества, но иногда экстракцией удаляют основное вещество от макропримесей.

Для экстрагирования применяют делительные воронки, в которых фазы перемешиваются встряхиванием вручную. Применяют также и более сложную аппаратуру.

Для выделения вещества в чистом виде экстракт подвергают выпариванию, высушиванию, перегонке или кристаллизации.

Метод экстракции отличается от других методов разделения веществ и повышения концентрации рядом преимуществ, а именно:

1. Можно извлечь определяемое вещество из очень разбавленного раствора, т.е. повышается чувствительность метода.
2. Не происходит соосаждения и экстрагируемое вещество количественно выделяют в чистом виде;
3. Оказывается возможным выделять и разделять вещества, которые трудно или невозможно разделить другими способами.

Опыт № 1. ЭКСТРАКЦИЯ РОДАНИДА ЖЕЛЕЗА

Реактивы: Хлорид железа (II), 0,1% раствор; роданид аммония, 10%раствор; соляная кислота (конц.); смесь изоамилового спирта и бензола (4:1).

Ход работы.

В пробирку поместить раствор хлорида железа, добавить несколько капель концентрированной соляной кислоты и раствор роданида аммония (визбытке). Все перемешать, отметить окраску раствора и записать уравнение реакции. Затем добавить смесь органических растворителей и встряхнуть несколько раз пробирку. Наблюдается образование двух фаз: водной и органической. Записать в лабораторный журнал цвет фаз.

Опыт 2. ЭКСТРАКЦИЯ ЙОДА ХЛОРОФОРМОМ

Реактивы: Йод, 1%-ный раствор, хлороформ.

Ход работы.

В пробирку налить 1-2 мл р-ра йода и довести водой до слабо-желтого окрашивания раствора. Добавить хлороформ и встряхнуть. Проследить образование двух фаз – водной и органической – и отметить в лабораторном журнале цвет органической фазы.

Опыт 3. ЭКСТРАКЦИЯ РОДАНИДА КОБАЛЬТА ИЗОАМИЛОВЫМ СПИРТОМ

Реактивы: Хлорид кобальта (II), 0,1% - ный раствор; роданид аммония, изоамиловый спирт.

Ход работы.

В пробирку налить 5 мл р-ра хлорида кобальта и добавить 5-7 мл концентрированного раствора роданида аммония. Записать в лабораторном журнале уравнение реакции и цвет получившегося раствора. Добавить изоамиловый спирт, хорошо встряхнуть и пронаблюдать образование двух фаз. Записать в лабораторный журнал цвет органического слоя.

Опыт № 4

ЭКСТРАКЦИЯ ЙОДИДА ВИСМУТА

Реактивы. Нитрат висмута (III), 0,5 н р-р; йодид калия, 2% р-р; серная кислота, 10 н р-р; изоамиловый спирт.

Ход работы.

В пробирку налить 3-5 мл р-ра йодида калия и столько же серной кислоты, а затем добавить 1-3 капли нитрата висмута. Записать в

лабораторном журнале цвет образовавшегося раствора и уравнение реакции. Прилить к раствору изоамиловый спирт и встряхнуть. Отметить образование двух фаз и их окраску.

Опыт № 5

ЭКСТРАКЦИЯ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

Реактивы: Сульфат никеля (II), 0,1% р-р; диметилглиоксим, 1% этанольный р-р; хлорид кобальта (II), 1% р-р; аммиак, 25% р-р хлороформ.

Ход работы.

а) В пробирку налить 2-3 мл р-ра сульфата никеля (II), добавить 1-2 мл конц. р-ра аммиака и 3-5 мл спиртового р-ра диметилглиоксима. Отметить образование осадка и его цвет. Записать в лабораторном журнале уравнение реакции. Затем долить в пробирку хлороформ и перемешать. Записать цвет органической и неорганической фаз после расслаивания.

б) Провести аналогичную работу с хлоридом кобальта (II) и записать наблюдения и уравнение реакции в лабораторный журнал.

Результаты лабораторной работы № 2 оформить в виде таблицы.

Экстракция

№	Экстрагируемое соединение		Органический реагент	Цвет после экстракции	
	Формула	Цвет		органич. фаза	неорганич. фаза
1.					
2.					
3.					
4.					

5.					
а)					
б)					

Вопросы для самоподготовки:

1. Фазовое равновесие. Основные понятия (фаза, компонент, число независимых компонентов, вариантность системы, фазовые переходы). Правило фаз Гиббса.
2. Фазовые диаграммы (диаграммы состояния). Диаграмма состояния однокомпонентной системы и её анализ (на примере воды).
3. Уравнение Клапейрона для фазовых переходов (вывод). Применение уравнения.
4. Уравнение Клаузиуса - Клапейрона для процесса кипения (вывод).
5. Растворы. Определение. Способы выражения концентрации. Значение растворов в фармации.
6. Двухкомпонентные (бинарные) смеси летучих жидкостей. Идеальные растворы. Закон Рауля.
7. Реальные растворы. Отклонения от закона Рауля. Диаграммы кипения. 1-й закон Коновалова.
8. Простая перегонка (дистилляция) бинарных смесей, её возможности и применение. Ректификация.
9. 2-й закон Коновалова. Азеотропные смеси (азеотропы), их виды. Примеры. Способы разделения азеотропных смесей. Получение абсолютизированного спирта.
10. Нерастворимые друг в друге жидкости. Закон Дальтона. Перегонка с водяным паром. Вывод уравнения для расчета коэффициента расхода пара.
11. Критическая температура растворения. Диаграмма растворимости с верхней, нижней и двумя КТР (примеры).

12. Правило Алексева. Графическое определение КТР. Сопряженные растворы.
13. Жидкостная экстракция. Основные условия проведения экстракции. Закон распределения Нернста.
14. Коэффициент распределения. Степень ассоциации и способы ее определения.
15. Расчет количества экстрагированного вещества, степени извлечения, числа экстракций, необходимых для заданного процента извлечения.
16. Диаграммы плавления бинарных смесей. Кривые охлаждения. Термический анализ.
17. Диаграммы плавления смесей веществ, образующих химические соединения. Диаграммы плавления тройных смесей.
18. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов. Понижение (депрессия) температуры отвердевания растворов. Криоскопическая константа. Криометрическое определение молярной массы веществ.
19. Повышение температуры кипения растворов. Эбулиоскопическая константа. Эбулиоскопическое определение молярной массы веществ.
20. Осмос. Осмотическое давление растворов неэлектролитов. Уравнение Вант-Гоффа.
21. Изо-, гипо- и гипертонические растворы в фармации. Изотонирование. Осмометрическое определение молярной массы веществ.

Типовые задачи:

Задача 1. Для предотвращения частичного разложения лекарственного препарата в кипящем водном растворе при отгонке воды необходимо снизить температуру кипения на 20°C . Вычислить, какое давление при этом надо поддерживать в перегонном аппарате. Теплота испарения воды $40,66$ кДж/моль.

Задача 2. В 100 г воды растворено 1,53 г глицерина. Давление пара воды при 298 К равно 31672 Н/м^2 . Рассчитать понижение давления пара воды над раствором по сравнению с чистой водой.

Задача 3. Рассчитать вариантность систем:

- а) водный раствор NaCl и KCl + водяной пар лед + кристаллы KCl +
+ кристаллы NaCl.
- б) водный раствор KOH и CO₂ + водяной пар.

Задача 4. С помощью диаграммы растворимости определить:

- а) критическую температуру растворения (КТР) в системе "фенол + вода";
- б) температуру гомогенизации смеси, содержащей 70% фенола и 30% воды;
- в) составы сопряжённых растворов при температуре 45°C;
- г) пределы растворимости компонентов при температуре 37°C.

Задача 5. Рассчитайте давление пара растворителя над раствором, содержащим 180 г воды и 68,4 г сахарозы, если при температуре 338 К давление пара над чистым растворителем равно 25003 Па.

Ответ: $p = 24502,9 \text{ Па}$.

Задача 6. Рассчитайте температуру замерзания раствора, содержащего 0,9 л глицерина (плотность $1,261 \text{ г/см}^3$) в 10 л воды. Криоскопическая константа воды 1,86.

Ответ: $t_3 = -2,29^\circ\text{C}$.

Задача 7. Для очистки анилина от примесей его перегоняют с водяным паром при нормальном атмосферном давлении и температуре 98,4°C. Давление пара воды при этом равно 96258,5 Па. Вычислить расход пара на 1 кг анилина.

Ответ: 3,67 кг пара.

Задача 8. Вычислите концентрацию иода в амиловом спирте, находящемся в равновесии с водным раствором, содержащим при 25°C 0,340 г/л иода, а коэффициент распределения иода между спиртом и водой $K=230$.

Ответ. 78,2 г/л.

Задача 9. Коэффициент распределения салицилового альдегида между водой и тетрахлорметаном равен 0,0125. 0,5 л водного раствора салицилового

альдегида с концентрацией 1,0 г/л взбалтывают с 0,02 лСС1. Рассчитайте массу (г) экстрагированного салицилового альдегида и его концентрацию в водном растворе после экстракции

Ответ: 0,381 г; 0,238 г/л.

ЗАНЯТИЕ 10. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

«ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ»

Краткие теоретические положения:

К физико-химическим свойствам растворов относят: понижение давления пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление. Обычно эти свойства называют коллигативными (коллективными), т.е. связанными друг с другом, т.к. они обусловлены общими причинами и зависят от числа растворенных частиц.

При внесении в растворитель некоторого вещества меняются термодинамические свойства не только растворенного вещества, но и свойства растворителя. Эти изменения связаны с характером взаимодействия молекул вещества и растворителя, а также с уменьшением концентрации молекул растворителя и пропорциональны числу растворенных частиц. Для свойств растворителя пользуются понятием идеального раствора.

Идеальным называют раствор, образование которого не сопровождается химическим взаимодействием, изменением объема и тепловым эффектом.

1. Понижение давления пара растворителя над раствором. Первый закон Рауля.

Под давлением пара чистого растворителя понимают то давление, которое производит насыщенный пар жидкости в закрытом пространстве.

Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называют насыщенным.

При растворении в жидкости нелетучего вещества (сахароза, NaCl) давление насыщенного пара этой жидкости понижается. Таким образом, давление пара раствора нелетучего вещества всегда ниже, чем давление пара чистого растворителя при той же температуре. При этом понижение давления пара тем больше, чем выше концентрация растворенного вещества в растворе.

Если давление пара растворителя обозначить через P_0 , а давление пара растворителя над раствором через P , то понижение давления пара растворителя над раствором ΔP будет равно $P_0 - P = \Delta P$; $\frac{\Delta P}{P_0}$ - относительное понижение давления пара растворителя над раствором.

Согласно исследованиям французского физика Рауля (1887 г) зависимость между понижением давления пара и концентрацией раствора может быть выражена для разбавленных растворов следующим уравнением:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{n}{N}; \Delta P = \frac{P_0 n}{N},$$

где ΔP - понижение давления пара;

P_0 - давление пара чистого растворителя;

n - число молей растворенного вещества,

N - число молей растворителя.

Приведенное уравнение является математическим выражением I закона Рауля и читается так:

относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества в растворе.

Пользуясь приведенным уравнением можно: 1) вычислять давление паров различных растворов по концентрации раствора и давлению пара чистого растворителя; 2) вычислять молекулярные массы растворенных веществ, если известны давление пара раствора и чистого растворителя, концентрации раствора и молекулярная масса растворителя.

Пример 1. Каково давление пара раствора, состоящего из 450 г воды и 0,2 моля растворенного неэлектролита? Давление пара воды при 20 °С равно 17,5 мм рт. ст.

Пример 2. При 50 °С давление пара раствора содержащего в 200 г этилового спирта C_2H_5OH 23 г растворенного вещества равна 207,2 мм, давление пара чистого растворителя C_2H_5OH при 50 °С = 219,8 ммрт.ст. Определить молекулярную массу растворенного вещества.

2. Температуры замерзания и кипения растворов

Все чистые жидкости характеризуются строго определенными температурами замерзания и кипения.

Температурой кипения жидкости является температура, при которой давление ее паров становится равным внешнему давлению

Температурой замерзания (кристаллизации) жидкости является температура, при которой давление пара над жидкостью равно давлению пара над твердой фазой.

Присутствие в жидкости растворенного вещества понижает ее точку замерзания и повышает точку кипения. Следовательно растворы замерзают при более низких, а кипят при более высоких температурах, чем чистые растворители.

Рауль установил следующие закономерности в отношении точек замерзания и кипения разбавленных растворов неэлектролитов:

Повышение температуры кипения ΔT , и понижение температуры замерзания ΔT , разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально моляльной концентрации раствора:

$$\Delta T_{\text{к}} = K_{\text{к}} C_{\text{м}}$$

$$\Delta T_{\text{з}} = K_{\text{з}} C_{\text{м}}$$

где $C_{\text{м}}$ – моляльная концентрация, моль/кг;

$K_{\text{к}}$ и $K_{\text{з}}$ и коэффициенты пропорциональности, $\text{кг}\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}$, которые называются соответственно эбуллиоскопической и криоскопической константами.

