№ 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**

III семестр - Коллоидная 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

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……5
ТЕМА 1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ……..12
РАБОТА 1.1. СТАЛАГМОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХ-НОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (ПАВ) И РАСЧЕТ РАЗМЕРОВ ИХ МОЛЕКУЛ……..…18
РАБОТА 1.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА СТАЛАГМОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ…….22
РАБОТА 1.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ (ККМ) ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА НАИБОЛЬШЕГО ДАВЛЕНИЯ ПУЗЫРЬКОВ ВОЗДУХА (ПО РЕБИНДЕРУ) …….24
РАБОТА 1.4. ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ТВЁРДЫХ АДСОРБЕНТАХ ……27
ТЕМА 2. ПОЛУЧЕНИЕ, УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ. СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛЫ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ……30
РАБОТА 2.1. ПОЛУЧЕНИЕ ЛИОФОБНЫХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ……...35
РАБОТА 2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГОВ КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЯ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III)……41
РАБОТА 2.3. ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ……44
ТЕМА 3. СВОЙСТВА МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ……..45
РАБОТА 3.1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИЙ…….....50
РАБОТА 3.2. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ……54
РАБОТА 3.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ…….57
РАБОТА 3.4. ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФИЛЬНОСТИ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ……..60
Тема 4. СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ И ИХ РАСТВОРОВ ……63
РАБОТА 4.1. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ НАБУХАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ……67
РАБОТА 4.2. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ НА НАБУХАНИЕ БЕЛКА……71
РАБОТА 4.3. ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА НАБУХАНИЕ БЕЛКА…72
РАБОТА 4.4. ЗАСТУДНЕВАНИЕ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУ-ЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ……...73
РАБОТА 4.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ……74

ПРИЛОЖЕНИЕ……77
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА……..79

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

A — величина адсорбции
a - 1) линейные размеры частиц
2) термодинамическая активность
C- молярная концентрация
D - 1) степень дисперсности
2) коэффициент диффузии
d - диаметр
E- 1) напряжение
2)энергия
F- сила
G - свободная поверхностная энергия
g - ускорение силы тяжести
H - 1) напряжённость электрического поля
2)энтальпия
I - интенсивность света
K - 1) константа адсорбционного равновесия
2) константа скорости коагуляции
k - константа Больцмана
l - длина
M - молярная масса
m - масса
N_A - число Авогадро
n - 1) количество вещества (моль)
2) коэффициент преломления
3) количество частиц
P - коагулирующая способность
p - давление
Q - объёмная скорость течения
R - универсальная газовая постоянная
r - радиус
S - 1) площадь
2)энтропия
$S_{уд.}$ - удельная поверхность
T - температура
t - время
V- объём
v - скорость
w - работа
z -заряд иона
a - степень набухания
Г - поверхностный избыток
γ - порог коагуляции
Δx - средний сдвиг частиц при броуновском движении
δ - толщина двойного электрического слоя
ε - диэлектрическая проницаемость
ε_0 - электрическая постоянная
ζ - электрокинетический потенциал
φ - 1) объёмная концентрация
2) электротермодинамический потенциал
η - вязкость
θ - 1)краевой угол смачивания
2) предел текучести
λ - длина волны
ν - частичная концентрация
π - 1) геометрическая константа
2) осмотическое давление
ρ - плотность
Σ - сумма
σ - поверхностное натяжение

ВВЕДЕНИЕ

Учебно-методическое пособие по коллоидной химии включает в себя четырнадцать лабораторных работ, в том числе методик измерений с использованием вискозиметра, оптического микроскопа.

В описание каждой из них входят цель, устройство и принцип действия используемых приборов, ориентировочная основа действия. Работы сгруппированы в 3 блока в соответствии с тематикой курса коллоидной химии. Во введении к каждой теме приведены:

- её значение при изучении смежных дисциплин и для подготовки специалиста-провизора;
- перечень знаний, умений и навыков, которыми должен овладеть студент при её изучении;
- типовые задачи с решениями.

В заключении в пособии приводится перечень рекомендуемой учебной и справочной литературы.

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ 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, например:

Выводы:

1. Освоена методика сталогмометрического определения поверхностного натяжения водных растворов ПАВ.

2. Графической интерпретацией экспериментальных данных найден предельный поверхностный избыток Γ_∞.

3. Рассчитаны: площадь (S), толщина, объем занимаемый молекулой ПАВ в адсорбционном слое.

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 с 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 $a\times10^2=1,7$ подразумевает, что $a=1,7\times10^{-2}$). Пример равнозначной записи данных приведен в таблице. При этом *степень точности* характеризуется числом значащих цифр (нуль 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 $4,6\times10^2$. До трех - $4,56\times10^2$. До четырех - $4,564\times10^2$ и т.д. Если в требованиях по представлению чисел содержится фраза «до двух значащих цифр *после запятой»,* то пишут, соответственно, $4,56\times10^2$. Т.е. следует различать понятия общего числа значащих цифр и их же числа, но после запятой.

a	a	$a\times10^2$
0,017	$1,7\times10^{-2}$	1,7
0,038	$3,8\times10^{-2}$	3,8
0,045	$4,5\times10^{-2}$	4,5
0,069	$6,9\times10^{-2}$	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 > 2,6).

• если действия проводятся с числами в степенной форме, удобнее, если количество значащих цифр до запятой должно будет равно одному (пример неправильной операции - $34,5\times10^{-3}\times0,234\text{x}10^4$, пример правильной операции - $3,45\times10^{-2}\times2,34\times10^3$). Также числа могут преобразовываться так, чтобы показатели степени были одинаковыми ($34,5\times10^3 + 0,234\times10^4 = 34,5\times10^3 + 2,34\times10^3 = (34,5 + 2,34)\times10^3 = 3,684\times10^4$).

• 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	$6{,}02252\times10^{23}$ моль$^{-1}$
Число Фарадея	F	96487 Кл/моль-экв
Константа Больцмана	k	$1{,}3804\times10^{-23}$Дж/К
Универсальная газовая постоянная	R	8,314 Дж/моль·К = 0,082057 л·атм/моль·К

ПРАВИЛА ПОСТРОЕНИЯ ГРАФИКОВ

В большинстве лабораторных работ по физической коллоидной 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.

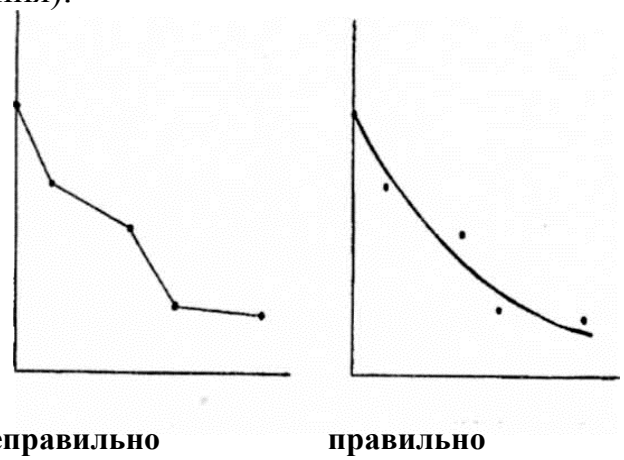
• масштаб выбирается так, чтобы изображение (собственно график) по возможности занимало все координатное поле.

• 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 пиния. При необходимости точки, принадлежащие разным функциям, могут быть выделены цветом, конфигурацией (например, ■, о) 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.

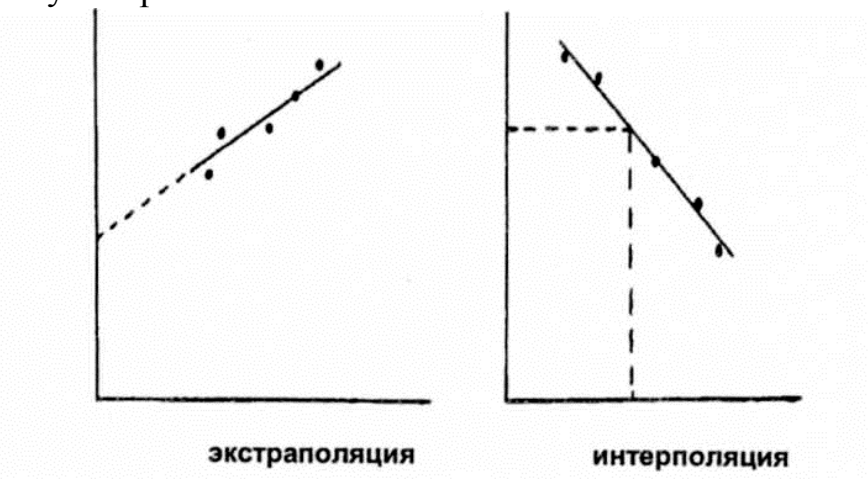
Пример построения графика зависимости поверхностного натяжения раствора от концентрации поверхностно-активного вещества (изотерма поверхностного натяжения):



неправильно **правильно**

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.



ТЕМА 1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ

Значение темы для фармации определяется тем, что многие лекарственные формы (порошки, таблетки, суспензии, эмульсии и др.) являются дисперсными системами с развитой поверхностью. Их удельная поверхность может достигать многих десятков и даже сотен квадратных метров на грамм дисперсной фазы.

Поверхностные явления в таких системах в значительной степени определяют их свойства и поведение при изготовлении и хранении. Они играют существенную роль и при высвобождении фармакологически активных веществ из лекарственных форм, их всасывании и транспорте через биологические мембраны внутри организма.

Кроме того, методы, связанные с измерением поверхностного натяжения, используются для изучения ряда физико-химических свойств различных веществ, в том числе площади, занимаемой молекулой при адсорбции на поверхности, длины молекулы, поверхностной активности и адсорбируемость веществ и др. Сталагмометрический метод может быть использован для определения концентрации поверхностно-активных веществ в растворе.

Изучение основ учения об адсорбции необходимо будущему провизору, так как различные процессы фармакокинетики и фармакодинамики лекарственных веществ обязательно включают в себя стадию адсорбции. Адсорбция используется и в терапевтических целях, например, для извлечения из желудочно-кишечного тракта ядовитых веществ, попавших в организм, а также для очистки лекарственных веществ на различных стадиях их получения. Такой универсальный метод исследования и анализа, как хроматография, имеет в своей основе адсорбцию веществ на различных поверхностях раздела. Ионообменная адсорбция служит для избирательного выделения ионов из сложных смесей, для умягчения и обессоливания воды. На ней также основан принцип действия ионоселективных электродов, в том числе стеклянных электродов, применяемых для потенциометрического определения pH.

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

- строение поверхностного слоя и его отличительные особенности;
- строение молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ), влияние ПАВ на поверхностное натяжение растворов;
- основы теории адсорбции на поверхностях раздела «жидкость -газ», «жидкость - жидкость», «твердое тело - газ», «твердое тело - жидкость»;
- уравнения Шишковского, Гиббса, Ленгмюра, Фрейндлиха и их применение;
- расчетные формулы используемых экспериментальных методов;
- значение адсорбции для хроматографии;
- устройство и принцип действия приборов для измерения поверхностного натяжения.

Студент должен уметь:

- проводить измерения с помощью сталагмометра Траубе и прибора Ребиндера;
- рассчитывать поверхностное натяжение, поверхностную активность, величину адсорбции и поверхностного избытка ПАВ, размеры их молекул;

- определять концентрацию растворов ПАВ.

Студент должен приобрести или закрепить навыки:
- приготовления, разбавления и отмеривания растворов;
- расчета концентрации веществ в растворах;
- фильтрования;
- титрования;
- табулирования величин, построения и анализа графиков;
- пользования справочной литературой.

Молекулы поверхностного слоя жидкостей имеют часть неиспользованных сил сцепления, которые представляют собой избыточную энергию. Эта избыточная энергия молекул поверхностного слоя называется ***свободной поверхностной энергией (G).*** Она определяется величиной поверхностного натяжения (σ) и суммарной поверхностью раздела фаз (S) и рассчитывается по уравнению:

$$G = \sigma S$$

-Поверхностное натяжение определяется как энергия переноса молекул из объема фаз на поверхность или как работа образования единицы поверхности раздела:

$$\sigma = G/S \text{ (Н/м, Дж/м}^2\text{)}$$

- Поверхностное натяжение воды на границе с воздухом равно $\sigma_{20\,^\circ C} = 72{,}75\times 10^{-3}$ Н/м

- Если в такую двухфазную систему (вода-воздух или вода-жидкость) ввести третье вещество с другим значением поверхностного натяжения, то оно после растворения изменит поверхностное натяжение на границе раздела.

- Вещества, понижающие поверхностное натяжение называются ***поверхностно-активными (ПАВ).*** К ним относится большинство органических веществ с меньшим поверхностным натяжением, чем у воды: кислоты, мыла, спирты, фенолы, амины, пектины, полисахариды/ смачиватели и др.

- Вещества повышающие поверхностное натяжение (неорганические электролиты - соли, щелочи) называются ***поверхностно-инактивными (ПИАВ).*** Некоторые ПАВ способны к мицеллообразованию - образованию агрегатов дифильных молекул разной формы в зависимости от концентрации. Концентрация, при которой происходит мицеллообразование, называется ***критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).***

- Зависимость поверхностного натяжения растворов ПАВ от концентрации выражается изотермой поверхностного натяжения, которая может быть описана с помощью уравнения Шишковского:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = a\ln(1+bc),$$

где a, b константы.

$$\Delta\sigma=\sigma_0-\sigma$$

понижение поверхностного натяжения раствора ПАВ с концентрацией С по сравнению с поверхностным натяжением растворителя (σ_o).

- Уменьшение поверхностного натяжения может происходить в результате самопроизвольного концентрирования в поверхностном слое веществ - процесса адсорбции (Г, моль/см^2. Кмоль/м^2).

- Адсорбция на поверхности раздела фаз жидкость-газ или жидкость-жидкость определяется по формуле Гиббса:

$$\Gamma=-\frac{d\sigma}{dc}\cdot\frac{c}{RT}$$

где $(-\frac{d\sigma}{dc})$- ***поверхностная активность,*** характеризующая способность вещества понижать о и переходить из объема на поверхность.

-Адсорбция на поверхности раздела «твердое тело - газ» (А) возможная как физическая так и хемосорбция. Величину А рассчитывают по разнице концентраций адсорбированного вещества в растворе до и после адсорбции ($\Delta C = C_0 - C$). Адсорбцию выражают числом молей адсорбированного вещества на единицу массы адсорбента (моль/г, кмоль/кг). Тогда величина экспериментальной адсорбции: $A=\frac{\Delta CV}{m}$, где V -объем раствора, m - масса адсорбента.

-Величина адсорбции зависит от природы адсорбента, концентрации адсорбента, температуры и др. Поэтому, в расчетах ее величины используют уравнение Ленгмюра:

$$A=A_\infty=\frac{C}{b+c} \text{ или } A=\frac{A_\infty\cdot p}{b+p}$$

где A_∞ - предельная мономолекулярная адсорбция: с, р - равновесные концентрация и давление; b - константа адсорбционного равновесия, и уравнение Фрейндлиха:

$$A=K\cdot C^{1/n} \text{ или } A=K\cdot p^{1/n}$$

где К и 1/n - константы; С, р - равновесные концентрация или давление.

ВОПРОСЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МИНИМУМА ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ:

1. Гетерогенность и дисперсность как основные признаки объектов коллоидной химии. Размеры частиц, степень дисперсности, удельная поверхность системы и их взаимосвязь.
2. Поверхностные явления и их значение в фармации. Свободная поверхностная энергия и поверхностное натяжение.
3. Пути уменьшения свободной поверхностной энергии дисперсных систем.
4. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) и их классификация.
5. Характеристики ПАВ - гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) и поверхностная активность. Правило Дюкло - Траубе.
6. Изотерма поверхностного натяжения. Уравнение Шишковского.

7. Мицеллообразование в растворах ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ и ККМ). Солюбилизация, её применение в фармации. Липосомы.

8. Адсорбция (общие понятия). Адсорбция ПАВ на поверхностях раздела «жидкость - газ» и «жидкость - жидкость». Уравнение Гиббса.

9. Адсорбция на поверхности раздела «твёрдое тело - газ». Изотерма адсорбции. Экспериментальное определение величины адсорбции.

10. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Вывод уравнения Ленгмюра. Физический смысл коэффициентов этого уравнения.

11. Расчет коэффициентов уравнения Ленгмюра. Применимость уравнения.

12. Уравнение Фрейндлиха. Расчет его коэффициентов. Применимость уравнения.

13. Адсорбция на поверхности раздела «твёрдое тело - жидкость». Правило уравнивания полярностей Ребиндера.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Найти поверхностное натяжение анилина, если сталагмометрическим методом при 20°С получены следующие данные: число капель анилина - 42, число капель воды - 18. Плотность анилина 1400 кг/м^3.

Задача 2. Определить поверхностный избыток Γ_∞ (кмоль/м^2) при 10°С для водного раствора, содержащего в 1 литре 50 мг пеларгоновой кислоты $C_8H_{17}COOH$. Поверхностные натяжения исследуемого раствора и воды соответственно равны $57{,}00\times10^{-3}$ и $74{,}22\times10^{-3}$ Н/м.

Задача 3. Рассчитать длину l молекулы масляной кислоты на поверхности раздела «водный раствор - воздух», если площадь S, занимаемая одной её молекулой в поверхностном слое, равна 30×10^{-20} м^2. Плотность масляной кислоты - 978 кг/м^3.

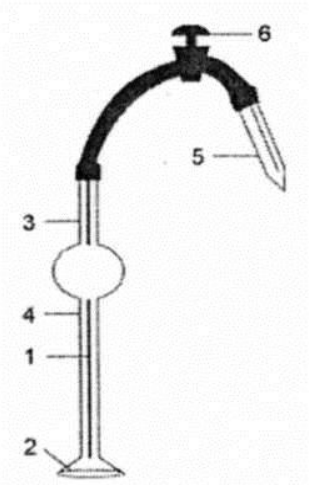
РАБОТА 1.1
СТАЛАГМОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (ПАВ) И РАСЧЕТ РАЗМЕРОВ ИХ МОЛЕКУЛ

Цель работы: Изучение зависимости поверхностного натяжения растворов ПАВ от концентрации; расчет размеров молекул ПАВ.

Целевые задачи: Овладение сталагмометрическим методом; графическая интерпретация экспериментальных данных; выяснение прикладных возможностей метода.

УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ СТАЛАГМОМЕТРА ТРАУБЕ

Рис 1.1.



При медленном вытекании жидкости из капилляра 1 (рис. 1.1) на его нижнем конце образуется капля. Для увеличения размера капли служит шероховатое расширение 2 стенок капилляра. На растущую каплю действует сила тяжести, стремящаяся оторвать её от конца капилляра, и сила поверхностного натяжения, стремящаяся сжать каплю и вернуть её в капилляр. В тот момент, когда эти две силы станут равными друг другу, происходит отрыв капли.

Таким образом, чем больше поверхностное натяжение жидкости, тем крупнее при прочих равных условиях будет капля в момент отрыва и тем меньше капель будет содержаться в объёме, заключенном между метками 3 и 4.

Измерения с помощью сталагмометра сводятся к следующему:

1. Исследуемая жидкость набирается в сталагмометр резиновой грушей, надеваемой на стеклянный патрубок 5, так, чтобы её уровень был выше метки 3.

2. Резиновая груша убирается и жидкости предоставляется возможность самопроизвольно вытекать из сталагмометра в подставленный сосуд.

ВНИМАНИЕ! Жидкость должна не литься струей, а капать со скоростью, позволяющей считать капли. Для регулировки скорости вытекания служит зажим.

3. Подсчитывается число капель, оторвавшихся от сталагмометра за время прохождения уровня жидкости от метки 3 до метки 4. Для получения статистически достоверного результата следует провести измерения для каждой исследуемой жидкости несколько раз и взять среднее арифметическое.

4. Расчет поверхностного натяжения производится с помощью уравнения:

$$\sigma = Q \cdot \frac{\rho}{n}$$

где **ρ**- плотность жидкости, ***n*** - число капель, ***Q*** - константа сталагмометра (она может быть рассчитана при подсчете числа капель эталонной жидкости, например, воды).

При исследовании разбавленных водных растворов, плотность которых мало отличается от плотности воды при данной температуре, расчет поверхностного натяжения можно производить по уравнению:

$$\sigma = \frac{\sigma_{H_2O} \cdot n_{H_2O}}{n} = \frac{K}{n}$$

где $\boldsymbol{\sigma}_{H_2O}$ - справочное значение поверхностного натяжения воды при температуре опыта, n_{H_2O} и n - соответственно число капель воды и исследуемого раствора, К = $\boldsymbol{\sigma}_{H_2O} \times n_{H_2O}$ - константа, рассчитываемая непосредственно в ходе опыта.

ОСНАЩЕНИЕ РАБОЧЕГО МЕСТА

Сталагмометр Траубе
Термометр
Склянки для приготовления растворов
Карандаш по стеклу
Пипетка или мерная пробирка
Дистиллированная вода
Растворы ПАВ

ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТА

1. Проверить оснащение рабочего места.
2. Приготовить серию растворов ПАВ, указанного преподавателем, методом разбавления вдвое. Для этого в склянку с наибольшим номером (например, 6) поместить 10 мл исходного раствора, а в остальные склянки - по 10 мл дистиллированной воды. Затем в склянку с ближайшим меньшим номером (в данном случае 5) добавить 10 мл исходного раствора и тщательно перемешать. Отобрать из этой склянки 10 мл получившегося разбавленного вдвое раствора и перенести в склянку со следующим меньшим номером и т.д. Из склянки с номером 1, где получится раствор с наименьшей концентрацией, при необходимости можно отбросить избыточные 10 мл.

ПРИМЕЧАНИЕ. Объёмы растворов и количество разведений указываются преподавателем.

3. Измерить и записать температуру, при которой проводится опыт.
4. Тщательно промыть сталагмометр, заполнить его дистиллированной водой и отрегулировать скорость её истечения.
5. В соответствии с описанием прибора измерить число капель воды (не менее 3 раз).
6. Измерить число капель каждого из приготовленных растворов ПАВ (также не менее 3 раз), начиная с раствора с наименьшей концентрацией.
7. Показать экспериментальные данные преподавателю. Если они верны, среднее арифметическое из числа капель воды и каждого раствора занести в таблицу экспериментальных данных.
8.

Исследуемое ПАВ:							Температура____ºС		
	С	С,	Δ	n	σ	Δ	Г×	1	1/

№	,%	кмоль/м^3	С, км оль/м^3		×10^3, Н /м	σ×10^3, Н /м	×10^9, км оль/м^2	/С	Г×10^{-9}
$_2$O	-	-	-			-	-	-	-

9. Привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному.
10. Заполнить все графы таблицы.

$\boldsymbol{\sigma}_{H_2O}$ при температуре опыта берется из справочника;

σ растворов рассчитывается, как показано в описании метода;

поверхностный избыток Г рассчитывается по уравнению Гиббса:

$$\boldsymbol{\Gamma} = \frac{-\Delta\sigma}{\Delta C} \times \frac{C}{RT},$$

где Δσ - изменение поверхностного натяжения раствора по сравнению С водой (Δσ = σ- $\boldsymbol{\sigma}_{H_2O}$),

ΔС - изменение концентрации раствора ПАВ по сравнению с ближайшим в сторону уменьшения раствором данного ряда. (Если растворы готовились методом разбавления вдвое, то ДС = С/2).

Т - *температура, выраженная в К,*

R - *универсальная газовая постоянная*

11. Построить по экспериментальным данным изотерму поверхностного натяжения (рис. 1.2). Из точки А, соответствующей $\boldsymbol{\sigma}_{H_2O}$, провести касательную АВ к изотерме, как показано на рисунке. Рассчитать поверхностную активность исследуемого ПАВ как тангенс угла наклона прямой АВ к оси абсцисс:

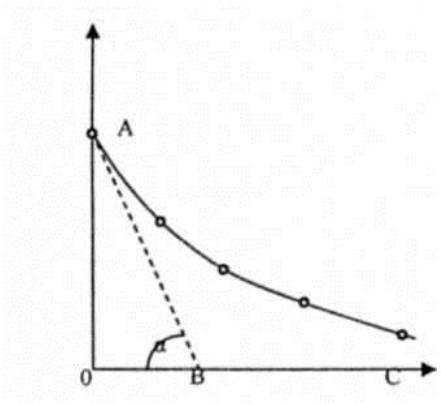


Рис. 1.2

(Длины отрезков ОА и ОВ берутся в масштабных единицах).

11. Построить график зависимости 1 / Г = f (1/С) (рис. 1.3) и экстраполировать его до пересечения с осью ординат. Отрезок, отсекаемый от неё при этом, равен обратной величине предельного поверхностного избытка $1/\Gamma_\infty$.

12. Рассчитать предельный поверхностный избыток ПАВ Γ_∞.

13. Рассчитать площадь S, приходящуюся на одну молекулу ПАВ в адсорбционном слое, толщину адсорбционного слоя, принимаемую равной длине молекулы (, и объём V, занимаемый молекулой ПАВ в адсорбционном слое:

$$S = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A}, \quad l = \frac{\Gamma_\infty M}{\rho}, \quad V = S\,l$$

где N_A - число Авогадро, M - молярная масса исследуемого ПАВ, ρ - его плотность.

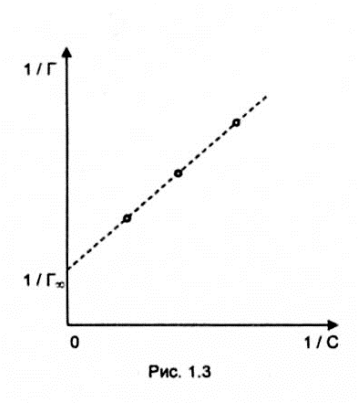


Рис. 1.3

14.Результаты вычислений занести в итоговую таблицу.

Исследуемое ПАВ	-Δσ / ΔC, Н×м²/кмоль	Г∞, кмоль / м²	l,		S,		V,	
					2	2	J	3

15. Сформулировать выводы.

РАБОТА 1.2.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА СТАЛАГМОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы: Определение концентрации ПАВ (на примере этилового спирта) в водном растворе.

Целевые задачи: Овладение сталагмометрическим методом; графическая интерпретация экспериментальных данных; выяснение прикладных возможностей метода.

Принцип сталагмометрического метода - см. работу 1.1.

ОСНАЩЕНИЕ РАБОЧЕГО МЕСТА

Сталагмометр Траубе
Склянки для приготовления растворов
Пипетка или мерная пробирка
Растворы ПАВ
Термометр
Карандаш по стеклу
Дистиллированная вода

ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТА

1. Проверить оснащение рабочего места.
2. Приготовить серию растворов этилового спирта методом разбавления вдвое (см. п. 2 работы 1.1)
3. Измерить и записать температуру, при которой проводится опыт.
4. Тщательно промыть сталагмометр, заполнить его дистиллированной водой и отрегулировать скорость её истечения.
5. В соответствии с описанием прибора измерить число капель воды (не менее 3 раз).
6. Измерить число капель каждого из приготовленных растворов (также не менее 3 раз), начиная с раствора с наименьшей концентрацией.
7. Получить у преподавателя контрольный раствор спирта с неизвестной концентрацией и измерить число капель для него (также не менее 3 раз).
8. Показать экспериментальные данные преподавателю. Если они верны, среднее арифметическое из числа капель воды и каждого раствора занести в таблицу экспериментальных данных.

Температура опыта °C			
№№	C, %	lg C	$\sigma\times10^3$, Н/м
H_2O	-	-	
1			
2			
…			
Контроль			

9. Привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному.
10. Заполнить все графы таблицы.
11. Построить график зависимости σ = f (lg C) (см. рис. 1.4).

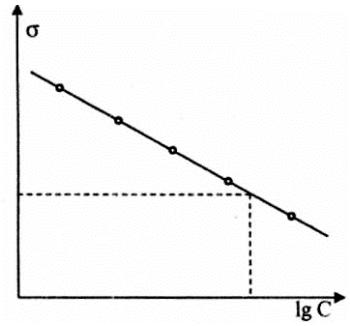


Рис.1.4

12. Методом интерполяции определить концентрацию спирта в контрольном растворе: $C = 10^x$
13. Проверить результат у преподавателя.
14. Сформулировать выводы.

РАБОТА 1.3.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ (ККМ) ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА НАИБОЛЬШЕГО ДАВЛЕНИЯ ПУЗЫРЬКОВ ВОЗДУХА (ПО РЕБИНДЕРУ)

Цель работы: Изучение зависимости поверхностного натяжения мицеллообразующих ПАВ (МПАВ) от их концентрации; определение на её основе ККМ.

Целевые задачи: Овладение методом наибольшего давления пузырьков воздуха; графическая интерпретация экспериментальных данных; оценка интервалов концентраций, в которых МПАВ существуют в виде истинных и мицеллярных растворов.

УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ПРИБОРА РЕБИНДЕРА

При медленном вытекании воды из аспиратора 1 (рис. 1.5) в системе трубок 2 и в измерительном сосуде 3 над исследуемой жидкостью 4 создается понижение давления воздуха (разрежение). При этом уменьшении давления в приборе на выходе из капилляра формируется пузырек воздуха 8.

На этот пузырек действуют две силы - разность давлений воздуха внутри и вне прибора, увеличивающая его, и сила поверхностного натяжения, стремящаяся уменьшить пузырек и вернуть его в капилляр. В тот момент, когда эти две силы сравниваются друг с другом, пузырек отрывается от капилляра и проскакивает внутрь прибора, увеличивая тем самым давление внутри системы трубок. Это

фиксируется с помощью манометра, уровни жидкости в котором при этом возвращаются в исходное положение.

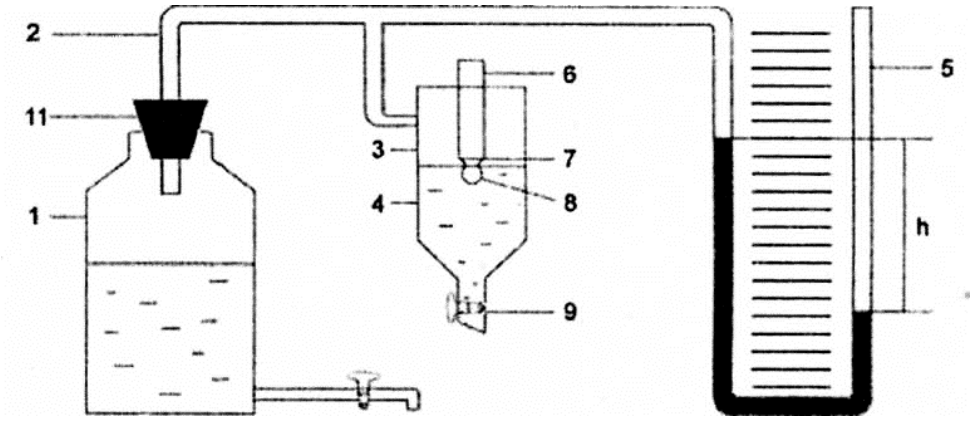


Рис. 1.5

Чем больше поверхностное натяжение исследуемой жидкости, тем большее разрежение требуется создать для проскакивания пузырька и тем больше будет разность уровней манометрической жидкости h.

ВНИМАНИЕ! Для достижения максимальной точности измерений необходимо, чтобы глубина погружения капилляра в жидкость была не более 1 мм, а скорость вытекания воды из аспиратора была подобрана так, чтобы частота проскакивания пузырьков не превышала 2 - 3 в минуту.

Измерения с помощью прибора Ребиндера сводятся к следующему:

1. Исследуемая жидкость заливается в сосуд 3, который плотно закрывается пробкой с вставленной трубкой 6. Зажимом или краном 9 устанавливается требуемый уровень жидкости.

2. В аспиратор 1 заливается водопроводная вода. Зажимом или краном 10 подбирается требуемая скорость вытекания воды.

3. Измеряется максимальная разница уровней манометрической жидкости («перепад давлений») h, наблюдаемое перед самым моментом проскакивания пузырька.

ВНИМАНИЕ! Для нормальной работы прибора необходимо соблюдение таких условий:

- пространство внутри прибора должно быть герметичным.
- внутри трубок не должно быть капель, перекрывающих просвет. Попавшую в трубки воду (или исследуемую жидкость) можно удалить осторожным встряхиванием их при открытой пробке 11, но ни в коем случае не выдуванием.

4. Расчёт поверхностного натяжения σ производится по уравнению:

$$\sigma = \frac{\sigma_{H_2O} h}{h_{H_2O}}$$

где σ_{H2O} - справочное значение поверхностного натяжения воды при температуре опыта;

h и h_{H2O}- перепад давлений соответственно для исследуемой жидкости и воды.

ОСНАЩЕНИЕ РАБОЧЕГО МЕСТА

Прибор Ребиндера
Склянки на 50 мл
Бюретка
Пипетка или мерная пробирка
Термометр
Карандаш по стеклу
Растворы МПАВ
Дистиллированная вода

ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТА

1. Проверить оснащение рабочего места.
2. Измерить и записать температуру, при которой проводится опыт.
3. Приготовить по указанию преподавателя серию растворов МПАВ.
4. Подготовить к работе прибор Ребиндера:

- тщательно (не менее 3 раз) промыть дистиллированной водой измерительный сосуд и капилляр;
- заполнить аспиратор водопроводной водой;
- залить в измерительный сосуд дистиллированную воду;
- собрать прибор, убедиться в его герметичности и в отсутствии воды в системе трубок;
- установить необходимый уровень погружения капилляра;
- осторожно ослабляя зажим аспиратора, добиться требуемой скорости проскакивания пузырьков воздуха из капилляра в измерительный сосуд.

5. В соответствии с описанием метода измерить не менее 3 раз разность уровней манометрической жидкости (перепад давлений) для воды.

6. Измерить (также не менее 3 раз в каждом случае) перепад давлений для всех приготовленных растворов МПАВ, начиная с раствора с наименьшей концентрацией.

7.Показать полученные данные преподавателю. Если они верны, среднее арифметическое для каждой жидкости занести в таблицу экспериментальных данных.