Эбуллиоскопической константой растворителя называют величину, характерную для данного растворителя и показывающую повышение температуры кипения, вызванное растворением 1 моля вещества в 1000 г (1 кг) растворителя.

Аналогично, криоскопическая константа характерна для данного растворителя и показывает, на сколько градусов понижается температура замерзания при растворении 1 моль неэлектролита в 1000 г или 1 кг растворителя.

K_K и K_3 зависят только от природы растворителя и не зависят от природы растворенного вещества.

Математическая зависимость между величиной понижения точки замерзания или точки кипения растворителя и растворенного вещества может быть выражена формулами:

$$\Delta T_3 = \frac{g \cdot K_3}{M} \quad \Delta T_K = \frac{g \cdot K_K}{M}$$

Где ΔT_3 и ΔT_K - понижение точки замерзания и повышение точки кипения, °С;

g - количество растворенного вещества в 1000 г растворителя, г

M – молекулярная масса.

Законы Рауля дают возможность вычислять температуры замерзания и кипения растворов по их концентрации, а также находить молекулярные массы растворенных веществ по температурам замерзания и кипения их растворов.

Пример 1. Рассчитать при какой температуре должен замерзнуть раствор, содержащий в 250 г воды 54 г глюкозы, если криоскопическая константа воды равна $1,86 \text{ кг}\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Пример 2. При растворении 0,94 г фенола в 50 г спирта точка кипения повысилась на $0,232 \text{ }^\circ\text{C}$. Определить молекулярную массу фенола, зная, что эбуллиоскопическая постоянная спирта равна $1,16 \text{ кг}\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}$.

3. Осмотическое давление растворов

Осмозом называют одностороннее проникновение молекул растворителя (диффузию) через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией.

Гидростатическое давление, которое надо приложить к раствору, чтобы задержать или прекратить осмос, называют **осмотическим давлением - π** .

Осмотическое давление определяют как силу, вызывающую осмос и отнесенную к единице поверхности полупроницаемой мембраны.

π измеряют или рассчитывают по отношению к чистому растворителю. Измеряется π в Паскалях (Па) или Н/м².

Каждый раствор обладает определенным осмотическим давлением, величина которого для разбавленных растворов пропорциональна концентрации растворенного вещества и абсолютной температуре.

Согласно закону Вант-Гоффа *осмотическое давление разбавленного раствора, равно тому давлению, которое бы производило растворенное вещество, если бы оно находилось при данной температуре в газообразном состоянии и занимало объем, равный объему раствора.*

Зависимость величины осмотического давления от объема раствора, количества растворенного вещества и температуры выражается уравнением Вант-Гоффа, аналогичным уравнению Клапейрона-Менделеева для идеального газа $PT=PV$:

$$\pi = \frac{m}{V} RT = C_M RT ,$$

где π – осмотическое давление раствора;

m – число молей растворенного вещества;

$C_M = m/V$ – молярная концентрация растворенного вещества, моль/л;

T – температура, К;

R – универсальная постоянная, не зависящая от вида растворителя и численно равная газовой постоянной [8,31 Н·м х (моль·К)⁻¹].

Полученное выражение показывает, что при неизменном объеме и постоянной температуре величина осмотического давления зависит только от числа растворенных молекул, поэтому растворы одинаковой молярности обладают одинаковым осмотическим давлением.

Растворы, обладающие при одинаковых условиях одинаковым осмотическим давлением, называются изотоническими.

Уравнение Вант-Гоффа позволяет вычислять величину осмотического давления и молекулярную массу растворенного вещества.

Пример 1. Вычислить осмотическое давление раствора, в литре которого содержится 0,2 моля неэлектролита при 17 °С.

Пример 2. Определить молекулярную массу маннита, зная, что осмотическое давление раствора, содержащего в 250 мл 9 г маннита, равно 4,5 атм. При 0 °С.

Термодинамические свойства идеальных растворов.

Цель работы: Изучение свойств идеальных растворов.

Ход работы: Приготовить следующие водные растворы:

1. 200 мл 0,1 М раствора ацетата натрия (плотность раствора 1,02 г/мл).
2. 70 г 5 % раствора сахара (плотность раствора 1,1 г/мл).
3. 50 г 40 % раствора этилового спирта (плотность раствора 0,92 г/мл, плотность спирта 0,79 г/мл).

Вычислить соответственно моляльную, молярную концентрации этих растворов, массовую долю растворенного вещества и мольные доли компонентов в растворе. Рассчитать относительное понижение давления насыщенного пара, осмотическое давление, температуру замерзания и температуру кипения полученных растворов. Для электролитов считать степень электролитической диссоциации равной 1 и учесть изотонический коэффициент в расчетах.

Вопросы для самоподготовки:

1. Характеристика и классификация растворов.
2. Способы выражения концентрации раствора: массовая доля, мольная доля, молярная концентрация, моляльная концентрация. Растворимость.

3. Термодинамические свойства идеальных растворов:

- давление насыщенного пара над раствором (Закон Рауля);
- повышение температуры кипения раствора;
- понижение температуры замерзания раствора;
- осмос и осмотическое давление.

4. Неидеальные растворы. Активность.

5. Особенности водных растворов электролитов. Степень электролитической диссоциации, изотонический коэффициент.

ЗАНЯТИЕ 11. «СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИХ ОСОБЕННОСТИ»

Значение темы для фармации:

Кондуктометрия - физико-химический метод исследования и анализа различных систем (главным образом водных растворов), основанных на измерении электрической проводимости. Кондуктометрический метод позволяет:

- определить наличие или отсутствие диссоциации исследуемого вещества в растворе;
- термодинамические характеристики электролитической диссоциации вещества (в частности, энергию диссоциации);
- растворимость трудно растворимых соединений;
- степень и константу диссоциации слабых электролитов;
- константы устойчивости комплексных ионов.

Зависимость электрической проводимости растворов от концентрации веществ лежит в основе одного из методов количественного анализа - **кондуктометрического титрования**.

Кондуктометрический метод применяется для фармацевтического анализа лекарственных веществ, для описания свойств новых веществ (как синтезированных, так и выделенных из растительного сырья), для изучения термодинамики и кинетики биохимических и физиологических процессов, связанных с проницаемостью биологических мембран, со свойствами аминокислот, белков и других, способных к ионизации соединений.

Электрическая проводимость раствора зависит от количества и природы ионов, природы растворителя и температуры раствора. Измерение электрической проводимости лежит в основе метода исследования и анализа, называемого **кондуктометрией**. Различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

В прямой кондуктометрии по электрической проводимости находят степень и константу диссоциации электролитов, константу устойчивости комплексных соединений, произведение растворимости солей.

При **кондуктометрическом титровании** по изменению электрической проводимости контролируют ход взаимодействия титранта с определяемым веществом и находят эквивалентные точки реакций нейтрализации, осаждения, окисления - восстановления.

Электрическую проводимость определяют по сопротивлению, которое измеряют с помощью установки, состоящей из измерительного прибора-кондуктомера и кондуктометрической ячейки.

Растворы электролитов характеризуются удельной и эквивалентной электрическими проводимостями.

Удельная электрическая проводимость κ - величина, обратная удельному сопротивлению раствора r (которое можно рассчитать, зная общее сопротивление R , длину и площадь поперечного сечения проводника: $r = RS/l$): $\kappa = 1/r$. Размерность её в системе СИ $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, однако в практических расчетах обычно используется размерность $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Физический смысл κ при этом будет таким: проводимость объёма раствора, заключенного между двумя плоскими параллельными электродами (площадь поверхности каждого из которых равна 1 см^2), расположенными на расстоянии 1 см друг от друга.

Эквивалентная (мольная) электрическая проводимость λ - проводимость объёма раствора, содержащего 1 моль эквивалента исследуемого вещества, и заключенного в объёме между плоскими параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Размерность λ в системе СИ $\text{Ом}^{-1}\text{м}^2\text{моль}^{-1}$, однако пользуются и другой размерностью ($\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$).

Эквивалентная и удельная электропроводимости связаны между собой уравнением:

$$\lambda = \kappa V,$$

где V - *разведение*, то есть объем (в см^3) раствора, в котором содержится 1 моль эквивалента и исследуемого электрода.

Так как $V=1/C$ (где C – концентрация), то при выражении концентрации в моль/л, получается соотношение

$$\lambda = (\kappa \cdot 1000)/C \quad (3.1),$$

где 1000 – пересчетный коэффициент из л в см^3 .

Проводимость растворов зависит от концентрации, температуры, природы растворенного вещества и растворителя, вязкости, диэлектрической проницаемости и других факторов. Поэтому для характеристики свойств электролита в данном растворителе в кондуктометрии обычно используют эквивалентную (мольную) электрическую проводимость при бесконечном разведении λ_{∞} . Она представляет собой предел, к которому стремится λ с ростом разведения (или с уменьшением концентрации, стремящейся к нулю).

В соответствии с законом Кольрауша λ_{∞} может быть рассчитана как сумма ионных электрических проводимостей при бесконечном разведении (или, иначе, *подвижностей ионов*):

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+} + \lambda_{-}$$

Устройство кондуктометра и принцип его действия

Кондуктометр состоит из измерительного прибора и кондуктометрической ячейки, в которую помещается исследуемый раствор электролита. Ячейка представляет собой стеклянный сосуд с вмонтированными в него электродами.

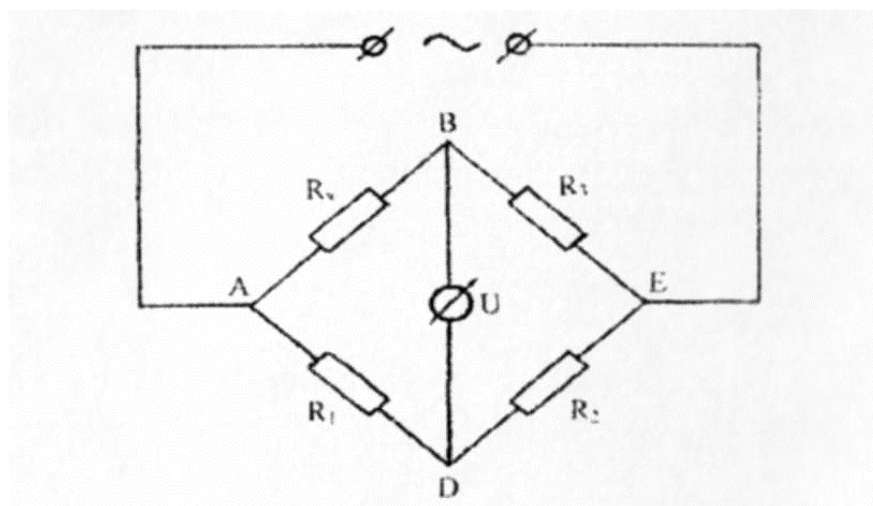
Для прецизионных (высокоточных) измерений используются платиновые электроды, покрытые для увеличения поверхности слоем тонкодисперсной платины (платиновой чернью). При менее точных измерениях можно использовать электроды из других металлов (инертных по отношению к исследуемому раствору).

Поскольку невозможно изготовить ячейки с одинаковыми характеристиками, для получения соизмеримых результатов надо для каждой ячейки определять поправочный коэффициент (т.н. *константу ячейки*). Константа находится с помощью измерения сопротивления данной ячейки, заполненной эталонным раствором с известной электропроводимостью, обычно 0,02М раствором хлорида калия:

$$K_{\text{я}} = R_{\text{КСI}} \cdot \kappa_{\text{КСI}}$$

где $\kappa_{\text{КСI}}$ - удельная проводимость раствора КСИ при температуре опыта.

В основе конструкции кондуктометра лежит схема четырехплечного уравновешенного моста (реохордный мост Уитстона), изображенная на рисунке.



Ток, поступающий от источника в точку А, разветвляется к точкам В и D и затем через точку Е возвращается к источнику. Сопротивления отрезков АВ, ВЕ, АД и DE соответственно равны R_x, R_3, R_1, R_2 . Если к точкам В и D подключить нуль-индикатор (гальванометр) U, то в том случае, когда падения напряжения на участках АВ и АД и, соответственно, ВЕ и DE будут одинаковы он покажет отсутствие тока. При этом будет иметь место соотношение:

$$R_x / R_3 = R_1 / R_2,$$

называемое уравнением баланса моста. Сопротивления R_1 и R_2 выбираются так, чтобы они были одного порядка с измеряемым сопротивлением, а в качестве R_3 берутся магазин сопротивлений и реохорд. Если известны

сопротивления R_1, R_2 и R_3 , то можно определить и исследуемое сопротивление R_x .

Изучив данную тему и выполнив лабораторные работы, относящиеся к ней, **студент должен знать:**

- свойства растворов электролитов;
- теорию электролитической диссоциации;
- основные положения теории растворов сильных электролитов Дебая-Хюккеля;
- закон разведения Оствальда, закон Кольрауша;
- расчетные формулы используемых кондуктометрических методов;
- устройство и принцип работы кондуктометра.

Студент должен уметь:

- измерять электрическое сопротивление растворов электролитов с помощью кондуктометра;
- рассчитывать константу ячейки кондуктометра;
- определять удельную и эквивалентную электрические проводимости, степень и константу диссоциации (ионизации) электролитов;
- проводить кондуктометрическое титрование;
- строить и анализировать кривые кондуктометрического титрования.