Исследуемое МПАВ			Температура____ °С	
№ №	С, моль/л	lg С	h, мм	$\sigma\times10^3$, Н/м
H_2O	-	-		
1				
2				
…				
lg ККМ =		ККМ =_____ моль/л		

8. Привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному.

9. Заполнить все колонки таблицы.

10. Построить график зависимости σ = f (lg C) (см. рис. 1.6). По его излому в точке К определить Ig ККМ, которому соответствует точка Х на оси абсцисс, и затем рассчитать критическую концентрацию мицеллообразования:

ККМ = 10^x

Результаты расчетов занести в таблицу.

11. Сформулировать выводы.

РАБОТА 1.4.
ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ТВЁРДЫХ АДСОРБЕНТАХ

Цель работы: Экспериментальное определение величины адсорбции ПАВ на твёрдом адсорбенте титриметрическим методом.

Целевые задачи: Расчёт коэффициентов уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра; расчёт теоретического значения адсорбции при различных равновесных концентрациях; расчёт отклонения этих значений от экспериментальных; выяснение применимости каждого из уравнений к описанию адсорбции в данных условиях.

ОСНАЩЕНИЕ РАБОЧЕГО МЕСТА

Склянки с пробками или крышками
Бумажные фильтры
Колбы для титрования
Растворы органических кислот
Бюретка на 25 мл
Раствор NaOH 0,1 М
Пипетка на 1 мл
Твёрдые адсорбенты (Al_2O_3,т.д)
Воронки.)
Узкогорлые склянки
Спиртовый раствор фенолфталеина
Термометр

ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТА

1. Проверить оснащение рабочего места.

2. Отмерить в склянки с пробками (крышками) по 10 мл указанных преподавателем растворов ПАВ - органических кислот.

3. Поместить в каждую из этих склянок по 0,5 г растертого в порошок твердого адсорбента. Закрыть склянки, перемешать их содержимое и оставить на 15 мин., время от времени перемешивая встряхиванием.

4. Измерить и записать температуру, при которой проводится опыт.

5. Титрованием определить исходные концентрации С ПАВ в растворах. Объём проб для титрования - 1 мл, титрант - 0,1 М раствор NaOH, индикатор - фенолфталеин. Каждый раствор титруется не менее 3 раз. Концентрация кислоты в растворе рассчитывается по закону эквивалентов:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

6. Показать результаты преподавателю. Если они верны, среднее арифметическое для каждого раствора занести в таблицу экспериментальных данных.

ПАВ			Адсорбент			Температура ____°С		
№ №	C_0, моль/л	С, моль/л	ΔС, моль/л	$A_{эксп}$, моль/кг	lg С	lg $A_{эксп}$	1/С	1/$A_{эксп}$
1								
2								
…								

7. Отфильтровать растворы, находившиеся в контакте с адсорбентом.

<u>ВНИМАНИЕ!</u> Воронки и склянки для фильтрования должны быть сухими. Если они перед началом опыта ополаскивались водой, для сведения ошибки определения к минимуму следует удалить воду из склянок отеканием или встряхиванием. Растворы должны быть отфильтрованы полностью.

8. Титрованием определить концентрацию ПАВ в растворах, подвергавшихся адсорбции (равновесную концентрацию С). Титрование проводится аналогично п. 5.

9. Показать результаты преподавателю. Если они верны, среднее арифметическое для каждого раствора занести в таблицу экспериментальных данных.

10. Привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному.

11. Заполнить все графы таблицы.

Для расчета экспериментальной величины адсорбции $A_{эксп}$ используется уравнение:

$$A_{эксп} = \frac{\Delta C \cdot V}{m}$$

где $\Delta C = C_0 - C$ - изменение концентрации ПАВ в растворе в результате адсорбции, V - объём раствора, находившийся в контакте с адсорбентом, m - масса адсорбента (выраженная в кг).

12. Рассчитать константы уравнения Фрейндлиха $A_ф = kC^{1/n}$, где $A_ф$ - теоретическое значение величины адсорбции, рассчитываемое для равновесной концентрации C с помощью констант k и 1/n.

Для нахождения констант уравнение преобразуется с помощью логарифмирования в уравнение прямой, не проходящей через начало координат:

$$\lg A_ф = \lg k + 1/n \lg C.$$

При этом отрезок 0M, отсекаемый от оси ординат логарифмической изотермой (рис. 1.7), равен lg k, а тангенс угла наклона её к оси абсцисс равен 1/n:

Ig $A_э$

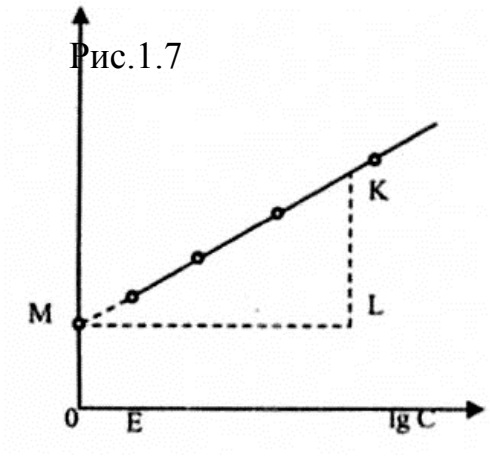


Рис.1.7

(отрезки KL и ML измеряются в масштабных единицах).

Построить график зависимости $1дA_{ЗК}сп = f(lgC)$ и экстраполировать его до пересечения с осью ординат. Определив константы, рассчитать величину адсорбции по уравнению Фрейндлиха и занести данные в таблицу.

13. Рассчитать с помощью уравнения Фрейндлиха для каждой равновесной концентрации теоретические значения величины адсорбции $A_ф$ и занести их в таблицу расчетных данных.

Рассчитать отношения $A_{эксп}/A_ф$ для каждой равновесной концентрации C и их среднее арифметическое.

14. Рассчитать константы уравнения Ленгмюра

где $A_п$ - теоретическое значение величины адсорбции, рассчитываемое для равновесной концентрации C с помощью констант b и A_∞.

Для расчета констант уравнение Ленгмюра преобразуется в уравнение прямой, не проходящей через начало координат:

При этом отрезок OF, отсекаемый графиком от оси ординат, равен $1/A_\infty$. Поскольку коэффициент b численно равен концентрации, при которой адсорбция составляет половину предельной, его можно определить с помощью дополнительного построения. На оси ординат откладывается отрезок 0D. равный удвоенному отрезку 0F и соответствующий $2/A_\infty$. Методом интерполяции находится отрезок 0E, равный 1/b.

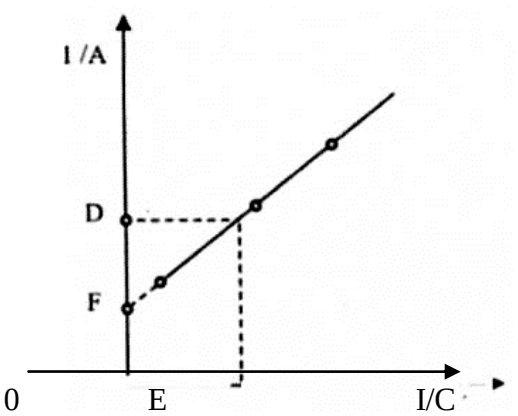


Рис. 1.8

Построить график зависимости 1/A = f (1/C) и экстраполировать его до пересечения с осью ординат. Определив константы, рассчитать величину адсорбции по уравнению Ленгмюра и занести данные в таблицу.

15. С помощью уравнения Ленгмюра рассчитать для каждой равновесной концентрации теоретические значения величины адсорбции $A_л$.

16. Рассчитать отношения $A_{эксп}/A_л$ для каждой равновесной концентрации и их среднее арифметическое.

			Уравнение Фрейндлиха		Уравнение Ленгмюра	
№	С, моль/л	$A_{эксп.}$, моль/кг	$A_ф$, моль/кг	$A_{эксп}/A_ф$	$A_л$, моль/кг	$A_{эксп}/A_л$
1						
2						
3						
4						
				$A_{эксп}/A_ф$ средн.		$A_{эксп}/A_п$ средн.

18. Сверить данные у преподавателя.

19. Сформулировать выводы.

Тема 2. ПОЛУЧЕНИЕ, УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ. СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛЫ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

Значение темы для фармации определяется тем, что многие лекарственные формы являются коллоидными растворами (золями). Такие биологические объекты, как кровь, цитоплазма с органеллами клеток и т.п., представляют собой дисперсные системы, по своим свойствам близкие к коллоидным. В связи с этим знание основных условий получения и стабилизации коллоидных систем необходимо для технологии лекарств, а также для изучения биохимических процессов, протекающих с участием дисперсных систем организма.

Вместе с тем нежелательные коллоидные растворы могут возникать самопроизвольно в случаях неправильной дозировки реактивов при изготовлении жидких лекарственных форм. Для предотвращения этого также необходимо иметь представление об условиях образования золей.

Коагуляция - разрушение коллоидных систем в результате слипания их частиц при потере агрегативной устойчивости. Чаще всего встречается и поэтому имеет наибольшее практическое значение коагуляция под действием электролитов. Коагуляция может быть желательной (например, при очистке воды от тонкодисперсных примесей) или нежелательной (например, в случае нарушения устойчивости коллоидных лекарственных форм, агглютинации эритроцитов при неверной дозировке инъекционных растворов и т.п.).

В ряде случаев, например, при отмывании осадков на фильтре, возможен обратный коагуляции процесс - пептизация.

Знание закономерностей коагуляции и пептизации необходимо для квалифицированного приготовления жидких лекарственных форм -дисперсных систем, а также для проведения анализа лекарств гравиметрическим методом.

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

- главные условия, необходимые для получения коллоидных растворов;
- особенности адсорбции электролитов на твердых поверхностях;
- правило Панета - Фаянса;
- механизм возникновения двойного электрического слоя (ДЭС) на твёрдых поверхностях, в том числе на коллоидных частицах;
- строение ДЭС;
- строение мицеллы лиофобных золей;
- основные закономерности электролитной коагуляции;
- правило Шульце - Гарди;
- общие принципы стабилизации дисперсных систем вообще и коллоидных растворов в частности.

Студент должен уметь:

- получать коллоидные растворы методами пептизации, замены растворителя, различными типами химических реакций;

- находить признаки образования коллоидных растворов (например, опалесценцию), а также их коагуляции;
- экспериментально определять порог коагуляции и коагулирующую способность электролитов;
- применять правила Панета-Фаянса и Шульце - Гарди к исследуемым золям;
- составлять формулы мицелл золей.

<u>Студент должен получить или закрепить навыки</u>:

-отмеривания растворов с использованием различной мерной посуды (бюретки, пипетки, мерные пробирки, капельницы и др.);
- декантации, фильтрования;
- табулирования данных;
- расчетов с использованием микрокалькуляторов.

Дисперсные системы - это гетерогенные системы, состоящие из двух и более фаз. Одна фаза непрерывная - дисперсионная среда (ДС), другая прерывистая - дисперсная фаза (ДФ).

-Получить их можно диспергированием (дроблением) грубодисперсной системы или конденсированием (укрупнением) более мелких частиц. При этом необходимо соблюдать ***условия получения:***
- нерастворимость ДФ в ДС;
- малая концентрация частиц ДФ;
- наличие стабилизатора.

- Для очистки от примесей коллоидного раствора применяют: диализ, электродиализ, ультрафильтрацию. Во всех методах используются полупроницаемые мембраны, пропускающие только частицы примесей.
- Частицы дисперсной системы имеют сложное строение. Твердая основа частицы вместе с двойным электрическим слоем из ионов адсорбированного на ее поверхности электролита образует мицеллу.
- Записать взаимное расположение составляющих мицеллы можно ***формулой мицеллы.***
- Неизменность во времени степени дисперсности и равномерного распределения частиц дисперсной фазы в среде называют устойчивостью.
- Нарушение устойчивости связано с ***коагуляцией.*** Внешне она проявляется в виде помутнения, изменения цвета, выпадения осадка.
- Различают скрытую (не видимую невооруженным глазом) и явную коагуляцию коллоидного раствора, (хорошо заметные изменения). Одной из причин коагуляции может быть введение электролитов. Наименьшая концентрация электролита, вызывающая явную коагуляцию коллоидного раствора, называется ***порогом коагуляции*** (γ).
- Экспериментально он может быть вычислен по формуле:
- $\gamma = \frac{C_{эк} V_{эк}}{V_{золь} + V_{эк}}$, где
- - $C_{эк}$, $V_{эк}$ - концентрация и объем электролита;

- $V_{золь}$ - объем коллоидного раствора.

- Влияние электролитов на коагуляцию описывается ***правилом Шульце-Гарди:*** «коагулирующим действием обладают те ионы электролита-коагулятора (эк), знак заряда которых противоположен заряду гранулы мицеллы, а коагулирующее действие возрастает с увеличением заряда иона-коагулятора».

- Защитить коллоидный раствор от коагуляции можно при введении в золь высокомолекулярных веществ (ВМВ), образующих на поверхности частиц адсорбционный слой из молекул ВМВ, придающий сорбционно-сольватный фактор устойчивости. Такое явление получило название ***коллоидной защиты.***

ВОПРОСЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МИНИМУМА ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ:

1. Гетерогенность и дисперсность как основные признаки объектов коллоидной химии. Размеры частиц, степень дисперсности, удельная поверхность системы и их взаимосвязь.
2. Образование двойного электрического слоя (ДЭС) на межфазных поверхностях. Теории строения ДЭС (Гельмгольца-Перрена, Гуи-Чепмена, Штерна-Фрумкина). Электротермодинамический (φ-) и электрокинетический (ζ-) потенциалы.
3. Влияние введения электролитов и разбавления на φ- и ζ- потенциалы. Изоэлектрическое состояние ДЭС.
4. Строение мицеллы лиофобных золей. Формула мицеллы.
5. Дисперсные системы и их классификация. Общие принципы получения коллоидных растворов.
6. Конденсационные методы получения коллоидных растворов (метод химической реакции, метод замены растворителя).
7. Диспергационные методы получения. Коллоидная мельница. Шаровая мельница.
8. Комбинированные методы получения (пептизация, электрические методы).
9. Методы очистки коллоидных растворов (диализ, электродиализ, ультрафильтрация, ультрацентрифугирование).
10. Устойчивость дисперсных систем (агрегативная и седиментационная). Факторы устойчивости. Коагуляция.
11. Электролитная коагуляция. Теории коагуляции (ДЛФО, адсорбционная и др.).
12. Виды коагуляции (скрытая, явная, медленная, быстрая) и их связь с величиной ζ-потенциала.
13. Порог коагуляции и его экспериментальное определение Коагулирующая способность электролитов. Правило Шульце - Гарди. Пиотропные ряды коагуляции.
14. Особые явления, наблюдаемые при электролитной коагуляции: аддитивность, антагонизм и синергизм ионов при действии смеси электролитов, перезарядка золей («неправильные ряды коагуляции»), «привыкание» золей, взаимная коагуляция коллоидов.

15. Защитное действие высокомолекулярных веществ. «Золотое число».

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Для получения золя хлорида серебра смешали 15 мл 0.025М раствора KCl с 85 мл 0,005М раствора $AgNO_3$. Написать формулу мицеллы образовавшегося золя.

Задача 2. В три колбы налито по 100 мл золя $Fe(OH)_3$. Чтобы вызвать явную коагуляцию золя, потребовалось добавить в первую колбу 10,5 мл 1М KCl, во вторую - 62,5 мл 0,01 н. Na_2SO_4, в третью - 37,0 мл 0,01 н. Na_3PO_4 . Рассчитать пороги коагуляции и коагулирующую способность каждого электролита. Определить знак заряда частиц золя.

РАБОТА 2.1.
ПОЛУЧЕНИЕ ЛИОФОБНЫХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Цель работы: Изучение различных методов получения лиофобных коллоидных растворов (золей).

Целевые задачи: Ознакомление с главными условиями получения золей; овладение методами пептизации, замены растворителя, химической реакции; нахождение главных признаков образования коллоидных растворов; закрепление навыков работы с растворами.

ОСНАЩЕНИЕ РАБОЧЕГО МЕСТА

Штатив с пробирками
Электроплитка с закрытой спиралью
Пипетки на 1,5 и 10 мл
Растворы реактивов и бюретки для их отмеривания на 200 мл
Стакан или коническая колба
Диэтиловый спирт
Кристаллизатор
Дистиллированная вода
Воронка
Бумажные фильтры
Мерный цилиндр на 50 мл

ВНИМАНИЕ! Коллоидные растворы очень чувствительны даже к незначительным количествам примесей. Поэтому необходимо тщательно следить за чистотой используемой в опытах посуды. Недопустимо пипеткой, соприкасавшейся с каким-либо раствором, отбирать другие растворы, так как при этом они приходят в негодность, а внутри пипетки может образоваться трудноудаляемый осадок. Реактивы, используемые на данном занятии, при

взаимодействии друг с другом образуют труднорастворимые яркоокрашенные осадки. Поэтому следует соблюдать аккуратность в работе во избежание загрязнения одежды, лабораторного оборудования и др.

ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТОВ

I. МЕТОД ПЕПТИЗАЦИИ

Пептизацией называется переход осадков в коллоидный раствор. Пептизация может происходить в результате промывания осадка (с удалением избытка электролита-коагулятора) или под действием специально вводимых веществ - пептизаторов. Пептизаторами могут быть поверхностно-активные вещества или низкомолекулярные электролиты. Пептизатор адсорбируется частицами осадка, что ведет к образованию двойного электрического слоя, а также сольватной оболочки на их поверхности - главных факторов агрегативной устойчивости. Пептизации подвергаются, как правило, свежеприготовленные и рыхлые осадки; при этом обычно не наблюдается стехиометрических соотношений между количествами пептизатора и осадка, перешедшего в раствор.

ЗОЛЬ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III)

1. В стакан или коническую колбу отмерить 25 мл дистиллированной воды и 0,5 мл 10%-ного раствора $FeCl_3$.

2. К полученному раствору добавлять по каплям 5%-ный раствор аммиака до тех пор, пока количество образующегося осадка не перестанет увеличиваться. При этом происходит реакция:

$$FeCl_3 + 3NH_3 \cdot H_2O = Fe(OH)_3 + 3NH_4Cl.$$

3. Дать осадку осесть и декантировать его, т. е. осторожно слить раствор над осадком в кристаллизатор, следя за тем, чтобы осадок оставался в стакане (колбе).

4. Добавить к осадку приблизительно 30 мл дистиллированной воды, взболтать, дать отстояться и снова декантировать. Повторить декантацию ещё два раза.

5. К отмытому осадку добавить 25 мл дистиллированной воды, взболтать и, не давая гидроксиду железа осесть, перенести пипеткой по 2 мл образовавшейся суспензии в 5 чистых пробирок.

6. Добавить в каждую пробирку указанные в таблице объёмы дистиллированной воды и пептизатора (10%-ного раствора $FeCl_3$).

№ № пробирок					
Объём суспензии $Fe(OH)_3$, мл					
Объём воды, мл		,8	,6	.4	,2
Объём 10%-ного $FeCl_3$, мл		,2	,4	,6	,8
Степень пептизации					

Энергично перемешать содержимое всех пробирок и поставить их в штатив на 1 час.

7. По истечении часа сравнить объём осадка в пробирках с пети-затором с объёмом его в контрольной пробирке (№ 1). Отметить в нижней строке таблицы степень пептизации, используя символы: «−» - отсутствие пептизации, «+, ++, +++» - частичная пептизация, «++++» -полная пептизация.

Схема процесса, идущего при пептизации:

$$\mathbf{m\ Fe(OH)_3 + nFeCl_3\ \{\ [mFe(OH)_3]\ nFe^{3+}\ 3(n - x)Cl^-\ \}^{3x+}\ 3xCl^-}$$

ЗОЛЬ БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРИ

1. Отмерить в пробирку 5 мл 2%-ного раствора $FeCl_3$ и добавить 1 мл насыщенного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. При этом образуется творожистый осадок берлинской лазури:

$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow + 12KCl$$

2. Отфильтровать полученный осадок и промывать его на фильтре дистиллированной водой до тех пор, пока промывные воды не станут бесцветными.

3. Перенести воронку с осадком берлинской лазури на фильтре в чистую пробирку. Обработать осадок 0,1 н. раствором щавелевой кислоты. В результате пептизации образуется интенсивно окрашенный синий золь берлинской лазури, частицы которого свободно проходят сквозь фильтр:

$$m\ Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + n\ H_2C_2O_4 \rightarrow \mathbf{\{[m\ Fe_4[Fe(CN)_6]_3\ nC_2O_4^{2-}\ 2(n\text{-}x)H^+\ \}^{2x-}\ 2xH^+}$$

II. КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Конденсацией применительно к получению коллоидных растворов называется возникновение в пересыщенном растворе зародышей (центров кристаллизации) и рост их с образованием мельчайших кристалликов - коллоидных частиц. Пересыщение может быть создано различными способами - химической реакцией, приводящей к образованию нерастворимого соединения, заменой лучшего растворителя худшим, охлаждением раствора и др.

МЕТОД ЗАМЕНЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

В этом случае пересыщение достигается при смешивании достаточно концентрированного раствора какого-либо вещества с намного большим объемом жидкости, являющейся для этого вещества плохим растворителем. Необходимым условием такого метода получения является полная смешиваемость «плохого» и «хорошего» растворителей при данной температуре. Стабилизатором золя обычно являются адсорбирующиеся примеси или продукты гидролиза.

ГИДРОЗОЛЬ СЕРЫ

Отмерить в пробирку 5 - 6 мл дистиллированной воды и добавить несколько капель отфильтрованного насыщенного раствора серы в спирте. Через 1-2 минуты появляется голубое свечение раствора при боковом освещении (опалесценция) - признак образования золя серы.

ГИДРОЗОЛЬ КАНИФОЛИ

Опыт выполняется аналогично предыдущему с тем отличием, что к воде добавляется 2%-ный спиртовый раствор канифоли.

ЭТЕРОЗОЛЬ ХЛОРИДА НАТРИЯ

ВНИМАНИЕ! Опыт выполняется под тягой и вдали от открытого огня. После окончания работы этерозоль выливается в банку для слива.

В сухую пробирку отмерить 1-2 мл диэтилового эфира и добавить 2-3 капли спиртового раствора хлорида натрия. Признаком получения этерозоля служит появление слабой опалесценции.

МЕТОД ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Метод основан на получении труднорастворимых соединений, образующих дисперсную фазу, с помощью химических реакций различных типов (обмена, гидролиза, окисления-восстановления и др.). Механизм образования центров кристаллизации - тот же, что и в методе замены растворителя. Стабилизатором обычно служит один из исходных электролитов (тот, который был взят в избытке). Варьируя количества исходных реактивов, можно получать золи одного и того же вещества, но имеющие различный заряд ядра.

ЗОЛЬ СЕРЕБРА (реакция восстановления)

1. В пробирку отмерить 2 мл 0,01%-ного раствора нитрата серебра и довести объём дистиллированной водой до 10 мл.

2. Прилить 1-2 капли 0,1%-ного раствора таннина и затем 1-2 капли 1%-ного раствора соды. В результате реакций:

$$AgNO_3 + Na_2CO_3 = AgONa + NaN0_3 + CO_2\downarrow$$

$$6AgONa + C_{76}H_{52}O_{46} + 3H_2O = 6Ag\downarrow + C_{76}H_{52}O_{49} + 6\ NaOH$$

получается гидрозоль серебра. Признаком его образования служит появление желто-коричневого окрашивания. Процесс ускоряется при слабом нагревании. Стабилизатором может служить продукт окисления таннина или AgONa. Формула мицеллы в этом последнем случае:

$$\mathbf{\{[m\ Ag]\ nAgO^{-}\ (n - x)Na^{+}\}^{x-}\ xNa^{+}}$$

ВНИМАНИЕ! После окончания работы золь выливается в банку для серебросодержащих отходов.

ЗОЛЬ ДИОКСИДА МАРГАНЦА (реакция восстановления)

1. Отмерить в пробирку 1 мл 0,1 н. раствора перманганата калия и разбавить дистиллированной водой до 10 мл.

2. Внести 1 - 2 капли 0,05н. раствора тиосульфата натрия. В результате реакции:

$$8\ KMnO_4 + 3Na_2S_2O_3 + H_2O = 8MnO_2\downarrow + 3Na_2SO_4 + 3K_2SO_4 + 2KOH$$

образуется вишнёво-красный золь диоксида марганца. Стабилизатором служит избыток перманганата калия. Формула мицеллы:

$$\{[m\ MnO_2]\ nMnO_4^-\ (n - x)K^+\}^{x-}\ xK^+$$

Опалесценция данного золя, как и полученного в предыдущем опыте золя серебра, маскируется интенсивной окраской, но может быть обнаружена при боковом освещении в виде появления «металлического налёта» на стенках пробирки.

ЗОЛЬ ИОДИДА СЕРЕБРА (реакция обмена)

1. В две пробирки отмерить 0,01 н. раствор иодида калия: в первую 2 мл, во вторую - 3 мл.

2. Медленно, по каплям добавить из бюретки 0,01 н. раствор нитрата серебра: в первую пробирку 3 мл, во вторую - 2 мл.

В результате реакции:

$$KI + AgNO_3 = AgI\downarrow + KNO_3$$

образуется золь иодида серебра. Его интенсивная опалесценция смешивается с жёлтой окраской раствора и выглядит жёлто-зелёной. Стабилизатором служит реактив, взятый в избытке (в первой пробирке -нитрат серебра, во второй - иодид калия).

Формулы мицелл:

1) $\{[m\ AgI]\ nAg^+\ (n - x)NO_3^-\}^{x+}\ xNO_3^-$ («положительный» золь)

2) $\{[m\ AgI]\ nI^-\ (n - x)K^+\}^{x-}\ xK^+$ («отрицательный» золь)

ЗОЛЬ БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРИ (реакция обмена)

1. Отмерить в пробирку 10 мл 0,01%-ного раствора гексациано-феррата (II) калия (жёлтой кровяной соли).

2. Добавить 1-2 капли 2%-ного раствора хлорида железа (III). В результате реакции:'

$$K_4[Fe(CN)_6] + FeCl_3 = KFe[Fe(CN)_6] + 3\ KCl$$

получается коллоидный раствор с глубокой синей окраской. Стабилизатором является присутствующая в избытке жёлтая кровяная соль. Формула мицеллы:

$$\{[m\ KFe[Fe(CN)_6]]\ n[Fe(CN)_6]^{4-}\ 4(n - x)K^+\}^{4x-}\ 4xK^+$$

ЗОЛЬ СЕРЫ (реакция обмена с последующим окислением)

1. Отмерить в пробирку 10 мл 0,05н. раствора тиосульфата натрия.

2. По каплям добавить 3 мл разбавленного раствора фосфорной кислоты. В результате реакций

$$Na_2S_2O_3 + H_3PO_4 = H_2S_2O_3 + Na_2HPO_4\ ;$$

$$H_2S_2O_3 = S\downarrow + H_2SO_3 \begin{cases} SO_2\uparrow \\ H_2O \end{cases}$$

образуется овалесцирующий золь серы. Стабилизатором его является сернистая кислота.

Формула мицеллы:

$$\{[m\ S]\ nS_2O_3^{2-}\ 2(n - x)H^+\}^{2-}\ 2xH^+$$

В результате постепенного укрупнения частиц из-за скрытой коа гуляции оттенок опалесценции со временем изменяется от желтоватою через оранжевый, красный и фиолетовый до голубого. Наблюдать это изменение можно при сопоставлении нескольких пробирок с таким золем, полученным в разное время.

ЗОЛЬ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) (реакция гидролиза)

1. В колбу или химический стакан отмерить 25 мл дистиллированной воды. Нагреть воду на электроплитке до кипения.

2. Набрать в пипетку 2,5 мл 2%-ного раствора хлорида железа (III).

3. Не снимая колбы с электроплитки, в кипящую воду медленно, по каплям добавить раствор $FeCl_3$ из пипетки.

ВНИМАНИЕ! При быстром приливании раствора возможно прекращение кипения из-за временного охлаждения. В таком случае следует прекратить добавление раствора и дождаться возобновления кипения. Только после этого можно добавлять остаток раствора.

В результате реакции:

$$FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_34 + 3HCl$$

образуется красно-бурый золь. Стабилизатором служит оксохлорид железа (III), образующийся при реакции:

$$Fe(OH)_3 + HCl = FeOCl + 2\ H_2O.$$

Формула мицеллы золя:

$$\mathbf{\{\ [m\ Fe(OH)_3\ ]\ nFeO^{+}\ (n - x)Cl^{-}\ \}^{x+}\ xCl-}$$

4. Показать все коллоидные растворы преподавателю.

5. Привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному.

6. Сформулировать выводы.

РАБОТА 2.2
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГОВ КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЯ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III)

Цель работы: Определение порогов коагуляции золя гидроксида железа по отношению к различным электролитам; определение коагулирующей способности электролитов.

Целевые задачи: Изучение процесса коагуляции; выяснение применимости правила Шульце-Гарди к данному случаю; определение знака заряда частиц золя; закрепление навыка приготовления коллоидных растворов.

ОСНАЩЕНИЕ РАБОЧЕГО МЕСТА

Колба или стакан на 100 мл
Растворы $FeCl_3$ и электролитов
Штатив с пробирками коагуляторов
Пипетки на 1 и 5 мл
Дистиллированная вода
Бюретки
Электроплитка
Мерный цилиндр на 50 мл

ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТА

1. Приготовить коллоидный раствор (золь) гидроксида железа (III) методом гидролиза. Для этого отмерить в колбу (или химический стакан) 50 мл дистиллированной воды и нагреть её до кипения. Не снимая колбы с электроплитки добавить к кипящей воде по каплям 5 мл 10%-ного раствора хлорида железа (III) (см. работу 2.1). Образовавшийся золь кипятить ещё 1 минуту, затем охладить до комнатной температуры.

2 Приготовить по указанию преподавателя серии растворов трёх различных электролитов методом разбавления в 10 раз. Для приготовления разведений 1-го электролита взять 4 пробирки. В первую отмерить бюреткой 10 мл исходного раствора, а в 3 остальные - по 9 мл дистиллированной воды. Отобрать пипеткой из 1-й пробирки 1 мл раствора и перенести во вторую. Содержимое второй пробирки тщательно перемешать, отобрать из неё 1 мл и перенести в 3-ю. Содержимое третьей пробирки тщательно перемешать, отобрать из неё 1 мл и перенести в 4-ю. После перемешивания отобрать из 4-й пробирки 1 мл и отбросить. Аналогичным образом приготовить по 4 пробирки с двумя другими электролитами.

3.Для контрольного опыта отмерить в чистую пробирку 9 мл дистиллированной воды.

4.Рассчитать концентрации электролитов С во всех пробирках и занести их значения в первую таблицу.

5.Во все пробирки с растворами электролитов (а также в контрольную) пипеткой внести по 1 мл золя гидроксида железа, приготовленного ранее, и перемешать.

6.Через 10 минут визуально определить наличие или отсутствие коагуляции во всех пробирках, сравнивая их прозрачность с прозрачностью раствора в контрольной пробирке. Занести данные в соответствующие клетки таблицы 1, используя знаки «+» для наличия коагуляции и «−» для её отсутствия.

Показать результаты преподавателю.

Таблица 1

Ориентировочное определение области концентрации (моль-экв/л) электролитов, вызывающих коагуляцию						
№	Электролит		№ № пробирок			
№	Формула		1	2	3	4
1		Концентрация____				
		Наличие коагуляции				
2		Концентрация_____				
		Наличие коагуляции				
3		Концентрация_____				
		Наличие коагуляции				

7. Приготовить в стаканах или колбах по 50 мл растворов каждого из электролитов с концентрациями, равными наименьшим концентрациям, вызывающим коагуляцию золя в предыдущем опыте. Для этого рассчитать объём V_i исходного раствора электролита по формуле:

$$V_t = \frac{50}{10^{n-1}},$$

где n - номер пробирки с наименьшей концентрацией *i*-того электролита, вызвавшей коагуляцию золя. Отмерить рассчитанный объём в колбу и довести дистиллированной водой до 50 мл.

8. Приготовить вторую серию разведений трёх электролитов-коагуляторов. Для этого в чистые пробирки поместить объёмы дистиллированной воды и растворов, приготовленных в п. 7, в соответствии со схемой, указанной в таблице 2:

Таблица 2

	№ № пробирки			
Объём электролита, приготовленного в п.7, мл				
Объём дистиллированной воды, мл				

9. Рассчитать концентрации электролитов во всех пробирках второй серии (с учетом последующего разбавления золем) по формуле:

$$C_i'' = C_i' \cdot \frac{V_i}{10},$$

где C_i'- концентрация *i*-того электролита в растворе, приготовленном в п. 7,V_i- объём *i*-того электролита, помещённый в пробирку с номером n.

Занести вычисленные концентрации в таблицу 3.

10. Во все пробирки с растворами электролитов 2-й серии пипеткой внести по 1 мл золя $Fe(OH)_3$, и тщательно перемешать.

11.Через 10 минут определить наличие или отсутствие коагуляции во всех пробирках (аналогично п. 6). Занести данные в соответствующие места таблицы 3.

Таблица 3

Ориентировочное определение области концентрации (моль-экв/л) электролитов, вызывающих коагуляцию						
№№	Электролит		№ № пробирок			
	Формула		1	2	3	4
1		Концентрация____				
		Наличие коагуляции				
2		Концентрация_____				
		Наличие коагуляции				
3		Концентрация_____				
		Наличие коагуляции				

Показать результаты преподавателю.

12. Привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному.

13. Рассчитать пороги коагуляции всех трех электролитов по уравнению:

$$\gamma = \frac{C_{эл} V_{эл}}{V_{золь} + V_{эл}},$$

где $C_{эл}$ и $V_{эл}$ - соответственно наименьшая концентрация и объём электролита, вызывающие коагуляцию,

$V_{золь}$ - объём золя, взятый для определения.

<u>ПРИМЕЧАНИЕ.</u> Поскольку в данном случае $\mathbf{C_{эл}}$ рассчитывались с учётом разбавления растворов золем, то суммарный объём в знаменателе равен $V_{эл}$, и расчётное уравнение можно представить в виде $\gamma = \mathbf{C_{эл}}$.