Студент должен приобрести или закрепить навыки:

- приготовления, разбавления и отмеривания растворов;
- расчета концентрации веществ в растворах;
- титрования;
- заполнения таблиц, построения и анализа графиков;
- пользования справочной литературой.

Вопросы для самоподготовки:

1. Электрохимия. Основные понятия. Электролитическая диссоциация. Теория растворов сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Ионная сила растворов.

2. Коллигативные свойства (криоскопия, эбулиоскопия, осмотическое давление) растворов электролитов. Изотонический и осмотический коэффициенты, их расчет.
3. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель рН как мера активной реакции среды.
4. Активность ионов и её связь с концентрацией электролита. Коэффициент активности. Константа диссоциации слабых электролитов. Степень диссоциации. Закон разведения Оствальда. Вывод его математического выражения.
5. Удельная и эквивалентная (молярная) электрическая проводимость растворов. Зависимость электропроводности от различных факторов. Подвижность ионов. Закон Кольрауша.
6. Кондуктометрическое определение степени и константы диссоциации слабых электролитов.
7. Кондуктометрическое титрование.

Типовые задачи:

Задача 1. Удельная электрическая проводимость 0,175 М раствора аммиака равна $0,476 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Подвижность ионов NH_4^+ и OH^- при 25°C соответственно равны 73,5 и $198,3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$. Рассчитать молярную проводимость, степень и константу ионизации аммиака pK_b , концентрацию ионов водорода в растворе и его рН.

Задача 2. Эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разведении пикрата калия при 25°C равна $1,0397 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$. Подвижность иона калия $0,7358 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$. Рассчитать подвижность пикрат—иона. Какова будет эквивалентная электрическая проводимость раствора при степени диссоциации пикрата калия, равной 0,2?

Ответ: $0,3039 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$; $0,2079 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$.

Задача 3. Эквивалентная электрическая проводимость 0,117 М раствора уксусной кислоты при 25°C равна 4,815 Ом⁻¹см²моль⁻¹. Рассчитать степень диссоциации СН₃СООН в этом растворе и константу диссоциации, если подвижность ионов водорода и ацетата при 25°C, соответственно, равны 349,8 и 40,9 Ом⁻¹см²моль⁻¹.

Ответ: 0,0123; 1,75×10⁻⁵.

ЗАНЯТИЕ 12.МОДУЛЬНАЯ КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА №2

«Растворы. Фазовые равновесия».

Вопросы для подготовки:

1. Уравнение изотермы химической реакции.
2. Вывод закона действующих масс.
3. Константа химического равновесия и способы ее выражения.
4. Константа химического равновесия и принцип Ле-Шателье. Расчет константы химического равновесия с помощью таблиц термодинамических величин. Термодинамика фазовых равновесий
5. Гомогенная и гетерогенная системы. Фаза. Составляющие вещества. Компоненты. Фазовые превращения и равновесия: испарение, сублимация, плавление, изменение аллотропной модификации. Число компонентов и число степеней свободы. Правило фаз Гиббса. Прогнозирование фазовых переходов при изменении условий.
6. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния однокомпонентных систем (вода).
7. Двухкомпонентные (бинарные) системы. Диаграммы плавления бинарных систем. Термический анализ. Понятие о физико-химическом анализе (Н.С.Курнаков); применение для изучения твердых лекарственных форм.
8. Закон Рауля - вывод методом химических потенциалов на основе общего закона распределения вещества между двумя фазами.
9. Типы диаграмм "состав - давление пара", "состав - температура кипения".
10. Азеотропы. Первый и второй законы Коновалова. Перегонка (ректификация). Теоретические основы перегонки с водяным паром.
11. Растворимость жидкостей в жидкостях. Влияние температуры на взаимную растворимость. Верхняя и нижняя критические температуры растворения (В.Ф.Алексеев).

12. Взаимонерастворимые жидкости.
13. Трехкомпонентные системы. Закон распределения веществ между двумя несмешивающимися жидкостями. Коэффициент распределения. Принципы получения настоек, отваров. Экстракция.
14. Взаимосвязь между коллигативными свойствами: относительным понижением давления пара, понижением температуры кристаллизации растворителя, повышением температуры кипения растворителя и осмотическим давлением разбавленных растворов нелетучих неэлектролитов. Криоскопическая и эбулиоскопическая константы и их связь с теплотой кипения и плавления растворителя.
15. Осмотические свойства растворов электролитов.
16. Буферные системы и растворы: кислотно-основные, концентрационные, окислительно-восстановительные. Механизм их действия. Ацетатный, фосфатный буферы. Буферная емкость и влияющие на нее факторы. Значение буферных систем для химии и биологии.

ЗАНЯТИЕ 13. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ. УСТРОЙСТВО И РАБОТА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ В ФАРМАЦИИ И МЕДИЦИНЕ.

Значение темы для фармации:

Электрохимия - раздел физической химии, изучающий физико-химические свойства ионных систем (растворов, расплавов или твёрдых электролитов), а также явления, происходящие на поверхностях раздела фаз с участием заряженных частиц - ионов и электронов. Современная теоретическая электрохимия включает два раздела: ионику и электродику. **Ионика** рассматривает свойства однофазных систем - твёрдых электролитов, их растворов и расплавов как при равновесии, так и в неравновесных условиях. **Электродика** изучает электрохимические явления на поверхности раздела двух фаз, а именно строение поверхности раздела, а также термодинамику и кинетику электрохимических процессов, протекающих на поверхности электродов.

Законы электрохимии лежат в основе многих широко распространённых методов исследования и анализа (потенциометрия, кондуктометрия, полярография, амперометрия и др.). В химической и фармацевтической промышленности при получении многих веществ используются электролиз и электросинтез (например, электросинтезом получается глюконовая кислота - сырьё для синтеза применяемого в медицинской практике глюконата кальция). Химические источники тока - гальванические элементы, аккумуляторы настолько широко используются, что без них уже невозможно представить практически ни одной области деятельности человека.

В медицинской практике используются физиотерапевтические электрохимические методы, например, электрофорез, или приборы, в частности, электрокардиостимуляторы.

Электрические явления заключаются в перемещении зарядов в направлении от точки с большей потенциальной энергией к точкам с меньшей потенциальной энергией. Они происходят и в живых организмах. С ними связано прохождение импульсов по нервным волокнам и синапсам, возникновение биопотенциалов в работающих сердце и мозге, на регистрации которых основаны такие диагностические методы, как электрокардиография и электроэнцефалография.

У некоторых представителей животного мира, главным образом, у рыб (электрический сом, электрический угорь, электрический скат) развились особые электрические органы, служащие им в качестве средств защиты и добывания пищи.

Электропроводящие фазы (металлы или полупроводники), контактирующие с ионными проводниками (растворами электролитов, которые в электрохимии часто называют просто электролитами), называются **электродами**. Различают **обратимые** и **необратимые** электроды. Обратимые электроды, соединённые друг с другом металлическим проводником, образуют **цепь**. В цепи также должен иметься контакт между растворами электролитов, осуществляемый с помощью т. н. электролитических мостиков или ключей. Цепь может состоять из одной или из нескольких гальванических (электрохимических) **ячеек**, в каждую из которых входят ионопроводящий электролит и два разнородных электрода. Иногда электрод вместе с контактирующим с ним электролитом называют **полуэлементом**. В зависимости от того, как работает электрохимическая ячейка, она будет иметь различное название. Если ячейка служит для получения электрического тока за счёт протекающей в ней окислительно-восстановительной реакции, то она называется **химическим источником тока (ХИТ)** или **гальваническим элементом (ГЭ)**. Если же через ячейку пропускается электрический ток от внешнего источника, приводящий к электрохимическим превращениям в ней, т. е. к электролизу, она называется **электролизёром**.

Электрохимические реакции, протекающие в электролизёре или в гальваническом элементе, представляют собой окислительно-восстановительные реакции, которые осуществляются таким образом, что процессы окисления и восстановления разделены в пространстве. При электролизе или при работе гальванического элемента через границу, отделяющую электрод от электролита, проходят электроны. Электрод, отдающий электроны в раствор, и на поверхности которого происходит реакция восстановления, принято называть катодом, а электрод, принимающий электроны из раствора, и на поверхности которого идет реакция окисления, - **анодом**. Таким образом, в гальваническом элементе катод заряжается положительно, а анод - отрицательно. В электролизёре, наоборот, анод заряжается положительно, а катод - отрицательно.

Термодинамические свойства электрода могут быть описаны с помощью **электродного потенциала**, определяемого как работа, необходимая для переноса единичного заряда (электрона) из бесконечно удалённой точки контактирующего раствора электролита на поверхность электрода.

Наиболее принятой в настоящее время теорией, объясняющей возникновение скачка потенциала на поверхности раздела "металл - раствор", является **сольватационная теория электродного потенциала**. Её основы были высказаны Л.В.Писаржевским (1912 - 14), затем были развиты Н.А.Изгарышевым и другими исследователями. Согласно этой теории скачок потенциала на границе "металл - раствор" обусловлен двумя процессами: 1) диссоциацией атомов металла на ионы и электроны внутри металла; 2) сольватацией ионов металла, находящихся на поверхности, при соприкосновении с раствором. Сольватированные ионы выходят в раствор. Поверхность металла при этом заряжается отрицательно. Положительно заряженные ионы металла электростатическими силами удерживаются вблизи поверхности раздела фаз, образуя так называемый **двойной электрический слой**. Подробнее строение двойного электрического слоя будет рассмотрено в курсе коллоидной химии.

Разность электрических потенциалов двух электродов при отсутствии тока называется электродвижущей силой (э. д. с. или ЭДС) E гальванического элемента. Измерение ЭДС можно использовать для получения термодинамических величин и, наоборот, с помощью термодинамических величин, найденных другим путём, можно рассчитать ЭДС, так как эта величина зависит от константы равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе.

Электроды первого и второго рода. Газовые электроды

Пластинка или проволока из металла, погружённая в раствор, содержащий ионы этого металла, представляет собой обратимый **электрод первого рода**. Примером такого электрода является описанный выше обратимый медный электрод. В общем виде формула электрода 1-го рода записывается так:

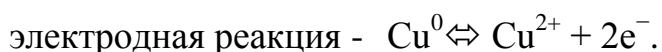


где Me - металл электрода, Me^{z+} - ион металла с зарядом $z+$, a - активность иона в растворе. Вертикальная черта обозначает поверхность раздела между металлом и раствором.

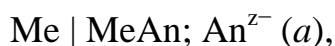
На поверхности обратимых электродов 1-го рода происходит обратимая реакция, в общем виде выражаемая уравнением



Например, для медного электрода:



Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем малорастворимого соединения этого металла, погружённого в раствор, содержащий анионы этого соединения. Малорастворимым соединением может быть какая-либо соль, а также оксид или гидроксид. Формула электрода 2-го рода в общем виде выглядит так:



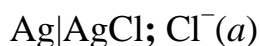
где An - анион,



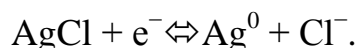
Электроды 2-го рода обладают высокой стабильностью, которая позволяет поддерживать значение их электродного потенциала с высокой точностью в течение очень длительного времени. Поэтому они используются в лабораторных и промышленных электрохимических установках в качестве электродов сравнения.

Электрод сравнения - это такой электрод, по отношению к которому измеряется потенциал другого электрода в каких-либо электрохимических устройствах. Электроды сравнения применяются, например, в рН-метрах, в установках для потенциометрического титрования, в полярографах и т. п. Для того, чтобы данный электрод можно было использовать в качестве электрода сравнения, необходимо поддерживать строго определённую концентрацию ионов, участвующих в электродной реакции на его поверхности. В лабораторной практике наиболее часто из электродов 2-го рода применяются хлоридсеребряный и каломельный электроды.

Хлоридсеребряный электрод (ХСЭ) представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра и помещённую в пробирку, заполненную раствором хлорида калия. Как правило, используется насыщенный раствор, так как в нём концентрация KCl, а, следовательно, и ионов Cl⁻, от которых зависит потенциал электрода, самопроизвольно поддерживается постоянной при частичном испарении раствора или при колебаниях влажности воздуха. Для контакта с исследуемым раствором дно пробирки делается не сплошным, а в виде узкой оттянутой трубки (капилляра), обычно заполненной асбестом. Формула хлоридсеребряного электрода:



электродная реакция, протекающая на нём:



Потенциал этого электрода с насыщенным раствором КСl (т. н. насыщенного хлоридсеребряного электрода) при 25 °С равен +0,222 В.