14. Выразить соотношение порогов коагуляции исследованных электролитов в виде отношения одно-, двух- и трёхзначного чисел (принимая наименьший порог за единицу).

15. Рассчитать коагулирующие способности P всех электролитов:

$$P = \frac{1}{\gamma}$$

и выразить соотношение этих величин аналогично п. 14.

16. Определить знак заряда частиц исследованного золя гидроксида железа.

17. Сделать заключение о соответствии или несоответствии данного случая коагуляции правилу Шульце-Гарди.

18. Сформулировать выводы.

РАБОТА 2.3.

ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

<u>Цель работы</u>: Определение порогов коагуляции золя гидроксида железа (III) под влиянием различных электролитов и их коагулирующего действия в присутствии высокомолекулярных веществ (ВМВ).

<u>Целевые задачи</u>: Изучение процесса коагуляции; наблюдение защитного действия ВМВ; выяснение применимости правила Шульце -Гарди к данному случаю; закрепление навыка получения коллоидных растворов.

ОСНАЩЕНИЕ РАБОЧЕГО МЕСТА

Стакан или коническая колба на 100 мл
Штатив с пробирками
Мерный цилиндр на 50 мл
Бюретки
Дистиллированная вода
Пипетки на 1 и 5 мл
Растворы $FeCl_3$,электролитов коагуляторов, ВМВ

ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТА

1. Приготовить коллоидный раствор (золь) гидроксида железа (III) методом гидролиза. Для этого отмерить в коническую колбу (стакан) 45 мл дистиллированной воды и нагреть её до кипения. Не снимая колбы с плитки к кипящей воде добавить по каплям 5 мл 10%-ного раствора хлорида железа (III). Образовавшийся золь кипятить ещё 1 минуту, затем охладить до комнатной температуры.

2. К остывшему золю добавить 5 мл водного раствора указанного преподавателем ВМВ.

3. Дальнейший ход работы совпадает с п. п. 2 - 18 работы 2.2 данного раздела (см).

Тема 3. СВОЙСТВА МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Значение темы для фармации определяется тем, что многие лекарственные формы представляют собой микрогетерогенные системы (эмульсии, суспензии, пасты, пены, аэрозоли, порошки).

Будучи принципиально термодинамически неустойчивыми, эти системы требуют особого внимания к стабилизации, обеспечивающей не только устойчивость к коагуляции и коалесценции, но и восстановление равномерного распределения их частиц по всему объёму при встряхивании (после оседания при длительном стоянии).

Структурно-механические, а также фармакологические и потребительные свойства этих систем зависят главным образом от степени дисперсности частиц. Поэтому исследуя, например, скорость седиментации, можно получить информацию о сроках расслоения эмульсий и суспензий, об их фракционном составе и удельной поверхности фракций. (Последнее относится и к порошкам, так как при смешивании порошков с жидкостями получаются суспензии, которые можно исследовать теми же методами). Разновидностью седиментационного

анализа является широко применяемый клинический анализ крови на СОЭ (скорость оседания эритроцитов).

Определение степени дисперсности получаемых и используемых дисперсных систем необходимо в технологии лекарственных форм (как аптечной, так и заводской), поскольку от нее зависят не только время получения лекарственных веществ и их практический выход, но и способность порошков к таблетированию и гранулированию, сроки годности суспензий, паст, эмульсий, их товарный вид, потребительные и фармакологические свойства.

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

- классификацию дисперсных систем;
- способы получения и стабилизации эмульсий, правило Бан-крофта для подбора эмульгатора;
- принципы и способы обращения фаз эмульсий;
- устройство и принцип действия различных видов седиментометров;
- принцип седиментационного анализа.

Студент должен уметь

- получать эмульсии и суспензии с заданными свойствами;
- определять тип полученной эмульсии методами окрашивания, смачивания гидрофобной поверхности и др.;
- проводить седиментационный анализ порошков и суспензий и на основе его данных определять размеры частиц, фракционный состав и удельную поверхность;
- определять гидрофильность или гидрофобность порошков методом смачивания водой.

Студент должен получить или закрепить навыки:

- пользования торсионными весами;
- растирания порошков в ступке;
- построения графиков и интерпретации графических данных;
- расчетов по уравнениям с использованием микрокалькуляторов;
- табулирования экспериментальных и расчетных данных;
- пользования справочной литературой.

К отдельным классам дисперсных систем относят грубодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой (т/ж) – **суспензии.**

Важнейшей особенностью суспензии является – седиментационная неустойчивость, проявляющаяся в оседании взвешенных частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести.

Если частицы оседают, не слипаясь, то суспензии считаются **агрегативно устойчивыми**. Если частицы, оседая, слипаются под действием молекулярных сил сцепления и образуют агрегаты, то суспензии **агрегативно неустойчивы**.

В суспензиях очень слабо проявляется броуновское движение, диффузия и осмотическое давление не обнаруживаются, что объясняется низкой степенью дисперсности.

Для получения агрегативно устойчивой суспензии необходимо соблюдать условия:

1. Нерастворимость вещества дисперсной фазы в водной или масляной дисперсионной среде;

2. Поверхность вещества дисперсной фазы должна быть лиофильной (смачиваться жидкостью);

3. В системе должен присутствовать стабилизатор в виде ионов электролита, молекул ПАВ или защитного лиофильного высокополимера.

Самый простой метод анализа дисперсности суспензий – седиментационный. Он состоит в измерении скорости осаждения частиц в жидкой среде и позволяет рассчитать размеры частиц фракций суспензии и их удельную поверхность.

Если принять, что частицы имеют сферическую форму и соблюдается закон Стокса, то используя уравнение:

$U = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}$, где

r – радиус частиц,

ρ – плотность вещества дисперсной фазы,

ρ_0 – плотность среды,

η – вязкость среды,

g – ускорение силы тяжести

Эмульсии - грубодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и жидкой дисперсной фазой, т.е. система из двух взаимнонерастворимых или трудно растворимых жидкостей. Размер частиц дисперсной фазы от 10^{-7} до 10^{-5} м.

Различают два основных типа эмульсий – дисперсии масла в воде (м/в, прямые) и дисперсии воды в масле (в/м, обратные).

Маслом принято обозначать неполярную жидкость.

В зависимости от содержания дисперсной фазы эмульсии классифицируются на разбавленные (содержание дисперсной фазы менее 0,1% (об)), концентрированные (до 74% (об)) и высококонценрированные (свыше 74% (об)).

Устойчивость эмульсии повышают введением в систему стабилизатора (эмульгатора), в качестве которого можно использовать электролиты, ПАВ и высокомолекулярные вещества.

Тип эмульсии, образующейся при механическом диспергировании, определяется природой эмульгатора. При получении эмульсии дисперсионной средой будет та жидкость, в которой лучше растворим данный эмульгатор (правило Банкрофта).

Способность эмульгатора обеспечивать устойчивость эмульсии того или иного типа определяется энергетикой взаимодействия его с полярной и неполярной средами, которая может быть охарактеризована при помощи гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) поверхностно-активных веществ.

ПАВ, имеющие значения ГЛБ 2-10 лучше растворимы в неполярных средах и стабилизируют эмульсии в/м, тогда как при ГЛБ = 12-18 ПАВ лучше растворяются в воде и стабилизируют эмульсии м/в.

Натриевые и калиевые соли жирных кислот средней молекулярной массы всегда стабилизируют эмульсии типа м/в (для олеата натрия ГЛБ=20), а соли двухвалентных металлов, например, магния, кальция -эмульсии в/м.

Тип эмульсии легко различить.

1. Эмульсии типа м/в смешиваются с водой.

2.Эмульсия типа м/в окрашивается водорастворимыми красителями.

3.Прямые эмульсии м/в имеют сравнительно большую электропроводность.

4.Прямые эмульсии не растекаются на гидрофобной поверхности (парафинированной пластинке).

ВОПРОСЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МИНИМУМА ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Дисперсные системы и их классификация.

2. Конденсационные методы получения микрогетерогенных систем (метод химической реакции, метод замены растворителя).

3. Диспергационные методы получения (растирание в ступке, измельчение в шаровой и коллоидной мельницах и др.).

4. Общая характеристика микрогетерогенных систем, их отличие от коллоидных.

5. Суспензии, пасты, их получение и стабилизация. Применение в фармации.

6. Седиментационная устойчивость. Седиментация. Уравнение Стокса. Седиментометры.

7. Седиментационный анализ суспензий. Седиментационная кривая. Кривая распределения частиц по фракциям.

8. Эмульсии. Классификация, методы получения и стабилизации. Коалесценция. Эмульгаторы. Правило Банкрофта.

9. Методы определения типа эмульсии. Обращение фаз эмульсий. Применение эмульсий в фармации.

10. Порошки. Методы получения. Применение в фармации. Слёживаемость, распыляемость, сыпучесть. Гранулирование порошков.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Колларгол содержит сферические частицы серебра с диаметром 6×10^{-6} см. Определить число частиц, образующихся в процессе получения колларгола при диспергировании 0,5 $см^3$ серебра, удельную поверхность (по объёму) и суммарную площадь поверхности частиц.

Задача 2. Протаргол содержит 0,08 % коллоидного серебра. Осмотическое давление этого коллоидного раствора равно 0,079 Па при 37°С. Рассчитать средний диаметр частиц серебра. Плотность серебра $10,5 \times 10^3$кг/$м^3$.

Задача 3. Рассчитать вязкость гидрозоля AgCl с концентрацией дисперсной фазы: а) 10 % (масс.) и б) 10 % (объёмн.). Принять, что частицы золя имеют сферическую форму. Плотность AgCl 5,56 г/см^3 , плотность дисперсионной среды 1 г/см^3.

РАБОТА 3.1
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИЙ

Цель работы: Овладение методами получения, стабилизации и определения типа эмульсий; ознакомление с обращением фаз.

Целевые задачи: Ознакомление со свойствами эмульсий и с применением правила Банкрофта.

ОСНАЩЕНИЕ РАБОЧЕГО МЕСТА

Штатив с пробирками
Растворы реактивов
Предметное стекло
Неполярные жидкости (толуол, растительные масла и т.п.)
Стеклянная палочка
Дистиллированная вода
Растворы водо- и жиро- растворимых красителей
Микроскоп
Ступка с пестиком
Парафинированная стеклянная пластинка
Фильтрованная бумага

ВНИМАНИЕ! Отмеривание толуола и других летучих органических жидкостей, а также растворов на их основе производить только под тягой. Отработанные органические жидкости следует выливать не в раковину, а только в специальные сосуды, находящиеся в вытяжном шкафу. Используемые в данной работе органические красители и масла могут оставить на одежде трудноудаляемые пятна, поэтому при работе с ними следует соблюдать осторожность.

ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТОВ
I. ПОЛУЧЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ

1. МЕТОД ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

а) В две чистые пробирки налить по 5 мл дистиллированной воды и добавить по 10 капель масла (или другой неполярной жидкости по указанию преподавателя). В одну из пробирок прилить 1 мл 10%-ного раствора КОН. Обе пробирки энергично встряхивать 0,5 минуты, после чего поставить в штатив и наблюдать за скоростью их расслаивания в течение 10 минут. Убедиться в большей устойчивости эмульсии с добавлением КОН.

Гидроксид калия реагирует с маслом, например, с оливковым, по уравнению

$$\begin{array}{l} H_2C{-}O{-}CO{-}C_{17}H_{33} \\ | \\ HC{-}O{-}CO{-}\ C_{17}H_{33} \\ | \\ H_2C{-}O{-}CO{-}C_{17}H_{33} \end{array} + 3KOH \rightarrow \begin{array}{l} H_2COH \\ | \\ HCOH \\ | \\ H_2COH \end{array} + 3\ C_{17}H_{33}COOK$$

Образующийся олеат калия служит стабилизатором эмульсии.

б) Налить в пробирку 3 мл 0,5%-ного раствора желатина и подогреть на водяной бане до 40°С. Добавить по каплям при энергичном встряхивании 5 мл толуола (или керосина). Закрыть пробирку пробкой и поставить в штатив на 1,5-2 часа. Отметить потерю текучести образовавшейся высококонцентрированной эмульсии.

в) Тщательно растереть в ступке 0,1 г желатозы с 1,5 мл растительного масла (не менее 1 минуты). Добавить 1 мл дистиллированной воды и растирать ещё 1 минуту. Полученную эмульсию перелить в пробирку и оценить её устойчивость к расслаиванию.

2. <u>МЕТОД ЗАМЕНЫ РАСТВОРИТЕЛЯ</u>

Налить в пробирку 10 мл дистиллированной воды и по каплям добавить при энергичном встряхивании 2 - 3 мл 1%-ного раствора масла в ацетоне. Образуется тонкодисперсная устойчивая эмульсия.

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА ЭМУЛЬСИИ

Часто при получении эмульсии количества полярной и неполярной жидкостей бывают близкими или практически равными друг другу. В таких случаях нельзя заранее предсказать тип образующейся эмульсии, в особенности если эмульгатор имеет промежуточное значение гидрофильно-липофильного баланса. Тип эмульсии можно экспериментально определить различными методами, главные из которых приведены ниже.

1. <u>МЕТОД ОКРАШИВАНИЯ</u>

В данном методе используется свойство некоторых органических красителей растворяться или только в воде (гидрофильный краситель), или только в неполярных жидкостях (гидрофобный краситель). По тому, что окрасит взятый для опыта краситель - капли дисперсной фазы или дисперсионную среду - можно судить о типе эмульсии.

Эмульсию, полученную в опыте с КОН, разделить на две части. К одной из них из капельницы добавить толуольный раствор судана-III (гидрофобный краситель), к другой - водный раствор метилового фиолетового (гидрофильный краситель) и энергично перемешать.

Стеклянной палочкой нанести по капле обеих эмульсий на чистое предметное стекло и рассмотреть их под микроскопом. Сделать вывод о типе

эмульсии. Схематически зарисовать в цвете эмульсии, окрашенные разными красителями.

2. МЕТОД СЛИЯНИЯ С КАПЛЕЙ ВОДЫ

При контакте капли эмульсии с каплей воды непосредственно соприкасается с водой дисперсионная среда. Поэтому в случае эмульсии типа М / В происходит её слияние с каплей воды и постепенное распределение частиц дисперсной фазы по всему новому объёму. В случае же эмульсии типа В / М неполярная среда с водой не смешивается и объединения капель не происходит.

Каплю эмульсии, например, полученной в опыте с желатозой, стеклянной палочкой нанести на чистое сухое стекло. Рядом нанести каплю дистиллированной воды. Осторожно наклоняя стекло, привести капли в соприкосновение друг с другом.

По слиянию капель или по отсутствию его сделать вывод о типе эмульсии.

3. МЕТОД СМАЧИВАНИЯ ГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

При нанесении капли эмульсии на твёрдую поверхность в непосредственный контакт с ней вступает дисперсионная среда. На гидрофильной поверхности эмульсия типа М/В, обладающая полярной дисперсионной средой, будет растекаться, образуя острый краевой угол (рис. 3.1 а), а эмульсия типа В/М из-за отсутствия смачивания будет образовывать прямой или тупой краевой угол (рис 3.1 б).

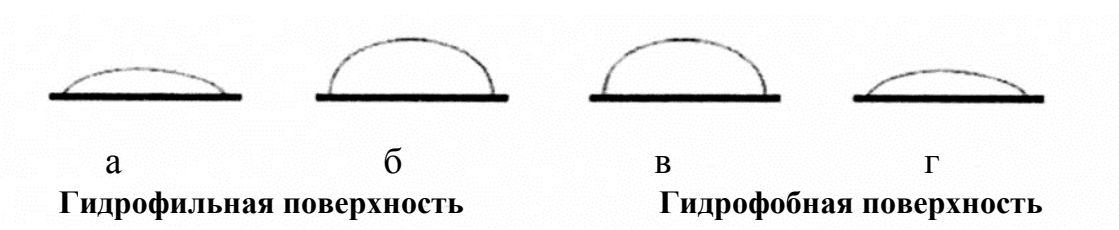


Рис. 3.1 На гидрофобной поверхности, наоборот, эмульсия типа М / В, будет образовывать тупой краевой угол (рис. 3.1 в), а эмульсия типа В / М -острый (рис 3.1 г). На практике проще осуществить контакт с гидрофобными поверхностями, так как гидрофильные требуют длительной и тщательной очистки (обезжиривания).

На парафинированную стеклянную пластинку палочкой нанести небольшую (диаметром 2-3 мм) каплю эмульсии и рассмотреть её сбоку. Определить, является ли краевой угол смачивания острым. Сделать заключение о типе эмульсии. Схематически зарисовать изображение капли и показать на этом рисунке краевой угол.

4. МЕТОД ВПИТЫВАНИЯ ФИЛЬТРОВАЛЬНОЙ БУМАГОЙ

Так как при нанесении капли эмульсии на бумагу непосредственно с ней контактирует дисперсионная среда, в случае эмульсии типа В/М впитывания её в бумагу не происходит. В случае же эмульсии типа М/В водная дисперсионная

среда быстро впитывается и распространяется в виде обширного влажного пятна, в центре которого остается небольшое количество вещества дисперсной фазы в виде масляного пятна.

На небольшой листок фильтровальной бумаги стеклянной палочкой нанести каплю эмульсии. По характеру её поведения сделать вывод о типе эмульсии. Схематически зарисовать наблюдаемую картину.

III. СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИЙ

1. ОБРАЩЕНИЕ ФАЗ

Налить в пробирку 2 мл 2%-ного раствора стеарата натрия и 2 мл растительного масла (или другой неполярной жидкости по указанию преподавателя), добавить 3 капли раствора красителя судан-III в толуоле Интенсивно встряхивать в течение 0,5 минуты. Каплю полученной эмульсии палочкой нанести на стекло и рассмотреть под микроскопом. Определить тип эмульсии и зарисовать видимую картину.

К оставшейся в пробирке эмульсии добавить несколько капель 2%-ного раствора $CaCl_2$, $MgCl_2$ или другой соли двухвалентного металла и снова интенсивно встряхивать в течение 0,5 минуты. Каплю эмульсии нанести на предметное стекло и вновь рассмотреть под микроскопом. Определить тип эмульсии и зарисовать видимую картину.

В результате взаимодействия $CaCl_2$ со стеаратом натрия по уравнению:

$$2C_{17}H_{35}COONa + CaCl_2 \rightarrow C_{17}H_{35}COO{-}Ca{-}OOCC_{17}H_{35} + 2NaCl$$

образуется стеарат кальция, обладающий большей гидрофобностью, чем стеарат натрия. Поэтому в соответствии с правилом Банкрофта после перемешивания он стабилизирует эмульсию типа В / М.

ПРИМЕЧАНИЕ. Так как одновременно со стеаратом кальция в системе образуется хлорид натрия, играющий роль электролита-коагулятора, эмульсия В / М довольно быстро разрушается из-за коалесценции. Поэтому во втором опыте требуется более интенсивное встряхивание и быстрое рассматривание под микроскопом.

2. КОАГУЛЯЦИЯ И КОАЛЕСЦЕНЦИЯ

В три пробирки налить по 10 мл дистиллированной воды. В каждую из них добавить по каплям по 0,5 мл 1 %-ного раствора масла в ацетоне и интенсивно встряхивать не менее 0,5 минуты. Полученные эмульсии оттитровать растворами электролитов до явно наблюдаемого начала расслоения:

N пробирки	1	2	3
Электролит	NaCl	$BaCl_2$ или $CaCl_2$	$A1C_3$
Концентрация	0,1 н.	0,05 н.	0,001 н.

Рассмотреть расслаивающуюся эмульсию на предметном стекле под микроскопом. При этом можно увидеть слияние капель - коалесценцию.

Рассчитать пороги коагуляции для каждого электролита. Сделать вывод о заряде частиц эмульсии и о применимости к данному случаю правила Шульце-Гарди.

3.ТИКСОТРОПИЯ

Пробирку с высококонцентрированной эмульсией, полученной в опыте I.1. Б, интенсивно встряхнуть. При этом наблюдается её разжижение. При стоянии эмульсия вновь теряет текучесть (желатинируется). Такой обратимый переход системы из текучего состояния в нетекучее называется тиксотропией.

РАБОТА 3.2

СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ

Цель работы: Изучение фракционного состава суспензии с помощью седиментационного анализа.

Целевые задачи: Ознакомление с устройством седиментометра Одена; построение седиментационной кривой; получение навыка расчёта размеров частиц по уравнению Стокса; построение кривой распределения; расчёт удельной поверхности различных фракций суспензии.

УСТРОЙСТВО СЕДИМЕНТОМЕТРА ОДЕНА И ПРИНЦИП МЕТОДА СЕДИМЕНТАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Седиментометр (рис. 3.2) состоит из торсионных весов (А) и цилиндра (Б), в который помещается исследуемая суспензия. При оседании под действием силы тяжести частицы суспензии попадают на чашку весов.

Непрерывно возрастающая масса осевших частиц через определенные промежутки времени измеряется с помощью торсионных весов и откладывается на графике в виде седиментационной кривой (рис. 3.3).

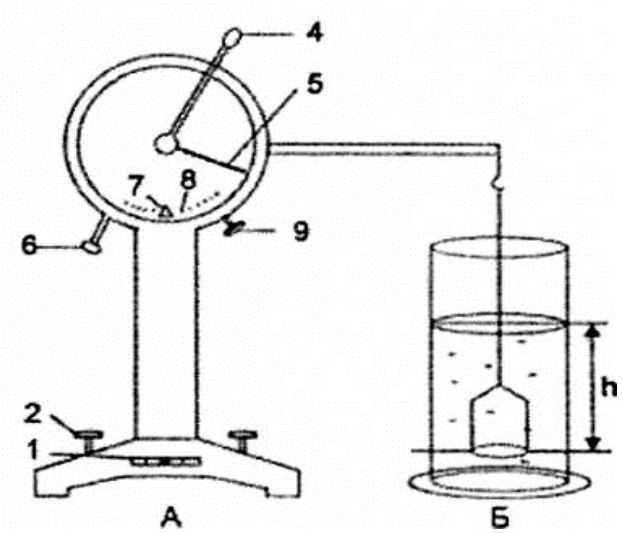


Рис.3.2

Торсионные весы состоят из штатива, на котором укреплен механизм весов с циферблатом, подвижной стрелкой 5 и указателем 7, а также с коромыслом, на котором на длинной нити подвешена чашка 3. На штативе имеется указатель

уровня 1 и регулировочные винты 2. Арретирование весов производится рычагом 6, предварительная настройка - регулятором 9.

Для определения массы вещества, находящегося на чашке, необходимо установить арретир 6 в положение "ОТКРЫТО" и, поворачивая рычаг 4 против часовой стрелки, добиться совпадения указателя 7 с меткой 8. Стрелка 5 при этом укажет массу в мг.

ОСНАЩЕНИЕ РАБОЧЕГО МЕСТА

Торсионные весы
Стакан на 100 мл
Стеклянный цилиндр на 200 мл
Линейка
Сухие порошкообразные вещества
Ступка с пестиком
Мешалка с резиновым наконечником
Карандаш по стеклу
Секундомер
Дистиллированная вода

ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТА

1.Проверить оснащение рабочего места.
2.Получить у преподавателя навеску порошка.
3.Тщательно растереть порошок в ступке (не менее 5 минут).
4.Подготовить к работе седиментометр:

- Установить торсионные весы в удобном месте и проверить по указателю уровня 1 вертикальность их установки. При необходимости отрегулировать её винтами 2.

- Заполнить цилиндр дистиллированной водой так, чтобы её уровень был ниже края цилиндра на 2-3 см. Отметить этот уровень карандашом по стеклу.

- Опустить в воду чашку весов 3, следя за тем, чтобы ни она, ни нить подвеса не прикасались к стенкам цилиндра. Длина нити должна быть такой, чтобы чашка находилась как можно ближе к дну цилиндра, но при этом не касалась его.

- Установить с помощью рычага 4 стрелку 5 на нулевое деление шкалы весов.

- Установить арретир 6 в положение «ОТКРЫТО» и убедиться, что указатель 7 при этом точно совпадает с меткой 8. Если этого не наблюдается, надо добиться такого совпадения, вращая регулятор 9. (В некоторых конструкциях торсионных весов подобный регулятор расположен на их задней стенке на одной оси со стрелкой). Снова установить арретир в положение «ЗАКРЫТО».

- Измерить линейкой глубину погружения чашки h с точностью до 1 мм.

Вынуть чашку из цилиндра.

5. Количественно (без потерь) перенести растёртый порошок из ступки в цилиндр. Для этого отлить часть воды из цилиндра в стакан. Высыпать порошок в цилиндр. Пестик обмыть над ступкой водой из стакана; ополоснуть ступку этой водой и слить её в цилиндр. Аналогичным способом промывать пестик и ступку до полного перенесения порошка в цилиндр. Довести уровень жидкости в цилиндре до ранее нанесённой метки.

6.Поставить цилиндр рядом с торсионными весами. Тщательно перемешать образовавшуюся суспензию вертикальными движениями мешалки.

7.Убрав мешалку, быстро опустить в суспензию чашку весов и начать отсчёт времени (включить секундомер). Проследить, чтобы чашка и нить подвеса не касались стенок цилиндра.

8.Установить арретир весов в положение «ОТКРЫТО». Через определённые промежутки времени измерять массу осевших на чашку частиц суспензии. Первые 10 измерений производить через каждые 30 с, затем 5 измерений с интервалом 1 мин, последующие - с интервалом 5 мин. Измерения следует проводить до полного прекращения оседания частиц. Признаком этого служит получение трёх одинаковых значений массы подряд.

ВНИМАНИЕ! Цилиндр с оседающей суспензией во время всего опыта следует предохранять от сотрясений, чтобы предотвратить осыпание с чашки уже осевших на неё частиц.

9. Показать данные преподавателю. Если они верны, занести их в таблицу экспериментальных данных (табл. 1).

10. Привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному.

11. По экспериментальным данным построить седиментационную кривую (рис. 3.3). Точки следует соединять плавной усредняющей линией, выходящей из начала координат. Для определения массы всех осевших частиц из точки А, отвечающей времени окончания оседания суспензии t_8, провести линию, параллельную оси абсцисс, до пересечения с осью ординат.

Таблица 1

Вещество в порошке: _____ Плотность ρ:			Глубина погружения чашки h = ____ мм (_____м)				
Время от начала опыта, t	мин	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	…
	с	30	60	90	120	150	…
Масса осевших частиц, m	мг						
	кг						

Отрезок оси абсцисс 0 - t разделить точками не менее чем на 10 частей. Из этих точек восстановить перпендикуляры до пересечения с седиментационной кривой. Из полученных точек a, b, ... провести касательные до пересечения с осью ординат для определения масс фракций m_1, m_2, m_3 и т.д. частиц (как отрезков между касательными), осевших за соответствующие отрезки времени t_1, t_2, t_3 и т.д.

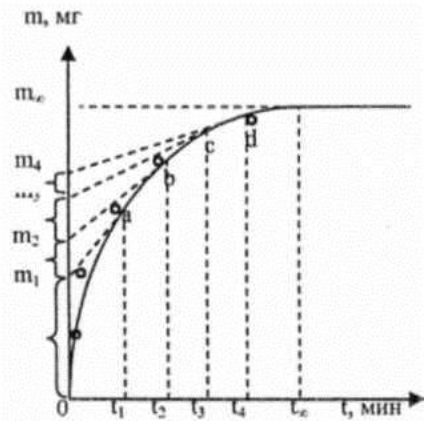


Рис. 3.3

12. Занести полученные величины в таблицу расчётных данных (табл. 2).

Таблица 2

	Интервал времени t,		Масса фракции m,		Относительное содержание фракции, %	Средняя скорость оседания частиц v, м/с	Средний радиус частиц r, м	Δr, м	m/Δm г	Удельная поверхность $S_{уд}$	
	ин		г	кг						^{2}/кг	^{2}/м^3

14. Рассчитать относительное содержание каждой фракции в процентах:

15. Рассчитать среднюю скорость оседания частиц каждой фракции:

$$v = \frac{h}{t}$$

16. Используя уравнение Стокса:

$$\boldsymbol{v} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}$$

где r - средний радиус частиц, η - вязкость дисперсионной среды (воды), g - ускорение силы тяжести, ρ и ρ_0 - плотности вещества оседающих частиц и воды соответственно, определить средний радиус r частиц каждой фракции, условно считая их шарообразными:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2(\rho - \rho_0)g}}$$

Чтобы упростить расчёты, можно вычислить константу:

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}$$

Тогда уравнение для расчёта принимает вид:

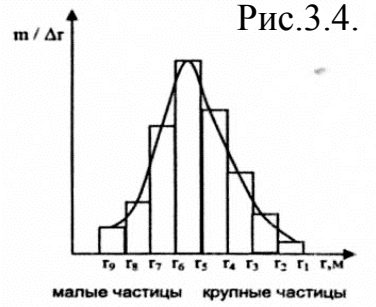
$$r = K \cdot \sqrt{v}$$

17. Рассчитать среднюю удельную поверхность каждой фракции по уравнениям:

$$S_{уд.} = \frac{S}{m} = \frac{S}{v\rho} = \frac{3}{r\rho} (м^2/кг) \qquad S_{уд.} = \frac{S}{v} = \frac{3}{r} (м^2/м^3)$$

18.Рассчитать для каждой фракции отношение $m/\Delta r$ (где Δr- разность значений радиусов последующей и предыдущей фракций).

Рис.3.4.



19.Сверить расчётные данные у преподавателя и занести их в таблицу.

Построить гистограмму (рис. 3.4), иллюстрирующую относительное содержание фракций в суспензии, а значит и во взятом для её приготовления порошке.

20.Построить кривую распределения, соединяя середины верхних сторон прямоугольников гистограммы плавной кривой.

21.Сформулировать выводы.

РАБОТА 3.3.
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ

Цель работы: Определение сыпучести и других физических свойств порошков.

Целевые задачи: Изучение влияния природы порошкообразных веществ и степени их дисперсности на сыпучесть.

ОСНАЩЕНИЕ РАБОЧЕГО МЕСТА

Штатив с воронкой
Штангенциркуль
Цилиндр на 250 мл
Склянки с широким горлышком на 100 - 150 мл
Ступка с пестиком
Секундомер
Фильтровальная бумага
Технические весы

ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТА

1. Проверить оснащение рабочего места.

2. Получить у преподавателя исследуемые вещества в виде порошков.

3. Определить насыпной вес $P_н$ каждого из них. Для этого в мерный цилиндр на 250 мл внести небольшими порциями при осторожном встряхивании 50 г

порошка. Когда уровень порошка при постукивании по цилиндру перестанет понижаться, измерить объём V, занимаемый порошком. Рассчитать насыпной вес:

$$P_н = \frac{0{,}05}{V}$$

0,05 - масса взятого порошка в кг; V - объём, занимаемый порошком в цилиндре, л).

4. Измерить штангенциркулем (или приблизительно линейкой) диаметр выходного отверстия воронки. Взвесить на технических весах навеску m порошка, указанную преподавателем.

5. Закрыв отверстие воронки, поместить в неё исследуемый порошок.

6. Открыв отверстие, дать порошку свободно высыпаться в подставленный сосуд. Измерить секундомером время высыпания t. Повторить опыт 2-3 раза.

ВНИМАНИЕ! Для уменьшения потерь и распыления порошка в воздухе трубка воронки должна быть опущена в горлышко подставленной склянки, но так, чтобы при этом не создавалось помех для свободного высыпания.

7. Провести аналогичный эксперимент с тем же порошком, растерев его в ступке (не менее 5 минут).

8. Провести аналогичный эксперимент с таким же порошком, но высушенным в сушильном шкафу.

9. Результаты сверить у преподавателя и занести в таблицу.

10. Рассчитать сыпучесть С каждого порошка:

$$C = \frac{m}{t}$$

(m - масса порошка, t - время его высыпания).

11. Занести данные в таблицу.

	Вещество порошка	Состояние	Насыпной вес $P_н$ кг / л	Время высыпания t, с				Сыпучесть С, г/с
							средн.	
		Воздушно-сухой, исходный						
		Измельчённый						
		Высушенный в шкафу						

12.Привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному.

13.Сформулировать выводы.

РАБОТА 3.4
ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФИЛЬНОСТИ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ

Цель работы: Измерение скорости смачивания порошков жидкостями и определение их гидрофильности или гидрофобности.

Целевые задачи: Освоение методики определения гидрофильности; закрепление навыка расчетов и интерпретации графических данных.

ОСНАЩЕНИЕ РАБОЧЕГО МЕСТА

Прибор для определения
Марлевая салфетка
гидрофильности
Секундомер
Пипетка
Дистиллированная вода
Склянка с широким горлышком
Органические растворители
Фильтровальная бумага
Штатив с бюреткой
Стеклянная трубка
Кристаллизатор
Лист картона

УСТРОЙСТВО ПРИБОРА И ПРИНЦИП ЕГО ДЕЙСТВИЯ

Взвешенное количество исследуемого порошка помещается в капсулу 1 прибора (рис. 3.5). Сверху капсула закрывается пробкой, а перфорированное дно 2 закрывается плотно прилегающей картонной или полиэтиленовой крышкой. Для уплотнения порошка капсула не менее 10 раз бросается с высоты 50 см внутри стеклянной трубки на подложенный лист картона.

После этого крышка и пробка удаляются и капсула закрепляется в штативе. Сверху на порошок пипеткой наливается исследуемая жидкость, так, чтобы она образовала над краем отверстия выпуклый мениск. Затем быстро вставляется шлиф 3 с припаянным наклонным капилляром 4.