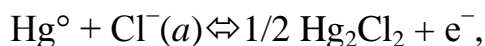
Ещё одним электродом сравнения является **каломельный электрод**. Он представляет собой пробирку, на дне которой находится металлическая ртуть. На поверхность ртути помещается слой пасты, состоящей из тонко измельченной каломели Hg_2Cl_2 , смешанной с металлической ртутью и с хлоридом калия. Поверх каломельной пасты наливается раствор хлорида калия. Для осуществления электрического контакта используется платиновая проволока, изолированная от каломельной пасты и от раствора хлорида калия. Обычно она впаивается в дно пробирки. Для контакта раствора хлорида калия с исследуемым раствором к пробирке припаивается тонкая стеклянная трубка с оттянутым кончиком, которая тоже заполняется раствором КСl ("капилляр Лuggина"). Формула каломельного электрода:



или с отображением платинового ввода



протекающая на нём электродная полуреакция:



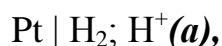
Каломельные электроды применяются в основном в трёх различных вариантах: с насыщенным ("насыщенный каломельный электрод", НКЭ), нормальным и децинормальным растворами КСl в качестве электролита. Потенциалы этих электродов измерены с большой точностью. При $T = 25^\circ\text{C}$ они равны:

НКЭ	+0.2415 В,
1 н. КСl	+0.2812 В,
0,1н. КСl	+0.3341 В.

Из всех электродов сравнения наиболее стабильное значение потенциала позволяет получить именно каломельный электрод. Его потенциал может сохраняться неизменным в течение многих лет. Поэтому каломельные электроды, в особенности НКЭ, применяются для высокоточных (прецизионных) измерений.

В **газовых электродах** элементом, участвующим в электродной реакции окисления - восстановления, является какой-либо газ (водород, кислород, хлор и др.). Наиболее распространённым из них и важным для практики является водородный электрод. Рассмотрим устройство и принцип действия газовых электродов на его примере.

Водородный электрод представляет собой пластинку из платинированной (т. е. покрытой слоем тонкодисперсной платины чёрного цвета - "платиновой черни") платины, погружённой в раствор кислоты. В принципе возможно использование любой кислоты, но на практике чаще всего используется серная из-за её малой летучести. Через раствор кислоты снизу пропускается газообразный водород, «омывающий» поверхность платины. Мельчайшие пузырьки водорода задерживаются пористой поверхностью платиновой черни и обездвиживаются. Избыток водорода удаляется в атмосферу. В таком электроде электрохимически активным элементом является молекулярный водород, а платина служит только токопроводящей подложкой. Формула водородного электрода:



электродная реакция, протекающая на нём:



Водородный электрод, активность ионов H^+ в котором равна 1 моль/л, называется **нормальным водородным электродом**. Нормальный водородный электрод, в котором поддерживается давление газообразного H_2 , равное 1 атм, называется **стандартным водородным электродом**.

Стандартный водородный электрод, точнее его потенциал, играет большую роль в электрохимии. Дело в том, что потенциал любого отдельно взятого электрода не может быть измерен экспериментально. Измерить можно только электродвижущую силу гальванического элемента, составленного из двух электродов. Точкой отсчёта при измерениях ЭДС, а значит, и электродных потенциалов, является потенциал стандартного водородного электрода при 25°C , условно принятый равным нулю. Все электродные потенциа-

лы, приводимые в справочных таблицах, строго говоря, являются значениями разности потенциалов данного электрода и стандартного водородного электрода. Хорошо известный ряд напряжений металлов составлен на основании этих разностей потенциалов.

Водородный электрод может использоваться и в качестве электрода сравнения. При этом необходимо следить за постоянством поддержания давления H_2 и концентрации ионов H^+ в электролите.

Термодинамика гальванического элемента

Рассмотрим гальванический элемент, состоящий из водородного и хлоридсеребряного электродов (рис. 10.1).

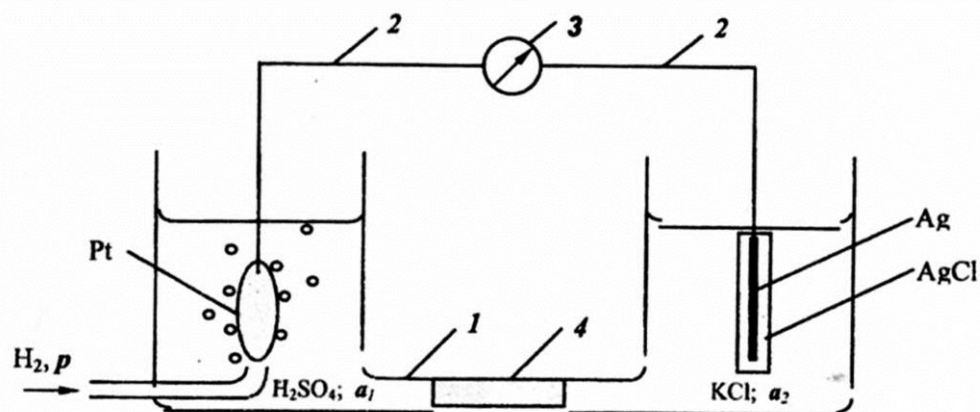


Рис. 10.1. Схема гальванического элемента, составленного из водородного (слева) и хлоридсеребряного (справа) электродов

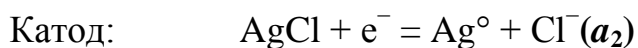
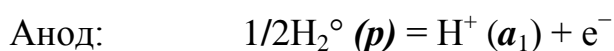
Растворы, в которые погружены электроды, должны быть приведены в соприкосновение, например, с помощью трубки 1, заполненной раствором (обычно - раствором KCl), или полоски фильтровальной бумаги, пропитанной им.

Когда оба электрода соединяются каким-либо проводником (внешней цепью 2), в проводнике появляется электрический ток, который может быть зарегистрирован гальванометром 3, включённым во внешнюю цепь. При этом

в элементе протекает электрохимическая реакция. Молекулы газообразного водорода отдают электроны платине и превращаются в ионы водорода, а ионы серебра из AgCl вступают в реакцию с электронами, поступающими по проводнику, и образуют металлическое серебро.

Возникновение разности электрических потенциалов между электродами обусловлено тем, что H₂ с большей лёгкостью отдает электроны в присутствии H⁺, чем Cl⁻ в присутствии ионов Ag⁺.

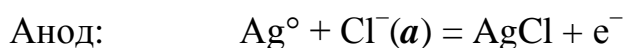
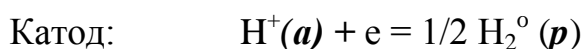
Реакции, идущие на электродах данного гальванического элемента, выражаются такими уравнениями



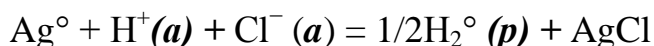
Объединяя эти два уравнения ("уравнения полуреакций"), получим суммарное уравнение реакции, протекающей в работающем гальваническом элементе:



Направление реакции в гальваническом элементе можно изменить на противоположное, если к электродам приложить внешнее напряжение, большее по величине, чем равновесное значение его ЭДС. Тогда реакции на электродах пойдут в обратном направлении: водородный электрод станет катодом, а хлоридсеребряный - анодом. В этом случае уравнения реакций будут выглядеть так:



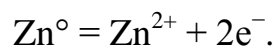
Суммарное уравнение реакции:



При снятии внешней ЭДС, которая приводит разрядившийся элемент в рабочее состояние, он вновь будет способен генерировать электрический ток вплоть до того момента, когда весь хлорид серебра восстановится в металлическое серебро. Гальванический элемент, полностью восстанавливающий

свои свойства при наложении внешней противоположно направленной ЭДС, называется обратимым.

Если в рассматриваемом элементе водородный электрод заменить, например, на цинковый, то такой новый элемент при замыкании внешней цепи тоже сможет давать ток, так как металлический цинк способен отдавать электроны по реакции:



Однако при наложении внешней ЭДС в этом элементе на катоде будут восстанавливаться не ионы Zn^{2+} , а ионы H^{+} (поскольку цинк в ряду напряжений стоит левее водорода). Поэтому данный элемент не может вернуться в первоначальное состояние. Такой элемент и другие, ведущие себя подобным образом, называются необратимыми. Необратимые гальванические элементы являются одноразовыми.

Формула записи гальванического элемента

Объединяя друг с другом различные полуэлементы в произвольных сочетаниях, можно получать гальванические элементы. Формулы элементов состоят из формул отдельных электродов. При составлении формулы ГЭ следует соблюдать правило, согласно которому справа записывается более положительный полуэлемент.

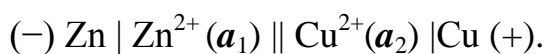
Так, рассмотренный ранее водородно-хлоридсеребряный гальванический элемент можно записать следующей формулой:



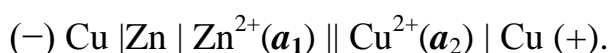
где одиночные вертикальные линии обозначают поверхности раздела фаз, а двойная вертикальная линия в первом приближении обозначает контакт двух растворов. (На самом деле она показывает, что в данном ГЭ приняты меры к уменьшению диффузионного потенциала, о чём будет сказано ниже).

Ещё один пример - формула медно-цинкового элемента Даниэля - Якоби, состоящего из цинкового электрода, погружённого в раствор, содер-

жащий ионы Zn^{2+} (чаще всего это раствор сульфата цинка), и медного электрода, погружённого в раствор, содержащий ионы Cu^{2+} (обычно это раствор сульфата меди):



При рассмотренном способе записи формулы ГЭ отображается только внутренняя цепь, состоящая из электродов и растворов электролитов. Полная формула требует отображения и внешней цепи, состоящей из проводников, соединяющих электроды:



Помещённый в левой части этой формулы символ Си показывает, что внешняя цепь состоит из медных проводников. (По причинам, рассмотренным ниже, весь монтаж следует выполнять проводниками из одного и того же металла. При этом получается так называемый "правильно разомкнутый элемент"). Строго говоря, электродвижущая сила представляет собой разность потенциалов на концах (полюсах) именно правильно разомкнутого элемента.

Вопросы для самоподготовки:

1. Электрохимия. Проводники второго рода. Удельная и эквивалентная электропроводности, их изменение с разведением раствора. Закон Кольрауша.
2. Стандартные электродные потенциалы. Классификация электродов. Стандартный водородный электрод. Измерение электродных потенциалов. Хлорсеребряный электрод.
3. Концентрационные гальванические элементы. Химические источники тока.
4. Окислительно-восстановительные электроды. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал.

5. Ионоселективные электроды. Стекланный электрод. Другие виды ионоселективных электродов. Применение в биологии, медицине, фармации.

Типовые задачи:

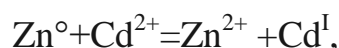
Задача 1. ЭДС элемента, состоящего из водородного и нормального каломельного электродов, погруженных в исследуемый раствор, при 298К равна 0,664 В. Рассчитать рН и активность ионов водорода в растворе.

Ответ: 6,50; $3,16 \times 10^{-7}$.

Задача 2. Рассчитать ЭДС гальванического элемента



и изменение энергии Гиббса протекающей в нём при 25°C реакции



если стандартные электродные потенциалы соответственно равны:

$$E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ В} \text{ и } E^{\circ}_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,403 \text{ В}.$$

Ответ: 0,4398 В; 84,88 кДж/моль.

Задача 3. Рассчитать ЭДС двух элементов с общей формулой $\text{Pt}|\text{H}_2; \text{HCl}||\text{Cl}_2(\text{газ}); \text{Cl}^-|\text{Pt}$, отличающихся концентрацией HCl: 1) $C_{\text{HCl}} = 0,01 \text{ М}$ ($\gamma = 0,906$); 2) $C_{\text{HCl}} = 0,05 \text{ М}$ ($\gamma = 0,833$) (в скобках приведены коэффициенты активности растворов). Потенциал хлорного электрода $\text{Pt}|\text{Cl}_2(\text{газ}); \text{Cl}^-$ равен + 1,3595 В.

Ответ: 1) 1,480 В; 2) 1,441 В.

ЗАНЯТИЕ 14. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7.

«СВОЙСТВА БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ»

Основными областями использования потенциометрических измерений в фармации являются контроль pH среды при получении веществ и анализ лекарственных форм. Измерение показателя pH и других ионометрических данных используется в биохимических и клинических исследованиях: при определении кислотности желудочного сока, pH крови, концентрации CO_2 и различных ионов в крови и других жидкостях организма.

Поддержание постоянства pH среды необходимо при приготовлении инфузионных растворов. Изогидричность (равенство pH раствора pH плазмы крови) достигается использованием буферных растворов.

Потенциометрическое титрование (локализация точки эквивалентности по характерному изменению pH) является фармакопейным методом и используется в фармацевтическом анализе.

Потенциометрические методы исследования могут быть применены для определения ряда физико-химических характеристик веществ константы диссоциации, показателя кислотности pK_a , растворимости трудно растворимых соединений, активности растворов электролитов.

Важнейшей областью применения потенциометрических методов является контроль качества воды. Кроме того, они могут быть использованы для определения констант равновесия реакций, в том числе применяемых в фармацевтическом анализе, и связанных с ними термодинамических величин.

Изучив данную тему и выполнив лабораторные работы, относящиеся к ней, **студент должен знать:**

- что такое буферные растворы, буферная ёмкость, механизм буферного действия;
- устройство электродов 1 -го и 2-го рода;

- методы определения pH растворов;
- расчет концентрации водородных ионов;
- виды гальванических элементов и принципы их действия;
- понятие об электродвижущей силе (ЭДС) и о потенциалах, возникающих в гальваническом элементе;
- уравнение Нернста для расчета ЭДС гальванических элементов и электродных потенциалов.

Студент должен уметь:

- проводить измерения с помощью pH-метра;
- рассчитывать концентрацию водородных ионов и определять величину буферной ёмкости буферных растворов;
- рассчитывать объёмы сопряжённых кислоты и основания, необходимые для приготовления буферных растворов с заданными значениями pH.

Студент должен приобрести или закрепить навыки:

- работы с pH-метром;
- приготовления и отмеривания растворов;
- титрования;
- табулирования величин, построения и анализа графиков.

Вопросы для самоподготовки

1. Химические источники тока (гальванические элементы), их виды. Электроды, полуэлементы, цепи. Электродвижущая сила (ЭДС), её связь с энергией Гиббса протекающей в элементе реакции.
2. Электродные потенциалы. Контактный и диффузионный потенциалы и способы сведения их к минимуму.
3. Уравнения Нернста для расчета электродных потенциалов и для расчета ЭДС.

4. Обратимые электроды 1-го рода. Формула записи, электродная полуреакция. Примеры. Водородный электрод, его применение в качестве стандартного.
5. Обратимые электроды 2-го рода. Формула записи, электродная полуреакция. Хлоридсеребряный и каломельный электроды. Устройство и применение в качестве электродов сравнения.
6. Ионоселективные электроды. Стекланный электрод (устройство и применение). Принципиальное устройство рН-метра. Потенциометрическое определение рН.
7. Концентрационные гальванические элементы и их применение для определения растворимости труднорастворимых солей.
8. Окислительно-восстановительные электроды и гальванические элементы. Применение их для расчета констант равновесия окислительно-восстановительных реакций.
9. Буферные растворы в фармации. Механизм буферного действия. Связь рН буферных растворов с их составом. Буферная ёмкость.

Типовые задачи

Задача 1. Рассчитать объёмы растворов 0,5 М уксусной кислоты и 0,2 М ацетата натрия, необходимые для приготовления 10 мл буферного раствора с $\text{pH} = 3,2$.

Задача 2. Рассчитать электродные потенциалы, электродвижущую силу, изменение энергии Гиббса и константу равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе



$$c=0,5 \text{ M } c=1 \text{ M}$$

при замыкании цепи. Указать катод и анод. $T=25^\circ \text{C}$

Задача 3. ЭДС элемента, составленного из водородного и нормального хлоридсеребряного электродов, при 25°C равна 0,300 В. Рассчитать рН

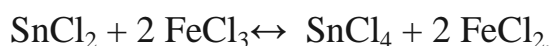
раствора, с которым контактирует водородный электрод и активность ионов водорода в нём.

Задача 4. Рассчитать растворимость и произведение растворимости AgI при 25°C, если электродвижущая сила элемента, составленного из двух серебряных электродов, погруженных соответственно в насыщенный раствор иодида серебра и в раствор AgNO₃ с активностью 1 моль/л, равна 0,4535 В.

Задача 5. Рассчитать ΔG° реакции $Mg^\circ + 2Ag^+ \rightarrow Mg^{2+} + 2Ag^\circ$, протекающей в гальваническом элементе при стандартных условиях (активность ионов равна единице). Стандартные электродные потенциалы: $E^\circ_{Mg/Mg^{2+}} = -2,37$ В, $E^\circ_{Ag/Ag^+} = +0,799$ В. Указать, пойдет ли реакция в данных условиях в прямом направлении.

Ответ: -611,6 кДж/моль; реакция может идти самопроизвольно, так как $\Delta G^\circ < 0$.

Задача 6. Вычислить константу равновесия реакции



идущей в гальваническом элементе. Соответствующие окислительно-восстановительные потенциалы равны: $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771$ В, $E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,150$ В.

Ответ: $K = 10^{21}$.

Задача 7. Рассчитать растворимость и произведение растворимости сульфида цинка при 25°C. ЭДС концентрационного гальванического элемента



$$a = x \quad C = 0,5M$$

равна 0,276 В ($\gamma_{ZnSO_4} = 0,063$).

Ответ: $1,39 \times 10^{-11}$ моль/л; $1,93 \times 10^{-22}$.

Лабораторная работа №7 «Свойства буферных растворов».

Цель. Приобрести навыки в приготовлении буферных смесей с определенным значением pH; изучить некоторые свойства буферных растворов.

Оборудование. Штатив с пробирками, бюретки — 3 шт., пипетки вместимостью 2 и 10 мл, конические колбы вместимостью 50 мл.

Реактивы. Растворы уксусной кислоты (0,1 и 1 моль/л), натрия ацетата (0,1 и 0,01 моль/л), HCl (0,1 и 0,01 моль/л), NaOH (0,1 моль/л), 0,9%-ный NaCl; раствор универсального индикатора или универсальная индикаторная бумага и цветные таблицы для определения pH по окраске универсального индикатора.

Выполнение эксперимента. **Опыт 1. Приготовление буферных смесей с различным значением pH.** В три одинаковые пробирки налейте из бюретки растворы уксусной кислоты ($c = 0,1$ моль/л) и натрия ацетата той же концентрации в объемах, указанных в таблице.

	Пробирка		
	№ 1	№ 2	№ 3
Объем раствора кислоты, мл	9	5	1
Объем раствора соли, мл	1	5	9
Соотношение [кислота] : [соль]	9:1	1:1	1:9
Значение pH, найденное в опыте			
Значение pH вычисленное			

Прибавьте к каждому раствору по 3 капли раствора универсального индикатора. Сравните окраску растворов с окраской в специальной цветной таблице, прилагаемой к универсальному индикатору, при различных значениях pH. Запишите в таблицу значения pH для каждого из растворов. Рассчитайте pH и также запишите их в таблицу. Сравните действительные значения pH растворов с расчетными. Растворы сохраните для проведения следующих опытов.

При отсутствии раствора универсального индикатора используйте универсальную индикаторную бумагу.

Опыт 2. Влияние разбавления на pH буферной смеси. Возьмите две чистые пробирки и отберите в них из пробирки № 2 пипеткой 1,0 и 2,0 мл буферного раствора. Разбавьте отобранные растворы водой в 10 и 5 раз соответственно. Прибавьте в разбавленные растворы по 3 капли раствора универсального индикатора.

Сравните окраску в этих пробирках с окраской исходного раствора и с окраской в цветной таблице для универсального индикатора.

Изменяется ли pH при разведении буферного раствора?

Опыт 3. Действие на буферные растворы кислот и щелочей. Возьмите 3 чистые пробирки. В одну из них отберите пипеткой 5,0 мл буфера, приготовленного в опыте 1 в пробирке № 3. В другую чистую пробирку налейте 5 мл дистиллированной воды, в 3-ю — 5 мл 0,9%-ного раствора NaCl. В пробирки с водой и NaCl прибавьте по 3 капли раствора универсального индикатора.

Для записи результатов наблюдений составьте таблицу по форме:

Пробирка	Содержимое	Значение pH	
		исходное	после прибавления HCl
			0,01 моль/л
1	Ацетатный буфер		
2	Вода		
3	Раствор NaCl		

Запишите в таблицу исходные значения pH растворов, определенные по окраске универсального индикатора. Прибавьте в пробирки по 1,00 мл раствора HCl ($c = 0,01$ моль/л). Как изменяется окраска растворов в

пробирках? Запишите новые значения рН растворов. Затем прибавьте в эти же пробирки по 1,0 мл 0,1 моль/л раствора НСl. Что наблюдаете? Запишите также полученные значения рН растворов.

Проделайте опыт, аналогичный опыту 3 с той лишь разницей, что в качестве исследуемого ацетатного буфера используйте буферный раствор, приготовленный в опыте 1 в пробирке № 1.

К 5 мл буфера, воды и раствора NaCl прибавляйте по 1,0 мл растворов NaOH вначале с концентрацией 0,01 моль/л, а затем с концентрацией 0,1 моль/л. Наблюдения опыта запишите в таблицу, по форме напоминающую предыдущую.

Сформулируйте выводы из опыта, основанные на наблюдениях.

О п ы т 4. *Определение буферной емкости.* Для записи результатов опыта составьте таблицу по форме:

Анализируемый раствор	Результаты анализа				
	Объем раствора, мл	рН ₁	Объем кислоты, мл	ΔрН = рН ₁ - рН ₂	<i>B</i> , моль/л
Раствор № 2	2,00				
Раствор № 3	2,00				

Из пробирки с анализируемым раствором буферной смеси отберите пипеткой в титровальную колбу 2,00 мл буфера и титруйте раствором кислоты до явного изменения окраски раствора. Запишите объем кислоты и значение рН раствора, которое определите, сравнивая окраску раствора с цветной таблицей для универсального индикатора.

Повторите опыт еще 2 раза. Все данные запишите в таблицу.

Затем то же самое сделайте с другим раствором. Для каждого определения по формуле $n(1/zX) = \frac{V(\kappa) \cdot c(\kappa)}{V(B)}$ рассчитайте значение буферной емкости анализируемых растворов и средние значения буферной емкости растворов № 2 и 3. Сравните полученные результаты.

Вопросы к защите работы

1. Приведите примеры буферных систем с рН больше и меньше 7 при равных концентрациях кислоты и сопряженного основания.
2. В каком направлении изменится рН буферной системы $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ при добавлении NH_4Cl ?
3. Какой из двух буферных растворов характеризуется меньшим значением рН: а) $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ или б) $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$, — если в обоих случаях соотношение [кислота] : [соль] одинаково?
4. Как изменится буферная емкость при разведении буферов? Изменяется ли при этом рН?

ЗАНЯТИЕ 15. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

Химическая кинетика - раздел физической химии изучающий зависимость механизма и скорости реакций от различных факторов (температуры, давления, концентрации, присутствия катализаторов). Главная область использования кинетических закономерностей в фармации - определение и продление сроков годности лекарственных препаратов, расчет эффективности аппаратов, используемых для получения лекарственных веществ, изучение механизмов химических и биохимических реакций. Такие составляющие действия лекарств, как высвобождение, всасывание из пищеварительного тракта и через кожу, диффузия через клеточные мембраны, взаимодействие с рецептором и т. п. также описываются кинетическими уравнениями; их изучением занимаются специальные фармакологические дисциплины — фармакокинетика и фармакодинамика.

Присутствие катализаторов сказывается не только на процессах получения, но и на реакциях разложения веществ, в том числе лекарственных. При этом различные примеси, в том числе продукты разложения, материал сосуда или упаковки могут являться как катализаторами, так и ингибиторами. Ингибиторы в ряде случаев специально вводятся в лекарственные препараты для продления сроков годности.

Практически все реакции, протекающие в живом организме, осуществляются с помощью биологических катализаторов - ферментов (энзимов). На основе ферментов создано много лекарственных препаратов, применяемых главным образом для стимуляции обменных процессов.

Изучив данную тему и выполнив лабораторные работы, относящиеся к ней, **студент должен знать:**

- виды скорости химических реакций, факторы, влияющие на неё;

- закон действующих масс;
- кинетическую классификацию химических реакций;
- понятие о молекулярности и порядке (псевдопорядке) реакций;
- методы определения порядка;
- кинетические уравнения реакций 1 и 2 порядков;
- способы расчета сроков годности и времени полупревращения веществ в реакциях 1 и 2 порядков;
- правило Вант-Гоффа;
- понятие о температурном коэффициенте скорости;
- уравнение Аррениуса, его практическое значение для расчета сроков годности лекарственных веществ методом ускоренного старения.

Студент должен уметь:

- определять скорость химических реакций;
- определять порядок реакции;
- рассчитывать константы скорости реакции 1 и 2 порядка;
- рассчитывать энергию активации реакции;
- рассчитывать сроки годности лекарственных веществ.

Студент должен приобрести или закрепить навыки:

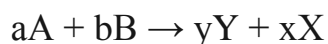
- титрования растворов;
- работы с поляриметром;
- работы с фотоколориметром;
- пользования мерной посудой и другим лабораторным оборудованием;
- расчетов по различным уравнениям;
- построения графиков и интерпретации экспериментальных и расчетных данных;
- пользования справочной литературой.

Любая химическая реакция представляет собой совокупность элементарных актов химического превращения, каждый из которых представляет собой превращение одной или нескольких частиц реагентов в

частицы продуктов. Простые реакции состоят из однотипных элементарных актов.

В зависимости от числа частиц, принимающих участие в элементарном акте, они подразделяются на *моно-, би-, и тримолекулярные реакции*. Сложные реакции осуществляются при протекании разнотипных элементарных актов.

Согласно *закону действующих масс* скорость v простых реакций прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, как правило, совпадающие со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции). Так, для реакции вида:



закон действующих масс выражается уравнением $v = kC_A^a C_B^b$, где k - *константа скорости реакции*, представляющая собой скорость при концентрациях реагентов, равных 1 при той же температуре.

Показатели степени при концентрациях определяют *порядок реакции по данному веществу*, а их сумма - *общий (суммарный) порядок реакции*.

Порядок реакции может изменяться в зависимости от условий. Главным образом на него влияет соотношение концентраций реагентов. Поэтому порядок нельзя предсказать только по виду уравнения реакции. В каждом конкретном случае порядок реакции должен определяться экспериментально.