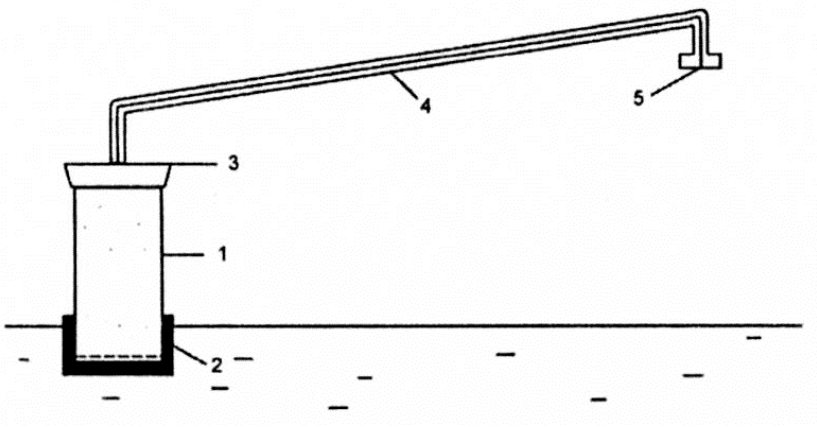


Рис. 3.5

При этом жидкость заполняет капилляр и избыток её вытекает через отверстие 5. Фильтровальной бумагой удаляются капли жидкости, выступившие из этого отверстия, и начинается отсчёт времени. Если жидкость смачивает порошок, она будет впитываться в него и мениск жидкости будет перемещаться внутри капилляра. За процессом смачивания наблюдают по скорости снижения мениска по капилляру.

Количественной характеристикой лиофильности порошка является время t, за которое длина первоначального столба жидкости / в капилляре над порошком уменьшается в 2,718 раза, что следует из уравнения для скорости пропитки:

$$l = l_0 e^{-t}$$

ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТА

1. Проверить оснащение рабочего места.

2. Получить указанные преподавателем порошки и растворители (одним из растворителей является дистиллированная вода).

3. Убедиться в сухости внутренних стенок капсулы прибора. При необходимости осушить их марлевой салфеткой или фильтровальной бумагой.

4. Заполнить капсулу порошком. Уплотнить его бросанием с высоты на картон (см. выше). Измерить толщину столба порошка h после уплотнения. Измерить длину капилляра.

5. Рассчитать степень уплотнения α:

$$\frac{\quad}{\quad}$$

где $_0$ - начальная толщина столба порошка, равная высоте капсулы.

6. Заполнить прибор в соответствии с описанием исследуемым растворителем. Включить секундомер и через определенные промежутки времени производить отсчеты по шкале капилляра: 6 измерений сделать с интервалом 30 с, затем через каждую минуту до полной остановки мениска жидкости. Повторить процедуру измерений для каждого сочетания порошка и жидкости.

7. Сверить результаты у преподавателя и занести их в таблицу.

Порошок_____	Растворитель_____					Температура_____			
Время от начала опыта t, мин		,5	,0	,5						
Длина столба жидкости в капилляре, мм										

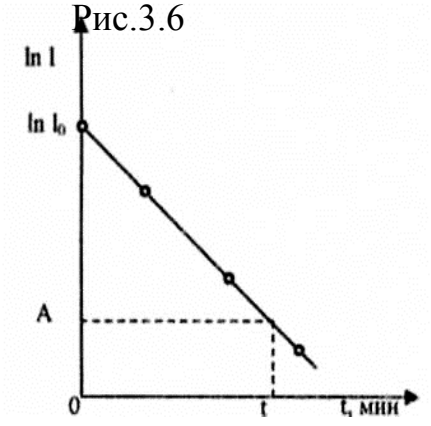
8.Тщательно вымыть и осушить прибор. Привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному.

9.Построить графики скорости пропитки для каждого порошка в координатах ln -t (рис. 3.6).

10.Измерить величину A = ln -1 и интерполяцией определить время t, которое в соответствии с описанием метода является характеристикой лиофильности порошка.

11.Сформулировать выводы.

Рис.3.6



Тема 4. СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ И ИХ РАСТВОРОВ

Значение темы для фармации определяется тем, что высокомолекулярные вещества (ВМВ) широко используются в качестве конструкционных и упаковочных материалов при изготовлении предметов самого различного медицинского и фармацевтического назначения. Природные ВМВ - белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды - являются участниками практически всех биохимических процессов в живом организме, а также структурной основой клеток и тканей. Используются ВМВ и в качестве терапевтических средств - в составе кровезаменителей, глазных пленок, капсул, микрокапсул, а также как собственно лекарственные средства (например, инсулин, интерферон и т.п.). Значительна роль ВМВ и как стабилизаторов лекарственных форм, представляющих собой дисперсные системы, таких, как эмульсии, пены, коллоидные растворы и др.

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

- способы получения, классификацию, строение макромолекул ВМВ;
- физические состояния аморфных ВМВ и особенности поведения и эксплуатации их в каждом состоянии;
- поведение твердых ВМВ при контакте с растворителями (набухание, степень набухания, контракция, давление набухания);
- свойства растворов ВМВ;

- особенности вязкого течения растворов ВМВ;
- свойства полиэлектролитов;
- механизм установления мембранного равновесия;
- причины и механизм застудневания и коацервации растворов ВМВ;
- свойства студней и гелей.

Студент должен уметь:

- определять степень набухания полимерных образцов (в том числе растительного сырья);
- выяснять влияние различных факторов на процессы набухания и застудневания;
- рассчитывать среднюю молярную массу ВМВ по осмометрическим и вискозиметрическим данным;
- определять изоэлектрическую точку белков вискозиметрическим методом.

Студент должен получить или закрепить навыки:

- работы с вискозиметром Оствальда;
- работы с прибором для определения степени набухания;
- пользования мерной посудой и другим лабораторным оборудованием;
- расчётов по различным уравнениям;
- построения графиков и интерпретации экспериментальных и расчетных данных.

Высокомолекулярные вещества (ВМВ) характеризуются большой молекулярной массой от нескольких тысяч до многих миллионов.

Они способны к набуханию. Их растворы обладают повышенной вязкостью, способны к застудневанию, высаливанию, синерезису.

Увеличение объема ВМВ в результате поглощения низкомолекулярной жидкости называется набуханием.

Количественной характеристикой набухания служит ***степень набухания (α).***

Степень набухания можно определить по приращению объема или массы вещества.

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} 100\% \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{m - m_0}{m_0} 100\%$$

Различают ***ограниченное набухание,*** которое характеризуется переходом ВМВ в студень. При ***неограниченном набухании*** ВМВ переходит в раствор.

Процесс набухания сопровождается ***контракцией*** - уменьшением общего объема системы.

Это связано с ориентацией и уплотнением молекул растворителя в гидратной оболочке.

На набухание влияют анионы

NCS^-, J^+, Br^-, NO^-_3, Cl^-, CH_3COO^-, SO_4^-

← усиление набухания

Переход раствора ВМВ в студень (эластичную систему, обладающую рядом свойств твердого тела) называется застудневанием. При этом раствор ВМВ теряет свою текучесть.

К факторам, влияющим на застудневание можно отнести изменение температуры, концентрации раствора, pH среды, добавление электролита, форма молекул ВМВ, время застудневания.

Низкомолекулярные электролиты влияют на застудневание растворов белков противоположно влиянию на набухание. Ионы, увеличивающие набухание замедляют застудневание и наоборот.

При стоянии свежеприготовленные студни ВМВ часто претерпевают ***синерезис*** - уменьшение объема путем самопроизвольного выпресовывания среды из эластичного студня.

Вязкость - это свойство текучих тел оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой.

Растворы ВМВ не подчиняются законам Ньютона, Пуазейля, Эйнштейна, которым подчиняются растворы низкомолекулярных веществ. Отпичие объясняется наличием вытянутых и гибких макромолекул, наличием ассоциатов. Измеряя вязкость растворов ВМВ можно вычислить приведенную вязкость ($\eta_{уд}/c$), найти характеристическую вязкость [η] -значение приведенной вязкости в бесконечно разбавленных растворах.

Зависимость [η] от молекулярной массы описывается уравнением Марка-Куна-Хаувинка.

$[\eta]=KM^{\alpha}$, где К и α - константы.

α - выражает степень свертывания молекул и гибкость цепи.

Молекулы некоторых ВМВ содержат ионогенные группы и в растворах способны распадаться на ионы. Такие ВМВ называются ***полиэлектролитами.***

Полиэлектролиты, содержащие одновременно как кислотные так и основные группы, называются полиамфолитами. К ним относятся белки, содержащие группы -COOH и $-NH_2$ или в ионизированной форме $-COO^-$ им NH_3^+ Схематически белковую молекулу можно изобразить так:

NH_2-R-COOH, где R- остаток макромолекулы белка, или в виде амфиона:

COO^-
/ R
\ NH_3^+

В нейтральной среде заряд белковой молекулы определяется состоянием групп -COOH и $-NH_2$ и степенью их диссоциации.

В кислой среде молекула белка приобретает положительный заряд:

$NH_2-R-COOH + H^+ \rightarrow NH_3^+ - R - COOH$ (при электрофорезе перемещается к катоду)

В щелочной среде - отрицательный заряд:

$NH_2-R-COOH + OH^- \rightarrow NH_2- R - COO^- + H_2O$ (при электрофорезе перемещается к аноду).

В водном растворе при определенной концентрации водородных ионов молекула белка может находиться в изоэлектрическом состоянии, когда число ионизированных групп основных равно числу ионизированных групп кислотных. Значение pH, при котором белок находится в изоэлектрическом состоянии и заряд молекулы белка равен нулю, называется изоэлектрической точкой (ИЭТ).

Существует ряд методов определения изоэлектрической точки:

1. по электрофоретической подвижности;
2. по скорости желатинирования;
3. по величине степени набухания;
4. по минимуму вязкости;
5. по степени коагуляции белков («схема Кройта»).

ВОПРОСЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МИНИМУМА ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1.Высокомолекулярные вещества (ВМВ). Методы получения, классификация. Использование ВМВ в фармации. Конформация макромолекул. Структура ВМВ (линейная, разветвлённая, пространственная).

2.Физические состояния ВМВ (стеклообразное, высокоэластичное, вязкотекучее). Температуры перехода между ними. Сходство растворов ВМВ с золями и истинными растворами низкомолекулярных веществ и отличие от них.

3.Набухание ВМВ и его значение в фармации и медицине. Термодинамика набухания и растворения ВМВ. Пиотропные ряды набухания. Давление набухания. Уравнение Позняка.

4.Вязкость растворов ВМВ. Виды вязкости (динамическая, относительная, кинематическая). Уравнения Ньютона, Пуазейля, Стокса. Вискозиметрия. Вискозиметры.

5.Удельная, приведенная и характеристическая вязкость растворов ВМВ. Уравнения Штаудингера и Марка - Хаувинка - Куна. Вискози-метрическое определение молярной массы ВМВ.

6.Полиэлектролиты. Полиамфолиты. Изоэлектрическая точка полиамфолитов и белков. Методы её определения.

7.Выделение ВМВ из растворов. Высаливание. Коацервация. Выделение под действием органических растворителей.

8.Застудневание растворов ВМВ и факторы, влияющие на него. Тиксотропия. Лиотропный ряд застудневания.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Рассчитать относительную, удельную и приведенную вязкость 1,5%-ного раствора поливинилового спирта, если время истечения его, измеренное с помощью вискозиметра Оствальда, равно 80 с, а время истечения такого же объёма воды -60 с.

Задача 2. Рассчитать среднюю молярную массу М полистирола по величине характеристической вязкости его толуольного раствора: $[\eta] = 0{,}105$. Константы уравнения Марка-Хаувинка-Куна:

$$\alpha=0{,}69;\ K = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$$

РАБОТА 4.1

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ НАБУХАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Цель работы: Построение изотермы набухания образцов растительного сырья; расчёт степени набухания.

Целевые задачи: Выяснение связи набухания с ориентацией растительных волокон; овладение методикой работы с прибором для изучения кинетики набухания.

УСТРОЙСТВО ПРИБОРА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ НАБУХАНИЯ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

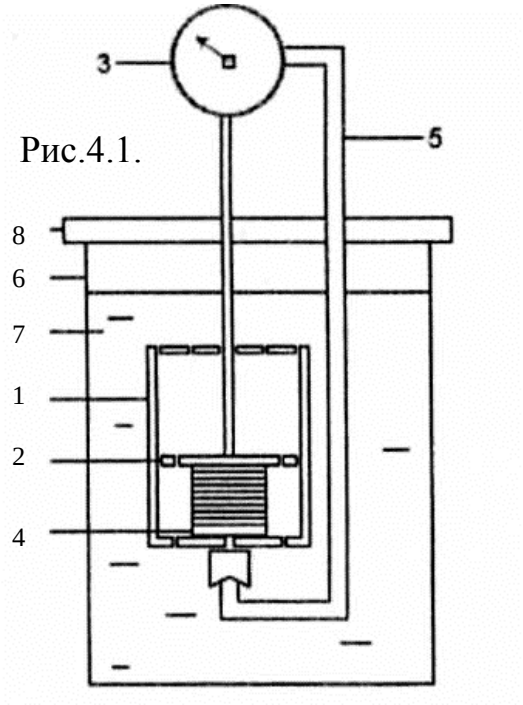


Рис.4.1.

Прибор (рис. 4.1) состоит из цилиндрической измерительной ячейки 1 с перфорированными дном и крышкой и микрометра 3. В ячейке свободно перемещается поршень 2. Шток поршня упирается в шток микрометра. Исследуемый образец 4 помещается между поршнем и дном измерительной ячейки, которая устанавливается в штативе 5. К штативу прикреплен также и микрометр. После того, как прибор будет собран, измерительная ячейка с исследуемым образцом помещается в сосуд 6 водой (или с другим растворителем). Пластина 8 штатива удерживает прибор в вертикальном положении г-на необходимой глубине. Перед погружением прибора с исследуемым образцом в растворитель необходимо поворотом рифленого кольца, окружающего микрометр по периметру, подвести ноль шкалы к стрелке. В момент погружения прибора в растворитель начинается отсчёт времени.

Измерения заключаются в отсчёте через определенные промежутки времени делений, на которые смещается стрелка, передвигаемая набухающим образцом. Отсчёт ведётся по чёрной шкале, градуированной на расширение. Цена деления соответствует 0,01 мм. Маленький циферблат микрометра служит для подсчёта числа полных оборотов стрелки.

ОСНАЩЕНИЕ РАБОЧЕГО МЕСТА

Приборы для изучения кинетики набухания
Штангенциркуль
Образцы растительного сырья
Секундомер
Обрезки фильтровальной бумаги
Дистиллированная вода

ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТА

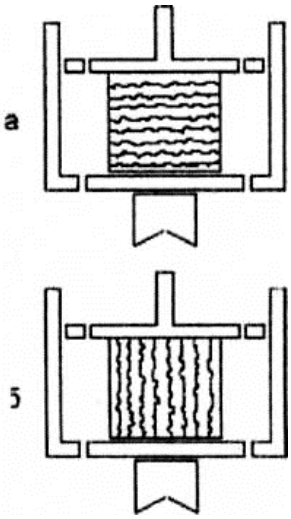
1.Проверить оснащение рабочего места.
2.Получить у преподавателя 2 образца растительного сырья.

3.Измерить штангенциркулем длину, ширину и высоту обоих образцов и занести результаты измерений в таблицу 1.

Таблица 1

Растительное сырье			Температура_____°С	
			1-й образец	2-й образец
Линейные размеры, мм	До набухания	h I s		
	После набухания	h I s		
Объем, мм^3	До набухания	V_0		
	После набухания	V		
Степень набухания		α		
Средняя степень набухания α =				

4.Поместить образцы в измерительные ячейки приборов как показано на рис. 4.2.



5. Собрать приборы в соответствии с описанием. Поместить их в сосуды с водой и в момент погружения начать отсчёт времени. Первые 5 отсчётов по шкале приборов производить с интервалом в 1 мин., затем - 5 измерений с интервалом 5 мин., последующие измерения– через каждые 10 мин. до полного прекращения набухания. Признаком этого служит получение трёх одинаковых показаний прибора подряд. Данные измерений занести в таблицу 2.

Таблица 2

№ № п.п.	Время от начала опыта t, мин.	Показания приборов h, мм	
		Вдоль волокон	Поперёк волокон
1			
2			
3			
…			

6. После окончания набухания разобрать приборы, вынуть образцы и осушить их обрезками фильтровальной бумаги. Измерить их линейные размеры и занести данные в таблицу 1.

ВНИМАНИЕ! После того, как образцы растительного сырья набухнут, они становятся мягкими и могут деформироваться при сильном зажатии штангенциркулем. Поэтому для получения точных результатов измерение следует проводить с осторожностью.

6. Показать результаты преподавателю.

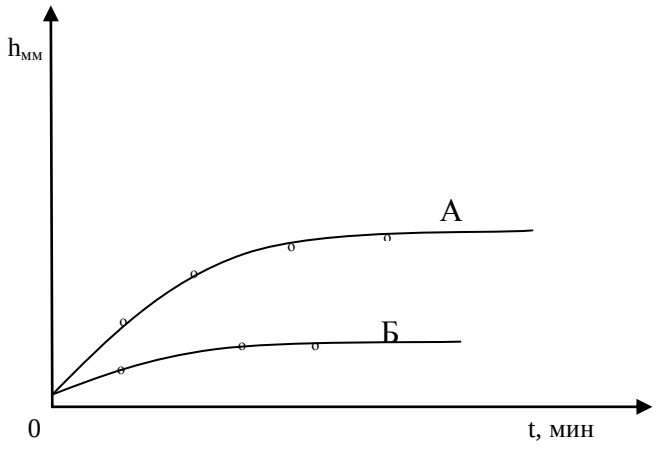
7 Привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному.