Для определения порядка существуют различные методы, из которых наиболее часто употребляются следующие:

1. Метод подстановки. По экспериментальным данным для различных отрезков времени рассчитывается несколько значений константы скорости по кинетическим уравнениям 1, 2, 3 порядков. Если близкие друг другу значения получаются при использовании уравнений I порядка, то принимается, что реакция имеет порядок 1. Если же при использовании определенного уравнения получаются различные по величине значения k , то нужно провести расчет по уравнениям для других порядков. В том случае,

когда ни одно из уравнений не позволяет получить близкие значения k , принимается, что реакция имеет дробный порядок и сложный характер.

2.Графический метод. Подбирается вид уравнения, при котором график зависимости концентрации реагентов от времени представляет собой прямую линию. Для первого порядка это зависимость $\lg C$ от t , для второго - $1/C$ от t , а для третьего - $1/C^2$ от t .

3. Метод времени полупревращения. Для характеристики протекания реакции во времени, кроме скорости и константы скорости, используют и другие величины, например, **время полупревращения $t_{1/2}$** , за которое концентрация реагента уменьшится в 2 раза. По виду уравнения, связывающего $t_{1/2}$ с константой скорости, можно судить о порядке реакции.

Одной из важнейших характеристик лекарственных препаратов является **срок годности**, представляющий собой время, в течение которого основное действующее лекарственное вещество отвечает требованиям государственной фармакопеи. Срок годности может быть определен с помощью кинетического уравнения реакции разложения данного вещества (при известной константе скорости рассчитанной при температуре хранения лекарственного вещества).

Зависимость константы скорости от температуры выражается **уравнением Аррениуса:**

$$k = Ae^{-E^*/RT},$$

где A – предэкспоненциальный множитель, зависящий от частоты столкновения частиц и их взаимной ориентации, E^* - **энергия активации** реакции, представляющая собой разность между энергией, необходимой для протекания данной реакции, и средней энергией молекул исходных веществ.

Чтобы избавиться от трудно определяемого коэффициента A , уравнение Аррениуса в логарифмической форме дифференцируют по температуре и затем интегрируют в интервале температур от T_1 до T_2 . При этом получается выражение:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E^*}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E^* (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2},$$

где k_1 и k_2 – константы скорости реакции при температуре T_1 и T_2 соответственно, R – универсальная газовая постоянная.

Графическим отображением уравнения Аррениуса является прямая линия в координатах $\lg k$ — $1/T$ (аррениусовская зависимость). Эта зависимость лежит в основе определения сроков годности лекарств в растворах *методом ускоренного старения*. Метод заключается в том, что определяется несколько констант скорости реакции разложения лекарственного вещества при высоких температурах (когда в соответствии с правилом Вант-Гоффа скорость разложения резко возрастает) и затем с помощью экстраполяции находится k при температуре хранения. Исходя из её значения рассчитывается срок годности.

Вопросы для самоподготовки:

1. Предмет химической кинетики. Её значение для фармации, медицины, биологии.
2. Скорость химической реакции. Размерность скорости. Истинная (мгновенная) и средняя скорость.
3. Кинетическая, классификация химических реакций. Молекулярность и порядок реакции (по данному веществу и общий).
4. Способы определения порядка реакции.
5. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Закон действующих масс. Константа скорости.
6. Реакции 1-го порядка. Вывод кинетического уравнения. Время полупревращения.
7. Расчет сроков годности лекарственных препаратов. Метод ускоренного старения.
8. Реакции 2-го порядка. Кинетические уравнения: а) для случая равных и б) для случая неравных концентраций реагентов. Время полупревращения.

9. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Температурный коэффициент скорости.

10. Основные положения теории активных столкновений. Энергия активации реакции. Лимитирующая стадия.

11. Уравнение Аррениуса (вывод). Расчет энергии активации. Расчет констант скорости реакции при различных температурах.

12. Основные положения теории переходного состояния. Активированный комплекс. Энергетический профиль реакции.

13. Сложные реакции (последовательные, цепные, параллельные, сопряжённые). Примеры сложных реакций.

14. Особенности протекания гетерогенных реакций. Примеры. Реакции с диффузионным и кинетическим контролем.

15. Фотохимия. Фотохимические реакции (примеры). Основные законы фотохимии (закон Гроттуса – Дрейпера, закон Бунзена – Роско, закон Штарка-Эйнштейна). Фотохимические реакции в фармации.

16. Световая и темновая стадии фотохимических реакций. Фотосенсибилизация. Квантовый выход реакций.

17. Катализ. Значение катализа в фармации и биологии. Виды катализа (гомогенный и гетерогенный). Катализаторы, ингибиторы, промоторы, каталитические яды.

18. Механизм действия катализатора. Его влияние на энергию активации реакции. Примеры гомогенного катализа. Кислотно-основный катализ в фармации и биологии.

19. Гетерогенный катализ. Активные центры. Мультиплетная теория Баландина.

20. Катализ на носителях. Теория активных ансамблей Кобозева.

21. Ферментативный катализ. Ферменты.

Типовые задачи:

Задача 1. При гидролизе этилхлорида, содержащегося в фармпрепарате «Хлористый этил», в 80%-ном водном растворе этанола концентрация его меняется во времени следующим образом:

Время t, час	0	4	10	27	67
Концентрация C, моль	0,3115	0,258	0,194	0,085	0,013

Определите порядок реакции, константу скорости и время полупревращения.

Задача 2. Вычислите время разложения на 10% инъекционного раствора, если константа скорости разложения лекарственного вещества в нём при 60°C равна $1,64 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, а при 90°C $-4,2 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

Задача 3. Содержание изотопа ^{14}C в бивне мамонта составляет 5,25% от его содержания в живых тканях растительности на месте находки. Сколько времени прошло после гибели мамонта? Период полураспада данного изотопа 5600 лет.

Задача 4. Реакция между веществами А и В выражается уравнением $2\text{A} + \text{B} = \text{C}$. Начальная концентрация А равна 3,2 моль/л, а В – 1,6 моль/л. Константа скорости равна $0,75 \text{ мин}^{-1}$. Какова скорость реакции а) в начальный момент; б) по истечении некоторого времени, когда концентрация А уменьшилась на 0,5 моль/л? Как изменится начальная скорость, если концентрации увеличить в 2 раза?

Задача 5. Для реакции разложения вещества в водном растворе константа скорости при 10°C равна $1,080 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, при 60°C равна $5,484 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Определить температурный коэффициент скорости реакции.

Задача 6. Как изменится скорость реакции, идущей по уравнению $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, если давление увеличить в 3 раза?

Ответ: увеличится в 27 раз.

Задача 7. Найти среднее значение константы скорости реакции (1 порядка) разложения H_2O_2 в водном растворе, а также определить время полупревращения и время разложения H_2O_2 на 90%, если на титрование

одинаковых проб раствора израсходованы следующие объёмы раствора KMnO_4 (мл):

Время отбора проб t, мин	0	10	20	30
Объем раствора, мл	21,6	12,4	7,2	4,1

Ответ: $k_{\text{ср}} = 0,0554$; 12,5 мин; 41,56 мин.

Задача 8. При гидролизе сахарозы образовались глюкоза и фруктоза. При этом произошло следующее изменение угла вращения плоскости поляризации при 25°C в присутствии 0,5 н. HCl :

t, мин	0	175	∞
α , °	25,1	5,4	-8,4

Вычислить: 1) константу скорости реакции; 2) сколько сахарозы (в %) инвертируется в течение 250 мин.

Ответ: 1) $k = 5,06 \times 10^{-3}$; 2) 71,8%.

Задача 9. Как возрастет скорость реакции при повышении температуры от 20°C до 100°C , если температурный коэффициент скорости равен 2?

Ответ: в 256 раз.

Задача 10. Для реакции разложения HI константа скорости при 280°C равна $7,96 \times 10^{-7}$, а при 300°C – $3,26 \times 10^{-6}$ мин⁻¹. Рассчитать энергию активации, константу скорости при 290°C и температурный коэффициент реакции в указанном интервале температуры.

Ответ: $E^* = 185,6$ кДж/моль; $k = 1,63 \times 10^{-6}$; $\gamma = 2,02$.

Задача 11. Константа скорости омыления уксусноэтилового эфира в щелочной среде – реакция 2 порядка. При 10°C её $k = 2,38$. Определить время (мин), необходимое для омыления 90% уксусноэтилового эфира, если смешать при 10°C 1 л 0,05 М раствора эфира с а) 1 л 0,05 М NaOH ; б) 1 л 0,1 М NaOH .

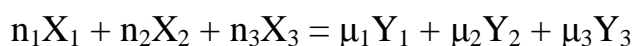
Ответ: а) 2 часа 31 мин; б) ≈ 28 мин.

ЗАНЯТИЕ № 16. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ
КОНЦЕНТРАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ.

Краткие теоретические положения:

Химические реакции в живых организмах протекают с различными скоростями и по разным механизмам. Скорости и механизмы химических реакций изучает химическая кинетика.

Скорость химических реакций зависит от природы реагирующих веществ (в том числе катализатора), концентрации и температуры. Зависимость скорости гомогенной реакции



от концентрации реагирующих веществ X_1, X_2, X_3 выражается кинетическим уравнением

$$v = dc/dt = kc_1^p c_2^q c_3^r \quad (1)$$

где k — константа скорости, характерная для каждой химической реакции и зависящая от природы реагирующих веществ и температуры; c_1, c_2, c_3 — концентрации реагирующих веществ (если реакция протекает с участием катализатора, то его концентрация также входит в кинетическое уравнение); p, q, r — частные порядки реакции, определяемые из экспериментальных данных.

Уравнение (4.1) выражает закон действующих масс для скорости.

Время, за которое реагирует половина количества исходного вещества, называют периодом полупревращения $\tau_{1/2}$.

Зависимость скорости реакции (или ее константы k) от температуры T выражается уравнением Аррениуса, которое удобно применять в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - [E_a/(RT)], \quad (2.)$$

где E_a – энергия активации реакции; A – постоянная для данной реакции величина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИЙ

Порядок реакции иногда определяют по периоду полупревращения. Сначала определяют $\tau_{1/2}$ при различных начальных концентрациях c_0 . Затем строят график зависимости $\lg\tau_{1/2}$ от $\lg c_0$. Эта зависимость выражается уравнением прямой

$$\lg\tau_{1/2} = A - (n - 1)\lg c_0,$$

где A – постоянная величина, характерная для каждой реакции; находится графически как отрезок, отсекаемый прямой на оси $\lg\tau_{1/2}$; $n - 1$ – угловой коэффициент прямой (тангенс угла наклона прямой к оси $\lg c_0$).

Для реакций первого порядка ($n = 1$) период полупревращения является постоянной для данной температуры величиной, зависящей лишь от природы реагирующего вещества: $\tau_{1/2} = A = 0,6932/k$.

Для реакций, порядок которых отличен от единицы, период полупревращения зависит не только от природы реагирующих веществ, но и от их начальной концентрации.

Другим методом определения порядка реакции является метод расчета константы скорости реакции при различных значениях концентрации реагирующих веществ.

Расчетные уравнения имеют следующий вид:

для реакций 1-го порядка

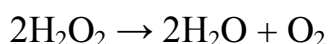
$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \quad (3)$$

для реакции 2-го порядка

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{c_0 - c}{c_0 c} \quad (4)$$

Константа скорости реакции не зависит от концентрации. Если константа скорости реакции будет оставаться постоянной при ее расчете из экспериментальных данных по уравнению (4.3), то изучаемая реакция имеет 1-й порядок. Если $k = \text{const}$ при ее расчете по уравнению (4.4), то изучаемая реакция имеет 2-й порядок. Этот метод определения порядка реакции и константы скорости называется *методом подстановки*.

Пример 1. В одной из работ изучалась кинетика каталитического разложения водородпероксида



Концентрация H_2O_2 в растворе при 39°C (312 K) уменьшалась во времени следующим образом:

Время, мин....	0	15	30	45
$c(\text{H}_2\text{O}_2)$, моль/л ...	5,460	1,090	0,220	0,044

Рассчитаем константу скорости реакции разложения H_2O_2 по уравнению кинетики для реакций 1-го порядка (4.3).

Через 15 мин после начала реакции

$$k = \frac{1}{15} \ln \frac{5.46}{1.09} = 1.107 \text{ мин}^{-1}$$

через 30 мин

$$k = \frac{1}{30} \ln \frac{5.46}{0.22} = 0.107 \text{ мин}^{-1}$$

через 45 мин

$$k = \frac{1}{45} \ln \frac{5.46}{0.044} = 0.107 \text{ мин}^{-1}$$

Значение константы скорости, рассчитанное для различных значений концентрации H_2O_2 , имеет одно и то же значение, т.е. не зависит от концентрации. Следовательно, уравнение, использованное для расчета константы скорости, верно отражает кинетику процесса, т.е. исследуемая реакция имеет 1-й порядок. Скорость разложения водородпероксида прямо пропорциональна концентрации H_2O_2 в 1-й степени: $v = kc(\text{H}_2\text{O}_2)$.

Изучение температурной зависимости скорости реакции позволяет определить энергию активации исследуемого процесса. Для этого необходимо знать константы скорости реакции при двух различных температурах: k_1 при температуре T_1 и k_2 при T_2 .

Тогда имеем

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1},$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}.$$

Вычтя из 1-го уравнения 2-е, получим

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1} = \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right],$$

откуда

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2}.$$

Пример 2. Константа скорости реакции каталитического разложения водородпероксида при 297 К равна 0,068 мин⁻¹, а при 312 К — 0,107 мин⁻¹. Чему равна энергия активации этой реакции? По формуле (4.5)

$$E_a = \frac{8,31 \cdot 297 \cdot 312}{312 - 297} \ln \frac{0,107}{0,063} = 27200 \text{ Дж/моль, или } 27,2 \text{ кДж/моль.}$$

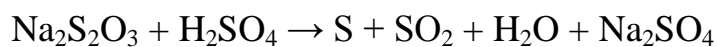
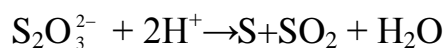
Исследование зависимости скорости реакции разложения тиосерной кислоты при различных концентрациях

Соли тиосерной кислоты термодинамически устойчивы и не разлагаются ни в твердом виде, ни в водных растворах. Сама же кислота неустойчива и самопроизвольно разлагается с образованием сернистой кислоты и серы. Сернистая кислота также разлагается, образуя серы (IV) оксид и воду. Таким образом, реакция получения и разложения тиосерной кислоты состоит из следующих стадий:





Суммарное уравнение



Скорость суммарного процесса определяется медленной стадией — разложением тиосерной кислоты: $v = k(c(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3))^v$.

В данной работе должен быть определен показатель степени v — кинетический порядок реакции. Для этого необходимо измерить скорость разложения тиосерной кислоты при различных ее концентрациях, но при одной и той же температуре.

Как видно из уравнения реакции, разложение натрия тиосульфата в кислой среде сопровождается выделением серы и раствор мутнеет. Время от начала опыта до достижения определенной степени помутнения раствора можно принять за время прохождения реакции. Чем меньше концентрация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, тем больше будет этот промежуток времени (меньше скорость реакции). За скорость реакции можно условно принять величину, обратную времени протекания реакции: $v_{\text{усл}} = 1/t$.

Цель. Приобрести навыки исследования кинетики химических реакций.

Оборудование Бюретки вместимостью 25—50 мл (3 шт.), пробирки одинакового размера (диаметра) в штативе (10 шт.), термостат, секундомер.

Реактивы. Растворы натрия тиосульфата и серной кислоты с концентрацией 1 моль/л, вода дистиллированная.

Выполнение эксперимента. Данные о составе растворов, которые требуется приготовить, запишите в лабораторном журнале по следующей форме:

Пробирка	Объемы, мл	c ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), моль/л	Объем H_2SO_4 ($c=1$, моль/л),	Объем реакционн ой смеси	c ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) в реакционной смеси	Время до помутнения t , с	$v_{\text{усл.}} = 1/t, \text{c}^{-1}$

	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($c=0,1$ моль/л)	H_2O		мл				
1	1,0	4,0	0,02	5,0	10,0	0,01		
2	2,0	3,0	0,04	5,0	10,0	0,02		
3	3,0	2,0	0,06	5,0	10,0	0,03		
4	4,0	1,0	0,08	5,0	10,0	0,04		
5	5,0	0	0,10	5,0	10,0	0,05		

В пяти пробирках приготовьте по 5,0 мл растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ различной концентрации, отмеривая из бюретки исходный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и воду, как указано в таблице. В пять других пробирок налейте из бюретки по 5,0 мл раствора H_2SO_4 . Поместите пробирки с приготовленными растворами в термостат, запишите показание термометра. При отсутствии термостата опыт проводите при комнатной температуре. Через 5—10 мин выньте из термостата пробирку 1 с раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и пробирку с H_2SO_4 . Влейте раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в пробирку с раствором H_2SO_4 и одновременно включите секундомер. Для лучшего перемешивания весь раствор целесообразно перелить обратно в пробирку из-под раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Внимательно наблюдайте за изменениями, происходящими в реакционной пробирке, и, как только отметите помутнение реакционной смеси, выключите секундомер. Запишите показания секундомера в таблицу. Таким же образом проведите реакции между растворами $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 в остальных пробирках.

Выделяющаяся в ходе реакции коллоидная сера довольно прочно оседает на стенках пробирок, поэтому сразу после окончания эксперимента вымойте реакционные пробирки, сполосните их дистиллированной водой, поставьте в штатив и на место.

Обработка результатов эксперимента. Рассчитайте и запишите в лабораторный журнал условную скорость разложения тиосерной кислоты для каждой начальной концентрации ее в реакционной смеси. Постройте

график зависимости скорости разложения тиосерной кислоты от концентрации.

Сформулируйте вывод, характеризующий результат эксперимента: какое кинетическое уравнение соответствует найденной зависимости скорости разложения тиосерной кислоты от ее концентрации? Каков порядок изученной реакции?

Вопросы к защите работы

1. Как записать в общем виде закон действующих масс для скорости химической реакции?
2. В каких случаях скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов?
3. От каких факторов, кроме концентрации, зависит скорость химических реакций?
4. Почему на графике найденной зависимости $v = f(c)$ имеется разброс точек (экспериментальных данных)? Каковы причины этого разброса? Как можно его уменьшить?

Исследование зависимости скорости реакции разложения тиосерной кислоты от температуры

Цель. Приобрести навыки изучения зависимости скорости реакции от температуры.

Оборудование Бюретки вместимостью 25—50 мл (3 шт.), пробирки одинакового размера (диаметра) в штативе (10 шт.), термостат, секундомер.

Реактивы. Растворы натрия тиосульфата и серной кислоты с концентрацией 1 моль/л, вода дистиллированная.

Выполнение эксперимента. В четырех пробирках приготовьте по 5,0 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ одинаковой концентрации — 0,02 моль/л, смешением в пробирке 1,0 мл исходного раствора тиосульфата ($c = 0,1$ моль/л) и 4,0 мл

дистиллированной воды (как в работе 4.1 для 1-го раствора). Вчетыре другие пробирки налейте по 5 мл раствора серной кислоты ($c = 1,0$ моль/л). Чтобы не перепутать, пометьте, в каких пробирках находится раствор тиосульфата, а в каких — H_2SO_4 . Поместите пробирки в термостат с определенной температурой. Желательно начинать опыты с невысоких температур порядка $10—15^\circ C$ и постепенно повышать температуру на $5—10^\circ C$.

Экспериментальные данные запишите в таблицу по форме:

Опыт	Температура опыта		$1/T, K^{-1}$	Время от начала реакции до помутнения раствора, с	$v_{уст} = 1/t \text{ c}^{-1}$	$\ln v$
	t°, C	T, K				
1						
2						
3						
4						

Запишите в таблицу температуру, до которой нагрелись (или охладились) пробирки, находящиеся в термостате. Выньте из термостата пару пробирок — одну с раствором $Na_2S_2O_3$, другую — с раствором H_2SO_4 . Прилейте раствор натрия тиосульфата к раствору серной кислоты и одновременно включите секундомер. Желательно следить за изменениями, происходящими с реакционным раствором, непосредственно в термостате при температуре опыта. Если это представляется невозможным, то опыт можно проводить и вне термостата, допуская, что за время от начала отсчета до появления помутнения температура реакционной смеси изменится незначительно и этим изменением температуры можно пренебречь. Как только отметите начало помутнения реакционной смеси, выключите секундомер и запишите его показания в таблицу в лабораторном журнале.

Измените температуру в термостате, увеличив ее на $5—10^\circ C$. Выдержите оставшиеся пробирки с исходными растворами при новой температуре около 10 мин. Запишите эту температуру в лабораторный журнал и проведите второй опыт по определению времени протекания реакции.

Увеличьте температуру в термостате еще на 5—10°C и проведите третий, а затем и четвертый опыты.

Обработка результатов эксперимента. Рассчитайте условную скорость реакции разложения тиосерной кислоты при различных температурах. Найдите натуральные логарифмы рассчитанных значений скорости и соответствующие значения $1/T$. Постройте графики зависимости скорости реакции от температуры и натурального логарифма скорости реакции от обратного значения абсолютной температуры.

Из второго графика определите тангенс угла наклона прямой (α) и вычислите энергию активации:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta \ln v}{\Delta(1/T)}, E_a = R \operatorname{tg}\alpha$$

Сравните найденное значение E_a со значениями, полученными другими студентами, выполнявшими ту же работу.

Сформулируйте выводы, характеризующие результат эксперимента, и ответьте: как зависит скорость изучаемой реакции от температуры; какова энергия активации изученной реакции; можно ли по значению энергии активации качественно оценить быстроту протекания реакции?

Вопросы к защите работы

1. Какое уравнение отражает зависимость скорости реакции от температуры?
2. Что характеризует предэкспоненциальный множитель A , входящий в уравнение Аррениуса?
3. Что такое энергия активации реакции?
4. Как связана энергия активации со скоростью реакции?
5. Процесс, подобный изученному вами, протекает на поверхности кожи при использовании в качестве лекарства смеси натрия тиосульфата и соляной кислоты. Оцените скорость разложения тиосерной кислоты при нормальной температуре человеческого тела.

ЗАНЯТИЕ № 17. КАТАЛИЗ. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9.

«ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ОТ КАТАЛИЗАТОРА».

Значение темы для фармации:

Катализ - это изменение скорости или возбуждение химической реакции веществами (**катализаторами**), которые участвуют в реакции, но не входят в состав конечных продуктов. Катализатор может многократно участвовать в какой-либо промежуточной стадии химической реакции, и обычно его количество значительно меньше, чем количество реагентов. Реакции в присутствии катализаторов называются **каталитическими**. Различают **положительный катализ** (ускорение реакции) и **отрицательный катализ** или **ингибирование** (замедление реакции). Однако термин "катализ", как правило, относят к положительному катализу.

Изменение скорости данной реакции при введении в реакцию смесь катализатора характеризуется **каталитической активностью**. Мерой её может быть увеличение константы скорости, уменьшение энергии активации и т. п.

Катализ играет огромную роль в химической промышленности, в том числе при синтезе лекарственных веществ. Многие в природе катализа еще не ясно, но, тем не менее, следует помнить, что различные примеси в лекарственных веществах могут вызвать каталитические реакции их разложения или превращения, что подразумевает необходимость тщательной очистки. Подобную роль могут играть и стенки сосудов, особенно металлических, в которых хранятся лекарственные вещества. Для замедления подобных процессов каталитического разложения, а также фотолиза применяют ингибиторы, антиоксиданты и др.

Огромно значение катализа в процессах, протекающих в живых организмах под действием биологических катализаторов - ферментов (ферментативный катализ)

Существует следующая классификация видов катализа:

- По агрегатному состоянию принято различать **гомогенный катализ**, при котором реагирующие вещества, продукты реакции и катализатор находятся в одной фазе, обычно жидкой или газовой, и **гетерогенный катализ**, при котором реагирующие вещества и продукты находятся в одной фазе, обычно жидкой или газообразной, а катализатор - в другой, обычно в твёрдой. Существует также гетерогенно-гомогенный катализ, при котором реакция, начинаясь на поверхности катализатора, продолжается в объёме жидкой или газовой фазы.

- По химической природе катализатора различают **кислотно-основный катализ**, при котором реакции протекают в присутствии кислот или оснований, **катализ на металлах**, **катализ на оксидах** и т. д. Особую группу каталитических процессов составляют реакции **ферментативного катализа**. Для некоторых реакций катализатором может служить их собственный продукт. Такие реакции называются **автокаталитическими**.

- По избирательности действия. Во многих случаях один и тот же катализатор может изменять скорость нескольких возможных между данными реагирующими веществами реакций (**неспецифический катализ**), но существует и широко применяется на практике **избирательный** (или **специфический**) катализ, когда катализатор из многих возможных в данной реакционной смеси реакций "выбирает" одну. Это используется, например, для синтеза стереорегулярных полимеров. Высочайшей избирательностью обладают биологические катализаторы - **ферменты**.

- По физическому состоянию твёрдого катализатора различают **катализ на компактных металлах**, когда катализатор представлен каким-либо одним металлом в различной степени раздробленности (дисперсности); **катализ на носителях**, когда катализатор-металл напыляется тонким слоем на какой-либо инертный носитель (фарфор,

асбест, активированный уголь); **катализ на смешанных катализаторах**, когда катализатор представляет собой смесь порошков различных металлов, оксидов или других веществ.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9.

«Исследование зависимости скорости реакции от катализатора».

Цель. Приобрести навыки изучения кинетики химических реакций на примере определения зависимости скорости реакции разложения перекиси водорода от катализатора - оксида марганца.

Оборудование пробирки одинакового диаметра — 8 шт.,

Реактивы. 30% раствор перекиси водорода, оксид марганца.

Ход работы:

Разложение перекиси водорода при обыкновенной температуре происходит медленно. Реакцию можно ускорить, введя катализатор. Налить в пробирку 1-2 мл раствора перекиси водорода и всыпать немного двуокиси марганца. Выделяющийся газ испытать тлеющей лучинкой. Написать уравнение реакции и сделать вывод.