8. Рассчитать степень набухания обоих образцов:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V}$$

и вычислить среднее арифметическое.

9. Построить изотермы набухания (рис. 4.3) обоих образцов, обозначив, к какому из них относится каждая кривая. Сделать заключение о причинах различия кривых.



10.Сформулировать выводы.

РАБОТА 4.2
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ НА НАБУХАНИЕ БЕЛКА

Цель работы: Изучить влияние электролитов и неэлектролитов на набухание ВМВ.

Целевые задачи: Расположение ионов электролитов и неэлектролитов в ряд по Их влиянию на степень набухания.

ОСНАЩЕНИЕ РАБОЧЕГО МЕСТА

Пробирки узкие
Порошок желатины сухой
Бюретки с растворами электролитов:
- хлороводородная к-та 0,01 М
- натрия гидроксид 0,01 М
- натрия хлорид 1М
- натрия сульфат 1 М
- натрия йодид 1М

и неэлектролитов:
- сахароза 10%
- мочевина 10%

Секундомер
Штатив для пробирок

ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТА

1.Проверить оснащение рабочего места.

2.Заполнить бюретки растворами электролитов и неэлектролитов.

3. В восемь чистых пробирок одинакового диаметра поместить до высоты 1 см порошок сухой желатины.

4. Добавить в каждую пробирку по 10 мл растворов, указанных в таблице.

5. Через 1 час определить высоту осадка при помощи полоски миллиметровой бумаги.

6. Рассчитать степень набухания по объему $\alpha = \frac{V - V_0}{V}$ 100%, где V и V_0 объем ВМВ после и до набухания.

7. Данные занести в таблицу.

№ пробирок	1	2	3	4	5	6	7	8
Раствор	HCl 0,01м	NaOH 0,01м	NaCl 1м	Na_2SO_4 1м	NaJ 1 м	Сахароза 10%	Мочевина 10%	H_2O
Высота осадка после набухания (мм)								
Степень набухания α,%								

8. Привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному.

9. Сделать заключение о влиянии электролитов и неэлектролитов на набухание. Сравнить результаты с влиянием анионов на застудневание.

10. Сформулировать выводы.

РАБОТА 4.3

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА НАБУХАНИЕ БЕЛКА

Цель работы: Определение влияния pH среды на набухание желатины.

Целевые задачи: Выяснение зависимости степени набухания от pH среды и связи с изоэлектрическим состоянием полиэлектролит.

ОСНАЩЕНИЕ РАБОЧЕГО МЕСТА

Пробирки узкие

Порошок желатины сухой

Штатив для пробирок

Бюретки с растворами электролитов

ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТА

1.Проверить оснащение рабочего места.

2.Поместить в штатив 6 узких пробирок одинакового диаметра.

3.Внести в каждую пробирку по 1г порошка желатины.

4.Измерить на потенциометре pH указанных в таблице растворов.

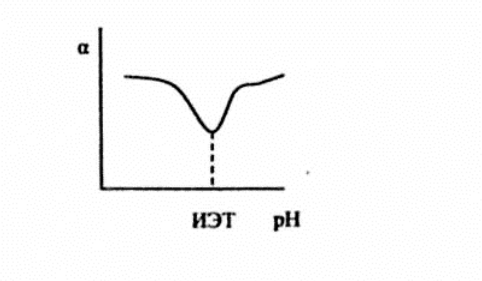
5. Добавить в каждую пробирку по 10мл растворов, указанных в таблице.

6. Встряхнуть пробирки и оставить стоять на 1 час.

7. Определить высоту набухшего порошка и рассчитать степень набухания по объему $\alpha = \frac{V - V_0}{V} 100\%$, где V и V^0 объем ВМВ.

8.Занести данные в таблицу.

9.Построить график зависимости степени набухания от pH.



10. Указать значение изоэлектрической точки по минимуму степени набухания.

№№ пробирок		2	3	4	5	6
Раствор	Cl 0,2н	H Cl 0 ,01н	H Cl 0,001н	H $_2$O	N aOH 0,02н	N aOH 0,1н
pHраствора						
Высота осадка после набухания (мм)						
Степень набухания						

11.Убрать рабочее место и сдать его дежурному.

12.Сформулировать выводы.

РАБОТА 4.4

ЗАСТУДНЕВАНИЕ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Цель работы: Изучение явления застудневания растворов ВМВ; выяснение влияния природы электролитов на время застудневания.

Целевые задачи: Расположение ионов в ряд по их влиянию на скорость застудневания и сравнение его с лиотропным рядом.

ОСНАЩЕНИЕ РАБОЧЕГО МЕСТА

Коническая колба на 50 мл
Водяная баня
Пробирки с пробками
Штатив для пробирок
Пипетки или мерные пробирки на 5 мл
Кристаллизатор или широкий стакан
Термометр
Бюретки с растворами электролитов
Лёд

Желатин (10-% ный водный раствор)
Секундомер

ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТА

1. Проверить оснащение рабочего места.

2. Включить водяную баню и довести температуру воды до 60 °С. Разогреть в ней 10%-ный раствор желатина (не менее 5 мин.).

3.В 5 чистых пробирок отмерить по 5 мл растворов электролитов, указанных преподавателем. В 6-ю пробирку налить 5 мл дистиллированной воды для контрольного опыта. Добавить в каждую пробирку по 5 мл горячего раствора желатина.

4.Для выравнивания температуры во всех пробирках поместить их на 5 минут в водяную баню.

5.Налить в кристаллизатор (или широкий стакан) холодную водопроводную воду и положить в нее несколько кусочков льда.

6.Закрыть пробками все пробирки с исследуемыми растворами. Одновременно погрузить их в воду со льдом и начать отсчёт времени.

7. Через каждую минуту вынимать пробирки из кристаллизатора и осторожно наклонять их, отмечая, в каких пробирках раствор потерял текучесть. Данные о времени застудневания каждого раствора (включая контрольный) показать преподавателю и занести в таблицу.

№ пробирки	1	2	3	4	5	6
Электролит						H_2O
Время застудневания						

8.Привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному.

9.Сделать заключение о том, какие ионы - катионы или анионы -влияют на время застудневания. Расположить эти ионы в ряд по такому образцу:

Ион А > Ион Б > Ион В > Вода > Ион Г > Ион Д

Ускорение Замедление

10. Сформулировать выводы.

РАБОТА 4.5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы: Определение средней молярной массы ВМВ.

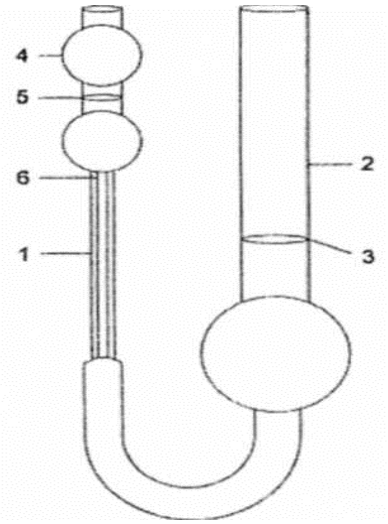
Целевые задачи: Овладение методикой работы с вискозиметром Оствальда; расчёт различных видов вязкости растворов ВМВ; закрепление навыка интерпретации графических данных.

УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ВИСКОЗИМЕТРА ОСТВАЛЬДА

Рис.4.4

Вискозиметр представляет собой U-образную трубку, одно колено которой изготовлено в виде узкого капилляра 1. Чтобы при изучении ряда жидкостей определению подвергались одинаковые объёмы их, на широком колене 2 ставится метка 3. Исследуемая жидкость заливается в широкое колено вискозиметра так, чтобы её уровень совпадал с этой меткой.

Процедура измерений состоит в следующем: исследуемая жидкость затягивается резиновой грушей или ртом примерно до середины буферного расширения 4, после чего ей предоставляется возможность свободно перетекать обратно в широкое колено по капилляру 1. С помощью секундомера или метронома определяется время прохождения мениска жидкости между метками 5 и 6.



Скорость движения жидкости по капилляру подчиняется закону Пуазейля. Однако с целью исключения из расчетов трудноопределяемых величин (радиуса и длины капилляра, а также разности давлений на его концах) при работе с вискозиметром Оствальда обычно не рассчитывают динамическую вязкость, а ограничиваются вычислением относительной вязкости:

$$\eta = \frac{t\rho}{t_0\rho_0}$$

где t и to — время истечения исследуемой и эталонной жидкости (например, дистиллированной воды) соответственно;

ρ и ρ_0 - плотность исследуемой и эталонной жидкости соответственно.

Если плотности эталонной и исследуемой жидкостей мало отличаются друг от друга (как, например, в случае воды и разбавленных водных растворов), уравнение для расчёта относительной вязкости можно упростить:

$$\eta = \frac{t}{t_0}$$

ОСНАЩЕНИЕ РАБОЧЕГО МЕСТА

Вискозиметр Оствальда
Секундомер
Склянки или колбы на 50 мл
Резиновая груша
Пипетки на 5 и 10 мл
Растворы ВМВ
Бюретка на 25 мл
Дистиллированная вода

ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТА

1.Проверить оснащение рабочего места.

2.Измерить и записать температуру, при которой проводится опыт.

3.Методом разбавления приготовить из исходного раствора ВМВ 5 растворов с различными концентрациями по указанию преподавателя.

4.Тщательно промыть вискозиметр и нанести на него метки в соответствии с описанием прибора. Измерить время истечения дистиллированной воды. Для уменьшения ошибки оно измеряется не менее 3 раз и затем рассчитывается среднее арифметическое

5. Измерить (также не менее 3 раз) время истечения каждого из приготовленных растворов ВМВ (включая исходный), начиная с раствора с наименьшей концентрацией.

6. Сверить данные у преподавателя и занести их в таблицу.

Высокомолекулярное вещество				Температура		
№	Концентрация, %	Концентрация C, кг/м^3	Время истечения t, с	отн	уд	пр
$_2$O	0	0				
Характеристическая вязкость [η] =			Молярная масса M =			

7.Промыть вискозиметр и залить его дистиллированной водой. Привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному.

8.Рассчитать относительную вязкость $\eta_{отн}$ всех растворов ВМВ, а затем на её основе - удельную вязкость $\eta_{уд} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = \eta_{отн} - 1$

9.Рассчитать приведенную вязкость $\eta_{пр} = \eta_{уд} / C$ всех растворов (C - концентрация раствора, выраженная в кг / м^3). Занести все расчётные данные в таблицу.

10. Построить график зависимости приведенной вязкости от концентрации (рис. 4.5) и экстраполировать его на нулевую концентрацию. Измерить отрезок

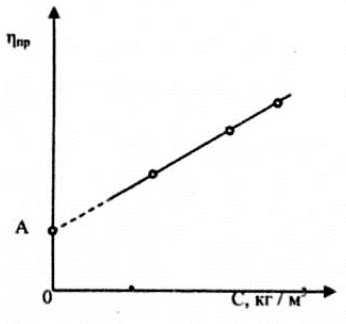


Рис. 4.5

ОА, отсекаемый при этом от оси ординат. Этот отрезок равен характеристической вязкости [η] исследуемого ВМВ.

11. Исходя из уравнения Марка - Хаувинка - Куна:

$$[\eta] = KM^{\alpha},$$

где К и α- константы), вычислить среднюю молярную массу исследуемого ВМВ. Для упрощения расчетов уравнение можно логарифмировать:

откуда: _____

и окончательно:

Занести результат в таблицу.

13.Сформулировать выводы.

КОНСТАНТЫ УРАВНЕНИЯ МАРКА-ХАУВИНКА-КУНА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ВМВ

ВМВ	Растворитель		α
Поливиниловый спирт	Вода	5,90	0,67
Натуральный каучук	Толуол	5,02	0,67
Целлюлоза	Медно-аммиачный раствор	0,85	0,81
Полиметилметакрилат	Хлороформ	0,49	0,82

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Поверхностное натяжение воды при различных температурах

t, ◦C	$\sigma_{ж \cdot г}$, мДж/м^2	t, ◦C	$\sigma_{ж \cdot г}$, мДж/м^2	t, ◦C	$\sigma_{ж \cdot г}$, мДж/м^2
10	74,22	17	73,19	24	72,13
11	74,07	18	73,05	25	71,97
12	73,93	19	72,90	26	71,82
13	73,78	20	72,75	27	71,66
14	73,64	21	72,59	28	71,50
15	73,49	22	72,44	29	71,35
16	73,34	23	72,28	30	71,18

Таблица 2

Критическая концентрация мицеллообразования ПАВ в водных растворах

ПАВ	Формула	ККМ, моль/л	Метод определения
Анионные ПАВ			
Деканоат натрия Додеканоат натрия	$C_9H_{19}COONa$ $C_{11}H_{23}COONa$	$9{,}4 \cdot 10^{-2}$ $9{,}5 \cdot 10^{-2}$ $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ $2{,}3 \cdot 10^{-2}$ $2{,}4 \cdot 10^{-2}$	Удельная электропроводность Поверхностное натяжение Удельная электропроводность Поверхностное натяжение Солюбилизация красителя
Миристат натрия Олеат натрия	$C_{,3}H_{27}COONa$ $C_{,7}H_{33}COONa$	$6{,}9 \cdot 10^{-3}$ $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ $2{,}1 \cdot 10^{-3}$	Удельная электропроводность То же Поверхностное натяжение
Додецилсульфат натрия Тетрадецилсульфат натрия Додецильсульфонат натрия n-Додецилбензолсульфонат натрия	$C_{12}H_{25}SO_4Na$ $C_{14}H_{29}SO_4Na$ $C_{12}H_{25}SO_3Na$ $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	$8{,}1 \cdot 10^{-3}$ $8{,}3 \cdot 10^{-3}$ $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ $9{,}8 \cdot 10^{-3}$ $1{,}2 \cdot 10^{-3}$	Удельная электропроводность Поверхностное натяжение Удельная электропроводность Поверхностное натяжение Удельная электропроводность

Катионные ПАВ			
Додециламмонийхлорид	$C_{12}H_{25}NH_3Cl^-$	$1,5\cdot 10^{-2}$	Удельная электропроводность
Тетрадециламмонийхлорид	$C_{14}H_{29}NH_3Cl^-$	$2,8\cdot 10^{-3}$	Удельная электропроводность
Додецилметиламмонийхлорид	$C_{12}H_{25}(CH_3)NH_2Cl^-$	$1,5\cdot 10^{-2}$	Удельная электропроводность
Додецилдиметиламмонийхлорид	$C_{12}H_{25}(CH_3)_2NHCl^-$	$1,6\cdot 10^{-2}$	
Додециптриметиламмонийхлорид	$C_{12}H_{25}(CH_3)_3NCl^-$	$2,0\cdot 10^{-2}$	Удельная электропроводность
Додецилпиридинийхлорид	$C_{12}H_{25}NC_5H_5Cl^-$	$1,5\cdot 10^{-2}$	Поверхностное натяжение
Неионогенные ПАВ			
Додециловый эфир тетраэтиленгликоля	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_4H$	$4\cdot 10^{-5}$	Поверхностное натяжение
Додециловый эфир гексаэтиленгликоля	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	$8,7\cdot 10^{-5}$	Поверхностное натяжение
Додециловый эфир октаэтиленгликоля	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$	$8,3\cdot 10^{-5}$	Солюбилизация красителя
Додециловый эфир додекаэтиленгликоля	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}H$	$1,4\cdot 10^{-4}$	Поверхностное натяжение
n-m рет - Октилфениловый эфир триэтиленгликоля	$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_3H$	$1,1\cdot 10^{-4}$	Поверхностное натяжение
n-m рет - Октилфениловый эфир пентаэтиленгликоля	$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_5H$	$1,3\cdot 10^{-4}$	Поверхностное натяжение
n-m рет - Октилфениловый эфир гептаэтиленгликоля	$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_6H$	$1,8\cdot 10^{-4}$	Поверхностное натяжение

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

УЧЕБНИКИ

1. Физическая и коллоидная химия. Под ред. Б.П. Беляева - М.: ГЭОТАР, 2008.
2. Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия. М.: ГЭОТАР, 2001.
3. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. М., "Высшая школа", 1990.
4. Красовский И.В., Вайль Е.И., Безуглый В.Д. Физическая и коллоидная химия. Киев, "Вища школа", 1983.
5. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М., "Химия", 1982.
6. Фридрихсберг ДА. Курс коллоидной химии. Л., "Химия", Ленингр. отд., 1984.
7. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М., "Химия", 1976.

ПРАКТИКУМЫ

1. Практикум по физической и коллоидной химии. Под ред. Евстратовой К.И. М., "Высшая школа", 1990.
2. Балезин С.А. Практикум по физической и коллоидной химии. М., "Просвещение", 1980.
3. Дулицкая Р.И., Фельдман Р.И. Практикум по физической и коллоидной химии. М., "Высшая школа", 1978.
4. Практикум по коллоидной химии. Под ред. Лаврова И.С. М., "Высшая школа", 1983.

ЗАДАЧНИКИ

1. Ахметов Б.В. Задачи и упражнения по физической и коллоидной химии. Л., "Химия", Ленингр. отд., 1989.
2. Гамеева О.С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. М., "Высшая школа", 1980.