Обработка результатов эксперимента.

Напишите кинетическое уравнение реакций разложения перекиси водорода под воздействием оксида марганца.

Вопросы к защите работы

1. Почему катализатор увеличивает скорость химической реакции?
2. Вступает ли катализатор во взаимодействие с исходными и конечными продуктами реакции?
3. От каких параметров зависит E_a ?

Вывод:

ЗАНЯТИЕ 18. МОДУЛЬНАЯ КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 3.

«Электрохимия. Кинетика и катализ».

Вопросы для подготовки:

1. Электрохимия. Проводники второго рода. Удельная и эквивалентная электропроводности, их изменение с разведением раствора. Закон Кольрауша.
2. Стандартные электродные потенциалы. Классификация электродов. Стандартный водородный электрод. Измерение электродных потенциалов. Хлорсеребряный электрод.
3. Концентрационные гальванические элементы. Химические источники тока.
4. Окислительно-восстановительные электроды. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал.
5. Ионоселективные электроды. Стекланный электрод. Другие виды ионоселективных электродов. Применение в биологии, медицине, фармации.
6. Потенциометрический метод измерения рН. Потенциометрическое титрование. Значение этих методов в фармацевтической практике.
7. Реакции простые (одностадийные) и сложные (многостадийные), гомогенные и гетерогенные.
8. Скорость гомогенных химических реакций и методы ее измерения. Зависимость скорости реакции от различных факторов. Закон действующих масс для скорости реакции. Молекулярность и порядок реакции.
9. Уравнения кинетики реакций первого, второго порядка. Период полупревращения. Методы определения порядка реакции. Зависимость скорости реакции от температуры. Температурный коэффициент скорости реакции.
10. Теория активных соударений. Энергия активации. Связь между скоростью реакции и энергией активации. Определение энергии активации. Элементы теории переходного состояния (активированного комплекса).
11. Сложные реакции: конкурирующие (параллельные), последовательные, сопряженные и обратимые. Цепные реакции.
12. Каталитические процессы. Положительный и отрицательный катализ. Развитие учения о катализе. Гомогенный катализ. Механизм действия катализатора. Энергия активации каталитических реакций. Ферментативный катализ.

Перечень вопросов для подготовки к экзамену.

1. Законы идеальных газов.

2. Системы: изолированные, закрытые и открытые. Состояние системы. Функция состояния.
3. Процессы: изобарные, изотермические, изохорные и адиабатические.
4. Внутренняя энергия системы. Работа. Теплота.
5. Первое начало термодинамики. Математическое выражение 1-го начала.
6. Энтальпия.
7. Закон Гесса. Термохимические уравнения. Стандартные теплоты образования и сгорания веществ. Расчет стандартной теплоты химических реакций по стандартным теплотам образования и сгорания веществ. Теплоты нейтрализации, растворения, гидратации.
8. Второе начало термодинамики.
9. Обратимые и необратимые в термодинамическом смысле процессы.
10. Максимальная работа процесса. Полезная работа.
11. Энтропийная формулировка второго начала термодинамики. Энтропия - функция состояния системы. Изменение энтропии при изотермических процессах и изменении температуры.
12. Статистический характер второго начала термодинамики. Энтропия и ее связь с вероятностью состояния системы. Формула Больцмана.
13. Третье начало термодинамики.
14. Абсолютная энтропия. Стандартная энтропия.
15. Термодинамические потенциалы. Энергия Гельмгольца. Энергия Гиббса. Изменение энергии Гельмгольца и энергии Гиббса в самопроизвольных процессах. Термодинамика химического равновесия.
16. Уравнение изотермы химической реакции.
17. Вывод закона действующих масс.
18. Константа химического равновесия и способы ее выражения.
19. Константа химического равновесия и принцип Ле-Шателье. Расчет константы химического равновесия с помощью таблиц термодинамических величин. Термодинамика фазовых равновесий
20. Гомогенная и гетерогенная системы. Фаза. Составляющие вещества. Компоненты. Фазовые превращения и равновесия: испарение, сублимация, плавление, изменение аллотропной модификации. Число компонентов и число степеней свободы. Правило фаз Гиббса. Прогнозирование фазовых переходов при изменении условий.
21. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния однокомпонентных систем (вода).
22. Двухкомпонентные (бинарные) системы. Диаграммы плавления бинарных систем. Термический анализ. Понятие о физико-химическом анализе (Н.С.Курнаков); применение для изучения твердых лекарственных форм.

23. Закон Рауля - вывод методом химических потенциалов на основе общего закона распределения вещества между двумя фазами.
24. Типы диаграмм "состав - давление пара", "состав - температура кипения".
25. Азеотропы. Первый и второй законы Коновалова. Перегонка (ректификация). Теоретические основы перегонки с водяным паром.
26. Растворимость жидкостей в жидкостях. Влияние температуры на взаимную растворимость. Верхняя и нижняя критические температуры растворения (В.Ф.Алексеев).
27. Взаимонерастворимые жидкости.
28. Трехкомпонентные системы. Закон распределения веществ между двумя несмешивающимися жидкостями. Коэффициент распределения. Принципы получения настоек, отваров. Экстракция.
29. Взаимосвязь между коллигативными свойствами: относительным понижением давления пара, понижением температуры кристаллизации растворителя, повышением температуры кипения растворителя и осмотическим давлением разбавленных растворов нелетучих неэлектролитов. Криоскопическая и эбулиоскопическая константы и их связь с теплотой кипения и плавления растворителя.
30. Осмотические свойства растворов электролитов.
31. Буферные системы и растворы: кислотно-основные, концентрационные, окислительно-восстановительные. Механизм их действия. Ацетатный, фосфатный буферы. Буферная емкость и влияющие на нее факторы. Значение буферных систем для химии и биологии.
32. Электрохимия. Проводники второго рода. Удельная и эквивалентная электропроводности, их изменение с разведением раствора. Закон Кольрауша.
33. Стандартные электродные потенциалы. Классификация электродов. Стандартный водородный электрод. Измерение электродных потенциалов. Хлорсеребряный электрод.
34. Концентрационные гальванические элементы. Химические источники тока.
35. Окислительно-восстановительные электроды. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал.
36. Ионоселективные электроды. Стекланный электрод. Другие виды ионоселективных электродов. Применение в биологии, медицине, фармации.
37. Потенциометрический метод измерения рН. Потенциометрическое титрование. Значение этих методов в фармацевтической практике.
38. Реакции простые (одностадийные) и сложные (многостадийные), гомогенные и гетерогенные.

39. Скорость гомогенных химических реакций и методы ее измерения. Зависимость скорости реакции от различных факторов. Закон действующих масс для скорости реакции. Молекулярность и порядок реакции.
40. Уравнения кинетики реакций первого, второго порядка. Период полупревращения. Методы определения порядка реакции. Зависимость скорости реакции от температуры. Температурный коэффициент скорости реакции.
41. Теория активных соударений. Энергия активации. Связь между скоростью реакции и энергией активации. Определение энергии активации. Элементы теории переходного состояния (активированного комплекса).
42. Сложные реакции: конкурирующие (параллельные), последовательные, сопряженные и обратимые. Цепные реакции.
43. Каталитические процессы. Положительный и отрицательный катализ. Развитие учения о катализе. Гомогенный катализ. Механизм действия катализатора. Энергия активации каталитических реакций. Ферментативный катализ.
44. Поверхностная энергия Гиббса и поверхностное натяжение. Методы определения поверхностного натяжения. Краевой угол. Зависимость поверхностного натяжения от температуры.
45. Адсорбция на границе раздела фаз. Поверхностно-активные, поверхностно-инактивные и поверхностно-неактивные вещества. Изотерма поверхностного натяжения. Поверхностная активность. Правило Дюкло - Траубе.
46. Ориентация молекул в поверхностном слое. Определение площади, занимаемой молекулой поверхностно-активного вещества в насыщенном адсорбционном слое.
47. Мономолекулярная адсорбция, уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра, Фрейндлиха. Полимолекулярная адсорбция. Капиллярная конденсация, абсорбция, хемосорбция.
48. Избирательная адсорбция ионов.
49. Правило Панета-Фаянса.
50. Ионообменная адсорбция. Иониты и их классификация. Применение ионитов в фармации.
51. Дисперсные системы. Структура дисперсных систем. Дисперсная фаза, дисперсионная среда. Степень дисперсности.
52. Классификация дисперсных систем: по агрегатному состоянию дисперсионной фазы и дисперсионной среды, по характеру взаимодействия дисперсной фазы с дисперсной средой, по подвижности дисперсной фазы.
53. Методы получения и очистки коллоидных растворов.
54. Диализ, электродиализ, ультрафильтрация.
55. Оптические свойства коллоидных систем.
56. Рассеяние и поглощение света. Уравнение Рэлея.

57. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем.
58. Броуновское движение, диффузия, осмотическое давление. Их взаимосвязь.
59. Седиментация. Седиментационная устойчивость и седиментационное равновесие.
60. Определение формы, размеров и массы коллоидных частиц.
61. Строение двойного электрического слоя (ДЭС).
62. Мицелла, строение мицеллы золя, агрегат, ядро, коллоидная частица (гранула). Заряд и электрокинетический потенциал коллоидной частицы.
63. Агрегация и седиментация частиц дисперсной фазы.
64. Факторы устойчивости.
65. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем.
66. Коагуляция и факторы, ее вызывающие. Медленная и быстрая коагуляция. Порог коагуляции, его определение. Правило Шульце - Гарди.
67. Коллоидная защита.
68. Пептизация.
69. Разные классы коллоидных систем.
70. Электрокинетические явления. Электрофорез. Связь электрофоретической скорости коллоидных частиц с их электрокинетическим потенциалом (уравнение Гельмгольца - Смолуховского). Электрофоретическая подвижность.
71. Электроосмос. Практическое применение электроосмоса в фармации.
72. Аэрозоли и их свойства. Получение, молекулярно-кинетические свойства. Электрические свойства. Агрегативная устойчивость и факторы, ее определяющие. Разрушение. Применение аэрозолей в фармации.
73. Порошки и их свойства. Слеживаемость, гранулирование и распыляемость порошков. Применение в фармации.
74. Суспензии и их свойства. Получение. Устойчивость и определяющие ее факторы.
75. Пены.
76. Пасты.
77. Эмульсии и их свойства. Получение. Типы эмульсий.
78. Эмульгаторы и механизм их действия.
79. Обращение фаз эмульсий. Устойчивость эмульсий и ее нарушение. Свойства концентрированных и высококонцентрированных эмульсий. Факторы устойчивости эмульсий. Применение эмульсий в фармации.
80. Мицеллярные коллоидные системы. Мицеллообразование в растворах ПАВ.
81. Критическая концентрация мицеллообразования, методы ее определения.
82. Солюбилизация и ее значение в фармации.

83. Мицеллярные коллоидные системы в фармации.
84. Высокомолекулярные соединения (ВМС) и их растворы. Молекулярные коллоидные системы. Методы получения ВМС. Классификация ВМС, гибкость цепи полимеров. Внутреннее вращение звеньев в макромолекулах ВМС.
85. Кристаллическое и аморфное состояние ВМС.
86. Изоэлектрическая точка полиамфолитов и методы ее определения.
87. Набухание и растворение ВМС. Механизм набухания. Термодинамика набухания и растворения ВМС. Влияние различных факторов на степень набухания.
88. Вязкость растворов ВМС. Методы измерения вязкости растворов ВМС. Удельная, приведенная и характеристическая вязкости.
89. Определение молярной массы полимера.
90. Осмотические свойства растворов ВМС. Осмотическое давление растворов полимерных неэлектролитов. Отклонение от закона Вант - Гоффа. Уравнение Галлера.
91. Мембранное равновесие Гиббса-Доннана.
92. Факторы устойчивости растворов ВМС. Высаливание. Коацервация.
93. Студни в фармации.

Рекомендуемая литература

1. Общая химия (Биофизическая химия. Химия биогенных элементов). Под.ред. Ю.А.Ершова. М., «Высшая школа», 1993.
2. Харитонов Ю.Я. Физическая химия. М., ГЭОТАР-МЕД. -2009.
3. К.И.Евстратова, Н.А.Купина, Е.Б.Малахова. Физическая и коллоидная химия. М., «Высшая школа», 1990.
4. Практикум по физической и коллоидной химии. Под ред.К.И.Евстратовой. М., «Высшая школа», 1990.
5. Курс лекций по физической химии. Под.ред. В.И. Мушкамбарова. М., 2005 г.

Дополнительная литература

1. Ф.Даниэльс, Р.Олбери. Физическая химия. М., «Мир», 1978.
2. Р.Чанг. Физическая химия с приложением к биологическим системам. М., «Мир», 1980.
3. Г.А.Голиков. Руководство по физической химии. М., «Высшая школа», 1989.
4. А.С.Ленский. Введение в биоорганическую и биофизическую химию. М., «Высшая школа», 1988.
5. С.А.Балезин. Практикум по физической и коллоидной химии. М., «Просвещение», 1980.
6. Ю.И.Соловьев. Очерки по истории физической химии. М., «Наука», 1964.

